

Том 124, Номер 3

ISSN 0015-3230

Март 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 3, 2023

Электрические и магнитные свойства

- Электронная структура и оптические свойства сплавов Гейслера $Mn_{2-x}Fe_{1+x}Al$ ($x = -0.5, 0, 0.5, 1$)
Е. И. Шредер, А. В. Лукоянов, Р. Д. Мухачев, А. Н. Филанович, Шубра Даш, Аджит К. Патра, М. Васундхара 257
- Магнитоупругие свойства спиновых клапанов, содержащих слои CoFe/Dy
Л. И. Наумова, А. А. Захаров, М. А. Миляев, Н. Г. Бебенин, Р. С. Заворницын, И. К. Максимова, В. В. Проглядо, В. В. Устинов 264
- Влияние измельчения с комбинацией поверхностно-активных веществ на магнитные свойства и микроструктуру субмикронных порошков $Sm_2Fe_{17}N_3$
Д. А. Колодкин, А. Г. Попов, Т. И. Горбунова 275
-

Структура, фазовые превращения и диффузия

- Структурно-фазовые изменения механокомпозита $Fe_3C/Fe_7C_3/П\text{-фаза}/C_{ам}$ при нагреве
Н. С. Ларионова, Р. М. Никонова, В. И. Ладыанов, А. А. Суслов, А. Л. Ульянов 284
- Создание сложных многокомпонентных моделей мёссбауэровских спектров на примере исследования сверхтонких взаимодействий в квазибинарных сплавах со структурой фаз Лавеса
М. Е. Мацнев, В. С. Русаков 292
- Зернограничная диффузия ^{57}Co в ниобии
В. В. Попов, А. Ю. Истомина, Е. В. Осинников, Р. М. Фалахутдинов 298
- Моделирование роста аустенитного зерна в низколегированных сталях при аустенитизации
И. И. Горбачев, Е. И. Корзунова, В. В. Попов, Д. М. Хабибулин, Н. В. Урцев 303
- Диффузия по сети тройных стыков
А. Г. Кесарев, В. В. Кондратьев 310
-

Прочность и пластичность

- Влияние технологии получения на структуру и механические свойства сплава ниобия с кремнием и алюминием
И. В. Сапегина, А. Н. Лубнин, В. И. Ладыанов 317
- Исследование нейтронопоглощающих свойств покрытий $Al + V_4C$ и $Al + V$, формируемых методом холодного газодинамического напыления
В. Ф. Косарев, С. В. Клинов, В. С. Шикалов, А. Е. Чесноков 323
- Моделирование прокатки в магнитострикционном сплаве Fe–Ga
В. А. Милютин, С. О. Непряхин, И. В. Гервасьева 330
-
-

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 669.74'1'71:538.958

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $Mn_{2-x}Fe_{1+x}Al$ ($x = -0.5, 0, 0.5, 1$)

© 2023 г. Е. И. Шредер^{a, *}, А. В. Лукоянов^{a, b}, Р. Д. Мухачев^a, А. Н. Филанович^{a, b},
Шубра Даш^{c, d}, Аджит К. Патра^c, М. Васундхара^e

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

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

^cCentral University of Rajasthan NH-8, Bandarsindri 305817, Rajasthan, India

^dMLR Institute of Technology, Dundigal, Hyderabad-500043, Telangana, India

^ePolymers and Functional Materials Department, CSIR-Indian Institution of Chemical Technology, Tarnaka-500007, Hyderabad, Telangana, India

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

Поступила в редакцию 16.11.2022 г.

После доработки 09.12.2022 г.

Принята к публикации 11.12.2022 г.

Представлены результаты расчетов электронной структуры, оптического спектра и экспериментального исследования оптических свойств сплавов Гейслера $Mn_{2-x}Fe_{1+x}Al$ ($x = -0.5, 0, 0.5, 1$). Обнаружено аномальное для металлических систем поведение оптической проводимости сплавов в ИК области спектра – отсутствие Друдевского роста и высокий уровень межзонного поглощения. Показано, что такое поведение определяется особенностями электронной структуры: уровень Ферми расположен в области высокой плотности состояний, формируемой d -состояниями Mn и Fe.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, электронная структура, оптические свойства

DOI: 10.31857/S001532302260201X, **EDN:** CNPMQN

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди большого семейства сплавов Гейслера X_2MeZ (X, Me – d -металл, Z – элемент III–V группы), материалы с Mn и Fe представляют особый интерес. Химическое подобие Mn и Fe обеспечивает взаимную растворимость, разнообразие и сложные магнитные фазовые диаграммы соединений [1–8]. Сплавы исследуют как перспективные материалы для магнитоэлектроники, создания жестких магнитов без редкоземельных элементов. Недавние исследования показали, что некоторые сплавы Гейслера рассматривают как материалы, перспективные для термоэлектрического применения [8–11].

Традиционно считается, что сплавы Гейслера имеют структуру $L2_1$, (Cu_2MnAl тип, пространственная группа $Fm-3m$, 225) [12], но также возможна инверсная X -структура (Hg_2CuTi тип, пространственная группа $F-43m$, 216) [4, 6]. Химическое или структурное разупорядочение приводит к частично разупорядоченной $B2$ - или $A2$ -структуре.

Экспериментальные исследования Mn_2FeAl и $Mn_{1.5}Fe_{1.5}Al$ показывают формирование геометрически фрустрированной структуры типа β -Mn (пространственная группа $P4_132$, 213) с антифер-

ромагнитным упорядочением. Элементарная ячейка структуры β -Mn содержит 20 атомов, которые распределены по двум неэквивалентным позициям: $8c$ [0.06361, 0.06361, 0.06361] (позиция I) и $12d$ [1/8, 0.20224, 0.45224] (позиция II) [1]. Наблюдение магнитного упорядочения в сплавах с β -Mn структурой вызывает споры из-за геометрического различия между двумя неэквивалентными позициями (I, II). Предположение, что позиция II несет магнитный момент, а позиция I считается немагнитной, до сих пор является предметом споров. Экспериментальная стабильность β -Mn-структуры подтверждена расчетами электронной структуры, выполненными для различного расположения атомов Mn, Fe и Al. Подробное исследование магнитных свойств сплавов Mn_2FeAl и $Mn_{1.5}Fe_{1.5}Al$ со структурой β -Mn показали экспериментальную реализацию особенностей спинового стекла, подтвержденных анализом частотно-зависимой восприимчивости к переменному току с использованием критического степенного закона и закона Фогеля–Фулчера [1, 2].

Целью настоящего исследования является расчет электронной структуры и оптических свойств

Таблица 1. Структурное состояние сплавов

Образец	Структура	Параметр решетки, Å
Mn _{2.5} Fe _{0.5} Al	β-Mn	6.36
Mn ₂ FeAl	β-Mn	6.357
Mn _{1.5} Fe _{1.5} Al	β-Mn	6.344
MnFe ₂ Al (I)	β-Mn + A2	6.33; 2.91
MnFe ₂ Al (II)	L2 ₁	5.815*

* Имеется некоторый атомный беспорядок в позициях Fe и Mn.

сплавов Гейслера Mn_{2-x}Fe_{1+x}Al ($x = -0.5, 0, 0.5, 1$), получение информации об электронной структуре из экспериментального исследования оптических свойств. Вместе с новыми данными для Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al и MnFe₂Al мы приводим экспериментальные данные, полученные ранее для сплавов Fe₂MnAl [13], Mn₂FeAl [14], Mn_{1.5}Fe_{1.5}Al [15].

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы сплавов Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al, MnFe₂Al (I), Mn_{1.5}Fe_{1.5}Al были приготовлены плавкой в дуговой печи соответствующих порций Mn, Fe и Al (чистотой лучше, чем 99.95%). Плавление повторили несколько раз для получения лучшей однородности, при этом весовые потери составили менее 0.4%. Полученные слитки были отожжены в вакууме в кварцевых ампулах в течение 3 дней при температуре 1000°C.

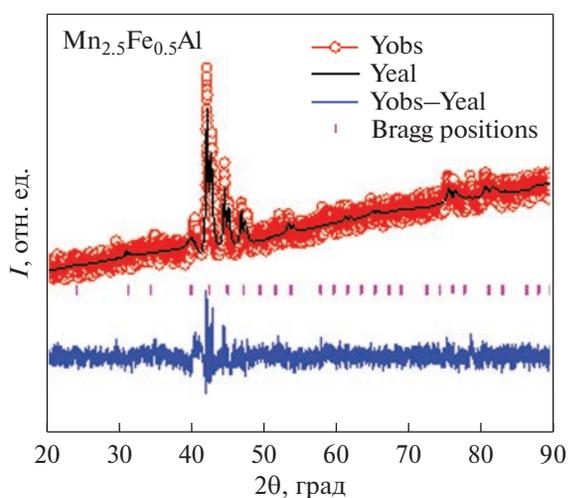


Рис. 1. Рентенограмма образца сплава Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al.

После этого образцы были охлаждены до 650°C с дальнейшим отжигом в течение 3 дней и медленно охлаждены со скоростью 5°C/мин.

Образцы MnFe₂Al(II) и Mn₂FeAl были приготовлены в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона с трехкратным переплавом для получения лучшей однородности по составу. Результаты определения структурного состояния сплавов из рентгенографических данных представлены в табл. 1. Таким образом, среди исследуемых образцов есть как однофазные, так и неоднородные, выплавленные в дуговой или индукционной печи и подвергнутые разным режимам термообработки. На рис. 1 в качестве примера приведена рентенограмма образца Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al, имеющего β-Mn-структуру, с уточнением данных рентгеновской дифракции методом Ритвельда.

Зеркальные поверхности для оптических исследований были получены шлифованием образцов на микропорошках карбида бора разной дисперсности и полированием на окиси хрома. Частотная зависимость действительной $\epsilon_1(\omega)$ и мнимой $\epsilon_2(\omega)$ части диэлектрической проницаемости (ω – циклическая частота световой волны) исследована эллипсометрическим методом Битти при комнатной температуре на воздухе в интервале спектра 0.07–5 эВ ($\lambda = 0.25$ –13 мкм). Точность измерений составляла 2–5% в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Оптическая проводимость вычислена по формуле $\sigma(\omega) = \epsilon_2\omega/4\pi$.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРА

Расчеты электронной структуры выполнены в компьютерном пакете программ Quantum Espresso (QE) [16] с обменно-корреляционным потенциалом в приближении обобщенной градиентной поправки в подходе Педью–Бурке–Эрнзенхофа (PBE). Волновые функции разложены по плоским волнам. В базис орбитальных состояний были включены 4s-, 4p-, 3d-состояния переходных металлов марганца и железа, 3s-, 3p- и 3d-состояния алюминия. В расчетах использованы те же стандартные ультрамягкие псевдопотенциалы из библиотеки QE, что и в работе [1]. Для достижения требуемой сходимости в цикле самосогласования использован предел энергии 60 Ry для плоских волн. Интегрирование в обратном пространстве проведено по сетке из k -точек $8 \times 8 \times 8$. Код постобработки QE epsilon.x [16] использован для вычисления действительной и мнимой частей диэлектрического тензора совместно с плотностью состояний, исходя из вычисленных собственных значений и собственных векторов. В

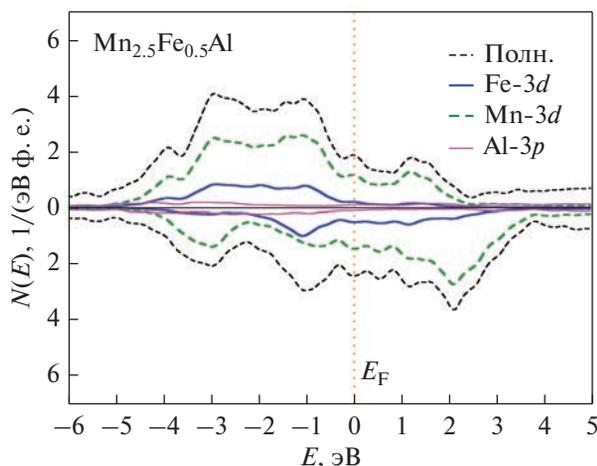


Рис. 2. Кривые плотности состояний $N(E)$ сплава $Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al$ со структурой β -Mn для системы зон со спинами по (верхняя панель) и против (нижняя панель) направления намагниченности.

расчетах этого кода берутся межзонные переходы с сохранением импульса электрона k .

В работе приводим результаты расчета электронной структуры сплавов Гейслера $Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al$ со структурой β -Mn и $MnFe_2Al$ для разных структурных состояний.

Картина плотности состояний $Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al$ подобна тем, которые ранее были получены для Mn_2FeAl и $Mn_{1.5}Fe_{1.5}Al$ со структурой β -Mn [1, 14, 15]. Из рис. 2 видно, что сильно гибридные $3d$ -состояния Mn и Fe формируют общую d -зону, шириной ~ 8 эВ в системе зон со спинами по направлению намагниченности и ~ 7 эВ — с противоположной спиновой проекцией. Уровень Ферми расположен в области высокой плотности состояний в обеих спиновых подсистемах. Плотность $3s$ -, $3p$ -состояний атомов Al, $4s$ -, $4p$ -состояний атомов Mn и Fe невысокая, распределена по широкой области энергий. Полный магнитный момент $Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al$ получен в расчете как $5.5 \mu_B/\text{ф. ед.}$ При этом магнитные моменты ионов образуют ферромагнитный тип упорядочения, связанный с противоположными направлениями моментов ионов Mn, которые по величине составляют от 2.0 до $2.8 \mu_B$. Магнитные моменты различных ионов Mn имеют значения в указанном диапазоне по причине различного локального окружения другими ионами Mn, Fe, Al, которые располагаются разупорядочено в позиции двух типов: $8c$ и $12d$ [1]. Более подробно магнитные свойства данного состава и возможные валентности марганца в нем будут исследованы и опубликованы в дополнительной статье. Магнитные моменты ионов Fe и Al составляют 1.6 и $0.1 \mu_B$ соответственно. Близкие по величине магнитные моменты были получены и для Mn_2FeAl в β -Mn структуре в работе [1].

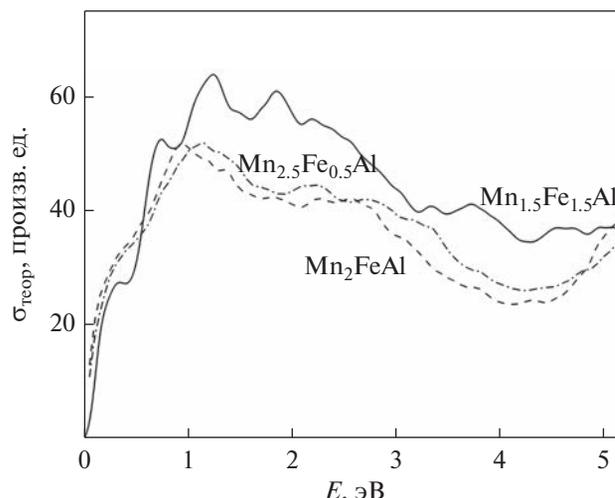


Рис. 3. Расчетный спектр межзонной оптической проводимости сплавов.

Расчет межзонной части оптической проводимости сплавов выполнен для сплавов $Mn_{1.5}Fe_{1.5}Al$, Mn_2FeAl , $Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al$, имеющих β -Mn-структуру. Показано наличие интенсивного межзонного поглощения практически с нулевой энергии в обеих спиновых подзонах (рис. 3).

Для сплава $MnFe_2Al$ зонные расчеты были выполнены с учетом кристаллической структуры реальных образцов, кривые плотности состояний приведены на рис. 4. В образце $MnFe_2Al$ (I) рентгеноструктурный анализ показал наличие двух фаз — β -Mn и $A2$. Поэтому картина плотности состояний представлена двумя вкладками (рис. 4а). Вклад от β -Mn-структуры подобен тому, что был получен для $Mn_{1.5}Fe_{1.5}Al$, Mn_2FeAl , $Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al$. Сильно гибридные $3d$ -состояния Mn и Fe формируют общую d -зону, шириной ~ 8 эВ в системе зон со спинами по направлению намагниченности и ~ 7 эВ — с противоположной спиновой проекцией. При этом очевидно, что вклад состояний со спином против направления намагниченности отличается от вклада с противоположной проекцией неоднородным смещением по энергии. Для разупорядоченной $A2$ -структуры кривая плотности состояний имеет большее количество пиков в широкой области энергий для обеих спиновых подсистем. Структура энергетических зон $MnFe_2Al$ в обеих кристаллических фазах такова, что уровень Ферми локализован в области высокой плотности состояний.

Принципиально другую картину плотности состояний получаем для сплава $MnFe_2Al$ со структурой $L2_1$, даже с учетом наличия антиструктурных атомов (рис. 4б). Для структуры $L2_1$ уровень Ферми расположен в глубоком минимуме для состояний со спином (\uparrow) и в области практи-

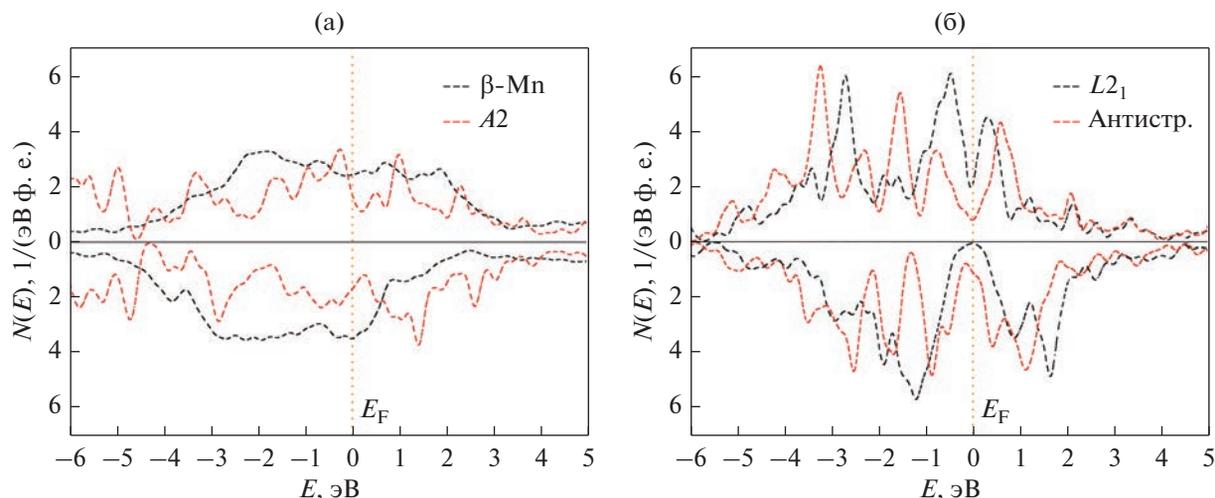


Рис. 4. Кривые плотности состояний $N(E)$ сплавов $MnFe_2Al$: (а) со структурой β -Mn и $A2$; (б) для идеальной $L2_1$ -структуры и с учетом антиструктурных атомов, для системы зон со спинами по (верхняя панель) и против (нижняя панель) направления намагниченности.

чески нулевой плотность состояний для состояний со спином (\downarrow). Такая картина $N(E)$ позволяет отнести сплав к полуметаллическим ферромагнетикам. Учет беспорядка естественным образом приводит к перераспределению плотности состояний, однако уровень Ферми остается в глубоком минимуме для обеих спиновых подзон.

Полный магнитный момент $MnFe_2Al$ получен в расчете для β -Mn-структуры как $3.0 \mu_B/\text{ф. ед.}$, для $A2$ структуры величина составила $1.5 \mu_B/\text{ф. ед.}$ В случае идеальной $L2_1$ -структуры $MnFe_2Al$ полный магнитный момент составляет $2.0 \mu_B/\text{ф. ед.}$, с учетом антиструктурных атомов в $L2_1$ — $1.8 \mu_B/\text{ф. ед.}$ Как и в других сплавах Гейслера $Mn_{2-x}Fe_{1+x}Al$, тип магнитного порядка в $MnFe_2Al$ остается ферри-

магнитным с противоположными направлениями моментов ионов в подрешетке Mn.

4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

4.1. Внутрizonное поглощение

Дисперсионные кривые $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ сплавов $MnFe_2Al(I)$, $Mn_{2.5}Fe_{0.5}Al$ приведены на рис. 5 и 6 вместе с данными для сплавов $MnFe_2Al(II)$, $Mn_{1.5}Fe_{1.5}Al$ и Mn_2FeAl , полученными нами ранее [13–15].

В ИК-области спектра основным механизмом, определяющим оптические свойства металлов, является внутрizonное поглощение — так называемое “друдевское”. Его вклад определяется параметрами электронов проводимости: плазменной частотой Ω и частотой релаксации γ , и убывает пропорционально квадрату частоты падающего света ω^2 .

Оптическим критерием металлического характера проводимости являются отрицательные значения действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\omega)$ в ИК-области спектра [17]. На рис. 5 мы наблюдаем монотонное увеличение ϵ_2 с уменьшением энергии падающей световой волны и невысокие отрицательные или положительные значения ϵ_1 вплоть до границы исследованного интервала. Абсолютные значения невелики, значительно ниже тех, которые характерны для хороших металлов, и указывает на то, что исследуемые сплавы являются плохими металлами.

В первую очередь такая ситуация может быть связана с низкой эффективной концентрацией свободных носителей $N_{\text{эф}}$. В работах [14, 15] для Mn_2FeAl , $Mn_{1.5}Fe_{1.5}Al$ были сделаны оценки квад-

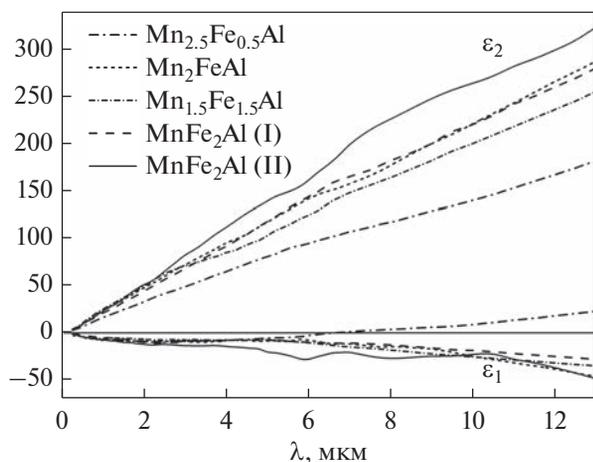


Рис. 5. Действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части диэлектрической проницаемости сплавов.

рата плазменной частоты электронов проводимости как $\Omega^2 \sim (0.9-1.3) \times 10^{30} \text{ с}^{-2}$ и связанной с ней эффективной концентрацией свободных носителей $N_{\text{эф}} = \Omega^2 m / 4\pi e^2 \sim (3-4) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (e , m – заряд и масса свободного электрона). Значения $N_{\text{эф}}$ примерно на 2 порядка ниже тех, которые характерны для хороших металлов. Для MnFe_2Al (I) и MnFe_2Al (II) кривые $\epsilon_1(\omega)$ незначительно отличаются, но близки к другим сплавам во всей исследованной области, значит, близки значения Ω^2 и $N_{\text{эф}}$.

Для $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}$ значения $\epsilon_1(\omega)$ остаются положительными вплоть до длинноволновой границы изученного интервала, оценку Ω^2 и $N_{\text{эф}}$ сделать невозможно. Значения $\epsilon_2(\omega)$ в ИК-области спектра самые низкие среди всех исследованных сплавов, указывая на то, что в данном сплаве вклад свободных электронов в оптическое поглощение существенно ниже.

Для кубических кристаллов квадрат плазменной частоты Ω^2 определяется скоростью электронов v на поверхности Ферми, которая в свою очередь связана с плотностью состояний на уровне

$$\text{Ферми: } \Omega^2 = \frac{e^2}{3\pi^2 \hbar} \int v dS_F, \quad N(E_F) = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{dS_F}{v} \quad [17].$$

На уровне Ферми, согласно зонным расчетам, отмечена высокая плотность состояний, образованная вкладами d -состояний атомов Mn и Fe (рис. 2, 4). Поэтому естественно ожидать низкие значения квадрата плазменной частоты Ω^2 и эффективной концентрации свободных носителей $N_{\text{эф}}$.

Еще одной причиной невысоких абсолютных значений $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ могут быть высокие значения частоты релаксации, которая включает в себя все механизмы рассеяния электронов, в частности, из-за структурного беспорядка. Однако видим, что кривые $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ близки для всех сплавов, независимо от структуры или степени порядка.

4.2. Межзонное поглощение

Оптическая проводимость $\sigma(\omega)$ является наиболее информативной функцией для выявления особенностей оптического поглощения. В ИК-области спектра для металлов характерно наличие Друдевского подъема на кривой $\sigma(\omega)$, обусловленного вкладом от поглощения энергии падающей волны свободными электронами (внутризонное поглощение) [17]. По мере увеличения частоты падающего света включается, а затем начинает доминировать механизм квантового возбуждения электронов. В оптической проводимости появляется вклад от межзонного поглощения, дающего информацию об электронном энергетическом спектре.

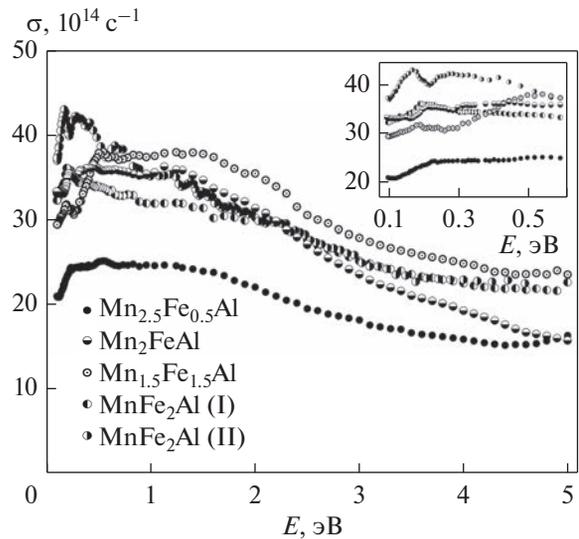


Рис. 6. Оптическая проводимость сплавов. На вставке – более подробно ИК-область.

Главной особенностью спектров оптической проводимости исследованных сплавов является отсутствие Друдевского подъема (рис. 6). Это свидетельствует о слабом вкладе механизма внутризонного поглощения в формирование оптических свойств. На всем исследованном участке спектра доминирующую роль играют межзонные переходы, формируя сложную спектральную зависимость $\sigma(\omega)$. Наиболее интенсивное межзонное поглощение в ИК-области спектра отмечено в сплаве MnFe_2Al (II), для которого пики на кривой $\sigma(\omega)$ имеются уже при энергиях 0.16, 0.28, 0.66 эВ. В видимой и УФ области интенсивность межзонного поглощения постепенно снижается до уровня $\sigma(\omega) \sim 22 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Дисперсия оптической проводимости образца MnFe_2Al (I), в котором выявлены две фазы, в общих чертах повторяет картину, но интенсивность поглощения в ИК-области спектра ниже по сравнению с MnFe_2Al (II).

Для образца сплава MnFe_2Al (II) со структурой $L2_1$ оптическая проводимость в ИК-области выше, чем для остальных сплавов, как упорядоченных в β -Mn-структуре, так и неоднородном MnFe_2Al (I). В видимой и ультрафиолетовой областях интенсивность межзонного поглощения постепенно уменьшается с увеличением энергии падающего света и при $E > 2$ эВ практически совпадает со сплавом MnFe_2Al (I).

Для сплава $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}$ отмечены самые низкие значения оптической проводимости во всей исследованной области спектра. В ИК-области спектра это определяется самой низкой эффективной концентрацией носителей заряда среди исследованных в работе сплавов. Возможные

причины ослабления межзонного вклада обсудим ниже.

Отсутствие Друдевского подъема является аномальным для металлических систем. В пределе $\omega \rightarrow 0$ оптическая проводимость выходит на значение статической, которую можно получить из измерений удельного электросопротивления. Статическая проводимость при комнатной температуре $\sigma_{ст}$ имеет значения $17.5 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ для Mn_2FeAl [14] и $31 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ для $\text{MnFe}_2\text{Al(II)}$ [13]. Следовательно, в пределе $\omega \rightarrow 0$ оптическая проводимость должна еще уменьшиться.

Обсуждение экспериментальных результатов проведем на основе расчетов электронной структуры и оптических спектров. Для сплавов со структурой β -Mn расчеты показывают наличие интенсивного межзонного поглощения практически с нулевой энергии в обеих спиновых подзонах. Теоретические кривые оптической проводимости (рис. 3) в основных чертах согласуются с экспериментальными кривыми (рис. 6). Наличие пиков поглощения в ИК-области спектра свидетельствуют о существовании низкоэнергетических щелей в зонном спектре сплавов, как предсказывают зонные расчеты. Имеется согласие между теорией и экспериментом в положении особенностей поглощения во всем исследованном спектральном интервале. Вклад в поглощение дают переходы между гибридованными состояниями $(p, d)_{\text{Mn, Fe, Al}} \rightarrow (d, p)_{\text{Mn, Fe, Al}}$ в обеих спиновых подсистемах, которые начинаются практически с нулевой энергии.

Отдельно обсудим возможные причины ослабления межзонного поглощения в сплаве $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}$ по сравнению с другими исследованными в работе сплавами. Теоретический расчет показывает одинаковую картину $\sigma_{теор}$ по интенсивности межзонного поглощения для сплавов с β -Mn-структурой (рис. 3). Однако более высокое содержание Mn в $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}$ означает, что гибридизация $3d$ -состояний Mn и Fe не столь сильная, как в остальных сплавах, на уровень Ферми выходят преимущественно $3d$ -состояния Mn. Как результат — значительно снижается вероятность межзонных переходов между этими состояниями, что находит отражение в снижении оптической проводимости.

Для образцов сплава MnFe_2Al с различным структурным состоянием отличие в оптических спектрах отмечено в области энергий от 0.1 до 2 эВ, т.е. не далее 2 эВ от уровня Ферми. Согласно зонным расчетам, принципиальное отличие состоит в положении уровня Ферми в области высокой плотности состояний для двухфазного образца MnFe_2Al (I) и глубококом минимуме для образца MnFe_2Al (II). Именно данная особенность зонного спектра может определять условия межзонных

переходов электронов в данной области энергий. Кроме того, в ИК-области спектра вклад от межзонного поглощения сосуществует с вкладом от внутризонного поглощения. Из зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости (рис. 5) видно, что абсолютные значения ϵ_1 и ϵ_2 и, следовательно, вклад от внутризонного поглощения, выше для MnFe_2Al (II).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено комплексное исследование электронной структуры сплавов Гейслера $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{Al}$ ($x = -0.5, 0, 0.5, 1$) теоретически расчетами зонного и оптического спектра и экспериментально методом оптической спектроскопии.

Показано формирование общей d -зоны атомов Mn и Fe шириной $\sim 7-8$ эВ. Уровень Ферми находится в области высокой плотности состояний для сплавов со структурой β -Mn. Для образца сплава со структурой $L2_1$ уровень Ферми находится в минимуме плотности состояний.

Обнаружено аномальное поведение оптических свойств сплавов в ИК-области спектра — отсутствие вклада от внутризонного поглощения и наличие интенсивного межзонного поглощения.

Полученная картина зонного спектра и спектра оптической проводимости позволяет дать качественное объяснение особенностей оптического спектра поглощения и дисперсии диэлектрической проницаемости. Показано, что низкая концентрация носителей заряда и наличие пиков межзонного поглощения в ИК-области определяется структурой энергетических зон.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20109 <https://rscf.ru/project/22-22-20109/>, ИФМ УрО РАН).

Нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dash Sh., Lukoyanov A.V., Nancy, Mishra D., Mohamed Rasi U.P., Gangineni R.B., Vasundhara M., Patra A.K. Structural stability and magnetic properties of Mn_2FeAl alloy with a β -Mn structure // JMMM. 2020. V. 513. P. 167205.
2. Khorwal A.K., Nancy, Dash Sh., Kumar A., Lukoyanov A.V., Shreder E.I., Bitla Yu., Vasundhara M., Patra A.K. Evidence for canonical spin glass behaviour in polycrystalline $\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Al}$ Heusler alloy // JMMM. 2022. V. 546. P. 168752.
3. Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Перевозчикова Ю.А., Терентьев П.Б., Семьянникова А.А., Марченкова Е.Б., Eisterer M. Кинетические свойства и полуметаллический магнетизм в сплавах Гейслера Mn_2YAl // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. Вып. 6. С. 1083–1090.
4. Wollmann L., Chadov S., Kübler J., Felser C. Magnetism in cubic manganese-rich Heusler compounds // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 214420.

5. Yang Z.J., Gao Q.H., Xiong H.N., Shao J.X., Wang X.W., Xu Z.J. Pressure-induced magnetic moment abnormal increase in Mn_2FeAl and non-continuing decrease in Fe_2MnAl via first principles // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 16522.
6. Luo H.Z., Zhang H.W., Zhu Z.Y., Ma L., Xu S.F., Wu G.H., Zhu X.X., Jiang C.B., Xu H.B. Half-metallic properties for the Mn_2FeZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb$) Heusler alloys: A first-principles study // *J. App. Phys.* 2008. V. 103. P. 083908.
7. Gavrikov I., Seredina M., Zheleznyy M., Shchetinin I., Karpenkov D., Bogach A., Chatterjee R., Khovaylo V. Magnetic and transport properties of Mn_2FeAl // *JMMM.* 2019. V. 478. № 1. P. 55–58.
8. Jum'h I., Sâad essaoud S., Baaziz H., Charifi Z., Telfah A. Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn_2 -Based Full Heusler Alloys // *J. Supercond. Novel Magn.* 2019. V. 32. P. 3915–3926.
9. Li H., Hayashi K., Nagashima Y., Yoshioka S., Dong J., Li J.-F., Miyazaki Y. Effects of Disorder on the Electronic Structure and Thermoelectric Properties of an Inverse Full-Heusler Mn_2CoAl Alloy // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. P. 2543–2547.
10. Hayashi K., Li H., Eguchi M., Nagashima Y., Miyazaki Y. Magnetic Full-Heusler Compounds for Thermoelectric Applications / *Magnetic Materials and Magnetic Levitation* (ed. D.R. Sahu and V.N. Stavrou. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92867>
11. Hayashi K., Eguchi M., Miyazaki Y. Structural and Thermoelectric Properties of Ternary Full-Heusler Alloys // *J. Electronic Materials.* 2017. V. 46. P. 2710.
12. Webster P.J. Heusler Alloys // *Contemporary Physics.* 1969. V. 10. P. 559–577.
13. Шредер Е.И., Свяжгин А.Д., Фомина К.А. Оптические свойства сплавов Гейслера Fe_2NiAl , Fe_2MnAl // *ФММ* 2012. Т. 113. № 2. С. 155–161.
14. Шредер Е.И., Махнев А.А., Лукоянов А.В., Сташкова Л.А., Кузьмин Ю.И., Семянникова А.А., Марченков В.В. Оптические свойства сплава Гейслера Mn_2FeAl с β -Mn структурой // *ФММ.* 2021. Т. 122. С. 791–795.
15. Шредер Е.И., Лукоянов А.В., Махнев А.А., Кузьмин Ю.И., Даш Ш., Патра А.К., Васундхара М. Электронная структура и оптические свойства сплава Гейслера $Mn_{1.5}Fe_{1.5}Al$ // *ЖЭТФ.* 2021. Т. 160. Вып. 4(10). С. 546–552.
16. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Nardelli M.B., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio Jr. R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017. V. 29. P. 465901.
17. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: ГИФМЛ, 1961. 464 с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.621.2:537.623

МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА СПИНОВЫХ КЛАПАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОИ CoFe/Dy

© 2023 г. Л. И. Наумова^{a, b, *}, А. А. Захаров^a, М. А. Миляев^{a, b}, Н. Г. Бебенин^a,
Р. С. Заворницын^{a, b}, И. К. Максимова^a, В. В. Проглядо^a, В. В. Устинов^{a, b}

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

^bУральский Федеральный Университет, ИЕНиМ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 02.12.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Спиновые клапаны, содержащие слой диспрозия, изготовлены на эластичной полиимидной пленке методом магнетронного напыления. Проведены измерения полевых зависимостей магнитосопротивления при различных деформациях растяжения образцов. Показано, что характер изменения магниторезистивных свойств спинового клапана при деформации растяжения зависит от толщины слоя диспрозия. В частности, толщина слоя диспрозия влияет на величину максимального относительного удлинения, при котором магнитосопротивление спиновых клапанов остается неизменным.

Ключевые слова: диспрозий, спиновый клапан, магнитосопротивление, полиимид, эффект Виллари

DOI: 10.31857/S0015323022601817, **EDN:** CNJOVI

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время элементы гибкой электроники, например, сенсоры [1–3], в том числе и медицинские [4–6], датчики контроля качества [7] привлекают большое внимание. Эти устройства способны принимать форму поверхности, ударопрочны, и могут использоваться в качестве носимой электроники, похожей на человеческую кожу. Практический интерес представляют как материалы с сильной зависимостью характеристик от деформации, так и обладающие стабильными свойствами в большом диапазоне деформаций. Эластичные сенсорные элементы изготавливают на полимерных подложках: полиэтилентерефталат (PET), полиэфирэфиркетон (PEEK) или полиимид (PI). Рабочими элементами устройств могут являться обладающие эффектом гигантского магнитосопротивления наноструктуры типа “спиновый клапан” [8, 9].

В состав спинового клапана (СК) входят антиферромагнитный (АФМ) слой и два ферромагнитных (ФМ) слоя, разделенных немагнитным материалом. Особенностью СК является значительное изменение сопротивления в слабых магнитных полях [10]. Один из ФМ-слоев, примыкающий к АФМ, связан с ним обменным взаимодействием и называется закрепленным. В результате формируется однонаправленная анизотропия, которая характеризуется осью однонаправленной

анизотропии (ООА). Петля гистерезиса перемагничивания этого слоя сдвинута относительно $H = 0$ на величину поля обменного взаимодействия. Другой ФМ-слой называется свободным. Его перемагничивание происходит вблизи $H = 0$. При напылении в магнитном поле в СК формируется одноосная анизотропия и ось легкого намагничивания (ОЛН). В работах [11, 12] на основе вычислений и данных визуализации магнитной структуры показано, что в зависимости от взаимодействия между ФМ-слоями, одноосной анизотропии и отклонения приложенного поля от ООА реализуется одна из трех мод перемагничивания свободного слоя А, В или С. В рамках используемой модели моды А и В интерпретируют как сочетание двух механизмов перемагничивания: смещения доменных стенок и когерентного вращения вектора намагниченности. При реализации моды С происходит только когерентное вращение вектора намагниченности.

Сопротивление СК зависит от угла между магнитными моментами ФМ-слоев, который можно изменить не только внешним магнитным полем, но и за счет механических деформаций вследствие обратного магнитострикционного эффекта (эффекта Виллари) [13]. В работах [14–16] рассматривается использование СК на основе переходных металлов в качестве датчиков величины и направления деформации.

Ранее мы исследовали изменения магниторезистивных свойств СК при введении в них слоев редкоземельных металлов [17, 18]. В интерфейсе Dy/CoFe в результате диффузии возникает ряд сплавов Co–Fe–Dy, обладающих сперимагнитной структурой [19, 20]. Магнитные подсистемы 3*d*- и 4*f*-металлов связаны отрицательным обменным взаимодействием, при этом одна или обе подсистемы ориентируются случайным образом в пределах пространственного конуса. Температура Кюри для аморфных сплавов Co–Fe–Dy, составляет 300–500 К, а коэрцитивная сила зависит от температуры [21–23].

Магнитострикция насыщения (λ_s) 4*f*-металлов в сотни раз больше, чем у 3*d*-металлов [24]. В работе [25] показано, что тонкие пленки DyFeCo на подложках из стекла обладают значительным изменением коэрцитивной силы при деформации. В зависимости от давления Ag при напылении, пленки DyFeCo имеют разную чувствительность к деформации [26].

Введение диспрозия в состав СК и исследование особенностей, связанных с высокой химической активностью и дисперсией магнитной анизотропии 4*f*-металлов, представляет интерес в плане управления чувствительностью наноструктуры к деформации и синтеза материалов с широким спектром применений в гибкой электронике, медицине и биосенсорике.

В настоящей работе исследуются микроструктура и магнитные свойства спиновых клапанов, содержащих 4*f*-металл в составе свободного слоя CoFe/Dy/CoFe. Для образцов, изготовленных на полимерных подложках, проводится наблюдение изменений магнитотранспортных свойств при деформации растяжения, а также интерпретация полученных данных в рамках модели Стонера–Вольфарта и смены механизма перемагничивания свободного слоя.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Спиновые клапаны композиции [Ta(5)/(Ni₈₀Fe₂₀)₆₀Cr₄₀(5)]₅/Co₉₀Fe₁₀(1.5)/Dy(*t*_{Dy})/Co₉₀Fe₁₀(1.5)/Cu(3.2)/Co₉₀Fe₁₀(2)/Fe₅₀Mn₅₀(12)/Ta(6) были изготовлены методом магнетронного напыления на жесткие и гибкие подложки из стекла и полиимидной (PI) пленки. Толщины слоев наноструктуры здесь и далее указаны в нанометрах в круглых скобках после символа химического элемента. Толщина слоя диспрозия составляла $t_{Dy} = 0, 1, 1.5, 3, 7$ и 10 нм. При изготовлении образцов на стеклянную подложку наклеивали PI-пленку (каптоновый скотч) толщиной $t_s = 60$ мкм, на поверхность которой напыляли наноструктуру. Затем при помощи оптической литографии изготавливали микрополоски шириной $w = 20, 60, 80$ и 100 мкм и длиной 10 мм. Были сформированы микрополоски с па-

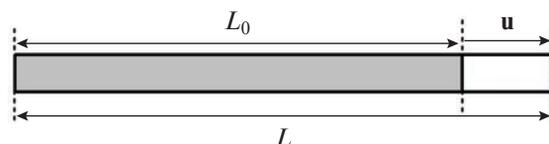
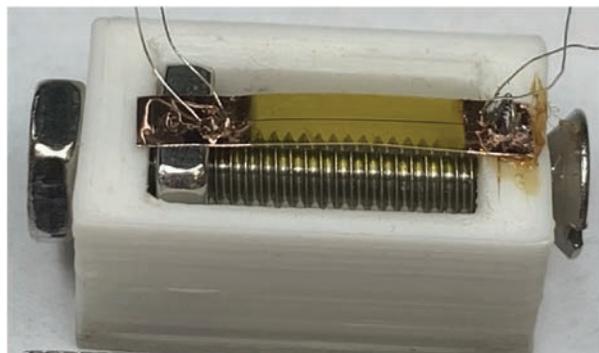


Рис. 1. Фото закрепленного на держателе образца микрополоски спинового клапана с контактными площадками на PI пленке (вверху) и иллюстрация взаимной ориентации микрополоски и вектора деформации (внизу).

раллельным и перпендикулярным расположением ОЛН по отношению к длине микрополоски. Далее образец замачивали в ксилоле, который не взаимодействует с диспрозием, но позволяет легко отделить каптоновый скотч от стекла без необратимых деформаций напыленной пленки. Отделенную от стекла PI-пленку с напыленной наноструктурой разрезали на отдельные образцы размером 2×10 мм с микрополосками спиновых клапанов и при помощи маски напыляли медные контактные площадки.

Сопротивление при комнатной температуре измеряли четырехконтактным методом при протекании постоянного тока в плоскости пленки. Магнитосопротивление определяли как $MR = [(R(H) - R_s)/R_s]$, где $R(H)$ и R_s – сопротивление образца в магнитном поле и в поле насыщения.

Деформацию растяжения образцов проводили при помощи специально изготовленного держателя (рис. 1).

Держатель представляет собой пластиковый канал квадратного сечения, внутри которого находится немагнитные винт и квадратная гайка. Винт фиксируется с внешней стороны держателя второй немагнитной гайкой. Один край образца фиксировали с помощью клея на пластиковом канале, а второй двигался поступательно вместе с квадратной гайкой при вращении винта.

В качестве величин, характеризующих растяжение образца, использовали вектор деформации \mathbf{u} и относительное удлинение подложки $\epsilon = (L - L_0)/L_0$, где L_0 и L – длина образца в недеформированном и деформированном состояниях. Удлинение

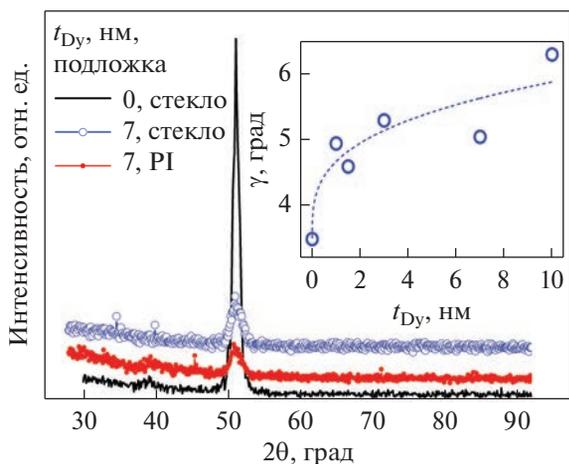


Рис. 2. Дифрактограммы спиновых клапанов $[\text{Ta}(5)/(\text{NiFeCr}(5))_5/\text{CoFe}(1.5)/\text{Dy}(t_{\text{Dy}})/\text{CoFe}(1.5)/\text{Cu}(3.2)/\text{CoFe}(2)/\text{FeMn}(12)/\text{Ta}(6)]$, напыленных на стекло и PI подложку. На вставке показана зависимость среднего угла рассеяния текстуры от толщины слоя диспрозия в спиновых клапанах, напыленных на стекло.

$\Delta L = L - L_0$ оценивали как $\Delta L = Nd$, где N – количество оборотов винта, d – шаг резьбы.

Исследования микроструктуры проводили методом рентгеновской дифракции в излучении $\text{Co K}\alpha$. Текстурные исследования проводили по методу кривых качания [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования микроструктуры

На рис. 2 показаны дифрактограммы спиновых клапанов с $t_{\text{Dy}} = 0$ и 7 нм, напыленных на стекло и PI. На всех дифрактограммах отсутствуют структурные рефлексы диспрозия и имеется только один пик, полученный от семейства плоскостей (111) гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки Cu и сплава CoFe. Видно, что при добавлении диспрозия в наноструктуру происходит значительное снижение интенсивности пика.

Во всех образцах в слоях CoFe и Cu была выявлена текстура $\langle 111 \rangle$, ось которой совпадает с нормалью к плоскости пленки. Средний угол рассеяния текстуры (γ) оценивали как полную ширину на полувысоте кривой качания (ω -скан) вокруг пика (111). На вставке рис. 2 показана зависимость среднего угла рассеяния текстуры от толщины слоя диспрозия. При появлении в наноструктуре слоя диспрозия толщиной 1 нм происходит снижение совершенства текстуры в слоях CoFe и Cu, и угол γ резко возрастает. Причиной является рассогласование ГЦК- и ГПУ-кристаллических решеток слоев CoFe/Cu и Dy. Дальней-

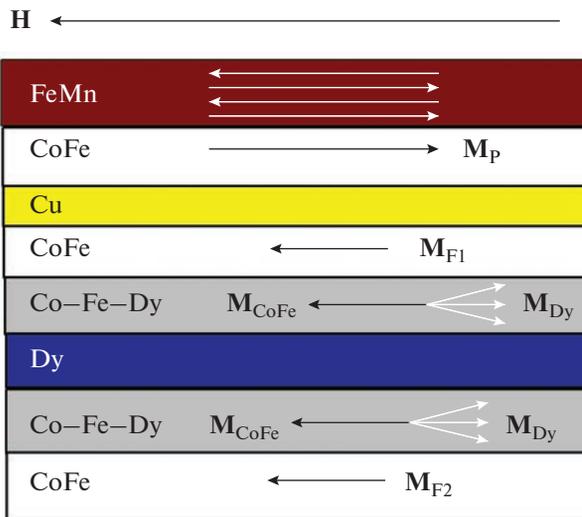


Рис. 3. Схематичное изображение слоев спинового клапана, интерфейсов Co–Fe–Dy и направления магнитных моментов в слоях при комнатной температуре.

шее увеличение t_{Dy} сопровождается слабой деградацией текстуры $\langle 111 \rangle$.

Исследование магнитных и магниторезистивных свойств спиновых клапанов, содержащих слой диспрозия

На рис. 3 схематично показаны слои спинового клапана, за исключением буферного и защитного. Ранее в работах [17, 18 и 28] мы использовали методы просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской рефлектометрии для исследования интерфейсов слоев CoFe/Dy/CoFe в составе спинового клапана. Было показано, что из-за сильного перемешивания атомов слоя Dy и слоев CoFe, среднеквадратичная шероховатость границ составляет $\sigma = 1.4$ нм, а фактическая толщина слоев отличается от номинальной на 10–15%. Схемы интерфейсов Co–Fe–Dy также показаны на рис. 3. Направления магнитных моментов в слоях при комнатной температуре показаны для случая, когда величина приложенного магнитного поля соответствует максимуму магнитосопротивления спинового клапана и области плато на магниторезистивной кривой.

Магнитный момент закрепленного слоя (M_p) связан обменным взаимодействием с антиферромагнетиком и направлен против приложенного поля. Свободный слой разделен слоем диспрозия на две части с магнитными моментами (M_{F1}) и (M_{F2}). Диспрозий при комнатной температуре находится в парамагнитном состоянии. В интерфейсах атомы Co и Fe проникают в диспрозий [17, 18], и антиферромагнитное обменное взаимодействие стремится выстроить магнитные моменты диспрозия антипараллельно магнитным

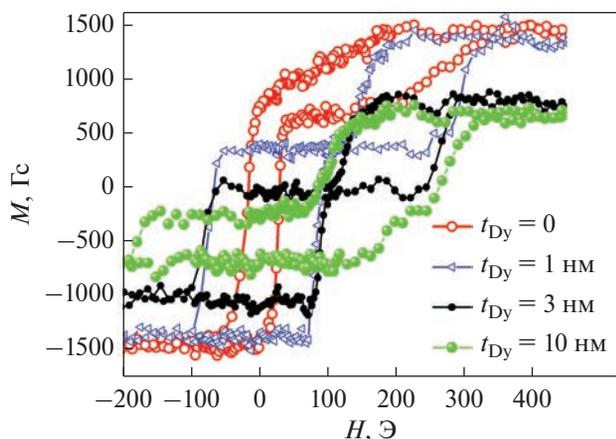


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности спиновых клапанов $[\text{Ta}(5)/(\text{NiFeCr}(5))_5/\text{CoFe}(1.5)/\text{Dy}(t_{\text{Dy}})/\text{CoFe}(1.5)/\text{Cu}(3.2)/\text{CoFe}(2)/\text{FeMn}(12)/\text{Ta}(6)]$.

моментам Co и Fe. Из-за высокой дисперсии локальной магнитной анизотропии магнитные моменты Dy в интерфейсах Co–Fe–Dy ориентируются в пределах конуса с углом раствора β . Выше температуры компенсации [29], в частности, при комнатной температуре, суммарный магнитный момент атомов Co и Fe в интерфейсе (M_{CoFe}) больше суммарного магнитного момента атомов Dy (M_{Dy}). В результате M_{CoFe} сонаправлен с приложенным полем и магнитными моментами M_{F1} и M_{F2} . Существование при комнатной температуре магнитного момента M_{Dy} должно приводить к уменьшению суммарного магнитного момента свободного слоя (M_{F}).

Полевые зависимости намагниченности были измерены при комнатной температуре для спиновых клапанов с различной толщиной слоя диспрозия. Намагниченность вычисляли относительно суммарного номинального объема всех ферромагнитных слоев CoFe в образце СК. Некоторые петли магнитного гистерезиса показаны на рис. 4. Несмотря на то, что диспрозий находится в парамагнитном состоянии, добавление его слоя в СК и последующее увеличение t_{Dy} существенно изменяет форму петель гистерезиса. Возрастает ширина и уменьшается высота низкополевой петли гистерезиса, относящейся к перемагничиванию свободного слоя. По высоте петли была проведена оценка величины суммарного магнитного момента (M_{F}) свободного слоя CoFe/Dy/CoFe (вставка на рис. 5). На рис. 5 показано, как уменьшается M_{F} с увеличением толщины прослойки диспрозия. Атомы Co и Fe, проникая в слой Dy, выстраивают магнитные моменты атомов диспрозия так, что M_{Dy} направлен против M_{F1} и M_{F2} .

При $t_{\text{Dy}} < 3$ нм наклон зависимости $M_{\text{F}}(t_{\text{Dy}})$ больше, чем при $t_{\text{Dy}} > 3$ нм. Возможная причина

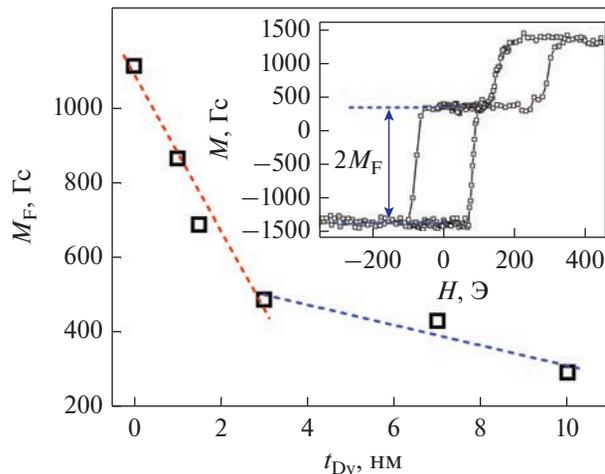


Рис. 5. Зависимость магнитного момента свободного слоя спиновых клапанов $[\text{Ta}(5)/(\text{NiFeCr}(5))_5/\text{CoFe}(1.5)/\text{Dy}(t_{\text{Dy}})/\text{CoFe}(1.5)/\text{Cu}(3.2)/\text{CoFe}(2)/\text{FeMn}(12)/\text{Ta}(6)]$ от толщины слоя диспрозия. На вставке показано, как проводили оценку величины магнитного момента.

изменения крутизны зависимости состоит в том, что при $t_{\text{Dy}} < 3$ нм в СК отсутствует слой чистого диспрозия. Тогда увеличение t_{Dy} приводит лишь к соответствующему возрастанию магнитного интерфейса Co–Fe–Dy. Начиная с $t_{\text{Dy}} \approx 3$ нм, в наноструктуре появляется немагнитный слой диспрозия, толщина которого возрастает с увеличением t_{Dy} . Важно, что при этом толщина интерфейса Co–Fe–Dy, по-видимому, практически не изменяется.

На рис. 6 показаны зависимости ширины (H_c) и поля сдвига (H_j) низкополевой петли гистерезиса от t_{Dy} . Величина H_j характеризует взаимодействие между свободным и закрепленным слоями. Наблюдаемый для всех исследуемых спиновых клапанов малый сдвиг низкополевой петли указывает на достаточно слабое межслойное взаимодействие. Тенденция к возрастанию H_j при введении в состав СК слоя диспрозия толщиной 1 и 1.5 нм обусловлена, вероятно, возрастанием шероховатости межслойных границ. При увеличении t_{Dy} межслойное взаимодействие становится слабее, что согласуется с наблюдаемым уменьшением магнитного момента свободного слоя (рис. 5).

Величина H_c резко возрастает при появлении в составе свободного слоя прослойки диспрозия и далее увеличивается при возрастании t_{Dy} . Причиной, вероятно, является снижение совершенства текстуры (111) [30] в спиновых клапанах со слоем Dy, и высокая дисперсия магнитной анизотропии интерфейса Co–Fe–Dy.

На рис. 7 показаны полевые зависимости магнитосопротивления для спиновых клапанов с $t_{\text{Dy}} = 0, 1, 3$ и 10 нм. В согласии с магнитными дан-

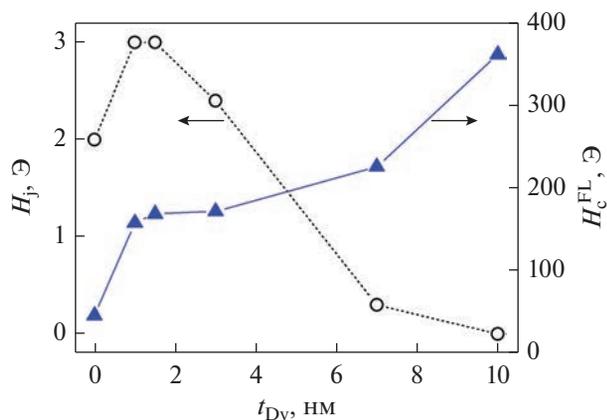


Рис. 6. Зависимости ширины и поля сдвига низкополевой петли гистерезиса перемагничивания спиновых клапанов $[\text{Ta}(5)/(\text{NiFeCr}(5))_5/\text{CoFe}(1.5)/\text{Dy}(t_{\text{Dy}})/\text{CoFe}(1.5)/\text{Cu}(3.2)/\text{CoFe}(2)/\text{FeMn}(12)/\text{Ta}(6)]$ от толщины слоя диспрозия.

ными, при увеличении t_{Dy} происходит возрастание ширины низкополевой петли гистерезиса. При этом смещение высокополевой петли гистерезиса от $H = 0$ уменьшается. Это вызвано возрастанием шероховатости межслойных границ во всех слоях СК, напыленных поверх слоя Dy [28] и ослаблением обменного взаимодействия между закрепленным и АФМ-слоем. Для всех образцов, содержащих Dy, величина максимального магнитосопротивления значительно меньше, чем при $t_{\text{Dy}} = 0$.

Оценка поля одноосной анизотропии (H_i) свободного была сделана по результатам измерения петель гистерезиса в поле, приложенном параллельно и перпендикулярно ОЛН. При $t_{\text{Dy}} = 0, 1$ и 10 нм получены величины $H_i \approx 70, 200$ и 500 Э.

Таким образом, напыленные на стеклянную подложку спиновые клапаны со слоем диспрозия обладают сочетанием слабого межслойного взаимодействия и сильной одноосной магнитной анизотропии, которая усиливается при возрастании t_{Dy} .

Магнитотранспортные и магнитоупругие свойства спиновых клапанов со слоями $\text{CoFe}/\text{Dy}/\text{CoFe}$

Эксперименты по исследованию изменения магниторезистивных свойств спиновых клапанов при деформации растяжения проводили на образцах, напыленных на PI-подложки. По сравнению с подложками из стекла полиимидная пленка имеет значительно большую шероховатость поверхности. Для уменьшения влияния шероховатости поверхности подложки на магниторезистивные характеристики были использованы составной буферный слой композиции $[\text{Ta}(5)/(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Cr}_{40}(5)]_5$ и образцы меньших

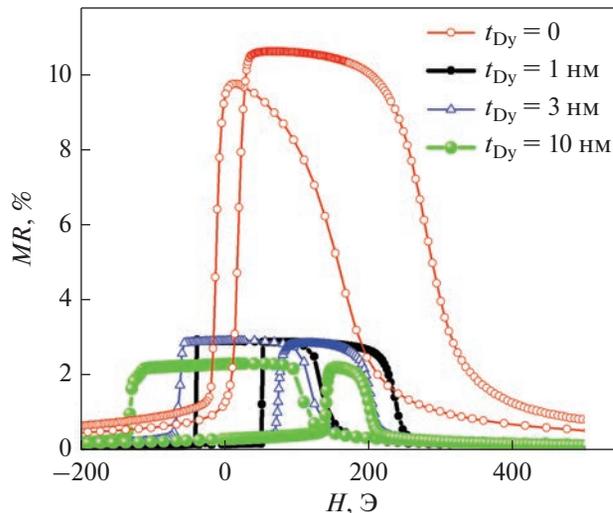


Рис. 7. Полевые зависимости магнитосопротивления напыленных на стекло спиновых клапанов $[\text{Ta}(5)/(\text{NiFeCr}(5))_5/\text{CoFe}(1.5)/\text{Dy}(t_{\text{Dy}})/\text{CoFe}(1.5)/\text{Cu}(3.2)/\text{CoFe}(2)/\text{FeMn}(12)/\text{Ta}(6)]$.

размеров – микрополоски [31]. Буферный слой, содержащий слой тантала и парамагнитного сплава $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Cr}_{40}$, не только сглаживает шероховатость подложки, уменьшая ферромагнитное неелевское взаимодействие между ФМ-слоями, но и способствует формированию в напыляемых на него слоях CoFe -текстуры $\langle 111 \rangle$ [32]. Тем не менее большая шероховатость поверхности PI подложек привела к возрастанию полей межслойного взаимодействия в напыленных на них спиновых клапанах до $H_j = 8\text{--}17$ Э, по сравнению с образцами, напыленными на стекло.

Были изготовлены и исследованы образцы с перпендикулярным и параллельным расположением ОЛН по отношению к длинной стороне микрополоски. Таким образом была реализована возможность двух вариантов приложения механических напряжений: $\mathbf{u} \perp$ ОЛН и $\mathbf{u} \parallel$ ОЛН.

На рис. 8 показаны полевые зависимости магнитосопротивления спинового клапана, измеренные при разном относительном удлинении ϵ для перпендикулярного (рис. 8а) и параллельного (рис. 8б) расположения вектора деформации по отношению к ОЛН.

Будем интерпретировать наблюдаемые изменения формы магниторезистивной кривой как результат появления добавочной одноосной анизотропии, которая обусловлена магнитоупругим взаимодействием, а именно, положительным эффектом Виллари. Ось магнитоупругой анизотропии параллельна вектору деформации. Растяжение образца приводит к изменению соотношения между энергиями магнитоупругой и одноосной анизотропии. Отметим, что в результате прило-

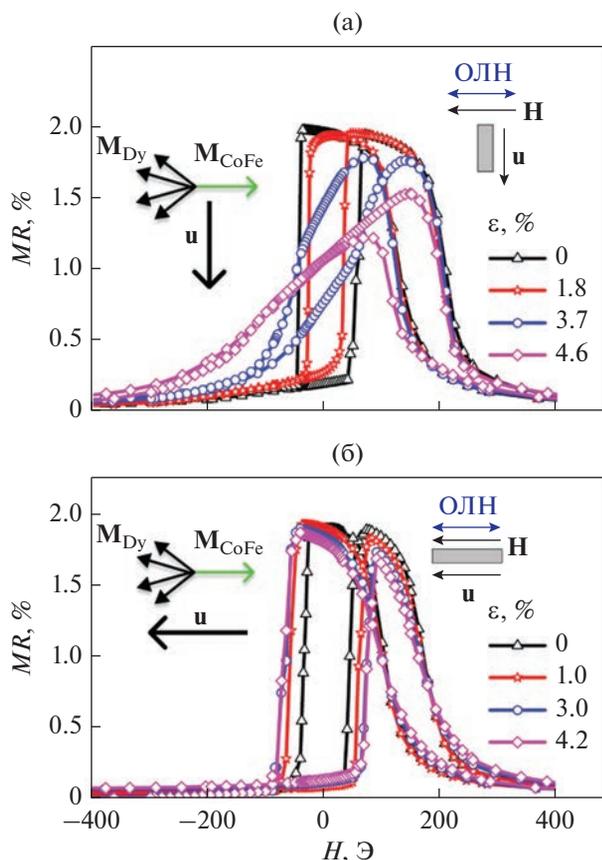


Рис. 8. Полевые зависимости магнитосопротивления микрополоски ($w = 20$ мкм) спинового клапана $[\text{Ta}(5)/\text{NiFeCr}(5)]_5/\text{CoFe}(1.5)/\text{Dy}(3)/\text{CoFe}(1.5)/\text{Cu}(3.2)/\text{CoFe}(2)/\text{FeMn}(12)/\text{Ta}(6)$, измеренные в состоянии деформации растяжения при $\mathbf{u} \perp$ ОЛН (а) и $\mathbf{u} \parallel$ ОЛН (б). На вставках показано относительное расположение ОЛН и вектора деформации, а также схематичное изображение магнитной структуры интерфейса Co–Fe–Dy.

жения механического напряжения может изменяться угол раствора конуса β , в пределах которого ориентированы магнитные моменты Dy. В этом случае изменяется и магнитный момент свободного слоя.

В случае $\mathbf{u} \perp$ ОЛН происходят более существенные изменения формы низкополевой части магниторезистивной кривой чем при $\mathbf{u} \parallel$ ОЛН. Похожий характер изменения магниторезистивных кривых получен другими авторами в работе [15].

Оценка константы

магнитоупругой анизотропии спинового клапана

На рис. 9 показано, как из полевых зависимостей магнитосопротивления СК в деформированном и недеформированном состояниях проводили оценку величин, необходимых для расчета константы магнитоупругой анизотропии.

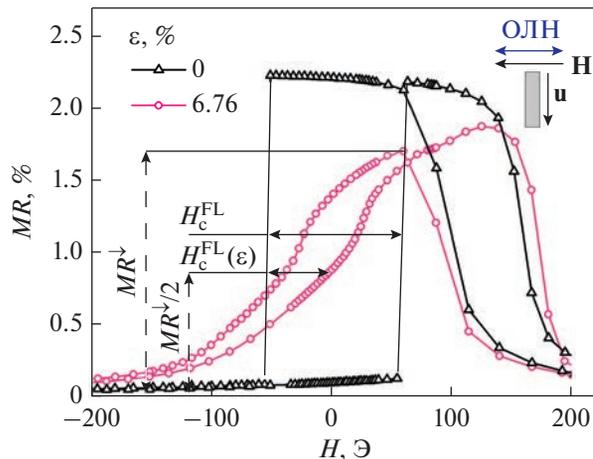


Рис. 9. Полевые зависимости магнитосопротивления спинового клапана $[\text{Ta}(5)/(\text{NiFeCr}(5))_5/\text{CoFe}(1.5)/\text{Dy}(1)/\text{CoFe}(1.5)/\text{Cu}(3.2)/\text{CoFe}(2)/\text{FeMn}(12)/\text{Ta}(6)$.

Для характеристики гистерезисных свойств свободного слоя использовали величину H_c^{FL} , равную полной ширине на полувысоте низкополевой петли. В недеформированном состоянии низкополевая петля гистерезиса имеет прямоугольную форму. При деформации растяжения $\mathbf{u} \perp$ ОЛН петля становится наклонной, и максимальное магнитосопротивление ($MR_{\max\downarrow}$) на нисходящей ветви, а именно, при изменении поля от $+H$ до $-H$, меньше, чем на восходящей. В этом случае $H_c^{FL}(\epsilon)$ оценивали как полную ширину на высоте $0.5 (MR_{\max\downarrow})$.

Воспользуемся моделью Стонера–Вольфарта и запишем свободную энергию слоя при деформации $\mathbf{u} \perp$ ОЛН как

$$F = K_i \sin^2 \theta + K_\epsilon \sin^2 (\pi/2 - \theta) - HM_s \cos \theta - J \cos \varphi, \tag{1}$$

где H – внешнее магнитное поле, θ – угол между намагниченностью свободного слоя и ОЛН, M_s – намагниченность насыщения свободного слоя, K_i и K_ϵ – константы одноосной и магнитоупругой анизотропии, J – константа межслойного взаимодействия ферромагнитных слоев, φ – угол между намагниченностью свободного слоя и закрепленного.

Из условий минимума свободной энергии $dF/d\theta = 0$ и $d^2F/d\theta^2 > 0$ получаем выражение для ширины петли гистерезиса свободного слоя:

$$H_c^{FL} = 4(K_i - K_\epsilon)/M_s. \tag{2}$$

Используя (2), выражаем константу магнитоупругой анизотропии как

$$K_\epsilon = M_s (H_c^{FL} - H_c^{FL}(\epsilon))/4, \tag{3}$$

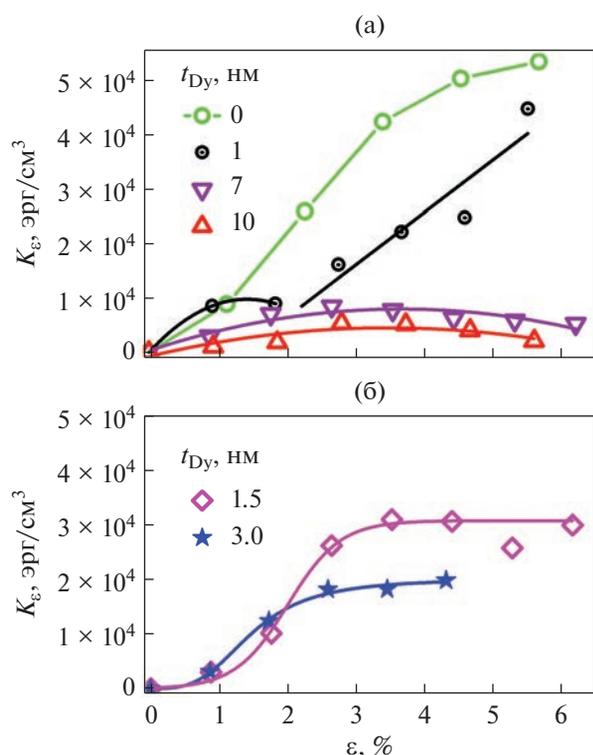


Рис. 10. Зависимости магнитоупругой константы от относительного удлинения микрополосок ($w = 60$ мкм) спиновых клапанов с разной толщиной слоя диспрозия, напыленных на PI подложку при $u \perp$ ОЛН (а) и $u \parallel$ ОЛН (б).

где H_c^{FL} и $H_c^{\text{FL}}(\epsilon)$ – ширина петли гистерезиса свободного слоя в недеформированном и деформированном состояниях соответственно.

Для случая $u \parallel$ ОЛН свободная энергия запишется как:

$$F = K_i \sin^2 \theta + K_\epsilon \sin^2 \theta - HM_s \cos \theta - J \cos \varphi, \quad (4)$$

что дает выражение для константы магнитоупругой анизотропии:

$$K_\epsilon = M_s (H_c^{\text{FL}}(\epsilon) - H_c^{\text{FL}}) / 4. \quad (5)$$

Аналогичные измерения и оценки константы магнитоупругой анизотропии были сделаны для СК композиции $[\text{Ta}(5)/\text{NiFeCr}(5)]_2/\text{CoFe}(6)/\text{Cu}(4)/\text{CoFe}(3.5)/\text{FeMn}(15)/\text{Ta}(6)$ без слоя диспрозия ($t_{\text{Dy}} = 0$). Толщины слоев выбраны таким образом, чтобы характерные поля перемагничивания свободного слоя $H_j = 10$ Э и $H_c = 120$ Э в недеформированном состоянии близки к аналогичным полям для спиновых клапанов, со слоем диспрозия. На рис. 10 представлены некоторые из полученных зависимостей K_ϵ от относительного удлинения спиновых клапанов с различной толщиной слоя диспрозия.

Рассмотрим вначале результаты, полученные для растяжения спиновых клапанов при $u \perp$ ОЛН (рис. 10а). На всех зависимостях $K_\epsilon(\epsilon)$ для СК с $t_{\text{Dy}} \leq 3$ нм при некоторой критической величине относительного удлинения (ϵ_c) имеется особенность, подобная локальному минимуму.

При растяжении образца и приближении ϵ к ϵ_c константа магнитоупругой анизотропии перестает увеличиваться. При $\epsilon > \epsilon_c$ зависимость $K_\epsilon(\epsilon)$ близка к линейной и быстро возрастает. Величина ϵ_c увеличивается с увеличением t_{Dy} . Для спиновых клапанов с $t_{\text{Dy}} = 7$ и 10 нм, по-видимому, величина ϵ_c не была достигнута в исследуемом диапазоне деформаций. Для этих образцов отсутствует область линейного роста $K_\epsilon(\epsilon)$, которая была обнаружена для СК с $t_{\text{Dy}} \leq 3$ нм при $\epsilon > \epsilon_c$.

Возможно следующее объяснение различия в магнитоупругих свойствах клапанов с разной толщиной прослойки диспрозия. Причиной увеличения ϵ_c при возрастании t_{Dy} является усиление одноосной анизотропии, формирующейся при напылении, а также уменьшение эффективного модуля Юнга $E_{\text{эф}}$ всей наноструктуры. Модуль Юнга диспрозия $E_{\text{Dy}} = 61.4$ ГПа [33] гораздо меньше, чем у сплава CoFe с $E_{\text{CoFe}} \sim 200$ ГПа [34, 35]. Таким образом, при том же относительном удлинении подложки структура будет испытывать меньшее механическое напряжение. Запишем выражение для константы магнитоупругой анизотропии как

$$K_\epsilon = \frac{3}{2} \lambda_s E_{\text{эф}} \epsilon, \quad (6)$$

где λ_s – магнитострикция насыщения. С увеличением t_{Dy} эффективный модуль Юнга наноструктуры уменьшается и, соответственно, происходит уменьшение величины K_ϵ , что и наблюдается в наших экспериментах (рис. 10).

Принимая во внимание выражение (6), можно также предположить, что нелинейный характер $K_\epsilon(\epsilon)$ при $\epsilon < \epsilon_c$ связан с тем, что на этом начальном этапе деформации происходят изменения $E_{\text{эф}}$ или λ_s . Наиболее вероятным представляется изменение величины λ_s , обусловленное увеличением или уменьшением угла раствора конуса β , в пределах которого ориентированы магнитные моменты Dy в интерфейсах Co-Fe-Dy . Важно отметить, что для СК без диспрозия $K_\epsilon(\epsilon)$ монотонно возрастает и не имеет описанных выше особенностей.

Иной характер зависимостей $K_\epsilon(\epsilon)$ был получен при $u \parallel$ ОЛН (рис. 10б). В этом случае для всех исследованных образцов увеличение ϵ сопровождается монотонным возрастанием K_ϵ с последующим выходом на насыщение.

*Изменение механизма перемагничивания
спинового клапана при деформации растяжения*

Для связи наблюдаемых вариаций формы низкополевой петли гистерезиса и константы анизотропии с изменениями механизмов перемагничивания воспользуемся диаграммами [11, 12], предсказывающими реализацию различных мод перемагничивания свободного слоя в зависимости от отношения H_j/H_a , величины угла θ между ООА и приложенным полем \mathbf{H} для случаев параллельного и перпендикулярного взаимного расположения ООА и ОЛН. Запишем выражение для поля межслойного взаимодействия и поля анизотропии как: $H_j = J/M_F D$ и $H_a = 2K/M_F$, где M_F – магнитный момент свободного слоя, D – толщина свободного слоя, K – константа анизотропии. В условиях деформации растяжения $K = K_i - K_e$ при $\mathbf{u} \perp$ ОЛН и $K = K_i + K_e$ при $\mathbf{u} \parallel$ ОЛН, где K_i и K_e – константы одноосной анизотропии, наведенной при напылении в магнитном поле и анизотропии, возникающей благодаря эффекту Виллари.

Введем обозначение: $h_j = H_j/H_a = J/2KD$, которое определяется через экспериментально найденные значения полей и магнитные константы.

На диаграммах (рис. 11) показаны линии, разделяющие области реализации мод перемагничивания А, В и С в случае параллельного (рис. 11б) и перпендикулярного (рис. 11в) взаимного расположения осей однонаправленной и одноосной анизотропии.

В наших экспериментах магнитное поле при измерении было приложено параллельно ООА и, следовательно, $\theta = 0$.

Рассмотрим изменение формы низкополевой петли гистерезиса для случая $\mathbf{u} \perp$ ОЛН. При нарастании механических напряжений K_e возрастает, соответственно, K уменьшается и h_j возрастает. Процесс можно разделить на 3 этапа. (I) С увеличением ϵ петля гистерезиса остается вертикальной, но ширина ее уменьшается. Если при этом $h_j < 1$, то можно отнести этот этап к области А на диаграмме (рис. 11б). В этом случае перемагничивание происходит преимущественно за счет движения доменных стенок. На этапе (II) петля гистерезиса становится наклонной, а ширина ее увеличивается. Вероятно, на этом этапе $h_j > 1$, что соответствует области В на диаграмме (рис. 11б). Этот механизм перемагничивания сочетает смещение доменных стенок и когерентное вращение намагниченности. (III) При дальнейшем растяжении происходит резкое уменьшение ширины низкополевой петли и переход к безгистерезисному перемагничиванию свободного слоя. По-видимому, перемагничивание свободного слоя происходит путем когерентного вращения вектора намагниченности, что соответствует области С диаграммы. При $\theta = 0$ эта область реализуется только при перпендикуляр-

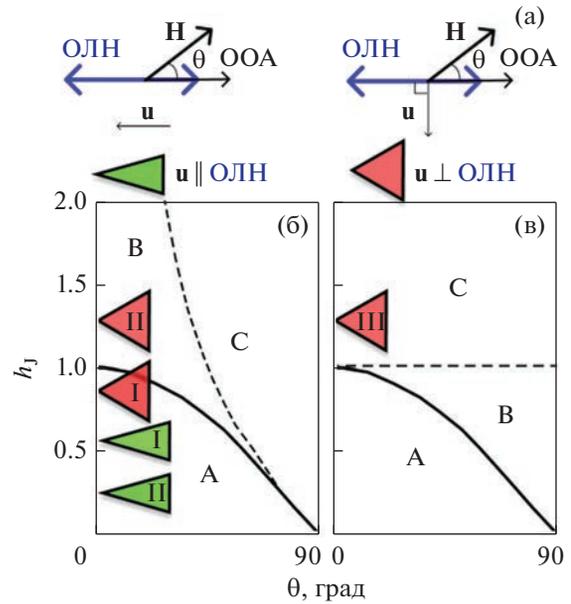


Рис. 11. Направление внешнего поля \mathbf{H} и вектора деформации \mathbf{u} по отношению к осям магнитной анизотропии и диаграммы с модами перемагничивания спинового клапана для случаев (а): $K_e \leq K_i$ (б) и $K_e > K_i$ (в).

ном взаимном расположении осей одноосной и однонаправленной анизотропии (рис. 11в). Таким образом, можно предположить, что на этапе (III) энергия магнитоупругой анизотропии превышает энергию анизотропии, наведенной при напылении спинового клапана и характеризуемой ОЛН. При перемагничивании теперь ведущую роль играет именно магнитоупругая анизотропия, ось которой параллельна \mathbf{u} и перпендикулярна ОЛН и ООА, что и приводит к реализации безгистерезисной моды перемагничивания С.

При $t_{Dy} = 7$ и 10 нм в процессе изменения формы низкополевой петли гистерезиса наблюдали только этапы (I) и (II), а безгистерезисная мода перемагничивания не была достигнута. Как было показано, по мере увеличения t_{Dy} значительно усиливается наведенная при напылении в магнитном поле одноосная анизотропия и уменьшается модуль Юнга наноструктуры. Соответственно, K_e не превышает K_i , и $h_j < 1$ во всем исследуемом диапазоне ϵ .

Переходя к рассмотрению случая $\mathbf{u} \parallel$ ОЛН, отметим, что возрастание K_e приводит к увеличению K . В результате отношение h_j уменьшается. Изменения формы магниторезистивной кривой можно разделить на 2 этапа: (I) с увеличением ϵ низкополевая петля гистерезиса становится шире, и (II) ширина петли гистерезиса свободного слоя перестает изменяться, наблюдается подобие насыщения. Смены моды перемагничивания не происходит.

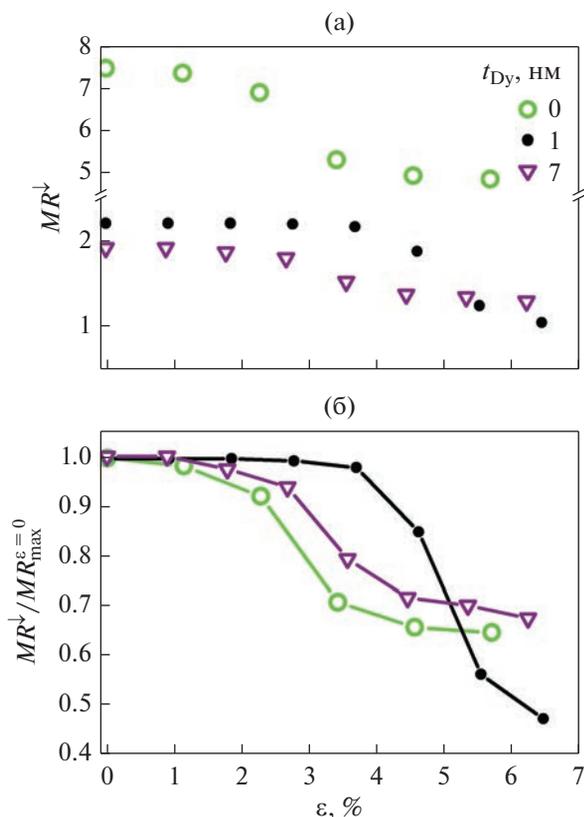


Рис. 12. Зависимость магнитосопротивления спинового клапана на нисходящей ветви петли гистерезиса (а) и его нормировка на максимальное магнитосопротивление при $\epsilon = 0$ (б) от относительного удлинения в поле $H \sim 0.5$ Э для микрополоски $w = 60$ мкм.

Отметим, что свободный слой в исследуемых СК является составным, и, без сомнения, в интерфейсе Co–Fe–Dy имеется градиент концентрации Co, Fe и Dy. Величина и знак константы магнитострикции зависят от состава сплавов Co–Fe–Dy и CoFe [36–38]. В работе [39] показано, что константа магнитострикции сплава CoFe зависит от толщины слоя и подслоя ферромагнетика. Таким образом, в наших экспериментах возможно изменение угла β и величины магнитного момента свободного слоя при деформации, но сложно предсказать, как именно он изменяется. Тем не менее перечисленные выше факторы не мешают интерпретировать наблюдаемые при растяжении вариации формы магниторезистивной кривой как результат конкуренции между энергиями магнитоупругой и наведенной при напылении магнитной анизотропии и соответствующей смены механизма перемагничивания СК.

Изменение магнитосопротивления спиновых клапанов при деформации растяжения

Наибольшие изменения магнитосопротивления СК в процессе растяжения происходят при

$\mathbf{u} \perp$ ОЛН. На рис. 12а показаны зависимости максимального магнитосопротивления СК от относительного удлинения в слабом магнитном поле 0.5 Э, которое близко к геомагнитному. Магнитосопротивление спиновых клапанов со слоем диспрозия толщиной менее 3 нм на начальном этапе растяжения остается неизменным вплоть до $\epsilon = 4\%$. Для сравнения, в работе [16] для спиновых клапанов без прослойки диспрозия изменение магнитосопротивления при растяжении наблюдали уже при $\epsilon = 0.4\%$.

Дальнейшее растяжение сопровождается резким уменьшением магнитосопротивления в 2 раза при возрастании ϵ до 6.5% (рис. 12б). Это связано с изменением механизма перемагничивания свободного слоя. Магнитный момент \mathbf{M}_{F1} вблизи $H = 0$ ориентируется вдоль оси анизотропии, возникающей благодаря деформации и перпендикулярной ООА \parallel ОЛН. В этом случае угол между \mathbf{M}_p и \mathbf{M}_{F1} составляет не 180, а 90 градусов, и, соответственно, максимальное магнитосопротивление уменьшается в 2 раза. При большей толщине слоя $t_{Dy} = 7$ и 10 нм практически отсутствует область начального растяжения, в которой магнитосопротивление в малых полях остается неизменным, и далее при увеличении ϵ магнитосопротивление уменьшается менее резко.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования микроструктуры показали, что введение слоя диспрозия толщиной 1 нм в нижнюю часть слоистой структуры спинового клапана приводит к резкому снижению совершенства текстуры $\langle 111 \rangle$ в напыляемых на него слоях меди и сплава CoFe.

На основе анализа магнитных данных показано, что при номинальной толщине слоя диспрозия менее 3 нм в наноструктуре формируется преимущественно интерфейсный слой Co–Fe–Dy, а чистый диспрозий практически отсутствует.

Показано, что появление слоя диспрозия в спиновом клапане приводит к значительному изменению его магнитотранспортных свойств при комнатной температуре, соответствующей парамагнитному состоянию диспрозия. Наблюдаемые изменения: снижение максимального магнитосопротивления и изменение гистерезиса перемагничивания свободного слоя обусловлены не только деградацией текстуры $\langle 111 \rangle$, но, в основном, магнитными свойствами интерфейсной области Co–Fe–Dy.

При деформации растяжения спиновых клапанов, содержащих диспрозии в составе свободного слоя, значительные изменения формы низковолевой петли гистерезиса происходят при перпендикулярной ориентации вектора дефор-

магии по отношению к осям однонаправленной и одноосной анизотропии. Для спиновых клапанов с номинальной толщиной слоя диспрозия не более 3 нм максимальное магнитосопротивление остается практически неизменным вплоть до относительного удлинения эластичной полимерной подложки 4%. При больших величинах относительного удлинения усиление магнитоупругой анизотропии приводит к безгистерезисному перемагничиванию свободного слоя и реализации механизма когерентного вращения вектора намагниченности. Эти изменения сопровождаются двукратным уменьшением максимального магнитосопротивления.

Такие особенности магнитоупругих свойств спиновых клапанов со слоем диспрозия могут быть полезны для разработки эластичных магниточувствительных материалов, магниторезистивные характеристики которых не меняются при деформации растяжения, а также материалов, магнитосопротивление которых резко уменьшается при достижении некоторого порогового значения относительного удлинения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, № 122021000036-3 и тема “Магнит”, № 122021000034-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ha M., Cañón Bermúdez G.S., Kosub T., Mönch I., Zabala Y., Oliveros E.S., Illing R., Wang Y., Fassbender J., Makarov D.* Printable and Stretchable Giant Magnetoresistive Sensors for Highly Compliant and Skin-Conformal Electronics // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. P. 2005521.
2. *Rivkin B., Becker C., Akbar F., Ravishankar R., Karnausenko D.D., Naumann R., Mirhajivarzaneh A., Medina-Sánchez M., Karnausenko D. and Schmidt O.G.* Shape-Controlled Flexible Microelectronics Facilitated by Integrated Sensors and Conductive Polymer Actuators // *Adv. Intell. Syst.* 2021. V. 3. P. 2000238.
3. *Cañón Bermúdez G.S., Makarov D.* Magnetosensitive E-Skins for Interactive Devices // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. P. 2007788.
4. *Kai Wu, Denis Tonini, Shuang Liang, Renata Saha, Vinit Kumar Chugh, Jian-Ping Wang.* Giant Magnetoresistance Biosensors in Biomedical Applications // *ACS Appl. Materials & Interfaces.* 2022. V. 14. P. 9945–9969.
5. *Hawsawi M., Amara S., Mashraei Y., Almansouri A., Mohammad H., Sevilla G.T., Jakob G., Jaiswal S., Kläui M., Haneef A., Saoudi A., Hussain M., Kosel J.* Flexible Magnetoresistive Sensors for Guiding Cardiac Catheters // *IEEE Intern. Symposium on Medical Measurements and Applications.* 2018. P. 1–5.
6. *Cardoso S., Leitao D.C., Dias T.M., Valadeiro J., Silva M.D., Chicharo A., Silverio V., Gaspar J., Freitas P.P.* Challenges and trends in magnetic sensor integration with microfluidics for biomedical applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. P. 213001.
7. *Carvalho M., Ribeiro P., Romão V., Cardoso S.* Smart fingertip sensor for food quality control: Fruit maturity assessment with a magnetic device // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 536. P. 168116.
8. *Cheng W., Zhou Z., Pan M., Yang H., Xie Y., Wang B., Zhan Q., Li R.-W.* Stretchable spin valve with strain-engineered wrinkles grown on elastomeric polydimethylsiloxane // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019. V. 52. P. 095003.
9. *Ferreira M.V., Mouro J., Silva M., Silva A., Cardoso S., Leitao D.C.* Bringing flexibility to giant magnetoresistive sensors directly grown onto commercial polymeric foils // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 538. P. 168153.
10. *Dieny B. and Speriosu V.S. and Parkin S.S.P., Gurney B.A., Wilhoit D.R., Mauri D.* Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. P. 1297–1300.
11. *King J.P., Chapman J.N., Kools J.C.S., Gillies M.F.* On the free layer reversal mechanism of FeMn-biased spin-valves with parallel anisotropy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1999. V. 32. P. 1087–1096.
12. *Labrune M., Kools J.C.S., Thiaville A.* Magnetization rotation in spin-valve multilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. V. 171. P. 1–15.
13. *Жуков Д.А., Крикунов А.И., Амеличев В.В., Костюк Д.В., Касаткин С.И.* магнитострикционные наноструктуры с гигантским магниторезистивным эффектом для устройств магнитной стрейнтроники // *Изв. РАН. Сер. Физическая.* 2020. Т. 84. № 5. С. 730–732.
14. *Ota S., Ando A., Chiba D.* A flexible giant magnetoresistive device for sensing strain direction // *Nat. Electron.* 2018. V. 1. P. 124–129.
15. *Matsumoto H., Ota S., Ando A., Chiba D.* A flexible exchange-biased spin valve for sensing strain direction // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. P. 132401.
16. *Saito K., Imai A., Ota S., Koyama T., Ando A., Chiba D.* CoFeB/MgO-based magnetic tunnel junctions for film-type strain gauge // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 120. P. 072407.
17. *Наумова Л.И., Миляев М.А., Заворницын Р.С., Криницина Т.П., Чернышова Т.А., Проглядо В.В., Устинов В.В.* Магниторезистивные свойства псевдо спиновых клапанов CoFe/Cu/CoFe/Du в условиях интердиффузии слоев диспрозия и ферромагнитного сплава CoFe // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 5. С. 464–470.
18. *Наумова Л.И., Миляев М.А., Заворницын Р.С., Макарова М.В., Проглядо В.В., Устинов В.В., Русалина А.С.* Магнитотранспортные свойства спиновых клапанов на основе обменно-связанных нанослоев гелимагнетика Du и ферромагнетика Co₉₀Fe₁₀ // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 10. С. 1011–1019.
19. *Bhatt R. C., Ye L.-X., Luo Y.-C., Wu T.-H.* Study of RE_xFe_{100-x} (RE = Tb, Dy, Gd) ferrimagnets for SOT application // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. P. 113902.
20. *Bhattacharjee A. K., Jullien R., Zuckermann M.J.* Magnetic properties of amorphous metallic alloys containing rare earth impurities // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1977. V. 7. P. 393–399.

21. *Shan Z.C., Sellmyer D.J.* Magnetism of rare-earth-transition metal nanoscale multilayers // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. № 16. P. 433–445.
22. *Raasch D.* Recording characteristics of Dy–Fe–Co based magneto-optical disks in comparison to other MO materials // *IEEE Trans. Magn.* 1993. V. 29. № 1. P. 34–40.
23. *Hansen P., Klahn S., Clausen C., Much G., Witter K.* Magnetic and magneto-optical properties of rare-earth transition-metal alloys containing Dy, Ho, Fe, Co // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 69. P. 3194–3207.
24. *Белов К.П.* Магнитострикционные явления. Материалы с гигантской магнитострикцией // *Соровский образовательный журн.* 1998. № 3. С. 112–117.
25. *Nakagawa S., Yamada M., Tokuriki N.* Stress Induced Enhancement of Magnetization Reversal Process of DyFeCo Films With Perpendicular Magnetization // *IEEE Trans. Magn.* 2006. V. 42. P. 3773–3775.
26. *Saito N., Yamada M., Nakagawa S.* Improvement of stress-induced magnetization reversal process of DyFeCo thin films // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 07A706.
27. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электроннооптический анализ // *Металлургия.* 1970. С. 209–213.
28. *Заворницын Р.С., Наумова Л.И., Миляев М.А., Макарова М.В., Криницина Т. П., Проглядо В.В., Устинов В.В.* Неколлинеарное магнитное упорядочение в слое диспрозия и магнитотранспортные свойства спинового клапана, содержащего структуру CoFe/Dy/CoFe // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 7. С. 688–695.
29. *Syalov A.V., Kurlyandskaya G.V., Vas'kovskiy V.O.* Thermo-sensitive spin valve based on layered artificial ferrimagnet // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. P. 063504(1–4).
30. *Jerome R., Valet T., Galtier P.* Correlation between magnetic and structural properties of Ni₈₀Fe₂₀ sputtered thin films deposited on Cr and Ta buffer layers // *IEEE Trans. Magn.* 1994. V. 30. P. 4878–4880.
31. *Naumova L.I., Zavornitsyn R.S., Milyaev M.A., Bebenin N.G., Pavlova A.Y., Makarova M.V., Maksimova I.K., Proglyado V.V., Zakharov A.A., Ustinov V.V.* Bending sensor based on flexible spin valve // *Chinese Phys. B*. 2022.
32. *Milyaev M., Naumova L., Proglyado V., Krinitsina T., Bannikova N., Ustinov V.* High GMR Effect and Perfect Microstructure in CoFe/Cu Multilayers // *IEEE Trans. Magn.* 2019. V. 55. P. 2300904.
33. *Gschneidner K.A.* Physical properties of the rare earth metals. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* // *Bulletin of alloy phase diagrams.* 1990. V. 11. P. 216–224.
34. *Belousov O.K., Palii N.A.* Concentration and temperature dependences of the elastic properties of quenched Fe–Co and FeCo–2V alloys // *Russ. Metall.* 2009. P. 41–49.
35. *Vas'ko V.A., Rantschler J.O., Kief M.T.* Structure, Stress, and Magnetic Properties of High Saturation Magnetization Films of FeCo // *IEEE Trans. Magn.* 2004. V. 40. P. 2335–2337.
36. *Lü R., Hashimoto T., Toriyama T., Funayama T., Sashashi M., Tang Y.* Co Substitution Effect on Magnetic and Magnetostrictive Properties of DyFe₂ // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. V. 34. P. 1848–1850.
37. *Clark A.E., Abbundi R., Savage H.T., McMasters O.D.* Magnetostriction of rare earth-Fe₂ laves phase compounds // *Physica B+C*. 1977. V. 86–88. P. 73–74.
38. *Pfeifer F., Radeloff C.* Soft magnetic Ni–Fe and Co–Fe alloys—some physical and metallurgical aspects // *J. Magn. Magn. Mater.* 1980. V. 19. P. 190–207.
39. *Fukuzawa H., Kamiguchi Y., Koi K., Iwasaki H., Sashashi M.* Saturation magnetostriction of an ultrathin CoFe free-layer on double-layered underlayers // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 3120–3124.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА**

УДК 537.622:537.624:537.624.8

**ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
С КОМБИНАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРУ
СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$**
© 2023 г. Д. А. Колодкин^{a, b, *}, А. Г. Попов^{a, b}, Т. И. Горбунова^c^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия^bИнститут естественных наук и математики, УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия^cИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Представлены результаты использования комбинации нескольких поверхностно-активных веществ (ПАВ) для получения субмикронных магнитотвердых порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ размолотом в центробежной мельнице. Помимо добавок метилкапроата, с целью защиты порошка от окисления, изучена эффективность применения силиксана. Применение комбинации ПАВ позволило как дополнительно увеличить значение $(BH)_{\text{max}}$ порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ до 23.6 МГс Э, так и повысить его коррозионную стойкость. Определено влияние кинетики измельчения на угловую зависимости коэрцитивной силы H_c . Получены сведения о преимущественном механизме перемагничивания порошков.

Ключевые слова: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, гистерезисные свойства, поверхностно-активные вещества, силиксан

DOI: 10.31857/S0015323022601659, **EDN:** CMRUHR

ВВЕДЕНИЕ

Анизотропные порошки соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ с намагниченностью насыщения $4\pi M_s = 15.7$ кГс и полем магнитокристаллической анизотропии $H_a = 260$ кЭ являются одним из наиболее перспективных материалов для производства высокоэнергоемких магнитопластов (магнитов из магнитотвердых порошков с полимерной связкой) [1, 2], а также консолидированных магнитов из порошков методом искрового плазменного спекания (ИПС) [3–8] или горячего прессования [9–14]. Такие порошки получают из исходных литых сплавов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ или синтезируют методом восстановительной диффузии с последующим азотированием. Для изготовления анизотропного магнита $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ с высокой остаточной магнитной индукцией B_r и коэрцитивной силой H_c обычно требуются частицы порошка со средним размером $d < 1$ мкм, приближающимся к размеру однодоменности ($D_c \approx 0.3$ мкм [15]). Поэтому процесс измельчения становится ключевым для получения анизотропных ультрадисперсных порошков $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$.

В настоящее время порошки, приготовленные струйным измельчением, проявляют наиболее высокие магнитные гистерезисные свойства [16, 17]. Традиционный метод измельчения порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ в шаровых мельницах также достаточно широко используют [18–28], однако проблема агломерации субмикронных частиц создает препятствие для формирования хорошей текстуры порошков при ориентации осей легкого намагничивания (ОЛН) частиц в магнитном поле. Слипание мелких частиц в конгломераты снижает остаточную намагниченность порошков. Проблема агломерации тонких порошков в значительной степени решается путем применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) при механическом измельчении [23–28]. Олеиновая кислота наиболее часто используется в качестве ПАВ для приготовления субмикронных частиц $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ [25, 26]. Для достижения эффективного результата измельчения ($d < 1$ мкм) количество добавляемой олеиновой кислоты составляет от 10 до 100% от массы измельчаемого порошка. После измельчения олеиновую кислоту очень трудно удалить с поверхности частиц, а ее остатки ухудшают коррозионную

стойкость, что приводит к снижению H_c порошка, особенно, если он используется для консолидации методом ИПС.

В предшествующих работах нами была продемонстрирована оптимизация процесса помола нитрида Sm-Fe-N в вибрационной мельнице в среде различных защитных жидкостей (толуол, гексан, гептан, ацетон) с добавками ряда ПАВ, которые оказались более эффективными по сравнению с олеиновой кислотой [27, 28]. Было показано, что измельчение порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ в ацетоне, который обладает свойствами ПАВ, удается существенно интенсифицировать процесс при времени измельчения $t_{\text{mill}} \leq 4$ ч. и, соответственно, ускорить кинетику роста H_c . Введение в качестве ПАВ 5% капроновой кислоты и 1% метилкапроата позволило дополнительно интенсифицировать процесс измельчения. В результате были получены порошки с максимальным энергетическим произведением $(BH)_{\text{max}} \geq 18$ МГс Э [27].

В настоящей работе представлены результаты использования комбинации нескольких ПАВ для получения субмикронных магнитотвердых порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ размолотом в центробежной мельнице. Помимо добавок метилкапроата, с целью защиты порошка от окисления, изучена эффективность применения силосксана. Добавка силосксана позволила как дополнительно увеличить $(BH)_{\text{max}}$ порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, так и повысить его коррозионную стойкость. Определено влияние кинетики измельчения на угловую зависимости H_c . Получены данные о преимущественном механизме намагничивания порошков.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав $\text{Sm}_{2.08}\text{Fe}_{17}$ был изготовлен на Уральском электромеханическом заводе по технологии strip-casting [28]. Скорость вращения медного закалочного барабана при разливке составляла около 1 м/с. Пластинки сплава $\text{Sm}_{2.08}\text{Fe}_{17}$ имели толщину 0.2–0.3 мм и ширину около 3 см. Сплав гомогенизировали в среде аргона при температуре 1000°C в течение 1 ч. Для получения порошков пластинки сплава предварительно гидрировали в течение 4 ч при температуре 250°C и давлении водорода 2 атм. Гидрированный сплав измельчали в ступке до размера частиц менее 56 мкм и затем азотировали в течение 4 ч при температуре 500°C в смеси газов 50% H_2 и 50% N_2 при давлении 2 атм. Концентрацию азота x в нитриде $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ контролировали взвешиванием порошка до и после процесса азотирования. Азотированные порошки измельчали в центробежной мельнице (ЦМ) при соотношении массы шаров $m_{\text{ш}}$ и порошка $m_{\text{п}}$ от 15 до 40 в среде ацетона с добавками ПАВ. В качестве ПАВ использовали метиловый эфир капроновой кислоты (метилкапро-

ат) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ с плотностью 0.885 г/см³ и силосксан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с плотностью 0.934 г/см³. Концентрацию добавляемых ПАВ задавали в весовых процентах по отношению к весу загружаемого порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (~10 г). Все операции по загрузке, выгрузке и сушке гидрированного, азотированного и измельченного порошка, осуществляли в перчаточном боксе, заполненном азотом. Концентрация остаточного кислорода в боксе не превышала 200 ppm. Кривые размагничивания азотированных порошков, текстурованных в магнитном поле напряженностью 12 кЭ, измеряли при комнатной температуре с помощью вибрационного магнетометра Lake Shore. Максимальная напряженность магнитного поля электромагнита составляла 17 кЭ. Изображения микроструктуры порошков были получены с применением сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX, оборудованного микроанализатором. Поверхность измельченных порошков исследовали с помощью ИК-Фурье спектрометра “Perkin Elmer Spectrum One” в интервале 4000–400 см⁻¹ методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Молекулярный состав защитной среды измельчения, активированной метилкапроатом и силосксаном, анализировали, используя газовый хроматограф “Shimadzu GC 2010” с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой ZB-5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Оптимизация параметров измельчения порошка в центробежной мельнице

В порядке очередности первая задача состояла в оптимизации процесса измельчения порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ в центробежной мельнице. Два основных параметра: время измельчения t_{mill} и отношение массы шаров к массе загружаемого порошка $m = m_{\text{ш}}/m_{\text{п}}$ в основном определяют результат измельчения. На рис. 1 представлены зависимости гистерезисных свойств порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, измельченного в среде ацетона с добавкой 1 вес. % метилкапроата (МК), от времени измельчения для отношений $m = 15, 20, 30$ и 40. Все параметры кривых размагничивания: удельная намагниченность σ_{17} , достигаемая в максимальном намагничивающем поле напряженностью 17 кЭ, остаточная удельная намагниченность σ_r , коэрцитивная сила H_c и $(BH)_{\text{max}}$ — резко возрастают на начальной стадии измельчения и достигают максимума. Увеличение отношения $m_{\text{ш}}/m_{\text{п}}$ приводит к сдвигу максимальных значений всех гистерезисных характеристик в сторону меньших времен t_{mill} . Значения H_c оказываются наиболее чувствительными к изменению параметра m . При $m = 40$ коэрцитивная сила быстро достигает величины $H_c = 10$ кЭ при

$t_{\text{mill}} = 0.75$ ч, однако, значения σ_r и $(BH)_{\text{max}}$ уже начинают снижаться. Следует отметить, что значения σ_r и $(BH)_{\text{max}}$ здесь и далее были определены без учета размагничивающего фактора порошковых образцов и поэтому оказываются несколько заниженными. Снижение σ_r и $(BH)_{\text{max}}$ связано с уменьшением степени текстуры, которую качественно можно характеризовать отношением σ_r/σ_{17} , и ухудшением выпуклости кривой размагничивания 4, показанной на рис. 1д в сравнении с кривыми размагничивания порошков 1–3, измельченных при меньших соотношениях m . Наиболее высокое значение $(BH)_{\text{max}} = 22.9$ МГс Э было достигнуто после измельчения порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ в течение 0.75 ч при $m = 20$. Эти параметры измельчения были использованы в последующих экспериментах.

2. Влияние концентрации метилкапроата на гистерезисные свойства порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

На основании ранее полученных результатов эффективного влияния добавки МК на размер частиц измельчаемых порошков [28, 29] использовали это ПАВ в настоящем исследовании. На рис. 2 показана зависимость гистерезисных свойств порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ от концентрации МК, добавляемого в ацетон при измельчении в центробежной мельнице. Концентрация МК определяется в процентах по отношению к массе измельчаемого порошка. При увеличении концентрации МК значения σ_{17} слегка увеличиваются на начальной стадии измельчения ($t_{\text{mill}} = 0.25$ и 0.75 ч) из-за улучшения текстуруемости порошка. Однако при $t_{\text{mill}} = 2$ ч порошок становится достаточно мелким, причем его дисперсность повышается с увеличением x . Ориентация мелких частиц в магнитном поле затрудняется и значения σ_{17} и σ_r монотонно понижаются. Значения коэрцитивной силы повышаются с увеличением t_{mill} и концентрации МК и достигают максимума при $x = 1$. В результате наблюдаемых тенденций изменения магнитных свойств максимальное значение $(BH)_{\text{max}} = 22.9$ МГс Э достигается после измельчения порошка в течение 0.75 ч при $x = 1$. Именно такая концентрация МК была использована в комбинации с добавкой силоксана при выполнении дальнейших экспериментов.

3. Влияние концентрации силоксана на гистерезисные свойства порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

В качестве дополнительного ПАВ при измельчении порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ был использован силоксан с химической формулой $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (тетраэтилсилоксан). Силоксан вводили с целью защиты измельченного порошка от гидратации и окисления [30]. На рис. 3 сравниваются зависи-

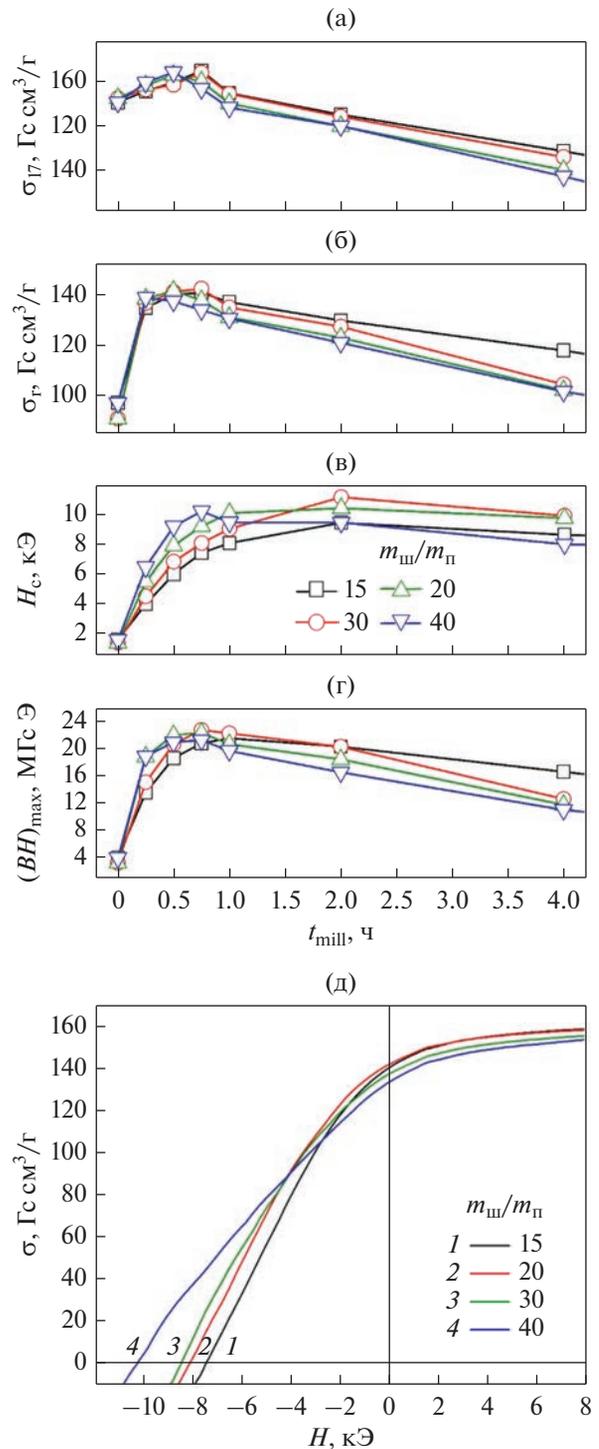


Рис. 1. Зависимости гистерезисных свойств порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, измельченного в среде ацетона с добавкой 1% метилкапроата, от t_{mill} для соотношений $m_w/m_n = 15, 20, 30$ и 40 (а–г); кривые размагничивания для $m_w/m_n = 15, 20, 30$ и 40 при $t_{\text{mill}} = 0.75$ ч (д).

мости гистерезисных свойств порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ от t_{mill} при измельчении его в среде ацетона без добавления ПАВ, с добавкой 1% МК или силоксана

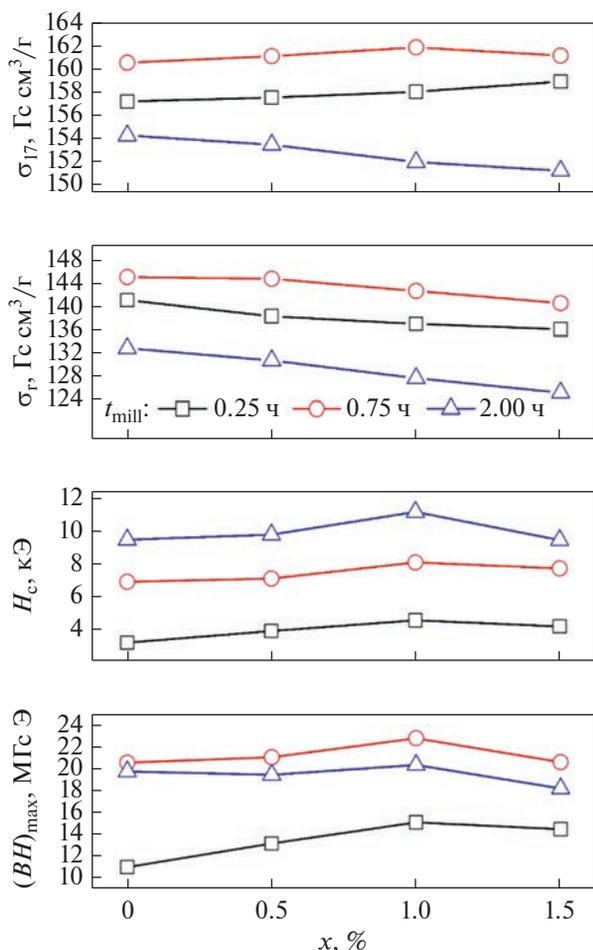


Рис. 2. Зависимость гистерезисных свойств порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ от концентрации метилкапроата (x) при времени помола $t_{mill} = 0.25; 0.75$ и 2 ч.

(СО), а также с комбинированной добавкой 1% МК + 1% СО.

Из рис. 3 видно, что добавка в ацетон 1 вес. % СО при измельчении порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ практически не влияет на его магнитные гистерезисные свойства, т.е. СО не проявляет свойств ПАВ при измельчении. Однако комбинированная добавка 1 вес. % МК и 1 вес. % СО интенсифицирует процесс измельчения и заметно повышает H_c на 67, 40 и 22% при $t_{mill} = 0.25, 0.75$ и 1 ч соответственно. Максимальное энергетическое произведение при совместной добавке 1% МК + 1% СО значительно увеличилось на начальных стадиях измельчения и достигло значения $(BH)_{max} = 23.6$ МГс Э при $t_{mill} = 0.5$ ч.

На рис. 4 показано влияние концентрации СО (y), добавляемого в ацетон с 1% МК, на магнитные гистерезисные характеристики измельченного порошка. Увеличение концентрации до $y = 1$ и t_{mill} до 0.75 ч сопровождается повышением зна-

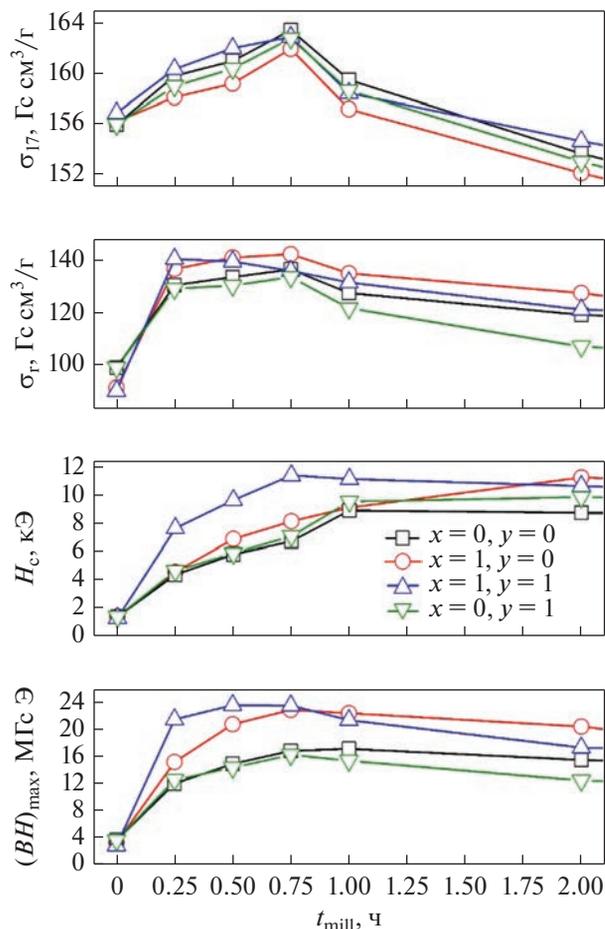


Рис. 3. Зависимости гистерезисных свойств порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, измельченного в среде ацетона без добавок ($x = 0, y = 0$), с добавкой 1% МК ($x = 1, y = 0$), 1% СО ($x = 0, y = 1$) и 1% МК + 1% СО ($x = 1, y = 1$) от t_{mill} .

чений H_c и $(BH)_{max}$. При последующем увеличении как y , так и t_{mill} гистерезисные характеристики начинают постепенно понижаться.

С целью выяснения возможного взаимодействия молекул используемых ПАВ между собой и с поверхностью частиц измельчаемого порошка были выполнены исследования взаимодействия ацетона с метилкапроатом и силоксаном методом газовой хроматографии, а также изучение спектров отражения инфракрасного излучения от поверхности частиц $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ методом фурье-спектроскопии. Результаты хроматографии показали, что никаких химических реакций между ацетоном, МК и СО не происходит и новых химических соединений не образуется. Вместе с тем в ИК-спектрах отражения обнаружено смещение характеристических полос поглощения, принадлежащих индивидуальным компонентам из смеси ПАВ. Это свидетельствует о межмолекулярном взаимодействии на поверхности частиц. К сожа-

лению, сделать качественную и количественную оценку химического состава молекул на поверхности частиц полностью высушенного порошка сделать не удалось из-за очень низкой концентрации ПАВ.

4. Влияние времени измельчения на микроструктуру порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

Изображения микроструктуры исходного порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ непосредственно после азотирования в сравнении с микроструктурой измельченного в среде ацетона с добавкой 1% МК и 1% СО порошка показаны на рис. 5а–5г. На рис. 5д–5з представлены распределения частиц по размерам исходного порошка, а также после его измельчения при $t_{\text{mill}} = 0.25; 0.75$ и 1 ч. Средний размер d_{cp} частиц исходного порошка составляет 10.2 мкм. На начальной стадии измельчения ($t_{\text{mill}} = 0.25$ ч) средний размер частиц быстро уменьшается до 0.9 мкм, и коэрцитивная сила резко повышается от 1.5 до 7 кЭ. На рис. 5б наряду с мелкими частицами, размер которых приближается к D_c , а их доля составляет около 23%, можно наблюдать большое количество крупных частиц с $d > 2$ мкм, что приводит к очень широкому распределению частиц по размерам (рис. 5е). С увеличением времени помола до 0.75 ч d_{cp} уменьшается до 0.5 мкм, при этом доля частиц с размером, близким к D_c , возрастает до 70%. Распределение частиц по размерам заметно сужается (рис. 5ж), и только небольшой дополнительный максимум выявляется при $d \sim 1$ мкм. Максимальное энергетическое произведение порошка $(BH)_{\text{max}} = 23.6$ МГс Э.

При дальнейшем увеличении времени помола до 1 ч интенсифицируется процесс агломерации мелких частиц. Образование конгломератов (показано на вставке рис. 5г) отражается на достоверности оценки реального размера частиц. Выполненная оценка показывает, что d_{cp} повышается до 0.6 мкм, доля частиц с размером порядка D_c снижается до 53%, а распределение частиц по размерам несколько расширяется (рис. 5з). Агломерации мелких частиц препятствует созданию острой текстуры при ориентировке осей легкого намагничивания порошка в магнитном поле, и значения σ_r и $(BH)_{\text{max}}$ начинают снижаться при $t_{\text{mill}} \geq 1$ ч.

5. Угловая зависимость коэрцитивной силы

С целью определения преимущественных процессов перемагничивания порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, измельченных при $t_{\text{mill}} = 0.25–1$ ч в среде ацетон + 1% МК + 1% СО, были выполнены измерения угловой зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$. Перед измерением $H_c(\theta)$ образцы текстурированных в магнитном поле порошков намагничивали

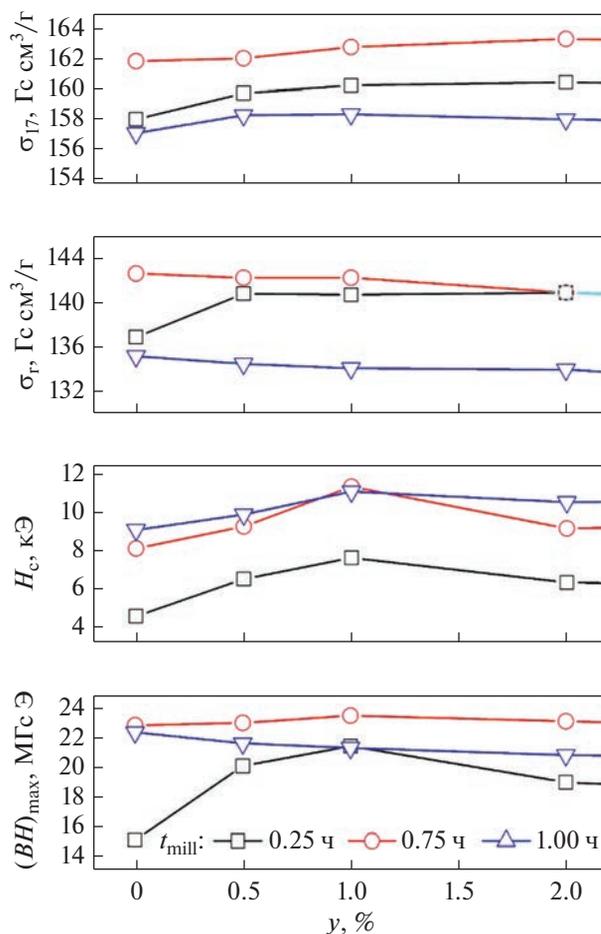


Рис. 4. Зависимость гистерезисных свойств порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ от концентрации силоксана (y), добавляемого в защитную жидкость (ацетон + 1% МК), при времени помола $t_{\text{mill}} = 0.25; 0.75$ и 1 ч.

в импульсном магнитном поле напряженностью 60 кЭ вдоль оси текстуры, после чего каждый из образцов устанавливали в вибрационный магнитометр, осуществляли поворот на заданный угол и выполняли измерение кривой размагничивания.

На рис. 6 представлены угловые зависимости относительной коэрцитивной силы $h_c = H_c(\theta)/H_c(0)$, где $H_c(\theta)$ – значения, измеренные под углом θ по отношению к оси текстуры образцов, $H_c(0)$ – вдоль текстуры. Экспериментальные зависимости сравниваются с двумя известными теоретическими моделями угловой зависимости коэрцитивной силы. Модель Кондорского применима для рассмотрения механизмов закрепления доменных границ (ДГ) на внутренних дефектах [31]. В этой модели H_c имеет простую зависимость:

$$H_c^K(\theta) = \frac{H_p}{\cos \theta},$$

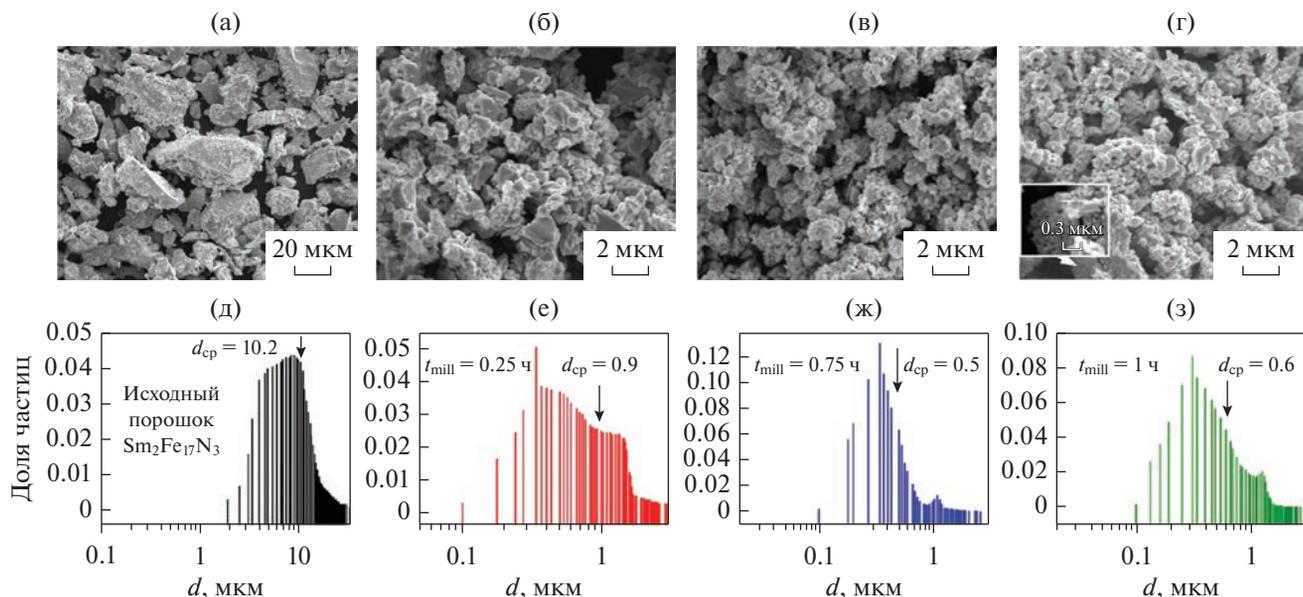


Рис. 5. Изображения СЭМ измельченного порошка в ЦМ в среде ацетона с добавкой 1% МК + 1% СО – а: б – 0.25; в – 0.75; г – 1 ч. Гистограммы распределений частиц по размерам исходного порошка (д) и порошка, измельченного в ЦМ в среде ацетона с добавкой 1% МК + 1% силиксана: е – 0.25, ж – 0.75, з – 1 ч.

где H_p – поле пиннинга, необходимое для отрыва ДГ от дефектов при перемагничивании вдоль оси легкого намагничивания. Модель Стонера–Вольфарта (С–В) разработана для механизма когерентного вращения векторов намагниченности в магнитоносных частицах с размером абсолютной одноносности (D_a) [32, 33]. По модели С–В относительная коэрцитивная сила $h_c = H_c(\theta)/H_a(0)$ уменьшается от 1 до 0 с увеличением θ от 0 до 90° .

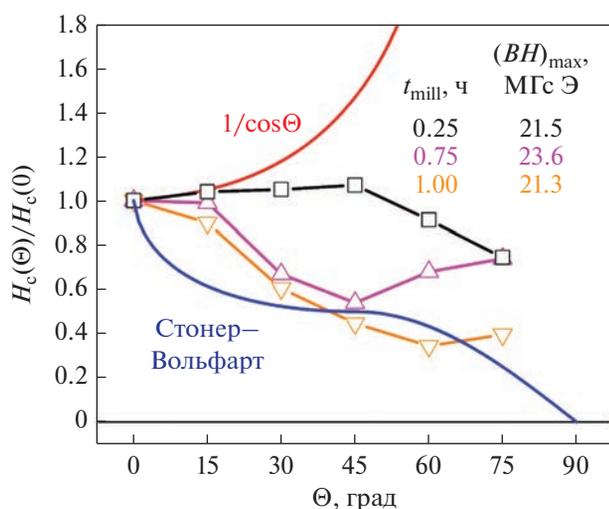


Рис. 6. Угловые зависимости $H_c(\theta)$ порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, измельченного в ЦМ в среде ацетона с добавкой 1% МК + 1% силиксана в течение 0.25, 0.5, 0.75 и 1 ч.

Из рис. 6 видно, что ни одна из теоретических моделей не описывает адекватно эксперимент. У порошка, измельченного 0.25 ч, при углах $\theta < 45^\circ$ значения $h_c > 1$, т.е. в большей степени перемагничивание определяется процессами задержки смещения ДГ зародышей обратной намагниченности в крупных частицах с $d > 2$ мкм, объемная доля которых превышает 70%. Ранее в работе Kobayashi [19] также показано, что перемагничивание крупнозернистых ($3.8 < d < 52$ мкм) порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ качественно соответствует модели Кондорского. Однако значения $h_c(\theta)$ порошка, измельченного 0.25 ч, при $\theta < 45^\circ$ оказываются ниже, чем $1/\cos\theta$, а при $\theta = 45^\circ$ имеют максимум. Уменьшение h_c при $\theta > 45^\circ$ происходит потому, что при больших значениях θ достаточно сильно увеличивается угол отклонения векторов намагниченности в доменах от оси легкого намагничивания к направлению приложенного поля, и процесс перемагничивания сильно облегчается [34].

Порошки, измельченные в течение 0.75 и 1 ч, по данным структурных исследований содержат до 70 и 53% частиц с $d \sim 0.3$ мкм соответственно; их H_c преимущественно определяется зарождением доменов обратной намагниченности в дефектных областях зерен с локально пониженной константой магнитокристаллической анизотропии. Поскольку размер частиц достаточно мал и приближается к D_c , процесс формирования доменной границы зародыша, происходящий неоднородным вращением векторов спонтанной намаг-

ниченности, оказывается лимитирующим звеном магнитного гистерезиса в этом случае. В связи с этим зависимости $h_c(\theta)$ представляют собой кривые с минимумом, характерные для модели перемагничивания ферромагнетиков неоднородным вращением [35]. Смещение минимума на кривых $h_c(\theta)$ порошков, измельченных в течение 0.75 и 1 ч, может быть связано с усиливающимся межзерненным магнитостатическим взаимодействием в конгломератах мелких частиц порошков.

Таким образом, результаты исследования угловой зависимости H_c показывают, что порошки с размером частиц, близким к однодоменности D_c , перемагничиваются преимущественно за счет механизма возникновения зародышей, и процессы неоднородного вращения векторов спонтанной намагниченности при формировании доменных границ этих зародышей играют доминирующую роль.

6. Влияние ПАВ на временную стабильность коэрцитивной силы порошков

Зависимости снижения относительной коэрцитивной силы $h_c = H_c(t)/H_c(0)$ от времени длительного хранения порошков на воздухе при комнатной температуре приведены на рис. 7. В качестве $H_c(0)$ использованы значения коэрцитивной силы трех порошков: исходного крупнозернистого порошка непосредственно после азотирования (1), порошка, измельченного с добавкой 1% МК (2), порошка, измельченного с добавкой и 1% МК и 1% СО (3) непосредственно после их помола. Крупнозернистый порошок имел средний размер частиц $d_{cp} = 10.2$ мкм и относительно малую суммарную площадь их поверхности. Такой порошок в значительно меньшей степени подвержен окислению по сравнению с порошками, измельченными в центробежной мельнице, средний размер частиц которых составляет менее 0.5 мкм. Снижение h_c порошка исходного нитрида при хранении в течение 200 дней практически не превышает 1–2% (рис. 7, кривая 1). Для измельченных порошков с добавками ПАВ (рис. 7, кривые 2 и 3) наблюдается быстрое снижение h_c через 50–60 дней хранения на воздухе. Затем с течением времени скорость снижения H_c замедляется. У порошка, измельченного с добавкой 1% МК, снижение H_c после длительного хранения достигло 40% (рис. 7, кривая 2). Вместе с тем дополнительная добавка 1% СО при измельчении заметно улучшила стойкость ультрадисперсного порошка к окислению, и снижение H_c не превысило 12% за весь период длительного хранения (рис. 7, кривая 3). Таким образом, применение СО позволило не только повысить H_c и $(BH)_{max}$ порошка $Sm_2Fe_{17}N_3$ на 40 и

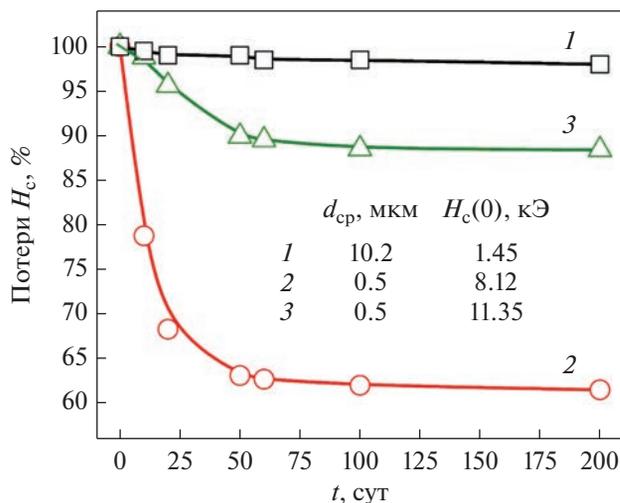


Рис. 7. Зависимости снижения H_c порошков $Sm_2Fe_{17}N_3$ от времени хранения на воздухе: (1) исходный крупнозернистый порошок; (2) порошок, измельченный с добавкой 1% МК; (3) порошок, измельченный с добавкой и 1% МК и 1% СО.

30% соответственно, но и существенно повысить его коррозионную стойкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние комбинации метилкапроата и силоксана, которые добавляли в ацетон в качестве ПАВ, на свойства порошка $Sm_2Fe_{17}N_3$, измельчаемого в центробежной мельнице.

Показано, что при оптимальном соотношении метилкапроата (1%) + силоксана (1%) и времени измельчения 0.75 ч формируется достаточно узкое распределение частиц по размерам со средним размером около 0.5 мкм, при этом доля частиц с размером, близким к однодоменности, возрастает до 70%. Максимальное энергетическое произведение порошка $(BH)_{max} = 23.6$ МГс Э.

При увеличении времени помола более 1 ч интенсифицируется процесс агломерации мелких частиц. Образование конгломератов мелких частиц препятствует созданию острой текстуры при ориентировке осей легкого намагничивания порошка в магнитном поле, и значения σ_i и $(BH)_{max}$ начинают снижаться.

На основании исследования угловой зависимости коэрцитивной силы порошков с размером частиц, приближающемся к критическому размеру D_c , установлено, что они перемагничиваются преимущественно за счет механизма возникновения зародышей. Процессы неоднородного вращения векторов спонтанной намагниченности при формировании доменных границ этих зародышей имеют определяющее значение.

Продемонстрировано, что применение добавки силоксана при измельчении заметно улучшает коррозионную стойкость измельченного порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ при длительном хранении на воздухе.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки ИФМ УрО РАН (тема “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5) и программы стратегического академического лидерства УрФУ “Приоритет-2030”. Работа выполнена с использованием оборудования Центров коллективного пользования ИФМ и ИОС УрО РАН (“Спектроскопия и анализ органических соединений”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suzuki S., Miura T., Kawasaki M.* $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Bonded Magnets with High Performance // IEEE Trans. Magn. 1993. V. 29. P. 2815–2817.
2. *Makita K., Hirose S.* Coercivity of Zn evaporation-coated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ fine powder and its bonded magnets // J. Alloys Compd. 1997. V. 260. P. 236–241.
3. *Tokita M.* Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology // J. Soc. Powder Technol. Jpn. 1993. V. 30. P. 790–804.
4. *Zhang D., Yue M., Zhang J.* Structure and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ sintering magnets prepared by spark plasma sintering // J. Rare Earths. 2006. V. 24. P. 325–328.
5. *Saito T.* Structures and magnetic properties of Sm–Fe–N bulk magnets produced by the spark plasma sintering method // J. Mater. Res. 2007. V. 22. P. 3130–3136.
6. *Prabhu D., Sepehri-Amin H., Mendis C.L., Ohkubo T., Hono K., Sugimoto S.* Enhanced coercivity of spark plasma sintered Zn–bonded Sm–Fe–N magnets // Scripta Mater. 2012. V. 67. P. 153–156.
7. *Saito T.* Production of Sm–Fe–N bulk magnets by spark plasma sintering method // JMMM. 2014. V. 369. P. 184–188.
8. *Matsuura M., Shiraiwa T., Tezuka N., Sugimoto S., Shoji T., Sakuma N., Haga K.* High coercive Zn-bonded Sm–Fe–N magnets prepared using fine Zn particles with low oxygen content, JMMM. 2018. V. 452. P. 243–248.
9. *Machida K., Nakamoto A., Nakatani Y., Adachi G., Onodera A.* New processing routes for the preparation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{M}_x$ (M–C and/or N) materials // J. Alloys Compd. 1995. V. 222. P. 18–22.
10. *Takagi K., Nakayama H., Ozaki K., Kobayashi K.* Fabrication of High-performance Sm–Fe–N isotropic bulk magnets by a combination of High-pressure compaction and current sintering // JMMM. 2012. V. 324. P. 1337–1341.
11. *Nakayama H., Takagi K., Ozaki K., Kobayashi K.* Correlation between microstructure and magnetic properties in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnet prepared by pulsed current sintering // Mater. Trans. 2012. V. 53. P. 1962–1966.
12. *Takagi K., Nakayama H., Ozaki K.* Microstructural behavior on particle surfaces and interfaces in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder compacts during low-temperature sintering // JMMM. 2012. V. 324. P. 2336–2341.
13. *Soda R., Takagi K., Jinno M., Yamaguchi W., Ozaki K.* // Anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ sintered magnets without coercivity deterioration // AIP Adv. 2016. V. 6. 115108.
14. *Takagi K., Soda R., Jinno M., Yamaguchi W.* Possibility of high-performance $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ sintered magnets by low-oxygen powder metallurgy process // JMMM. 2020. V. 506. 166811.
15. *Mukai T., Fujimoto T.* Kerr microscopy observation of nitrogenated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ intermetallic compounds // JMMM. 1992. V. 10. P. 165–173.
16. *Yamaguchi W., Soda R., Takagi K.* Metal-coated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnet powders with an oxide-free direct metal–metal interface // JMMM. 2020. V. 498. 166101.
17. *Hosokawa A., Yamaguchi W., Suzuki K., Takagi K.* Influences of microstructure on macroscopic crystallinity and magnetic properties of Sm–Fe–N fine powder produced by jet-milling // J. Alloys Compd. 2021. V. 869. 159288.
18. *Wendhausen P.A.P., Gebel B., Eckert D., Müller K.-H.* Effect of milling on the magnetic and microstructural properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ permanent magnets // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 6018–6020.
19. *Kobayashi K., Skomski R., Coey J.M.D.* Dependence of coercivity on particle size in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powders // J. Alloys Compd. 1995. V. 222. P. 1–7.
20. *Wang J.L., Li W.Z., Zhong X.P., Gao Y.H., Qin W.D., Tang N., Lin W.G., Zhang J.X., Zhao R.W., Yan Q.W., Yang F.* Study on high performance $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnets // J. Alloys Compd. 1995. V. 222. P. 23–26.
21. *Hadjipanayis G., Neil D., Gabay A.* Ultrafine Sm–Fe–N particles prepared by planetary ball milling // Epi Web Conf. 2013. V. 40. 06006.
22. *Matsuura M., Nishijima Y., Tezuka N., Sugimoto S., Shoji T., Sakuma N.* Increase of energy products of Zn-bonded Sm–Fe–N magnets with low oxygen content // JMMM. 2018. V. 467. P. 64–68.
23. *Tajima S., Hattori T., Kato Y.* Influence of milling conditions on magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ particles // IEEE Trans. Magn. 1995. V. 31. P. 3701–3703.
24. *Izumi H., Machida K., Shiomi A., Iguchi M., Noguchi K., Adachi G.* Preparation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powders and Their Bonded Magnets with High-Performance Permanent Magnetic Characteristics // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 2759–2767.
25. *Zhao L., Akdogan N.G., Hadjipanayis G.C.* Hard magnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ flakes nitrogenized at lower temperature // J. Alloys Compd. 2013. V. 554. P. 147–149.
26. *Ma X.B., Li L.Z., Liu S.Q., Hu B.Y., Han J.Z., Wang C.S., Du H.L., Yang Y.C., Yang J.B.* Anisotropic Sm–Fe–N particles prepared by surfactant-assisted grinding method // J. Alloys Compd. 2014. V. 612. P. 110–113.
27. *Колодкин Д.А., Попов А.Г., Гавико В.С.* Повышение коэрцитивной силы порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ механиче-

- ским измельчением с применением поверхностно-активных веществ // ФММ. 2021. V. 122. P. 588–599.
28. *Kolodkin D.A., Popov A.G., Protasov A.V., Gaviko V.S., Vasilenko D.Yu., Kavita S., Prabhu D.B., Gopalan R.* Magnetic properties of $\text{Sm}_{2+\alpha}\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders prepared from bulk and strip-cast alloys // JMMM. 2021. V. 518. 167416.
29. *Popov A.G., Gaviko V.S., Shchegoleva N.N., Golovnia O.A., Gorbunova T.I., Hadjipanayis G.C.* Effect of addition of esters of fatty acids on the microstructure and properties of sintered Nd–Fe–B magnets produced by PLP // JMMM. 2015. V. 386. P. 134–140.
30. *Witucki G.L.* A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes // J. Coat. Technol. 1993. V. 65. P. 57–60.
31. *Кондорский Е.И.* О гистерезисе ферромагнетиков // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 420–440.
32. *Stoner E.C.* Ferromagnetism: magnetization curves // Phys. Soc. Rep. Phys. 1950. V. 13. P. 83–183.
33. *Wohlfarth E.P.* Hard magnetic materials // Adv. In Phys. 1959. V. 8. P. 87–224.
34. *Шур Я.С., Кандаурова Г.С., Оноприенко Л.Г.* Об угловой зависимости коэрцитивной силы в магнитоодноосных ферромагнитных монокристаллах // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 442–444.
35. *Shtrikman S., Treves D.* The coercive force and rotational hysteresis of elongated ferromagnetic particles // J. Phys. Rad. 1959. V. 20. P. 286–289.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'784:539.89

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНОКОМПОЗИТА
 $Fe_3C/Fe_7C_3/П\text{-}ФАЗА/C_{ам}$ ПРИ НАГРЕВЕ

© 2023 г. Н. С. Ларионова^а, *, Р. М. Никонова^а, В. И. Ладьянов^а, А. А. Суслов^а, А. Л. Ульянов^а

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

*e-mail: larioнова_n@udman.ru

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 06.12.2022 г.

Принята к публикации 16.12.2022 г.

Методами рентгеновской дифракции, мессбаэровской спектроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температурных воздействий на структуру и фазовый состав композита $Fe_3C/Fe_7C_3/П\text{-}фазы/C_{ам}$, полученного методом механосинтеза Fe–75 ат. % С. Показано, что структурно-фазовые изменения при нагреве имеют многоступенчатый характер. В интервале температур 315–400°C происходит кристаллизация парамагнитной П-фазы с формированием Fe_3C и/или Fe_7C_3 . В процессе нагрева до более высоких температур наблюдается полное разложение карбида Fe_7C_3 (в интервале 450–550°C) и частичное разложение Fe_3C (при 600°C и выше). После охлаждения от 800–1000°C механокомпозит состоит из $\alpha\text{-}Fe$, цементита Fe_3C и графита. Фазовые изменения сопровождаются процессами окисления композита с формированием оксида Fe_3O_4 и последующего его восстановления. П-фаза представляет собой неупорядоченный аморфный карбид $Fe_{1-x}C_x$, который при температуре жидкого азота характеризуется магнитным упорядочением.

Ключевые слова: механосинтез, углерод, фуллерит, графит, карбиды железа, механокомпозиты, in situ рентгеновская дифракция, мессбаэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0015323022601143, EDN: CLJXNV

1. ВВЕДЕНИЕ

Систематическое исследование богатых углеродом сплавов на основе Fe–C важно для получения детального понимания их структуры в зависимости от состава. Установление фазовой диаграммы Fe–C в области высоких концентраций C имеет как практическое, так и фундаментальное значение. К достоинству материалов на основе углерода относятся их низкий удельный вес, химическая устойчивость углерода, способность выдерживать высокие температуры. Инертная оболочка из углерода может выступать в качестве стабилизатора ультрадисперсных частиц для предотвращения окисления и решения проблемы их самопроизвольной агломерации. Благодаря высокой объемной емкости по сравнению с графитом аморфные или нанокристаллические сплавы, содержащие свободный углерод, находят применение в качестве отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов [1]. Карбиды железа широко используются в промышленности благодаря их электронным и магнитным свойствам и каталитической активности. Они характеризуются более высокой намагниченностью насыщения, по сравнению с Fe_2O_3 , и более высокой стойкостью к

окислению, чем у частиц железа, что позволяет их использовать в качестве магнитных записывающих сред [2].

При механосинтезе (МС) железа с углеродом возможно получение композиционных материалов разного фазового состава. Последний определяется содержанием углерода и его формой, параметрами синтеза (длительность, интенсивность и среда размола) и наличием примесей [3–16]. В литературе показано формирование карбидов различной стехиометрии Fe_3C , Fe_7C_3 , Fe_5C_2 , аморфных фаз и других неравновесных структур. В качестве углерода используются графит, сажа, жидкие углеводороды, а также его наноструктурные формы – фуллерит и нанотрубки. Благодаря формированию наноразмерной структуры, получаемые механокомпозиты отличаются свойствами от объемных материалов, что расширяет области их возможного применения.

В настоящее время остается малоизученной область фазовой диаграммы Fe–C с высоким содержанием углерода (>25 ат. % C). В отличие от традиционных методов сплавления, при которых синтез таких материалов затруднен сублимацией C, методом МС показана возможность их получе-

ния [3]. Согласно данным, представленным в работах [17, 18], особенностью механокомпозигов Fe–75 ат. % C (в качестве углерода использовали фуллерит и графит) является формирование, помимо карбидов Fe₃C и Fe₇C₃, парамагнитной П-фазы. Последняя также обнаружена при МС системы железо–25% фуллерит в толуоле, когда в результате деструкции растворителя содержание углерода достигает ~55 ат. % [19]. Было предположено [17], что П-фазе могут соответствовать разупорядоченные (или аморфные) парамагнитные карбиды железа Fe_{1-x}C_x, пересыщенные углеродом. Сложность интерпретации П-фазы заключается в ограниченности литературных данных и отличие ее мессбауэровских параметров, а именно, изомерного сдвига $\delta = 0.37$ мм/с и квадрупольного расщепления $\Delta = 0.97$ мм/с, от имеющих в литературе. Природа атомных конфигураций в низкополевого области распределения $P(H)$ от 0 до 300 кЭ, где в том числе находится $P(H)$ для П-фазы, для системы Fe–C однозначно не установлена. Авторами работы [3] сделан вывод, что парамагнитная фаза с дублетным спектром, формирующаяся при МС высокоуглеродистой смеси Fe_{1-x}C_x ($x = 0.8–0.9$), является разупорядоченным мелкодисперсным карбидом. Обсуждается [20], что парамагнитный дублет на спектрах образцов стали 12Х12М1БФР, измельченной с добавкой 1 вес. % фуллеренов, обусловлен растворением в образующихся карбидах значительного количества хрома, снижающего температуру Кюри карбидов, и высокой дисперсностью частиц. В работе [7] отмечается, что в мессбауэровском спектре должен отчетливо обнаруживаться парамагнитный дублет при наличии гомогенной аморфной фазы Am(Fe–C) с высокой концентрацией углерода (40 ат. %). Согласно работе [4], парамагнитный дублет может соответствовать метастабильному карбиду FeC. Необходимо отметить, что в настоящее время нет полной ясности в отношении фазы FeC. Изначально она была идентифицирована как карбид Экстрёма–Адкокка [21]. Позднее стехиометрия карбида Экстрёма–Адкокка была уточнена как Fe₇C₃ [22, 23]. Несмотря на это во многих работах, посвященных исследованию системы Fe–C, при анализе структурно-фазовых превращений используется оба обозначения – FeC, и Fe₇C₃ как разные фазы.

С целью уточнения природы П-фазы проведены исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и проанализированы изменения фазового состава механокомпозигов при нагреве [17, 18]. Полученные результаты требуют проведения дальнейших исследований. Однозначно не установлена природа максимума, который наблюдается на кривой $\chi(T)$ в интервале температур 300–550°C. При нагреве в инертной среде обнаружено формирование оксидов, в то

время как свободный углерод должен предотвратить их образование. Необходимо уточнение, на каком этапе они формируются – в процессе нагрева или в результате последующего охлаждения. Для понимания механизма процессов представляет интерес получить информацию об образовании фаз, фазовом развитии и фазовых переходах с использованием метода *in situ* рентгеновской дифракции. Последнее позволит также комплексно оценить стабильность механосинтезированных фаз при нагреве.

Цель настоящей работы – комплексное исследование структурных и фазовых изменений при нагреве композита Fe₃C/Fe₇C₃/П-фаза/C_{ам}, полученного при механосинтезе Fe–75 ат. % C.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов для приготовления смесей Fe–75 ат. % C_{60/70} и Fe–75 ат. % C_g (далее Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g) использовали порошки железа (99.7%), фуллерита C_{60/70} (C₆₀ – 82.2 вес. %, C₇₀ – 14.1 вес. %) и графита (измельченные графитовые стержни марки ОСЧ 7-2). Механосинтез порошков осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2С (материал барабанов и шаров – сталь 40Х13 и ШХ15 соответственно) в инертной среде P_{Ar} = 0.1 МПа в течение 8 ч.

Рентгеновские дифрактограммы при комнатной температуре и при температурах до 800°C *in situ* получены на дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии параллельного пучка (CuK α -излучение). Мессбауэровские измерения выполнены на спектрометре SM2201 DR в режиме постоянных ускорений с источником γ -квантов ⁵⁷Со в матрице Rh при комнатной температуре и температуре жидкого азота (–196°C). Количество импульсов в каждой точке спектров составляло ≈ 1000000 , каждый спектр содержит 400 точек. Математическая обработка спектров в дискретном представлении проведена методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта. Количественные оценки выполнены в пакете программ Mossfit, входящем в комплект поставки мессбауэровского спектрометра. Функции распределения $P(H)$ восстановлены из мессбауэровских спектров с использованием обобщенного регулярного алгоритма решения обратных некорректных задач [24]. Нагрев образцов для последующего исследования методом мессбауэровской спектроскопии выполнен со скоростью 10°C/мин на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Netzsch Pegasus 404C в стационарной атмосфере особо чистого аргона с предварительной откачкой камеры до 10–5 мбар. Время выдержки при температурах 315, 417, 550 и 1030°C – 5 мин. Измерения проводи-

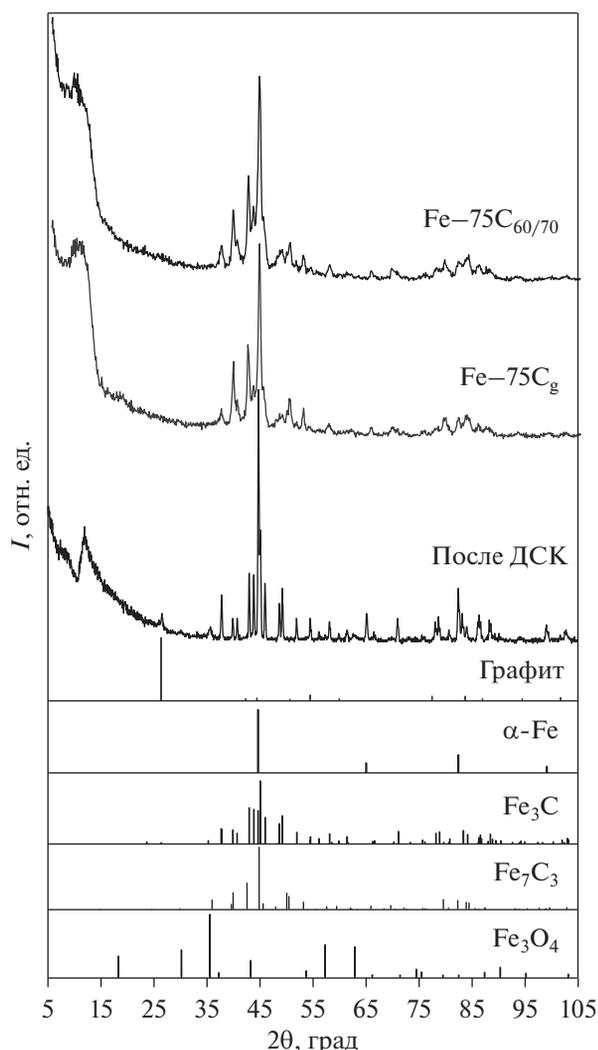


Рис. 1. Дифрактограммы механокомпозитов после 8 ч МС и последующего ДСК нагрева до 1030°C.

ли в корундовых тиглях. Исследования методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) выполнены на синхронном ДТА/ТГА анализаторе Perkin Elmer STA8000 в проточной атмосфере аргона (скорость нагрева составляла 10°C/мин).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования структурно-фазового состава образцов Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g после 8 ч МС приведены на рис. 1, 2а и 3. Согласно данным рентгенофазового анализа, механосинтез обеих систем приводит к формированию карбидов. Линии α -Fe на дифрактограммах отсутствуют (рис. 1). Наблюдаемые рефлексы соответствуют цементиту Fe₃C и карбиду Экстрёма–Адкокка Fe₇C₃. В соответствующих мёссбауэровских спек-

трах (рис. 2а) присутствуют магнитные составляющие Fe₃C ($H = 203$ или 206 кЭ, $\delta = 0.19$ мм/с) и Fe₇C₃ ($H = 207$ кЭ, $H = 168$ кЭ, $H = 103$ кЭ), а также компонента, которая относится к части атомов железа в парамагнитном состоянии (центральный дублет).

Характерная для парамагнитного дублета компонента в функции $P(H)$ имеет распределение в области сверхтонких магнитных полей от 0 до 100 кЭ. Какие-либо рефлексы, которые могли бы соответствовать П-фазе, на рентгеновских дифрактограммах (рис. 1) не обнаружены. Ввиду сложности мёссбауэровских спектров, функции $P(H)$ носят качественный характер. Согласно результатам дискретной обработки спектров, параметры сверхтонкого взаимодействия П-фазы для образцов Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g имеют близкие значения: $\delta = 0.37$ мм/с и $\Delta = 0.98$ мм/с, $\delta = 0.29$ мм/с и $\Delta = 1.02$ мм/с соответственно, где δ – изомерный сдвиг относительно α -Fe при комнатной температуре, Δ – квадрупольное расщепление. Детальные исследования формирования П-фазы в зависимости от длительности МС представлены в работах [17, 18]. Согласно оценкам, выполненным на основе мёссбауэровских данных, доля атомов железа в этой фазе растет с увеличением времени МС и после 8 ч составляет ~29 ат. % [17]. Высокая доля П-фазы в данных образцах являлась определяющей в выборе объектов исследования для изучения ее температурного поведения. Отсутствие линий α -Fe в мёссбауэровских спектрах и его рефлексов на дифрактограммах свидетельствует о том, что все железо в образцах химически связано с углеродом.

Детальный анализ структурных изменений фуллерита и графита в составе образцов Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g в зависимости от длительности МС представлен в работе [18]. В процессе МС с железом происходит разупорядочение кристаллической структуры фуллерита и графита. Рефлексы C_{60/70} и C_g на дифрактограммах отсутствуют (рис. 1). Рамановские спектры исходных углеродных материалов и после МС в течение 8 ч существенно отличаются (рис. 3).

Полосы характеристических колебаний фуллеренов в спектре Fe–75C_{60/70} после 8 ч МС отсутствуют. Спектры обеих систем после МС представлены суперпозицией D (~1330 см⁻¹) и G (~1590 см⁻¹) полос. Высокая интенсивность D-полосы и слабая интенсивность G-полосы, а также их уширение свидетельствуют о сильном разупорядочении структуры углеродного материала. Анализ спектров позволяет заключить, что в образцах формируется аморфный углерод (C_{ам}). Причем аморфизация графита происходит намного быстрее по сравнению с фуллеритом уже после 0.25 ч МС.

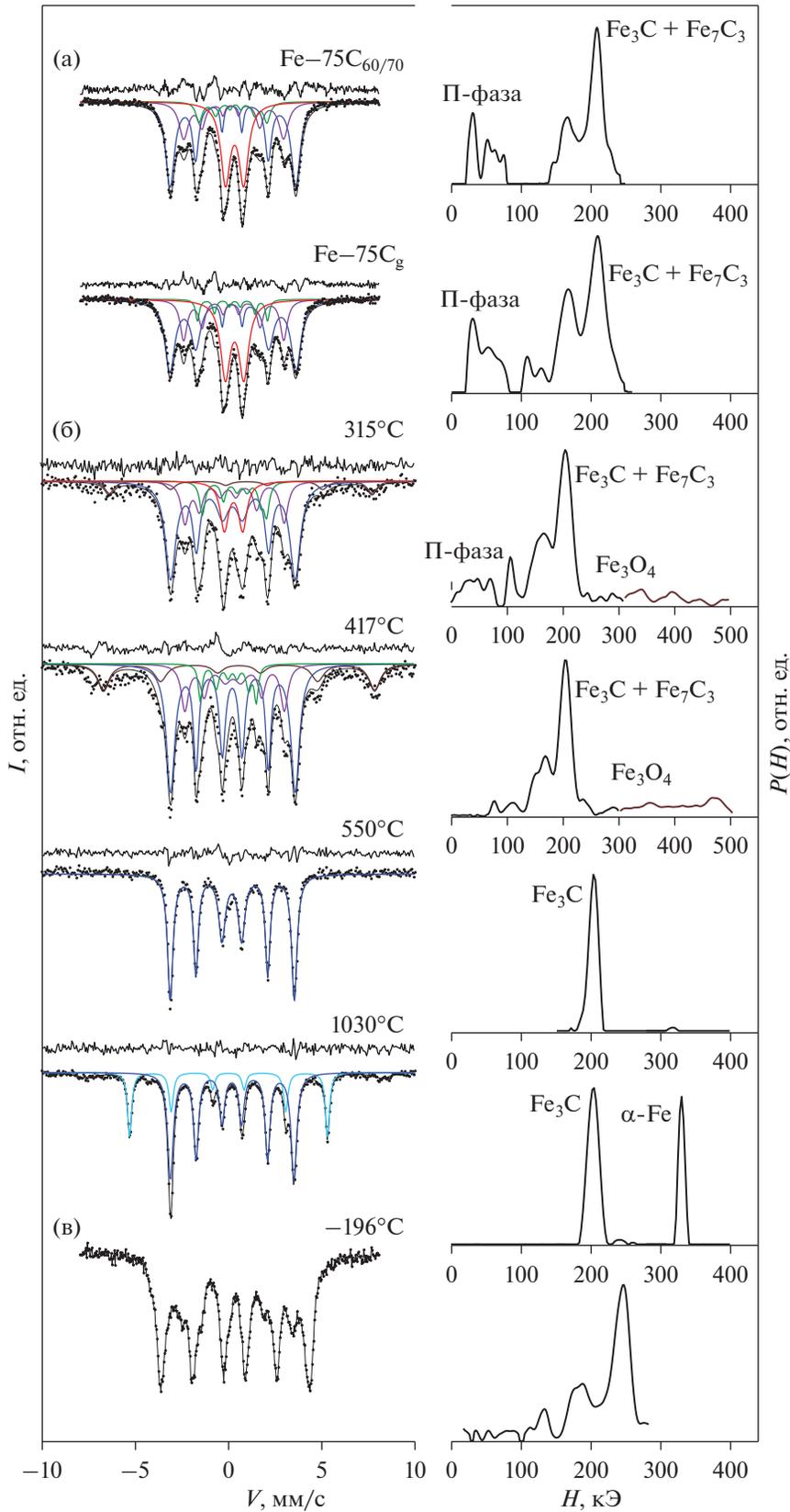


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей: а – образцов Fe-75C_{60/70} и Fe-75C_g после 8 ч МС; б – композита Fe₃C/Fe₇C₃/Π-фаза/C_{ам} после нагрева до различных температур; в – композита Fe₃C/Fe₇C₃/Π-фаза/C_{ам} при температуре жидкого азота.

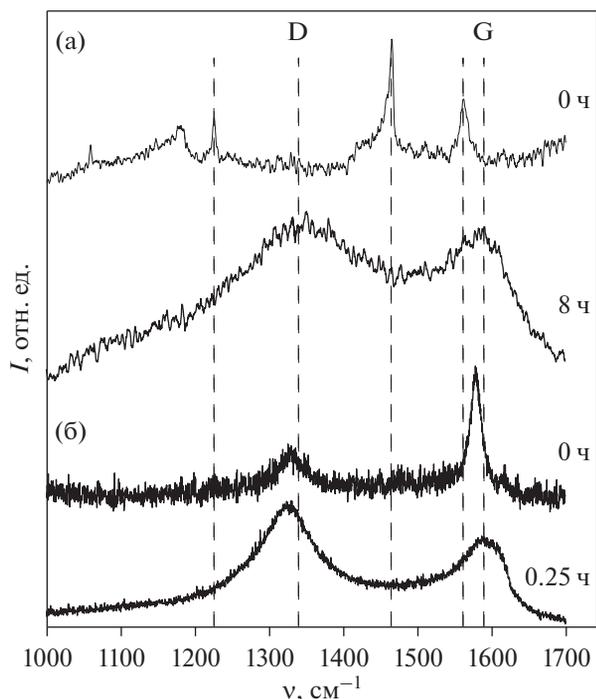


Рис. 3. Рамановские спектры исходного фуллерита (а) и графита (б) и в составе образцов Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g.

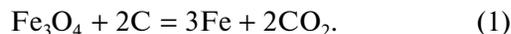
Таким образом, в результате механохимических превращений в сравниваемых системах после 8 ч формируется механокомпозит фазового состава Fe₃C/Fe₇C₃/П-фаза/C_{ам}.

Полученный композит исследовали методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 4а представлены кривые ТГ, ДТГ и ДСК, которые иллюстрируют потерю массы и скорость потери массы в зависимости от температуры, а также тепловые эффекты протекающих реакций. На кривой ТГ (2) можно выделить несколько температурных областей, отделенных точками перегиба, при которых наблюдается уменьшение массы (рис. 4а). Перегибам на кривой ТГ соответствуют экстремумы (минимумы) на кривой ДТГ (3), отвечающие максимальным по модулю значениям скорости уменьшения массы. В тех температурных областях, где последняя возрастает, на кривой ДСК (1) наблюдаются изменения. Из рисунка видно, что процесс фазовых и структурных изменений при нагреве композита носит сложный многоступенчатый характер.

В соответствии с данными мёссбауэровской спектроскопии экзотермический эффект на кривой ДСК в области температур ~280–350°C обусловлен превращениями П-фазы. Соответствующая П-фазе дублетная компонента в спектрах и функции распределения $P(H)$ сохраняется при

нагреве до 315°C, а после нагрева до 417°C отсутствует (рис. 26). Реакция идет с выделением тепла и наиболее вероятно соответствует кристаллизации. Одновременно наблюдается окисление образца. Возможными источниками кислорода могут быть примеси в измерительной среде и/или таковые, адсорбированные порошками ввиду их высокой удельной площади поверхности в результате диспергирования. Согласно результатам *in situ* дифракционного анализа формирование Fe₃O₄ происходит непосредственно в процессе нагрева Fe₃C/Fe₇C₃/П-фаза/C_{ам} (рис. 5, дифрактограмма при 450°C). Распределение сверхтонкого магнитного поля H в диапазоне 0–100 кЭ исключает соответствие парамагнитной компоненты оксидным частицам Fe₃O₄. Для последних значение H соответствует 450 ± 20 и 500 ± 20 кЭ [25]. Отметим, что мёссбауэровский спектр вюстита FeO, представляющий собой асимметричный дублет, расположен в скоростном интервале, отличном от такового для П-фазы [26].

С увеличением температуры нагрева выше 450°C в образце реализуются процессы, связанные с распадом карбидов и восстановлением оксида. При температуре 550°C образец представляет собой преимущественно цементит. Рефлексы карбида Fe₇C₃ на дифрактограмме (рис. 5) и его линии на мёссбауэровском спектре (рис. 26) отсутствуют. Интенсивность рефлексов Fe₃O₄ существенно уменьшается (практически до уровня фона) (рис. 5). Согласно работе [14], температура устойчивости Fe₇C₃ составляет ~500°C, а его распад наиболее вероятно происходит с формированием цементита. Известно [27], что механоактивация может приводить к снижению температуры восстановления оксида Fe₃O₄ углеродом до 650–680°C, без МА она составляет 940°C. Следует отметить, что в данном случае температура восстановления ниже (500–550°C). По-видимому, это объясняется исходным содержанием углерода 75 ат. % и его высокой активностью вследствие сильно разупорядоченной структуры. Восстановление происходит по реакции [27–29]:



При температуре нагрева выше 500°C на кривой ТГ наблюдается интенсивная потеря массы, что связано не только с частичным выгоранием углерода, но и с выделением углекислого газа. Восстановленное железо взаимодействует со свободным углеродом с образованием карбида Fe₃C, на что указывает отсутствие вкладов железа на соответствующем мёссбауэровском спектре (рис. 2) и дифрактограмме (рис. 5). В результате описанных реакций в образце формируется вторичный цементит. Параметры его сверхтонкого взаимодействия после нагрева отличаются от таковых

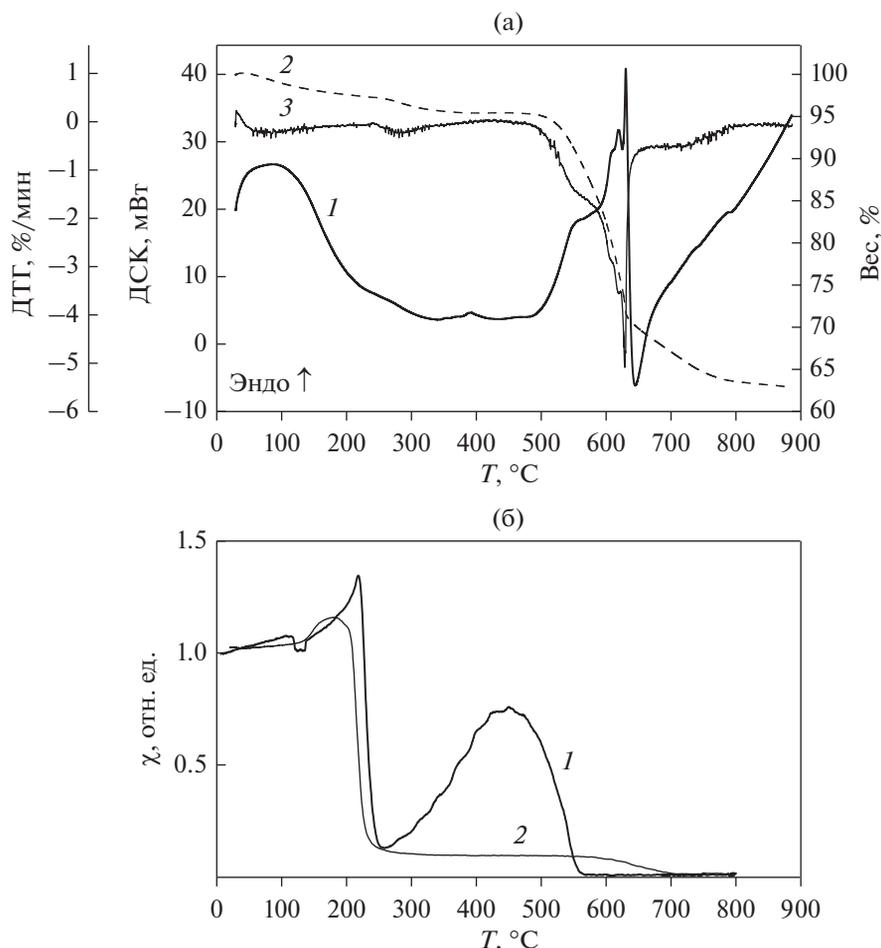


Рис. 4. Кривые ДСК (1), ТГ (2) и ДТГ (3) композита $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3/\Pi\text{-фаза}/\text{C}_{\text{ам}}$ (а) и кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости (б) при нагреве (1) и охлаждении (2) [17].

для цементита в механосинтезированном состоянии в составе $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3/\Pi\text{-фаза}/\text{C}_{\text{ам}}$ и составляют $\langle H \rangle = 206$ кЭ, $\delta = 0.19$ мм/с, $\Delta = 0.02$ мм/с, что соответствует неискаженной структуре [8].

Из полученных результатов следует, что пологий максимум на кривой магнитной восприимчивости $\chi(T)$ (рис. 4б) наиболее вероятно связан с процессами окисления и последующего восстановления механокомпозита, а не с превращением Π -фазы, как предполагали ранее [17].

Данные мессбауэровской спектроскопии после нагрева при более высоких температурах согласуются с результатами *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции. Последняя позволила получить данные о структурных и фазовых изменениях композита непосредственно в процессе нагрева, исключая вклад возможных превращений при охлаждении. На вставках рис. 5 представлены фрагменты дифрактограмм в области основного рефлекса графита ($2\theta = 20\text{--}30$ град). Температура нагрева 600°C является температурой начала разложения вторичного цементита на

железо и графит. На фоне интенсивных рефлексов цементита на дифрактограмме появляются рефлексы фаз Fe и C_g (рис. 5). При увеличении температуры до 700°C интенсивность рефлексов цементита существенно уменьшается. Наиболее интенсивные линии на дифрактограмме соответствуют $\alpha\text{-Fe}$. На следующем этапе нагрева до 800°C происходит фазовый переход α -фазы железа в γ -фазу. Сдвиг рефлексов α - и $\gamma\text{-Fe}$ в сторону меньших углов свидетельствует о росте параметров элементарной ячейки фаз вследствие термического расширения. После охлаждения фазовый состав характеризуется наличием $\alpha\text{-Fe}$, цементита и графита. Необходимо отметить, что за весь период нагрева до 800°C потеря массы составляет около 65%. Следовательно, неравномерно наблюдаемые фазовые изменения рассматривать с точки зрения диаграммы состояния Fe–C с высокой концентрацией углерода. То есть при нагреве до указанных температур система характеризуется существенно меньшим содержанием углерода (менее 75% изначально заложенных).

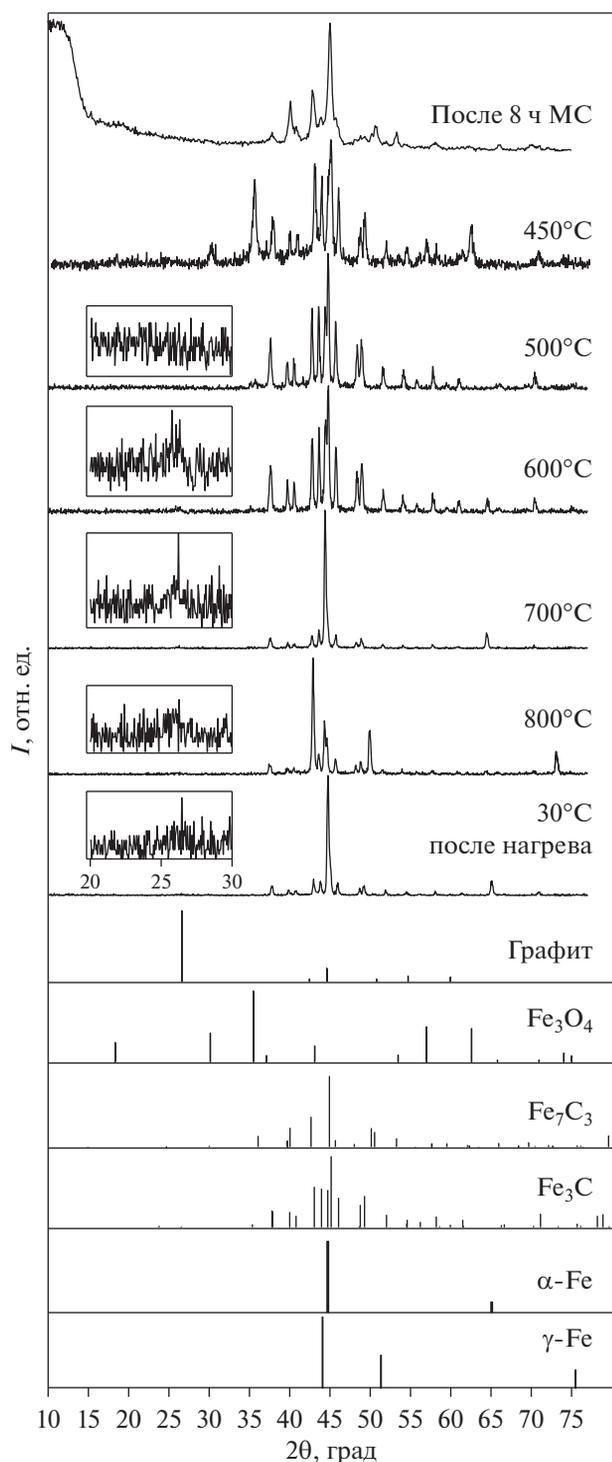


Рис. 5. *In-situ* дифрактограммы композита $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3/\text{П-фаза}/\text{C}_{\text{ам}}$ при различных температурах, на вставках – фрагмент дифрактограмм в области углов $2\theta = 20\text{--}30$ град.

Исследования методом мёссбауэровской спектроскопии при температуре жидкого азота $T = -196^\circ\text{C}$ позволили получить дополнительную информацию о парамагнитной составляющей

спектра механокомпозита $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3/\text{П-фаза}/\text{C}_{\text{ам}}$ (рис. 2в). При низкой температуре, когда магнитные моменты блокированы, мессбауэровский спектр изменяется и представляет собой суперпозицию магнитных секстетов. Расщепление парамагнитного дублета при низких температурах указывает на магнитное упорядочение П-фазы. Соответствующая ей функция $P(H)$ лежит в широком интервале полей от 50 до 280 кЭ. Этот факт дает возможность предположить формирование слабоупорядоченного аморфного карбида с высоким содержанием углерода $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$. В этом же интервале полей можно выделить компоненту (245 кЭ), соответствующую цементиту, и три составляющие со значениями сверхтонких магнитных полей 118, 127 и 183 кЭ. Последние, предположительно, соответствуют карбиду Fe_7C_3 . Данные о параметрах сверхтонкого взаимодействия для Fe_7C_3 при температуре $T = -196^\circ\text{C}$ в литературе отсутствуют.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеноструктурного анализа, мёссбауэровской спектроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии проведены исследования влияния температур нагрева на структуру и фазовый состав композита $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3/\text{П-фаза}/\text{C}_{\text{ам}}$, полученного методом механосинтеза железа с высоким содержанием углерода (75 ат. %).

Показано, что процесс фазовых и структурных изменений при нагреве композита носит сложный многоступенчатый характер, связанный с кристаллизацией П-фазы, окислением образца с последующим его восстановлением и разложением карбидов Fe_3C и Fe_7C_3 . Формирование Fe_3O_4 происходит непосредственно в процессе нагрева.

Комплексные исследования позволяют утверждать, что П-фаза представляет собой неупорядоченный аморфный карбид $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ с высоким содержанием углерода, который кристаллизуется с формированием Fe_3C и/или Fe_7C_3 в интервале температур 315–400°C. При температуре жидкого азота П-фаза характеризуется магнитным упорядочением.

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность за получение данных методом ДСК/ТГА М.А. Ереминой, за выполнение нагревов методом ДСК Л.В. Камаевой, за обсуждение результатов мёссбауэровской спектроскопии – О.М. Немцовой, Г.А. Дорофееву.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao X., Sanderson R.J., MacEachern L., Dunlap R.A., Obrovac M.N. Mössbauer and electrochemical investigations of carbon-rich $Fe_{1-x}C_x$ films // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 170. P. 16–24.
2. Dong X.L., Zhang Z.D., Xiao Q.F., Zhao X.G., Chuang Y.C., Jin S.R., Sun W.M., Li Z.J., Zheng Z.X., Yang H. Characterization of ultrafine γ -Fe(C), α -Fe (C) and Fe_3C particles synthesized by arc-discharge in methane // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. P. 1915–1919.
3. Tanaka T., Nasu S., Ishihara K.N., Shingu P.H. Mechanical alloying of the high carbon Fe–C system // *J. Less-Common Metals*. 1991. V. 171. P. 237–247.
4. Campbell S.J., Wang G.M., Calka A., Kaczmarek W.A. Ball milling of $Fe_{75}C_{25}$: formation of Fe_3C and Fe_7C_3 // *Mater. Sci. Eng. A*. V. 1997. V. 226–228. P. 75–79.
5. Al-Joubori A.A., Suryanarayana C. Synthesis of Fe–C alloys by mechanical alloying // *Mater. Sci. Technol.* 2014. Pittsburgh, Pennsylvania, USA. P. 509–516.
6. Дорофеев Г.А. Механизмы, кинетика и термодинамика механического сплавления в системах железа с *sp*-элементами / Диссертация на соискание степени док. ф.-м. н. Физико-технический институт УрО РАН. Ижевск, 2006.
7. Волков В.А., Елькин И.А., Загайнов А.В. Протасов А.В., Елсуков Е.П. Динамические равновесия фаз в процессах механосинтеза сплава состава $Fe_{72.6}C_{24.5}O_{1.1}N_{1.8}$ // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 6. С. 593–601.
8. Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Fomin V.M. Phase composition and structure of the $Fe(100-x)C(x)$; $x = 5-25$ at. % powders after mechanical alloying and annealing // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 2003. V. 15. P. 445–450.
9. Yelsukov E.P., Dorofeev G.A. Mechanical alloying in binary Fe–M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) systems // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 5071–5079.
10. Prokhorov V.M., Bagratov R.H., Blank V.D., Pivovarov G.I. Pulse acoustic microscopy characterization of the elastic properties of nanostructured metal-nanocarbon composites // *Ultrasonics*. 2008. V. 48. P. 578–582.
11. Robles Hernandez F.C. Production and characterization of Fe– C_{graphite} and Fe– $C_{\text{fullerene}}$ composites produced by different mechanical alloying techniques // *J. Metal.* 2004. V. 10. № 2. P. 107–118.
12. Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N., Dashevskiy M., Revo S. Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes // *Adv. Powder Technol.* 2017. V. 28. P. 964–972.
13. Борисова П.А., Агафонов С.С., Блантер М.С., Соменков В.А. Нейтронографическое исследование взаимодействия железа с аморфным фуллеритом // *ФТТ*. 2014. Т. 56. № 1. С. 194–197.
14. Meher B.S., Saha R., Chaira D. Fabrication of MWCNTs reinforced iron metal matrix composite by powder metallurgy: Effects of wet and dry milling // *J. Alloys and Compounds*. 2021. V. 872. 159688.
15. Баринов В.А., Цурин В.А., Суриков В.Т. Исследование механосинтезированного карбида “ Fe_7C_3 ” // *ФММ*. 2010. Т. 110. № 5. С. 497–507.
16. Ломаева С.Ф. Структурно-фазовые превращения, термическая стабильность, магнитные и коррозионные свойства нанокристаллических систем на основе железа, полученных механоактивацией в органических средах // *ФММ*. 2007. Т. 104. № 4. С. 403–422.
17. Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ульянов А.Л., Ладьянов В.И. Влияние формы углерода (фуллерит, графит) на фазовый состав механокомпозигов с железом // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 7. С. 745–753.
18. Larionova N.S., Nikonova R.M., Ul'yanov A.L., Lad'yanov V.I., Kamaeva L.V. Structural-phase composition of iron-containing high carbon composites with fullerite and graphite obtained by mechanochemical synthesis // *J. Alloys and Compounds*. 2022. V. 909. 164749.
19. Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ульянов А.Л., Мокрушина М.И., Ладьянов В.И. Деформационно-индуцированные структурно-фазовые превращения при механосинтезе Fe-фуллерит в толуоле // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 9. С. 936–945.
20. Глебов В.А., Попова О.И., Бакулина А.С., Чуканов А.П., Ягодкин Ю.Д., Шетинин И.В. Структурные превращения в стали 12Х12М1БФР при высокоэнергетическом измельчении с добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок // *Металловедение и термич. обработка материалов*. 2009. № 12. С. 3–6.
21. Eckstrom H.C., Adcock W.A. A new iron carbide in hydrocarbon synthesis catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. № 2. P. 1042–1043.
22. Herstein F.H., Snyman J.A. Identification of Eckstrom-Adcock Iron Carbide as Fe_7C_3 // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. № 6. P. 894–896.
23. Okamoto H. The C-Fe (Carbon-Iron) System // *J. Phase Equilibria*. 1992. V. 13. № 5. P. 543–565.
24. Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L., Babanov Yu.A. Regular algorithm for the solution of the inverse problem in Mossbauer spectroscopy // *Phys. Stat. Sol.* 1990. V. 160. P. 625–634.
25. da Costa G.M., de Grave E., de Bakker P.M.A., Vandenberghe R.E. Influence of nonstoichiometry and the presence of mghemite on the Mossbauer spectrum of magnetite // *Clay and Clay Minerals*. 1995. V. 43. P. 656–668.
26. Третьяков В.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов // М.: Изд-во Моск. унта: Наука, 2006. 400 с.
27. Mori K., Okada T., Takagii Y., Takada Y., Mizoguchi T. Oxidation and Disproportionation of Wüstite Studied by Mössbauer Spectroscopy // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. V. 38. P. L 189–L 191.
28. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. // *Общая металлургия* // М.: ИКЦ “Академкнига”, 2005. 768 с.
29. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции при восстановлении железа из оксидов // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 10. С. 842–847.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 543.429.3:544.178:004.67:537.622.4:537.622.6

СОЗДАНИЕ СЛОЖНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МОДЕЛЕЙ
МЁССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КВАЗИБИНАРНЫХ СПЛАВАХ
СО СТРУКТУРОЙ ФАЗ ЛАВЕСА

© 2023 г. М. Е. Мащнев^а, В. С. Русаков^{а, *}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

*e-mail: rusakov@phys.msu.ru

Поступила в редакцию 18.11.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Описан способ создания новых пользовательских моделей парциальных мессбауэровских спектров на основе уже существующих, встроенных в программу SpectrRelax, без изменения самой программы, путем написания фрагментов кода на встроенном языке программирования Lua. Расширение возможностей программы SpectrRelax продемонстрировано на примере исследования сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в квазибинарных сплавах $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$ и $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$ со структурой фаз Лавеса C15. Создана и использована модель расшифровки спектров, которая учитывает одновременно композитную и магнитную неэквивалентность позиций атомов Fe в этих сплавах, что позволило получить новую информацию об ориентации оси легчайшего намагничивания, анизотропии сверхтонкого магнитного поля и влиянии замещения атомов Fe атомами Al и Mn на сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, программа SpectrRelax, кубическая фаза Лавеса, редкоземельные интерметаллиды, сверхтонкие взаимодействия

DOI: 10.31857/S0015323022601751, EDN: CNDYUC

ВВЕДЕНИЕ

Мёссбауэровские спектры образцов, в которых атомы железа расположены во многих структурно- и магнитно-неэквивалентных позициях, обладают сложной сверхтонкой структурой, состоящей из большого числа парциальных спектров. Часть параметров этих парциальных спектров может иметь одинаковые значения или быть связана соотношениями, обусловленными особенностями кристаллической и магнитной структур образца. Расшифровка таких спектров предполагает создание моделей, состоящих из совокупности моделей отдельных парциальных спектров с физически обусловленными связями между их варьируемыми параметрами.

SpectrRelax [1, 2] – программа для обработки и анализа мёссбауэровских спектров. Она позволяет просматривать и обрабатывать экспериментальные спектры, моделировать спектры и находить оптимальные значения параметров модели расшифровки при подгонке огибающей к экспериментальному спектру. В моделях можно использовать неограниченное количество спектральных

линий с независимыми или связанными параметрами. SpectrRelax состоит из нескольких крупных и достаточно независимых блоков: интерфейса пользователя, функций минимизации функционала “хи-квадрат” и поиска оптимальных значений варьируемых параметров, модуля вычисления математических выражений, задаваемых пользователем, и библиотеки моделей парциальных спектров. В программе SpectrRelax реализована возможность задавать произвольные связи между параметрами, создаваемые с помощью введения дополнительных варьируемых параметров и создания аналитических выражений [1, 2]. Однако при большом числе парциальных спектров и связей между их многочисленными параметрами, число которых может достигать нескольких десятков, работать с такими моделями расшифровки спектров становится сложно, возрастает вероятность допустить ошибки в задании условий и связей.

В работе описан предусмотренный в программе SpectrRelax способ создания новых пользовательских моделей парциальных спектров на основе уже существующих, встроенных в программу,

Таблица 1. Поля таблицы описания модели

Поле	Тип	Описание
Name	Строка	Название модели
Parameters	Таблица	Описание параметров
Area	Строка	Название параметра, задающего площадь спектра
Distribution	Таблица	Названия параметров, распределения которых можно восстанавливать
Initialize	Функция	Функция, возвращающая функцию вычисления модельной огибающей

Таблица 2. Поля описания параметра в таблице параметров parameters

Поле	Тип	Описание
Name	Строка	Название параметра
Min, max	Число	Минимальное и максимальное значение параметра
Initial	Число	Начальное значение параметра при добавлении новой модели
Var	Флаг	Начальное значение флага фиксации параметра при добавлении новой модели: true или не задано – параметр варьируется, false – параметр фиксирован, но может быть разблокирован пользователем
Dim	Число	Одно из значений кода размерности из таблицы dimensions в SpectrRelax (см. Приложение), для задания связей между однородными параметрами

моделей без изменения самой программы, путем написания фрагментов кода на встроенном языке программирования Lua [3]. Расширение возможностей программы SpectrRelax продемонстрировано на примере исследования сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в квазибинарных сплавах $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$ и $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$ со структурой фаз Лавеса C15.

СОЗДАНИЕ ПОЛЬЗОВАТЕЛЬСКИХ МОДЕЛЕЙ В SpectrRelax

Для упрощения расшифровки мессбауэровских спектров, для которых требуется модель с большим числом математических выражений и связей, мы встроили в SpectrRelax язык Lua для добавления новых моделей в библиотеку без изменения самой программы. При создании новых моделей можно использовать и уже существующие модели. Lua (переводится с португальского как “луна”) – простой интерпретируемый язык программирования, созданный в Pontifical Catholic University Рио-де-Жанейро, Бразилия для конфигурирования сложного программного обеспечения [3]. Lua проектировалась для встраивания в другие приложения и используется с этой целью в сотнях программ по всему миру.

Чтобы добавить пользовательскую модель, необходимо создать файл с расширением .lua и с любым названием, которое не используется в SpectrRelax. Код в файле вызывается из SpectrRelax при запуске программы и возвращает таб-

лицу языка Lua с описанием модели, поля которой представлены в табл. 1.

Поле parameters в табл. 1 представляет собой список параметров, элементы которого задают описание параметров модели. Поля каждого описания представлены в табл. 2. Функция initialize принимает единственный параметр isotope, содержащий в SpectrRelax описание мессбауэровского изотопа, и возвращает функцию вычисления огибающей, которая для разных изотопов может быть разной.

Функция вычисления огибающей вызывается с параметрами, представленными в табл. 3.

При вычислении значений модельной функции применен метод автоматического дифференцирования с использованием двойных чисел [4], поэтому не требуется писать отдельный код вычисления частных производных.

Продemonстрируем создание сложной многокомпонентной модели мессбауэровских спектров на языке Lua в программе SpectrRelax на примере модели пользователя “Laves”, которая учитывает локальную магнитную неоднородность позиций атомов Fe в фазах Лавеса $R(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$.

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР ^{57}Fe В КВАЗИБИНАРНЫХ СПЛАВАХ $R(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ И МОДЕЛЬ “Laves”

Интерметаллические соединения редкоземельных металлов (R) и $3d$ -переходных металлов (M) типа RM_2 со структурой фаз Лавеса до сих пор вызывают повышенный интерес исследователей

Таблица 3. Параметры функции вычисления огибающей

Параметр	Тип	Описание
N	Число	Число точек, в которых необходимо вычислить значение огибающей
R	Массив чисел или двойных чисел	Массив чисел, в который записываются значения огибающей
v	Массив чисел	Массив значений скоростей, соответствующих экспериментальным точкам в спектре
Параметры модели	Число или двойное число	Параметры модели, заданные пользователем

прежде всего из-за обнаруженных в них гигантской магнитострикции [5] и большого магнитокалорического эффекта [6]. В то же время, благодаря своей относительно простой высоко симметричной кристаллической структуре, они являются прекрасными модельными объектами для теоретического и экспериментального исследования в области физики конденсированного состояния.

При наличии в фазах Лавеса RM_2 мёссбауэровского атома ^{57}Fe открывается возможность исследования в них сверхтонких взаимодействий (СТВ). Замещение обоих компонентов другими атомами в этих соединениях позволяет изучать многообразие механизмов и особенностей СТВ, а также взаимосвязь параметров СТВ с локальными характеристиками и свойствами соединения. Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных исследованию СТВ в фазах Лавеса (см., напр., [7–15]), к настоящему времени механизмы СТВ в них изучены недостаточно. Отметим, в частности, такие не полностью решенные вопросы, как природа анизотропии магнитных СТВ, а также характер поведения параметров СТВ в процессе замещения одних компонентов другими.

Существенным шагом в исследовании СТВ стало использование тензорного описания магнитных СТВ [8, 10], которое позволяет непосредственно из мёссбауэровских спектров получать все необходимые параметры СТВ и с большой точностью определять ориентацию оси легкого намагничивания (ОЛН). Использование тензорного описания оказалось достаточно продуктивным при изучении фаз Лавеса с несколькими атомами разного типа в кристаллографической позиции редкоземельных атомов [8, 10, 14], которые в малой степени влияют на СТВ ядер ^{57}Fe .

Трудности возникают при исследовании железосодержащих фаз Лавеса с замещением в кристаллографической позиции атомов Fe. В этом случае существенно меняются как параметры обменных взаимодействий атома Fe с его окружением, так и параметры СТВ, возникают неэквивалентные не только в магнитном, но и в композиционном отношении [10], позиции мёссбауэровских

атомов ^{57}Fe . Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe становятся спектрами со сложной сверхтонкой структурой, состоящими в общем случае из большого числа парциальных спектров с взаимосвязанными сверхтонкими параметрами. Без учета взаимосвязи найти значения этих параметров в силу их большого числа и, как правило, плохо разрешенного экспериментального спектра, не представляется возможным. В такой ситуации необходимо создать и реализовать модель расшифровки, учитывающую по возможности все особенности кристаллической и магнитной структуры многокомпонентного соединения в рамках тензорного описания магнитных СТВ.

Предлагаемая и реализованная нами с помощью программы SpectrRelax модель расшифровки спектров квазибинарных сплавов $R(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ со структурой фазы Лавеса C15 основана на следующих предположениях:

1. Соединения обладают кубической структурой фазы Лавеса C15 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$).
2. Магнитная структура соединения коллинеарная – магнитные моменты всех атомов вне зависимости от их локального окружения направлены вдоль общей оси ОЛН.
3. Сверхтонкие магнитные поля на ядрах ^{57}Fe описываются в рамках тензорного описания магнитных сверхтонких взаимодействий, зависят от сверхтонких изотропных H_{is} и анизотропных H_{an} полей, и ориентации ОЛН, которая задается полярным ϑ и азимутальным φ углами относительно кристаллографических осей соединения [10, 14].
4. Сверхтонкие изотропные поля H_{is} и сдвиги δ для мёссбауэровских спектров атомов Fe с различным ближайшим атомным окружением разные, а сверхтонкие анизотропные поля и константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ для всех атомов Fe одинаковы и не зависят от ближайшего атомного окружения.
5. Учет энергии электрического квадрупольного взаимодействия во втором порядке малости [16].
6. Локальная неоднородность атомов Fe за счет вариации числа атомов разного типа во второй и далее координационных сферах атома Fe учиты-

вается с помощью описания формы резонансных линий функцией псевдо Фойгт [1, 2].

7. Поскольку в замещенных редкоземельных фазах Лавеса $R(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ в ближайшем атомном окружении атомов Fe в общем случае находятся от 0 до 6 атомов M , практически невозможно реализовать модель расшифровки спектра, используя только пользовательские математические выражения, как это было сделано для $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Fe}_2$ в [14]. С этой целью необходимо создать сложную модель парциального спектра на языке программирования Lua. В рассматриваемом случае фаз Лавеса $R(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ для каждого парциального спектра, соответствующего определенному числу атомов M в ближайшем атомном окружении атомов Fe, была создана состоящая из четырех взаимосвязанных зеемановских секстетов модель пользователя “Laves”, основанная на соотношениях (19)–(30), приведенных в работе [14], которая учитывает локальную магнитную неоднородность позиций атомов Fe (см. Приложение).

В результате в распоряжении пользователя появляется модель парциального спектра, которую можно использовать наряду с остальными предусмотренными в программе SpectrRelax моделями (включая восстановление распределений сверхтонких параметров спектра):

$$N_{\text{Laves}} \left(\begin{array}{l} v; I, \frac{2I}{1I}, \frac{3I}{1I}, \frac{4I}{1I}, \frac{I_2}{I_1}, \frac{I_3}{I_1}, \delta, e^2qQ, \\ \varphi, \theta, H_{\text{is}}, H_{\text{an}}, \Gamma_1, \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}, \frac{\Gamma_3}{\Gamma_1}, \alpha \end{array} \right). \quad (1)$$

Здесь: I – интенсивность (площадь) парциального спектра в единицах оценки общей площади спектра, $\frac{2I}{1I}, \frac{3I}{1I}, \frac{4I}{1I}$ – отношения интенсивностей второго, третьего и четвертого к интенсивности первого парциального спектра соответственно; δ – сдвиг всех четырех парциальных спектров; e^2qQ – константа квадрупольного взаимодействия для всех четырех парциальных спектров; φ, θ – азимутальный и полярный углы, задающие направление оси легкого намагничивания относительно кристаллографических осей соединения; $H_{\text{is}}, H_{\text{an}}$ – изотропное и анизотропное сверхтонкие магнитные поля на ядрах ^{57}Fe ; Γ_1 – ширина первой резонансной линии зеемановского секстета; $\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}, \frac{\Gamma_3}{\Gamma_1}$ – отношения ширины второй и третьей к интенсивности первой резонансной линии в зеемановском секстете соответственно; α – доля гауссовского вклада в интенсивность резонансной линии, изменяется от 0 (лоренцевская форма) до 1 (гауссовская форма).

Как видим, учет априорной информации о кристаллической и магнитной структурах соеди-

Таблица 4. Сверхтонкие параметры мёссбауэровских спектров $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$ и $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$

Сверхтонкий параметр	$\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$	$\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$
$\delta(m=0)$, мм/с	–0.084(7)	–0.107(2)
$\overline{\Delta\delta}$, мм/с	+0.048(4)	–0.000(2)
$H_{\text{is}}(m=0)$, кЭ	187.7(8)	182.0(4)
$\overline{\Delta H_{\text{is}}}$, кЭ	–35.5(5)	–23.4(7)
H_{an} , кЭ	–12.2(9)	–6.3(6)
e^2qQ , мм/с	–0.874(4)	–1.05(3)
φ , град	45 – fix	45 – fix
θ , град	38.1(2.7)	13.0(1.1)

нений типа $R\text{Fe}_2$ в рамках тензорного описания анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий позволяет учесть магнитную неэквивалентность атомов Fe для каждой позиции с различным числом атомов M (m_M) в ближайшем окружении, и существенно уменьшить число варьируемых параметров, задающих положения компонент спектра.

При этом все эти параметры – $\{\delta, e^2qQ, \varphi, \theta, H_{\text{is}}, H_{\text{an}}\}$ имеют физический смысл и являются, как правило, предметом поиска.

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР ^{57}Fe В КВАЗИБИНАРНЫХ СПЛАВАХ $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$ И $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$

В качестве примера использования модели пользователя “Laves” приведем результат расшифровки мёссбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в квазибинарных сплавах $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$ и $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$. Модель расшифровки спектра состояла из пяти наиболее вероятных для данной концентрации Al и Mn моделей парциальных спектров “Laves”, параметры которых связаны друг с другом, а также пользовательских математических выражений. Результаты модельной расшифровки мёссбауэровских спектров представлены на рис. 1, 2 и табл. 4. Видно, что модель расшифровки хорошо описывает экспериментальные спектры – отсутствуют явные систематические отклонения в разностных спектрах (рис. 1) при значениях функционалов “хи-квадрат”, близких к 1.

Относительные интенсивности парциальных спектров I_m , соответствующие позициям атомов Fe с различным числом m атомов Al и Mn в своем ближайшем окружении, с некоторыми отклонениями неплохо соответствуют биномиальному распределению (рис. 2). Результаты модельной расшифровки позволили получить значения параметра ближнего порядка Каули (Cowley) [17], которые рассчитывали заданием математическо-

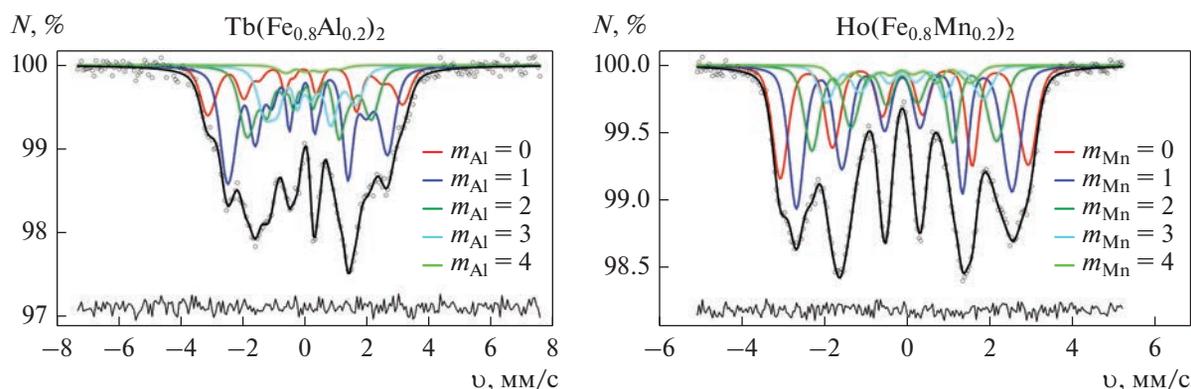


Рис. 1. Результаты модельной расшифровки спектров ядер ^{57}Fe в сплавах $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$ и $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$.

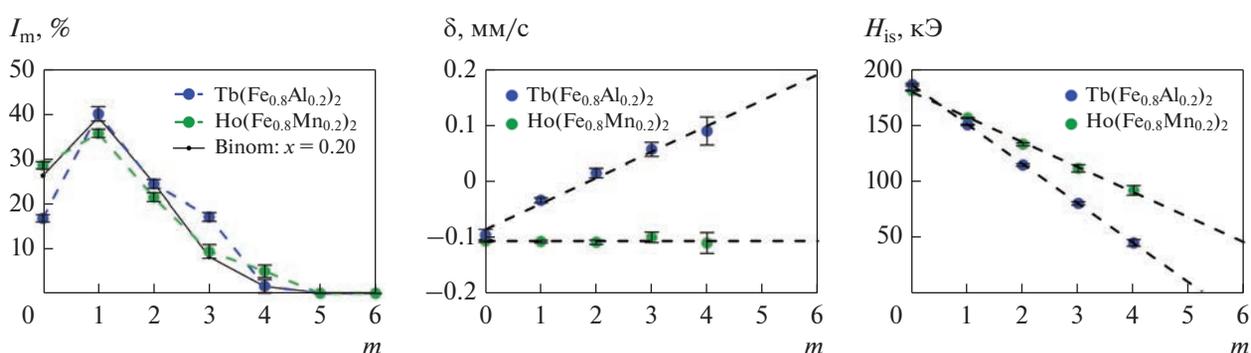


Рис. 2. Интенсивности парциальных спектров I_m ядер ^{57}Fe , значения сдвига спектра δ и изотропного поля H_{is} в зависимости от числа m замещенных атомов Fe атомами Al и Mn в ближайшем окружении атома Fe.

го выражения непосредственно в программе SpectrRelax:

$$\alpha_{\text{Cowley}} = 1 - \frac{1}{nx} \frac{\sum_{m=0}^n m I_m}{\sum_{m=0}^n I_m}, \quad (2)$$

где $n = 6$ – число атомов в первой катионной координационной сфере атома Fe, $x = 0.2$ – концентрация атомов Al или Mn в квазибинарных сплавах $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$ и $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$. В результате были получены значения $\alpha_{\text{Cowley}}^{\text{Al}} = -0.22 \pm 0.05$ и $\alpha_{\text{Cowley}}^{\text{Mn}} = -0.05 \pm 0.04$, которые означают, что распределение атомов Fe и Mn по позициям атомов переходного металла в $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$ близко к биномиальному, а при распределении атомов Fe и Al некоторое энергетическое предпочтение имеют связи Fe–Al по сравнению со связями Al–Al и Fe–Fe.

В результате модельной расшифровки спектров оказалось, что сдвиги спектров и изотропные поля H_{is} меняются практически линейно с

изменением числа атомов Al и Mn в ближайшем окружении атома Fe (рис. 2). При этом средние значения изменений сдвига спектра $\overline{\Delta\delta}$ и изотропного поля $\overline{\Delta H_{is}}$ при замещении атома Fe на атом Al и Mn в ближайшем окружении атома Fe (табл. 4) показывают, что изменение сверхтонких параметров наиболее чувствительно к замещению атомов Fe атомами Al. Объяснение этому следует искать в первую очередь в существенном различии электронных конфигураций атомов Fe и Al по сравнению с малым различием электронных конфигураций атомов Fe и Mn, которые соседствуют в таблице Менделеева.

Сравнительно большое значение анизотропного поля ~ -12 кЭ для сплава $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$ по сравнению с ~ -6 кЭ для сплава $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$ (табл.4) связано в первую очередь с большим вкладом дипольного поля от эффективного спина атома Tb^{3+} по сравнению с атомом Ho^{3+} (см., напр., [10]). При поиске направления ОЛН оказалось, что экспериментальные спектры слабо чувствительны к вариации азимутального угла φ в области значения 45° , поэтому он был фиксиро-

ван. При комнатной температуре ОЛН отклонена для $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$ на $\sim 13^\circ$ от кристаллографической оси $[100]$, а для $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$ на $\sim 17^\circ$ от оси $[111]$ в плоскости $(\bar{1}10)$ (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расширены возможности программы обработки и анализа мессбауэровских спектров SpectrRelax, которые позволяют создавать новые пользовательские модели парциальных спектров на основе уже существующих в программе без изменения самой программы. С этой целью создается файл с структурированными фрагментами кода на встроенном языке программирования Lua, которые описывают модель.

Новые возможности продемонстрированы на примере создания пользовательской модели “Laves”, которая в рамках тензорного описания анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий учитывает особенности кристаллической и магнитной структур кубических фаз Лавеса типа RM_2 .

Применение пяти наиболее вероятных моделей “Laves” для расшифровки спектров ядер ^{57}Fe в квазибинарных сплавах $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$ и $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$ позволило учесть одновременно композиционную и магнитную неэквивалентность позиций атомов Fe в этих сплавах. В результате получена новая информация об ориентации оси легчайшего намагничивания, анизотропии сверхтонкого магнитного поля и влияния замещения атомов Fe атомами Al и Mn на сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров.

Авторы выражают свою благодарность сотруднику кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ Е.В. Солодову за предоставленный для обработки и анализа экспериментальный спектр сплава $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modelling and fitting // AIP Conference Proceedings. 2012. V. 1489. P. 178–185.
2. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax // AIP Conference Proceedings. 2014. V. 1622. P. 40–49.
3. *Иерузалымски Р.* Программирование на языке Lua. М.: ДМК Пресс, 2014. 382 с.
4. *Piponi D.* Automatic Differentiation, C++ Templates and Photogrammetry // J. Graphics Tools, 2004.
5. *Engdahl G.* Handbook of giant magnetostrictive materials. Academic Press, 2000. 386 p.
6. *Gschneidner, Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* Recent Developments in Magnetocaloric Materials // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. P. 1479–1539.
7. *Raj P., Kulshreshtha S.K.* Magnetically induced quadrupole interactions and anisotropic hyperfine fields at Fe-sites in RFe_2 -compounds // J. Phys. 1980. V. 41. P. 1487–1494.
8. *Николаев В.И., Русаков В.С., Солодченкова Т.Б.* Кинетика спиновой переориентации при наличии анизотропии сверхтонких взаимодействий // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. 1990. Т. 54. № 9. С. 1681–1685.
9. *Pokatilov V.S.* Hyperfine fields and magnetic moments in Laves phase compounds RFe_2 (R = Sc, Y, Zr, Gd, Ce, Lu) // JMMM. 1998. V. 189. P. 189–194.
10. *Русаков В.С.* Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы: ИЯФ НЯЦ РК. 2000. 431 с.
11. *Покатилов В.С.* Сверхтонкие взаимодействия в кубических сплавах Лавеса $\text{Sc}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ // ЖЭТФ. 2003. Т. 123. № 1. С. 71–78.
12. *Wiertel M., Surowiec Z., Budzyński M., Sarzyński J., Beskrovnyi A.I.* Magnetic and structural properties of $\text{Sc}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ Laves phases studied by Mössbauer spectroscopy and neutron diffraction // Nukleonika. 2015. V. 60. P. 155–160.
13. *Вершинин А.В., Наумов С.П., Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Мушиников Н.В., Русаков В.С.* Параметры сверхтонкого взаимодействия и магнитный фазовый переход антиферромагнетик–ферромагнетик в $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ // ФММ. 2016. Т. 117. № 12. С. 1234–1240.
14. *Русаков В.С., Покатилов В.С., Губайдулина Т.В., Мацнев М.Е.* Сверхтонкие магнитные поля на ядрах ^{57}Fe в интерметаллической системе $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Fe}_2$ // ФММ. 2019. Т. 120. № 4. С. 366–371.
15. *Наумов С.П., Мушиников Н.В., Терентьев П.Б., Клейнерман Н.М.* Магнитные свойства и локальное атомное упорядочение в $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ с содержанием кремния $x \leq 0.05$ // ФММ. 2022. Т. 123. № 6. С. 588–595.
16. *Onodera H., Fujita A., Yamamoto H., Sagawa M. and Hirokawa S.* Mossbauer study of the intermetallic compound $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. I. Interpretation of complex spectrum // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 68. P. 6–14.
17. *Займан Дж.* Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 592 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 620.186.8:544.034

ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ ^{57}Co В НИОБИИ

© 2023 г. В. В. Попов^{а, *}, А. Ю. Истомина^а, Е. В. Осинников^а, Р. М. Фалахутдинов^а

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

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

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 28.12.2022 г.

Методом послойного радиометрического анализа выполнено исследование диффузии Co по границам зерен в Nb для интервала температур 723–873 К. Режимы диффузионных отжигов соответствовали кинетическому режиму типа С, когда диффузия протекает только по границам зерен. На основании полученных диффузионных профилей Co в Nb определены значения коэффициента зернограничной диффузии Co в Nb для нескольких температур. Найдено выражение для аррениусовской зависимости коэффициента диффузии Co по границам зерен Nb. На основании полученной температурной зависимости коэффициента зернограничной диффузии Co в Nb и имеющихся в литературе сведений о температурной зависимости тройного произведения получено выражение для температурной зависимости коэффициента зернограничной сегрегации Co в Nb.

Ключевые слова: ниобий, кобальт, границы зерен, зернограничная диффузия, послойный радиометрический анализ

DOI: 10.31857/S0015323022601672, EDN: CMWMBN

ВВЕДЕНИЕ

Ниобий обладает уникальным сочетанием свойств, таких как высокая температура плавления, малое сечение захвата тепловых нейтронов, способность образовывать жаропрочные, сверхпроводящие и др. сплавы, высокая коррозионная стойкость, геттерные свойства, низкая работа выхода электронов, хорошие обрабатываемость давлением и свариваемость. Это обуславливает широкие области его применения: ракетостроение, авиационная и космическая техника, радиотехника, электроника, химическое приборостроение, атомная энергетика. Высокая прочность и хорошая коррозионная стойкость, в том числе и при высоких температурах, позволяют применять ниобий в качестве конструкционного материала для изготовления деталей летательных аппаратов, труб и контейнеров для передачи и хранения жидких металлов, оболочек для радиоактивных тепловыделяющих элементов. Кроме того, ниобий является одной из основных составляющих в высокопрочных и сверхпроводящих композитах. Поэтому ниобий, его сплавы и композиты на его основе привлекают большое внимание исследователей [1–4].

Диффузия по границам зерен играет ключевую роль во многих процессах, таких как развитие зернограничной пластической деформации и межзеренного разрушения, ползучесть Кобла, спекание,

различные прерывистые реакции, рекристаллизация и рост зерен, коалесценция зернограничных фаз и некоторых других, протекающих в металлах и сплавах при повышенных температурах. Поэтому информация о параметрах зернограничной диффузии представляет как научный, так и практический интерес.

К сожалению, имеющаяся на сегодняшний день информация о параметрах зернограничной диффузии в металлах и сплавах крайне ограничена и не всегда надежна. Это, в частности, относится к ниобию. Известно лишь несколько работ, в которых исследована зернограничная диффузия в ниобии [5–7]. При этом в работах [5, 6] вообще не указывали, в каком диффузионно-кинетическом режиме проводили измерения, а в работе [7] измерения проводили только в режиме В, когда диффузия по границе зерна сопровождается объемной диффузией из границы в матрицу, т.е. определяли только тройное произведение и не находили значения коэффициентов зернограничной диффузии и сегрегации.

Целью настоящей работы является исследование зернограничной диффузии кобальта в ниобии. Была поставлена задача провести измерения в температурном диапазоне реализации кинетического режима С, когда диффузия протекает только по границам зерен, и определить температурную зависимость коэффициента зернограничной диффузии, а затем с учетом сопоставления с

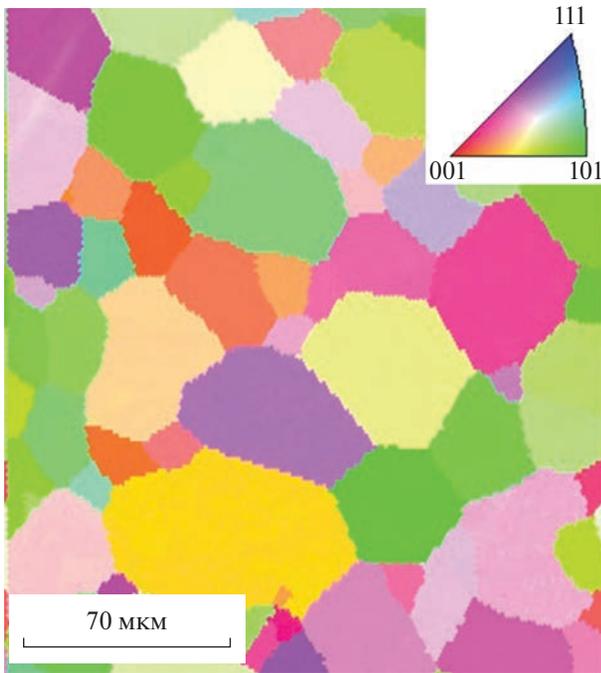


Рис. 1. Ориентационная ДОРЭ-карта ниобия, отожженного при 1123 К.

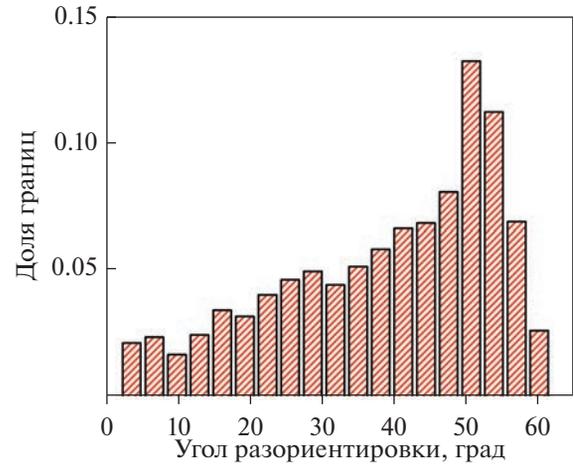


Рис. 2. Распределение границ зерен по углам разориентировки.

данными, полученными в работе [7], оценить коэффициент зернограничной сегрегации.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на поликристаллическом Nb номинальной чистоты 99.98%. Цилиндрические прутки диаметром 10 мм были нарезаны на электроискровом станке на тонкие диски толщиной 2–3 мм.

Одну поверхность образцов шлифовали, а затем полировали до зеркального качества с помощью стандартных металлографических процедур. После этого образцы электрополировали в растворе серной и плавиковой кислот в соотношении 9 : 1 при напряжении 5 В для снятия поверхностного слоя толщиной ~0.1 мм, в котором могли возникнуть микронапряжения при шлифовке и последующей полировке, и в который могли попасть частицы абразива. После электрополировки образцы отжигали в вакууме 10⁻⁵ Па при температуре 1123 К в течение 4 ч для снятия напряжений и стабилизации зеренной структуры. По данным оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии образцы после отжига имели мелкокристаллическую структуру с размером зерен от 3.5 до 100 мкм. Средний размер зерен после такой обработки составляет ~25 мкм, и в структуре преобладают большеугловые границы. На рис. 1 показан пример ориентационной карты

ниобия, полученной методом дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ). На рис. 2 представлено распределение границ зерен по углам разориентировки.

Радионуклид ⁵⁷Co в количестве ~1 МБк был нанесен на одну из поверхностей образцов методом электролитического осаждения. Затем образцы подвергали отжигу в вакууме 10⁻⁵ Па в высоковакуумной печи Varian в интервале температур 723–873 К. Температуры и длительности отжигов приведены в табл. 1.

Концентрационные профили измеряли путем параллельного снятия слоев методом анодного окисления в концентрированной серной кислоте. Оксидную пленку растворяли в растворе гидроксида калия.

Образцы взвешивали до и после электрополировки на высокоточных аналитических весах ВЛ-120М с точностью 10⁻⁵ г. Разницу в массе до и после электрополировки использовали для расчета толщины слоев. Остаточную активность на образце измеряли по γ-линии 122 кэВ при помощи цифрового гамма-спектрометра с сцинтилляционным NaI(Tl) детектором. Слоевую активность вычисляли по интегральному остатку по методу Грузина [8].

Таблица 1. Экспериментальные параметры и значения коэффициента зернограничной диффузии Co в Nb

T, K	t, 10 ³ c	D _{gb} , м ² /с	α
723	36	7.13 × 10 ⁻¹⁷	120
773	36	4.90 × 10 ⁻¹⁶	30
823	36	1.88 × 10 ⁻¹⁵	9
873	36	8.00 × 10 ⁻¹⁵	3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были проведены исследования в условиях реализации кинетического режима типа С, когда диффузия протекает только по границам зерен.

Реализация того или иного кинетического режима определяется значением параметра α , который в случае примесной зернограничной диффузии равен [9]:

$$\alpha = \frac{s\delta}{2(D_V t)^{1/2}}, \quad (1)$$

где s – коэффициент сегрегации; δ – диффузионная ширина границы зерна; D_V – коэффициент объемной диффузии; t – время.

Согласно [9, 10] режим С реализуется при условии $\alpha > 10$, но согласно [11] на практике достаточным может считаться условие $\alpha > 1$.

При оценке параметра α мы полагали коэффициент сегрегации s равным 100. Это допущение было сделано на основании следующих соображений. Согласно фазовой диаграмме Со–Nb [12], растворимость Со в Nb в твердом состоянии в температурном диапазоне наших измерений составляет около 4 ат. %. Согласно приведенной в работах [13, 14] эмпирической корреляции между растворимостью и зернограничной сегрегацией, значение s должно составлять 10^2 – 10^3 . Мы при оценке параметра α полагали $s = 10^2$.

Следуя работе [15], диффузионную ширину границы зерна δ полагали ~ 0.5 нм.

Коэффициент объемной диффузии Со в Nb рассчитывали по формуле

$$D_V = 3.84 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{256100}{RT}\right), \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}. \quad (2)$$

Это выражение было получено в работе [7] на основании анализа и обработки данных выполненных ранее работ, в которых исследовали объемную диффузию Со в Nb.

Рассчитанные значения параметра α приведены в табл. 1. Видно, что для всех использованных режимов диффузионного отжига соблюдается условие режима С ($\alpha > 1$).

Примеры измеренных концентрационных профилей представлены на рис. 3 как функция квадрата глубины проникновения. Видно, что после резкого приповерхностного уменьшения концентрации радиоизотопа профили следуют гауссовскому решению уравнения диффузии.

Коэффициент диффузии Со по границам зерен Nb рассчитывали на основании экспериментальных концентрационных профилей, исполь-

зуя выражение для распределения концентрации в режиме С для мгновенного источника [9]:

$$\bar{C} \propto \exp\left[-\frac{y^2}{4D_{gb}t}\right], \quad (3)$$

где \bar{C} – относительная слоевая концентрация; y – пространственная координата; D_{gb} – коэффициент зернограничной диффузии; t – время диффузионного отжига.

Коэффициенты зернограничной диффузии, D_{gb} , были рассчитаны по наклонам концентрационных профилей как

$$D_{gb} = \frac{1}{4t} \left(-\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial y^2} \right)^{-1}, \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}. \quad (4)$$

Определенные коэффициенты зернограничной диффузии Со в Nb представлены в табл. 1, а на рис. 4 показана температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии Со в Nb.

В работе [7] было получено следующее выражение для тройного произведения Со в Nb:

$$s\delta D_{gb} = (4.84_{-2.68}^{+5.99}) \times 10^{-13} \times \exp\left[-\frac{(149.5 \pm 7.7) \text{ кДж/моль}}{RT}\right], \text{ м}^3/\text{с}. \quad (5)$$

Используя это выражение и предполагая, что диффузионная ширина границы зерна равна 0.5 нм, можно рассчитать коэффициент зернограничной сегрегации на основании найденных значений коэффициента зернограничной диффузии. Такая оценка дает значения даже больше 10^2 . Это подтверждает, что выбранные режимы отжига заведомо соответствуют режиму С, поскольку коэффициент сегрегации в действительности оказывается даже больше, чем предполагалось при оценке параметра α .

Коэффициент зернограничной диффузии Со в Nb может быть экстраполирован следующей аррениусовской зависимостью:

$$D_{gb} = (4.49_{-2.40}^{+5.17}) \times 10^{-5} \times \exp\left[-\frac{(163.0 \pm 5.0) \text{ кДж/моль}}{RT}\right], \text{ м}^2/\text{с}. \quad (6)$$

Зная температурные зависимости коэффициента зернограничной диффузии Со в Nb, D_{gb} , и тройного произведения, $s\delta D_{gb}$ из выражений (5) и (6), и предполагая, что диффузионная ширина границы зерна $\delta = 0.5$ нм, можно получить температурную зависимость коэффициента зернограничной сегрегации s . В результате было получено

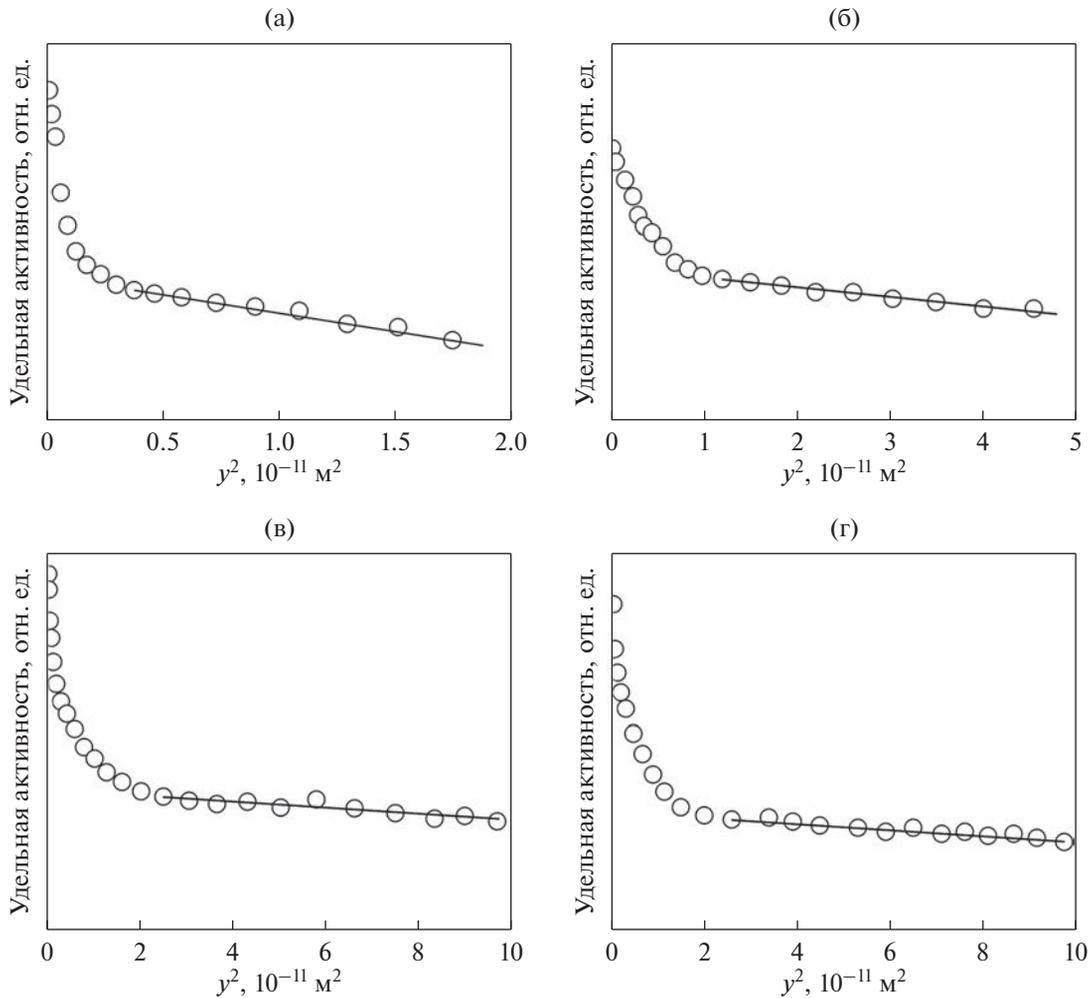


Рис. 3. Профили проникновения для диффузии Co в Nb для температур диффузионного отжига 723 (а), 773 (б), 823 (в) и 873 К (г). Маркеры – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация согласно уравнению (3).

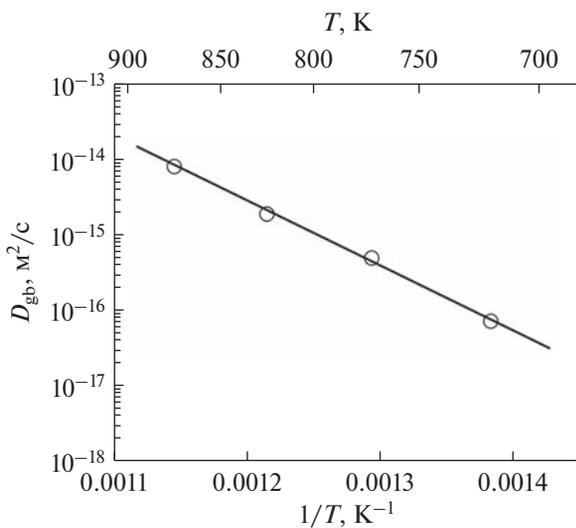


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии Co в Nb.

следующее выражение для коэффициента зернограничной сегрегации Co в Nb:

$$s = 21.5 \exp \left[\frac{13.5 \text{ кДж/моль}}{RT} \right]. \quad (7)$$

Выражение (7) показывает, что коэффициент сегрегации уменьшается с повышением температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом послыюного радиометрического анализа выполнено исследование зернограничной диффузии Co в Nb в температурном интервале, соответствующем кинетическому режиму типа С, при котором диффузия протекает только по границам зерен, и определены значения коэффициента зернограничной диффузии для ряда температур.

В результате обработки полученных данных получено выражение для температурной зависимости коэффициента зернограницной диффузии.

На основании сопоставления найденной температурной зависимости коэффициента зернограницной диффузии и температурной зависимости тройного произведения, определенной в работе Копперса и др. [7], получено выражение для температурной зависимости коэффициента зернограницной сегрегации Co в Nb.

Показано, что коэффициент зернограницной сегрегации Co в Nb уменьшается с повышением температуры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00063, <https://rscf.ru/project/21-13-00063>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И. Кинетика рекристаллизации ниобия с субмикроструктурной структурой // ФММ. 2019. Т. 120. № 10. С. 1036–1042.
2. Попова Е.Н., Дерягина И.Л. Эволюция структуры композита Cu–Nb при кручении под высоким давлением и последующем отжиге // ФММ. 2020. Т. 121. № 12. С. 1285–1291.
3. Новосилова Д.С., Поликарпова М.В., Абдюханов И.М., Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Патраков Е.И., Цаплева А.С., Алексеев М.В. Влияние диффузионного отжига сверхпроводников на основе Nb₃Sn с внутренним источником олова на электропроводность стабилизирующей меди // ФММ. 2021. Т. 122. № 1. С. 38–44.
4. Попов В.В., Осинников Е.В., Фалахутдинов Р.М. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен ультрамелкозернистого ниобия, полученного интенсивной пластической деформацией // ФММ. 2022. Т. 123. № 8. С. 881–887.
5. Борисов Е.В., Сенчуков А.Д., Шлыков В.И. Диффузия вольфрама в W, Mo и Nb // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 2. С. 277–281.
6. Гедговд К.Н., Красовский А.И., Новиков С.М. Диффузия цезия в переходные металлы V и VI групп // ФММ. 1980. Т. 50. № 2. С. 137–139.
7. Koppers M., Mishinin Yu., Herzig Chr. Fast diffusion of cobalt along stationary and moving grain boundaries in niobium // Acta Metall. Mater. 1994. V. 42. № 8. P. 2859–2868.
8. Грузин П.Л. Применение искусственно радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии // ДАН СССР. 1952. Т. 86. № 2. С. 289–292.
9. Mishin Y., Herzig Chr., Bernardini J., Gust W. Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments. // Int. Mater. Rev. 1997. V. 42. № 4. P. 155–178.
10. Kaur I., Mishin Y., Gust W. Fundamentals of grain and interface boundary diffusion. Wiley & Sons LTD, Chichester, 1995.
11. Divinski S., Lee J.-S., Herzig Chr. Grain boundary diffusion and segregation in compacted and sintered nanocrystalline alloys. // J. Metastable Nanocryst. Mater. 2004. V. 19. P. 55–68.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: Т. 2 / Под общей редакцией Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
13. Hondros E.D., Seah M.P. Segregation to interfaces // Int. Metall. Rev. 1977. V. 222. P. 262–301.
14. Gupta D. Influence of Solute Segregation on Grain-Boundary Energy and Self-Diffusion // Metall. Trans. A. 1977. V. 8A. P. 1431–1438.
15. Divinski S.V., Bokstein B.S. Recent Advances and Unsolved Problems of Grain Boundary Diffusion // Defect and Diffusion Forum 2011. V. 309–310. P. 1–8.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'784:532.739.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА АУСТЕНИТНОГО ЗЕРНА В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ ПРИ АУСТЕНИТИЗАЦИИ

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

^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

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

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

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Разработана модель, описывающая рост зерна при аустенитизации с учетом сдерживания движущихся границ зерен карбонитридными выделениями. Для описания поведения последних модель опирается на подход для прогнозирования эволюции карбонитридных частиц, предложенный нами ранее. Осуществлена программная реализация разработанной модели и выполнены численные расчеты. Проведено сравнение результатов расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и показано их хорошее согласие.

Ключевые слова: моделирование, алгоритм, структура, фазовый состав, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0015323022601738, EDN: CNDVHL

ВВЕДЕНИЕ

Размер зерна является важным фактором, определяющим механические свойства сталей [1–5]. Его необходимо тщательно контролировать при проведении операций горячей деформации (например, горячей прокатки) и термической обработки. Размер аустенитного зерна, образовавшегося в процессе выдержки под прокатку, влияет на протекание фазовых и структурных превращений при последующей горячей деформации. Размер аустенитного зерна, сформировавшегося в результате термической или термомеханической обработки, обеспечивает начальное условие для последующего фазового превращения при охлаждении и, таким образом, влияет на конечную микроструктуру и результирующие механические свойства. Например, увеличение размера аустенитного зерна сдвигает диаграмму превращения при непрерывном охлаждении в сторону увеличения времени реакции, тем самым повышая возможность образования бейнита и мартенсита [6–8].

Легирование сталей сильными карбонитридообразующими элементами, такими как ниобий, титан, ванадий или алюминий, приводит к формированию в стали дисперсных выделений, сдерживающих рост аустенитных зерен при горячей прокатке, сварке или термической обработке [9–12].

В последние годы был сделан ряд попыток разработать модель, описывающую рост зерна при аустенитизации в сталях, содержащих дисперс-

ные выделения [11, 13, 14]. Однако в этих работах используются очень упрощенные модели для описания эволюции выделений при аустенитизации, что является существенным недостатком, так как часто именно кинетика эволюции выделений вторых фаз является основным фактором, определяющим скорость роста зерна.

В настоящей работе представлена модель для прогнозирования роста зерна при аустенитизации, которая включает в качестве составной части описание эволюции карбонитридных частиц, основанное на подходе, предложенном нами ранее [15]. Разработанная модель ориентирована на малоуглеродистые низколегированные стали с карбонитридным упрочнением.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ

Разработанная модель состоит из двух частей: одна описывает рост зерен при аустенитизации, а вторая — эволюцию карбонитридных выделений в процессе аустенитизации.

Модель роста зерен во многом аналогична моделям, использовавшимся в работах [13, 14].

Движущая сила роста зерен определяется выражением [16, 17]:

$$P_d = \alpha \frac{\gamma}{D}, \quad (1)$$

где \bar{D} – средний диаметр зерна, γ – энергия границы зерна, принимаемая равной 0.5 Дж м^{-2} [18], α – безразмерная геометрическая постоянная. Для трехмерного роста зерен, исследованного в настоящей работе, $\alpha = 4$ [19].

Частицы второй фазы, присутствующие в матрице, тормозят рост аустенитного зерна. Эти выделения закрепляют границы аустенитных зерен, замедляя или даже полностью тормозя их движение при термической обработке. Закрепляющая сила определяется объемной долей частиц (f) и их размером (средним радиусом частиц R). Сила, действующая на границу зерна со стороны частиц второй фазы, выражается как [20]

$$P_z = \beta \frac{\gamma f}{R}, \quad (2)$$

где β – безразмерная константа. Согласно [21], $\beta = 12$.

Аналогично тому, как это было сделано в нашей работе [22], для оценки тормозящей силы выделений вместо отношения f/R в уравнении (2) используем выражение

$$\left[\sum_i \left(\frac{f_i}{R_i} \right) \right], \quad (3)$$

где f_i и R_i – объемная доля и размер частиц i -го размерного интервала.

С учетом этого выражение (2) для тормозящей силы приобретает вид:

$$P_z = \beta \gamma \left[\sum_i \left(\frac{f_i}{R_i} \right) \right]. \quad (4)$$

Скорость движения границы зерна может быть выражена следующим образом:

$$v = M (P_d - P_z), \quad (5)$$

где M – подвижность границы зерна.

Температурная зависимость подвижности выражается аррениусовским соотношением:

$$M = M_0 \exp \left(-\frac{Q}{R_g T} \right). \quad (6)$$

где R_g – газовая постоянная.

Согласно [11] предэкспоненциальный множитель, M_0 равен $120 \text{ м}^4/(\text{Дж с})$, а энергия активации, Q , принимается равной 350 кДж/моль .

Скорость движения границы зерна также может быть выражена как

$$v = \frac{dD}{dt}. \quad (7)$$

Объединив выражения (4)–(7), получим дифференциальное уравнение, описывающее рост зерен:

$$\frac{dD}{dt} = M_0 \exp \left(-\frac{Q}{R_g T} \right) \gamma \left\{ \alpha \frac{1}{D} - \beta \left[\sum_i \left(\frac{f_i}{R_i} \right) \right] \right\}. \quad (8)$$

При описании эволюции выделений предполагалось, что выделения имеют сферическую форму и постоянный состав, на межфазных границах устанавливается локальное термодинамическое равновесие, и массоперенос контролируется объемной диффузией в матрице. При этом учитывалась возможность образования и одновременной эволюции нескольких избыточных фаз.

Метод расчета основан на использовании приближения среднего поля. В этом случае скорость роста (или растворения) частиц каждого размерного класса и состава рассчитывается с учетом диффузионного взаимодействия между частицей и ее средним окружением. Для этого вокруг каждой частицы строятся виртуальные полевые ячейки, внутри которых на основе решения системы диффузионных уравнений и определяются концентрационные профили легирующих элементов (диффузионные поля). При этом предполагается, что концентрации компонентов на границах всех полевых ячеек одинаковы:

$${}^\gamma X_i^{fl} (r = {}^L R_i^f) = {}^\gamma X_i^L. \quad (9)$$

Здесь ${}^\gamma X_i^{fl}$ – концентрация i -го компонента в аустенитной матрице ячейки, связанной с частицей фазы f -го размерного интервала; ${}^\gamma X_i^L$ – концентрация i -го компонента в матрице на границах полевых ячеек, r – пространственная координата, ${}^L R_i^f$ – радиус полевой ячейки, связанной с частицей фазы f -го размерного интервала.

Обмен веществом между частицами происходит через стенки полевых ячеек.

Предполагалось, что размеры полевых ячеек связаны с размером частиц следующим образом:

$${}^L R_i^f = R_i^f \left(\sum_f F_f \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (10)$$

где F_f – объемная доля карбонитридной фазы f .

При нахождении распределений концентраций элементов в полевых ячейках использовалось приближение квазистационарного поля. В этом случае система уравнений диффузии, описывающих потоки вещества в ячейке, связанной с частицей фазы f -го размерного интервала, для $(N + 1)$ -компонентной системы имеет вид

$$\sum_{j=1}^N \tilde{D}_{ij} \frac{\partial {}^\gamma X_j^{fl}}{\partial r} = \frac{K_i^{fl}}{r^2}, \quad (11)$$

где \tilde{D}_{ij} – парциальные коэффициенты взаимной диффузии в матрице; K_i^f – константа для i -го элемента в ячейке l -го размерного интервала для выделений фазы f , r – пространственная координата.

Концентрации компонентов на межфазных границах должны удовлетворять условиям локального равновесия и баланса масс. Для случая карбидных или нитридных выделений постоянного состава MX_n условия равновесия между частицей l -го размерного интервала и матрицей с поправкой на кривизну межфазной границы имеют вид:

$$\bar{G}_M + n\bar{G}_X - \frac{2\sigma V_{MX_n}}{R_l^{MX_n}} = G_{MX_n}, \quad (12)$$

где \bar{G}_M , \bar{G}_X – химические потенциалы карбида или нитридообразующего элемента и углерода или азота в матрице на границе с частицей соответствующей фазы l -го размерного интервала; σ – удельная поверхностная энергия межфазной границы; G_{MX_n} и V_{MX_n} – энергия Гиббса и объем одной формульной единицы MX_n .

Для описания термодинамических свойств аустенита использовалась модель Хиллерга–Стаффонсона, обобщенная Сандманом и Агреном в работах [23, 24].

Условия баланса масс на межфазной границе для выделений фазы f l -го размерного интервала имеют вид:

$$\left[\sum_i X_i \bar{V}_i^a / \bar{V}_f^a - \sum_i X_i^{lf} \right] \frac{dR_l^f}{dt} - \frac{f K_i^l}{(R_l^f)^2} = 0, \quad (13)$$

где \bar{V}_i^a и \bar{V}_f^a – средние атомные объемы аустенитной матрицы и избыточных фаз; ${}^f X_i$ – концентрация i -го элемента в фазе f ; ${}^{lb} X_i^{lf}$ – концентрация i -го элемента в аустенитной матрице на границе с частицами фазы f l -го размерного интервала.

В рассматриваемом случае система уравнений, которым должны удовлетворять распределения концентраций компонентов в полевых ячейках и скорости движения межфазных границ, должна быть дополнена условием сохранения массы. Условие сохранения массы учитывает, что, если средние концентрации элементов в матрице являются функциями времени, то и объемная доля избыточной фазы также является функцией времени. Условие сохранения массы имеет вид (для каждого элемента системы i):

$$\sum_f \alpha_f {}^f X_i + \left(1 - \sum_f \alpha_f \right) \bar{X}_i - {}^0 X_i = 0, \quad (14)$$

где α_f – мольные доли избыточных фаз, ${}^Y \bar{X}_i$ – средние концентрации компонентов в аустенитной матрице, рассчитанные по концентрационному профилю в полевых ячейках, ${}^0 X_i$ – концентрации компонентов в сплаве.

Для нахождения распределений концентраций элементов в ячейках используется метод конечных разностей. При этом непрерывные распределения концентраций компонентов заменяются сеточными функциями, определенными в дискретных узлах пространственной сетки.

Предполагалось, что зарождение частиц карбонитридных фаз происходит на дислокациях. В этом случае для описания скорости зарождения выделений использовался подход, развитый в работах [25, 26].

Порядок расчета эволюции выделений был следующим:

1. Расчет размеров полевых ячеек, связанных с частицами всех избыточных фаз и разных размерных интервалов;
2. Построение пространственных сеток в полевых ячейках для всех фаз и всех размерных интервалов;
3. Расчет концентраций элементов на границах ячеек, соответствующих условиям локального термодинамического равновесия, баланса масс и сохранения массы;
4. Расчет распределений концентраций компонентов в ячейках и скоростей движения межфазных границ для частиц всех избыточных фаз всех размерных интервалов;
5. Расчет распределений частиц по размерам и объемных долей для всех избыточных фаз на новом временном шаге без учета образования новых зародышевых центров;
6. Расчет скоростей зарождения выделений для всех избыточных фаз;
7. Расчет распределений частиц по размерам и объемных долей для всех избыточных фаз на новом временном шаге с учетом процессов зарождения.

Более подробно методика расчета эволюции выделений описана в работе [15]. Необходимые для расчетов термодинамические параметры и коэффициенты диффузии приведены в работах [27–29].

При моделировании эволюции выделений и роста аустенитного зерна исходными данными являлись распределения выделений по размерам, их объемная доля и исходный средний размер аустенитных зерен.

Для расчетов использовалась пошаговая процедура. На каждом временном шаге выполнялись следующие операции:

Таблица 1. Химический состав стали X80, исследованной в работе [13] (мас. %)

C	Mn	Nb	Ti	N	Mo	Fe
0.06	1.65	0.034	0.012	0.005	0.24	Осн.

1. Рассчитывалось состояние ансамбля выделений (их объемные доли и распределение по размерам) на данном временном шаге;

2. Рассчитывалась движущая сила роста зерен и тормозящая сила со стороны выделений;

3. Вычислялась скорость роста зерен и, соответственно, их средний размер на следующем временном шаге.

Найденные значения среднего размера зерен, объемных долей и распределения по размерам выделений служили исходными данными для расчетов на новом временном шаге.

ТЕСТИРОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ МОДЕЛИ РОСТА ЗЕРНА ПРИ АУСТЕНИТИЗАЦИИ

Для проверки возможностей прогнозирования изменения размера аустенитного зерна при высокотемпературной деформации с помощью предложенного алгоритма было выполнено сравнение результатов расчетов с данными экспериментальных исследований, выполненных в работах [13, 14]. В обеих статьях исследовали малоуглеродистые стали, легированные Nb и Ti.

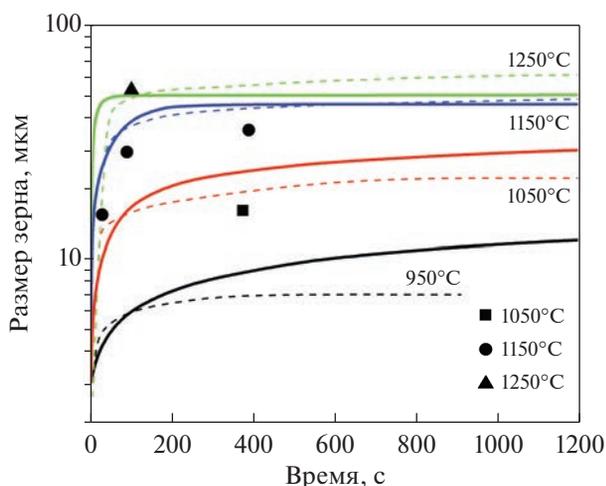


Рис. 1. Изменение размера аустенитного зерна в процессе отжига: по данным [13] — штриховые линии; расчетные зависимости на основе алгоритма, предложенного в настоящей работе, — сплошные линии; символы — результаты металлографических измерений.

В работе [13] исследовали рост аустенитного зерна при отжиге стали X80, химический состав которой приведен в табл. 1. Исследования были проведены для температурного диапазона 950–1250°C.

Полученные по данным в работе [13] экспериментальные зависимости среднего размера аустенитного зерна от времени отжига представлены на рис. 1.

В исходном состоянии в исследуемой стали присутствовали две карбонитридные фазы: фаза близкая по составу к нитриду титана и фаза близкая по составу к карбиду ниобия. В работе [13] выполнена оценка исходного состояния ансамблей TiN и NbC. Но мы несколько уточнили оценку исходного размера частиц TiN, выполненную Мааликяном и др. [13], учитывая, что при нагреве в аустенитную область часть нитридов титана может раствориться, и их размеры изменятся.

Из рис. 1 видно, что после выдержки при температуре 1250°C в течение 50–100 с быстрый рост размера зерна прекращается. Это свидетельствует о том, что зерна к этому моменту достигают размера, который контролируется присутствующими выделениями. Размер зерен к этому моменту достигает значения ~50 мкм.

Расчет показывает, что частицы карбида ниобия при температуре 1250°C растворяются в течение нескольких секунд. Следовательно, сдерживать рост зерна при этой температуре могут только нитриды титана, основная часть которых останется нерастворенной.

Согласно [21] в этом случае размер зерна связан с радиусом и объемной долей выделений следующими соотношениями:

$$D = \frac{\alpha R}{\beta f} = \frac{1 R}{3 f} \quad (15)$$

Наш алгоритм оперирует не со средним значением, а с ансамблем частиц с некоторым распределением по размерам. Поэтому выражение (15) приобретает вид

$$D = \frac{1}{3} \left[\sum_i \left(\frac{f_i}{R_i} \right) \right]^{-1} \quad (16)$$

На основании термодинамических расчетов можно оценить, что равновесная объемная доля TiN при 1250°C составляет 0.000201. С учетом этого, используя выражение (16) и предполагая, что размеры частиц распределены согласно нормальному распределению шириной ~5 нм (аналогично приведенному в [13] распределению частиц TiN), можно оценить, что средний размер TiN при этой температуре равен ~28.5 нм.

В работе [13] была определена объемная доля TiN в исходном состоянии — 0.00022. При нагреве

до 1250°C часть нитридов растворяется, и средний размер частиц этой фазы немного уменьшается. Расчет показывает, что выдержки при 1250°C в течение 50–100 с достаточно, чтобы объемная доля TiN практически достигла равновесного значения. Для того, чтобы средний радиус выделений к этому времени достиг значения 28.5 нм, исходный средний радиус должен составлять 29.5 нм.

Таким образом, при расчетах предполагалось, что в исходном состоянии нитриды титана имеют средний размер 29.5 нм, и их размеры распределены по нормальному закону шириной 5 нм, а их объемная доля равна 0.00022.

Остальные необходимые для расчетов параметры были непосредственно взяты из работы [13]. Исходный средний размер зерен аустенита был равен 3.5 мкм. В исходном состоянии присутствовали частицы карбида ниобия двух фракций: мелкие, имевшие средний размер 3.5 нм, объемная доля которых составляла 1.0×10^{-4} и крупные со средним размером 24 нм и объемной долей 2.8×10^{-4} . Ширина распределения мелких частиц NbC задавалась 2 нм, крупных – 8 нм.

Сравнение приведённых на рис. 1 экспериментальных и расчетных зависимостей размера аустенитного зерна от времени отжига показывает, что они хорошо согласуются.

Рост зерна при аустенитизации также исследовали в работе [14]. Исследования проводили на стали X70, химический состав которой представлен в табл. 2. Исследования были проведены для температурного диапазона 950–1350°C.

Как и в ранее рассмотренной стали в данной стали в исходном состоянии присутствовали две карбонитридные фазы: фаза близкая по составу к нитриду титана, и фаза, близкая по составу к карбиду ниобия.

В работе [14] выполнена оценка исходного состояния ансамблей TiN и NbC. Но, аналогично тому, как это было сделано для расчетов при сравнении с [13], мы уточнили оценку исходного размера частиц TiN, выполненную в [14].

Объемная доля нитридов титана в исходном состоянии была задана соответствующей максимальному связыванию Ti и N – 2.5×10^{-4} . Средний радиус выделений этой фазы был оценен также, как для ранее рассмотренной стали. Он составил 26.5 нм. Предполагалось, что размеры частиц TiN распределены по нормальному закону с шириной распределения 5 нм.

В исходном состоянии присутствовали карбиды ниобия двух фракций: крупные и дисперсные. В работе [14] были определены объемные доли, средние размеры и распределения частиц по размерам для карбидов ниобия обеих фракций.

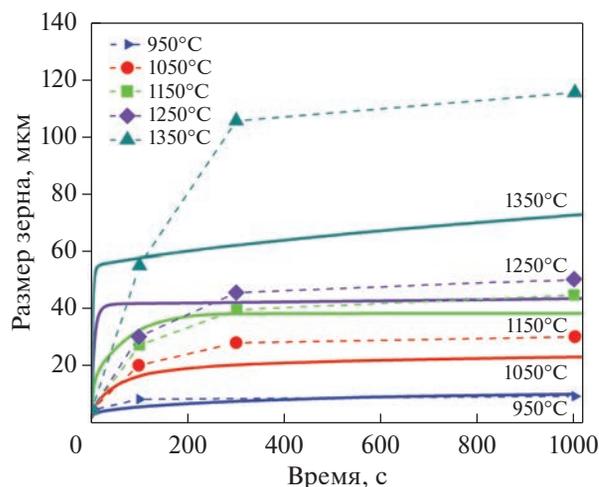


Рис. 2. Изменение размера аустенитного зерна в процессе отжига: по данным [14] – пунктирные линии и символы; расчетные зависимости на основе алгоритма, предложенного в настоящей работе, – сплошные линии.

Объемная доля крупных частиц NbC составляла 2.6×10^{-4} , средний радиус частиц – 31 нм, ширина распределения – 5 нм. Объемная доля мелких выделений NbC составляла 1.6×10^{-4} , средний радиус частиц – 3.5 нм, ширина распределения – 2 нм.

На рис. 2 приведены построенные по данным, приведенным в [14], экспериментальные зависимости изменения среднего размера аустенитных зерен в рассматриваемой стали в процессе отжига при температурах 950–1350°C, а также расчетные зависимости, построенные на основе предложенного в настоящей работе алгоритма.

Видно, что при всех температурах, кроме температуры 1350°C, наблюдается хорошее согласие расчетов и эксперимента. Аномальное расхождение для температуры 1350°C довольно трудно объяснить. Возможно, это объясняется образованием в некоторых объемах образца δ-феррита, диффузия в котором протекает значительно быстрее, чем в аустените. Этого можно ожидать вследствие δ-стабилизирующего влияния Nb при наличии некоторой неоднородности по составу.

Таким образом, в обеих сталях в большинстве случаев наблюдается хорошее согласие расчетов с

Таблица 2. Химический состав стали X70, исследованной в работе [14] (мас. %)

C	Mn	V	Nb	Ti	N	Mo	Si	Fe
0.0878	1.61	0.0013	0.0363	0.018	0.0038	0.009	0.3035	Осн.

экспериментом. Небольшие различия результатов расчетов и эксперимента можно объяснить небольшой погрешностью определения объемных долей и размеров частиц в исходном состоянии в работах [13, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена модель, описывающая рост аустенитного зерна в низколегированных сталях, содержащих дисперсные выделения, которые могут тормозить этот рост. Разработанная модель состоит из двух частей: роста зерна и эволюции выделений.

Модель позволяет учитывать: конечную объемную долю выделений вторых фаз, возможность зарождения новых частиц вторых фаз, диффузионное взаимодействие элементов в твердом растворе, наличие в аустенитной матрице выделений разного состава и сдерживание роста аустенитного зерна карбонитридными выделениями.

Осуществлена программная реализация разработанного алгоритма и проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Проведенное сравнение показало хорошее согласие результатов расчетов с экспериментом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Функция” № 122021000035-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пимккеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. М.: Металлургия, 1982. 184 с.
2. Матросов А.Ю., Литвиненко Д.А., Голованенко С.А. Сталь для магистральных газопроводов. М.: Металлургия, 1989. 288 с.
3. Muszka K., Majta J., Bienais L. Effect of grain refinement on mechanical properties of microalloyed steels // *Metal. Foundry Eng.* 2006. V. 32. № 2. P. 87–97.
4. Пышминцев И.Ю., Смирнов М.А. Структура и свойства сталей для магистральных газопроводов. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2019. 249 с.
5. Хлусова Е.И., Сыч О.В., Орлов В.В. Хладостойкие стали. структура, свойства, технологии // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 6. С. 621–657.
6. Barford J., Owen W. The effect of austenite grain size and temperature on the rate of bainite transformation // *J. Iron Steel Inst.* 1961. V. 197. № 2. P. 359–360.
7. Hanamura T., Torizuka S., Tamura S., Enokida S., Takechi H. Effect of austenite grain size on transformation behavior, microstructure and mechanical properties of 0.1C–5Mn martensitic steel // *ISIJ Int.* 2013. V. 53. № 12. P. 2218–2225.
8. Уткина И.Ю., Ефименко Л.А., Бобринская В.Ю., Капустин О.Е. Оценка роли ванадия и молибдена в изменении кинетики распада аустенита и механических свойств смоделированной зоны перегрева малоуглеродистых ниобийсодержащих сталей // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 7. С. 769–775.
9. Попов В.В. Моделирование превращений карбонитридов при термической обработке сталей. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 378 с.
10. San Martin D., Caballero F.G., Capdevila C., De Andres C.G. Austenite grain coarsening under the influence of niobium carbonitrides // *Mater. Trans.* 2004. V. 45. № 9. P. 2797–2804.
11. Banerjee K., Militzer M., Perez M., Wang X. Nonisothermal austenite grain growth kinetics in a microalloyed X80 linepipe steel // *Metal. Mater. Trans. A.* 2010. V. 41A. № 12. P. 3161–3172.
12. Roy S., Chakrabarti D., Dey G.K. Austenite grain structures in Ti- and Nb-containing high-strength low-alloy steel during slab reheating // *Mater. Sci. Forum.* 2014. V. 783–786. P. 669–673.
13. Maalekian M., Radis R., Militzer M., Moreau A., Poole W.J. In situ measurement and modelling of austenite grain growth in a Ti/Nb microalloyed steel // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 1015–1026.
14. Khalaj G., Yoozbashizadeh H., Khodabandeh A., Tamizifar M. Austenite grain growth modelling in weld heat affected zone of Nb/Ti microalloyed linepipe Steel // *Mater. Sci. Techn.* 2014. V. 30. № 2. P. 424–433.
15. Popov V.V., Gorbachev I.I., Pasyukov A.Yu. Simulation of precipitates evolution in multiphase multicomponent systems with consideration of nucleation // *Philosoph. Mag.* 2016. V. 96. № 35. P. 3632–3653.
16. Patterson B.R., Liu Y. Relationship between grain boundary curvature and grain size // *Metall. Trans.* 1992. 23A. P. 2481–2482.
17. Hellman P, Hillert M. On the effect of second-phase particles on grain growth // *Scand. J. Metall.* 1975. V. 4. P. 211–219.
18. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. 2nd ed. Oxford, Elsevier, 2004. 574 p.
19. Hillert M. On the theory of normal and abnormal grain growth // *Acta Met.* 1965. V. 13. P. 227–238.
20. C.S. Smith. Introduction to grains, phases, and interfaces – an interpretation of microstructure // *Trans. AIME.* 1948. V. 175. P. 15–51.
21. Rios P.R. Overview № 62: A theory for grain boundary pinning by particles // *Acta Metallurgica.* 1987. V. 35. № 12. P. 2805–2814.
22. Горбачёв И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В. Прогнозирование размера аустенитного зерна микролегированных сталей на основе моделирования эволюции карбонитридных выделений // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 11. С. 1184–1191.

23. Hillert M., Staffansson L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // Acta Chemica Scand. 1970. V. 24. № 10. P. 3618–3626.
24. Sandman B., Agren J. A regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. № 4. P. 297–301.
25. Liu W.J., Jonas J. Characterisation of critical nucleus/matrix interface: Application to Cu–Co alloys and microalloyed austenite // Mater. Sci. Technol. 1988. V. 5. P. 8–12.
26. Liu W.J., Jonas J. Nucleation kinetics of Ti carbonitride in microalloyed austenite // Metall. Trans. A. 1989. V. 20. P. 689–697.
27. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях с Nb и Ti // ФММ. 2012. Т. 113. № 7. С. 727–735.
28. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Моделирование эволюции выделений двух карбонитридных фаз в сталях с Nb и Ti при изотермическом отжиге // ФММ. 2013. Т. 114. № 9. С. 807–817.
29. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Расчеты влияния легирующих добавок (Al, Cr, Mn, Ni, Si) на растворимость карбонитридов в малоуглеродистых низколегированных сталях // ФММ. 2016. Т. 117. № 12. С. 1277–1287.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.219.3.001

ДИФфуЗИЯ ПО СЕТИ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ

© 2023 г. А. Г. Кесарев^а, *, В. В. Кондратьев^а

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

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

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Рассмотрена диффузия по сети тройных стыков зерен в условиях, когда диффузия по всем другим диффузионным путям пренебрежимо мала. Найден условия, когда такая сеть ведет себя, как однородная среда. Для этого случая найден эффективный коэффициент диффузии в отсутствие текстуры.

Ключевые слова: диффузия, тройные стыки, коэффициент диффузии

DOI: 10.31857/S0015323022601696, **EDN:** CMZFOZ

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия нано- и субмикроструктурные (СМК) материалы являются предметом всестороннего изучения из-за необычных механических, физических и химических свойств, которые они демонстрируют. Одним из таких уникальных свойств можно назвать большую скорость диффузии по границам зерен в СМК и наноматериалах, которая значительно влияет на термостабильность и механические свойства таких материалов [1]. Этот феномен до настоящего времени не имеет однозначного объяснения, экспериментальные данные часто противоречивы [1]: имеются как данные о высокой скорости диффузии по границам зерен в наноматериалах, так и о том, что диффузионные свойства этих границ незначительно отличаются от диффузионных свойств границ зерен крупнокристаллических материалов. Этот парадокс частично разрешается представлением о неравновесном состоянии границ зерен в материалах, полученных интенсивной пластической деформацией [2–4], например, с использованием равноканального углового (РКУ) прессования.

Известно, что роль каналов быстрой диффузии могут играть тройные стыки границ зерен [5, 6], в особенности – в нано- и СМК-материалах, где доля тройных стыков может быть высока. Данные о диффузии по тройным стыкам зерен также противоречивы. Так, в [7] анализируются эксперименты по зернограничной диффузии, в рамках предложенной авторами модели, учитывающей тройные стыки зерен, делается вывод, что скорость диффузии по тройным стыкам на 3–5 порядков выше, чем по границам зерен. Компьютерное

моделирование [8], опровергает это представление. Заметим, что компьютерное моделирование ведется для идеального тройного стыка, в то время как СМК и наноматериалы, особенно полученные с использованием механического воздействия, имеют дефектную структуру, причем дефекты локализованы преимущественно на границах, а внутри границ – на тройных стыках. В нанокристаллах, полученных компактированием порошков, остаточная пористость в последнюю очередь должна исчезнуть именно в тройных стыках частиц порошка; в СМК-материалах, полученных интенсивной пластической деформацией (ИПД), в тройных стыках зерен находятся дисклинационные диполи [9], следовательно именно в тройных стыках максимальная концентрация напряжений, наибольший свободный объем, и, таким образом, наибольшая вероятность появления трещин и нанопор, обнаруженных даже в материалах, полученных ИПД [10].

Сеть тройных стыков пронизывает весь образец и, следовательно, является наиболее вероятным претендентом на роль пути для ускоренной диффузии. Мы не утверждаем, что путем ускоренной диффузии должен служить каждый тройной стык – достаточно того, чтобы такие пути образовывали связную сеть. В работе [6] рассматривается модель диффузии в А – режиме, с учетом тройных стыков, а в работе [11] – диффузия вдоль отдельного тройного стыка с учетом оттока в границу и в объем зерна. Заметим, что реальные пути ускоренной диффузии не являются прямолинейными и не направлены перпендикулярно источнику, пересекаются между собой. Левин и Маккалум [12] показали, что в случае зерногранич-

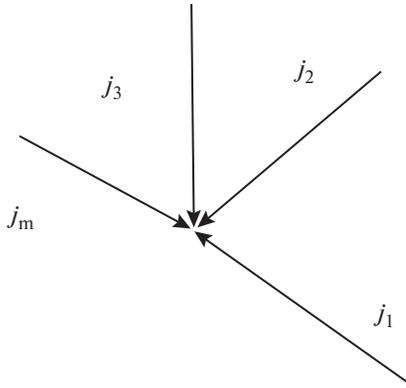


Рис. 1. Модель сети диффузионных путей тройных стыков.

ной диффузии учет этого приводит, к появлению в уравнении диффузии по границам перед коэффициентом зернограничной диффузии множителя $2/3$ [13]. Кроме того, эффективный коэффициент диффузии в А-режиме, вычисленный в приближении среднего поля (Максвелла), при малой доле границ зерен и большом отношении коэффициентов зернограничной и объемной диффузии также приводит к появлению перед коэффициентом зернограничной диффузии множителя $2/3$ [5]. Диффузионный эксперимент в СМК- и наноматериалах часто проводится при температурах и временах, когда не удается наблюдать диффузию не только в объеме, но и по обычным границам [14]. Цель данной работы анализ диффузии по сети тройных стыков в Т-режиме, по терминологии [11], т.е., когда диффузией по границам и в объем можно пренебречь, что соответствует условию $\sqrt{D_g t} \ll \delta$, где D_g – коэффициент зернограничной диффузии, δ – ширина границы, t – время отжига, т.е. при достаточно низких температурах и достаточно малых временах. При различии между коэффициентами диффузии по границам и по тройным стыкам 3–5 порядков такой режим может существовать. Так как в экспериментах обычно измеряют макроскопические усредненные характеристики (средняя концентрация в поперечном слое), то необходимо выяснить, в каких случаях сеть тройных стыков можно рассматривать как непрерывную среду, и найти ее эффективные характеристики, измеряемые на опыте с учетом геометрии и топологии сети тройных стыков.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЕЕ ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ

Рассмотрим сеть диффузионных путей с фиксированным коэффициентом диффузии D , погруженную в среду, диффузией в которой можно пренебречь. Эта область заполняет полупространство, на поверхности которого концентрация

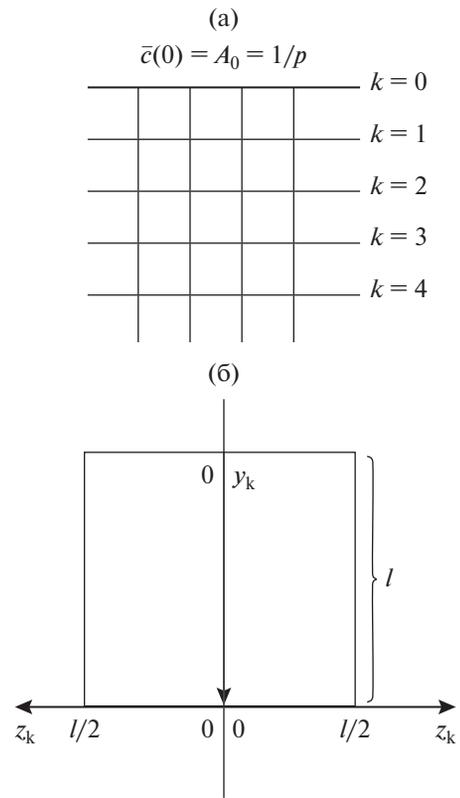


Рис. 2. Плоская модель сети тройных стыков: (а) общий вид, (б) отдельная ячейка.

в начальный момент времени скачком увеличивается и поддерживается постоянной в течение всего диффузионного процесса.

Сеть диффузионных путей представляет собой бесконечный граф, состоящий из вершин (узлов) (рис. 1), соединенных ребрами (ветвями), по которым идут диффузионные потоки. При этом выполняется аналог 1-го закона Кирхгофа для электрических цепей: количество вещества, входящее в каждую вершину в единицу времени, равно количеству вещества, выходящего из той же вершины в единицу времени, иначе, суммарный поток, вытекающий в данный узел, равен суммарному потоку, вытекающему из него, т.е. суммарный поток, сходящийся к одному узлу, равен нулю. Очевидно также, что концентрации в каждой ветви, сходящейся к одной и той же вершине, стремятся к одному и тому же значению при движении вдоль каждой из этих ветвей к общей вершине. Решение задачи при произвольной геометрии сетки затруднительно, поэтому ограничимся случаем, когда диффузия вглубь образца идет по ветвям, перпендикулярным поверхности образца и расположенным с одинаковым шагом (вертикальных ветвей, рис. 2а). Узлы соседних вертикальных ветвей, находящиеся на одном и том же расстоянии от поверхности (одинакового уровня), соединены

горизонтальными ветвями. Пересечение вертикальных ветвей с поверхностью может образовывать треугольную, квадратную, гексагональную и т.д. сетку. Все ветви имеют одинаковую длину l .

В силу симметрии задачи ограничимся рассмотрением отдельного вертикального (перпендикулярного внешней границе) пути, составленного из вертикальных ветвей, из каждого узла выходит m горизонтальных ветвей, поток через середину каждой горизонтальной ветви равен нулю. Переобозначим систему координат с учетом симметрии. Обозначим y_k — координату, отсчитываемую в направлении вниз вдоль k -ой сверху (от границы) вертикальной ветви, k -ый узел, на котором заканчивается k -ая вертикальная ветвь, z_k — координату вдоль каждой горизонтальной ветви, выходящей из k -го узла, отсчитываемую от него. k -ая вертикальная ветвь, k -ый узел и ближайшие к этому узлу половины горизонтальных ветвей, выходящих из этого узла, образуют k -ую ячейку (рис. 2б). Узел, лежащий на поверхности, имеет уровень $k = 0$. Задачу будем решать операционным методом, начальную концентрацию положим равной нулю, на границе поддерживается фиксированная концентрация (c), равная 1 (для простоты), что соответствует условию:

$$\bar{c}(0) = A_0 = 1/p. \quad (1)$$

Диффузия в каждой ветви описывается обычным уравнением диффузии с постоянным коэффициентом, решение которого, имеет вид (в изображениях):

$$\bar{c}_k = A_k(p) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} y_k\right) + B_k(p) \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} y_k\right) \quad (2)$$

для вертикальной ветви, и

$$\bar{\sigma}_k = a_k(p) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} z_k\right) + b_k(p) \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} z_k\right) \quad (3)$$

для горизонтальных ветвей. Условие равенства нулю суммарного потока, сходящегося к узлу можно записать в виде

$$mb_{k-1} + B_k = A_{k-1} \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right) + B_{k-1} \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right). \quad (4)$$

Кроме того, в силу непрерывности концентрации в каждой ветви

$$A_{k-1}(p) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right) + B_{k-1}(p) \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right) = a_{k-1} = A_k. \quad (5)$$

Равенство нулю потока через середину боковых ветвей легко привести к виду

$$b_k/a_k = -\operatorname{th}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} \frac{l}{2}\right). \quad (6)$$

Уравнение (4) с учетом (5), (6) и очевидных соотношений:

$$\operatorname{ch}(\varphi) \operatorname{th}\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \operatorname{sh}(\varphi) - \operatorname{th}\left(\frac{\varphi}{2}\right), \quad (7)$$

$$\operatorname{sh}(\varphi) \operatorname{th}\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \operatorname{ch}(\varphi) - 1 \quad (8)$$

можно записать в виде:

$$B_k = \left[(m+1) \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right) - m \operatorname{th}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} \frac{l}{2}\right) \right] A_{k-1} + \left[(m+1) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right) - m \right] B_{k-1}. \quad (9)$$

Система уравнений (5), (9) позволяет найти пару коэффициентов $(A_k B_k)$, если известны значения $(A_{k-1} B_{k-1})$. С учетом условия (1) эта система имеет единственное ограниченное решение:

$$A_k = \lambda^k / p; \quad (10)$$

$$B_k = -A_k \left[\frac{m - m \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right)}{2} + \sqrt{\frac{\left[(m+2) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right) - m \right]^2}{4} - 1} \right] / \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right), \quad (11)$$

где

$$\lambda = \left[\frac{(m+2) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right) - m}{2} + \sqrt{\frac{\left[(m+2) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} l\right) - m \right]^2}{4} - 1} \right]^{-1}. \quad (12)$$

(См. Приложение А). Найдем теперь изображение общего количества примеси в одной ячейке (рис. 2б) с учетом (4), (5):

$$\begin{aligned} \langle \bar{c}_{\text{cell}} \rangle &= \pi r^2 \times \\ &\times \left\{ \int_0^l \left[A_k(p) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} y\right) + B_k(p) \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} y\right) \right] dy + \right. \\ &+ m \int_0^{l/2} \left[a_k(p) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} z\right) + b_k(p) \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p}{D}} z\right) \right] dz \left. \right\} = \\ &= \pi r^2 \sqrt{\frac{D}{p}} [\lambda - 1] B_k(p), \end{aligned} \quad (13)$$

где r — эффективный радиус тройного стыка.

Все уравнения (10)–(13) в принципе позволяют решить поставленную задачу. Но найти обратное преобразование Лапласа от полученного решения в общем случае не представляется возможным. Так как для эксперимента требуется, чтобы количество примеси в системе было достаточно большим, что соответствует большим временам, когда глубина проникновения примесей значительно превосходит l , то далее рассмотрим именно этот случай. Известно [15] что оригинал $f(t)$ и изображение $F(p)$ связаны следующим соотношением:

$$\lim_{p \rightarrow 0} pF(p) = \lim_{t \rightarrow \infty} f(t). \quad (14)$$

Следовательно, поведение оригинала при больших временах должно определяться поведением изображения при малых значениях параметра p . Проведем разложение полученного решения по параметру p . Ограничившись первыми двумя членами, находим изображение общего количества примеси в одной ячейке при достаточно больших временах (Приложение В):

$$\langle c_{\text{кcell}} \rangle \approx l \frac{\pi r^2 (m+2)}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{kl}{2} \sqrt{\frac{(m+2)}{2Dt}} \right\} - \frac{l^2 \pi r^2}{2} \sqrt{\frac{(m+2)}{2\pi Dt}} \exp \left\{ -\frac{k^2 l^2 (m+2)}{8Dt} \right\}. \quad (15)$$

Первый член разложения описывает диффузию в однородной среде с эффективным коэффициентом диффузии $D_{\text{эфф}} = 2D/(m+2)$. Полученный результат очевиден: при больших временах сеть ведет себя как однородный материал (квазистационарный режим).

КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ

Рассмотрим теперь диффузию по системе тройных стыков в квазистационарном режиме, когда концентрация в тройных стыках определяется только расстоянием от источника $c = c(y)$. Пути могут идти под произвольными углами (рис. 3а). Материал считаем безтекстурным, следовательно, изотропным. Величина потока вдоль произвольного участка пути (достаточно малого, чтобы его считать прямолинейным) равна

$$j_s = -D \frac{\partial c}{\partial s} = -D \frac{\partial c}{\partial y} \frac{dy}{ds} = -D \frac{\partial c}{\partial y} \cos \alpha, \quad (16)$$

где s – натуральный параметр пути, α – угол между осью y и направлением пути. Составляющая потока вдоль оси y равна

$$j_y = -D \frac{\partial c}{\partial y} \left(\frac{dy}{ds} \right)^2 = -D \frac{\partial c}{\partial y} \cos^2 \alpha. \quad (17)$$

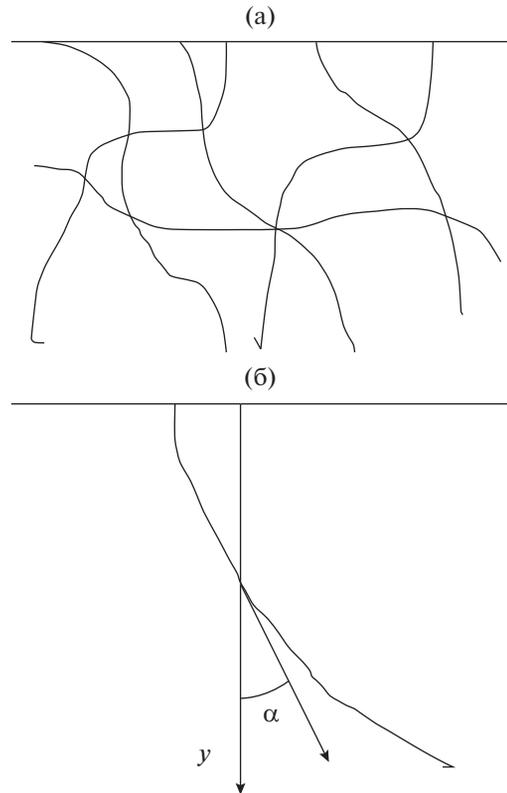


Рис. 3. Истинный вид тройных стыков: (а) общий вид (б) к выводу формул (16), (17).

Заметим, что

$$\left\langle \left(\frac{dz}{ds} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \left(\frac{dx}{ds} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \left(\frac{dy}{ds} \right)^2 \right\rangle = 1, \quad (18)$$

и в силу изотропии материала для средних величин можно записать

$$\left\langle \left(\frac{dx}{ds} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \left(\frac{dy}{ds} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \left(\frac{dz}{ds} \right)^2 \right\rangle = 1, \quad (19)$$

где угловые скобки означают усреднение по всевозможным ориентировкам тройных стыков. Используя (17)–(19) можно записать связь между градиентом концентрации и средним потоком

$$\langle j_y \rangle = -D_{\text{эфф}} \frac{\partial c}{\partial y}, \quad (20)$$

где эффективный коэффициент диффузии равен $D_{\text{эфф}} = D/3$. Сопоставление (20) и (16) дает возможность выбрать правильную модель диффузии по сети тройных стыков и конкретизировать вид решений (10), (11) и (15). Приравнявая значения эффективных коэффициентов диффузии, входящих в выражения (15) и (20), находим $m = 4$, что

соответствует модели кубических зерен. Тогда решение (15) принимает вид:

$$\langle c_{\text{кcell}} \rangle \approx 3 \operatorname{erfc} \left\{ \frac{kl}{2} \sqrt{\frac{3}{Dt}} \right\} - \frac{l^2}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi Dt}} \exp \left\{ -\frac{3k^2 l^2}{Dt} \right\}. \quad (21)$$

Поделив уравнение (21) на объем ячейки и отбросив поправочный член, найдем среднюю слоювую концентрацию для слоя толщины l :

$$\langle c \rangle = \eta \operatorname{erfc} \left\{ \frac{y}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}} \right\}, \quad (22)$$

где $D_{\text{eff}} = D/3$ – эффективный коэффициент диффузии, $y = kl$ – макроскопическая координата, отсчитываемая от поверхности полупространства и перпендикулярная этой поверхности, $\eta = 3\pi l^2/r^2$ – объемная доля тройных стыков. Формула (22) применима, если толщина слоя кратна l , либо значительно превосходит l , но из-за хаотической упаковки зерен в реальном материале формулу можно применять и в общем случае.

ОБСУЖДЕНИЕ

Найдем условия квазистационарного режима. Считая, что погрешность решения (22) имеет порядок первой поправки, потребуем, чтобы отношение первой поправки к основному члену в уравнении (21) не превосходило ε . Используя формулу (П. 3) из нашей работы [16]:

$$\operatorname{erfc}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-u^2)}{u + \sqrt{u^2 + \alpha(u)}}, \quad (23)$$

где $4/\pi < \alpha(u) < 2$, запишем искомое условие в виде:

$$\frac{(u + \sqrt{u^2 + \alpha(u)})u}{6k} = \frac{l(u + \sqrt{u^2 + \alpha(u)})}{4\sqrt{3Dt}} < \varepsilon, \quad (24)$$

где $u = y/(2\sqrt{D_{\text{eff}}t})$. Заметим, что для проведения диффузионного эксперимента концентрация примеси должна превосходить некоторую величину Δ . Известно, что один из наиболее чувствительных методов исследования диффузии в твердых телах – метод радиоактивных изотопов позволяет использовать концентрации значительно меньше 1ppm. Поэтому положим $10^{-8} \leq \Delta \leq 10^{-1}$. Тогда $0 \leq u \leq 4.06$ (т.к. $\operatorname{erfc}(4.06) = 9.4 \times 10^{-9}$). Тогда условие (24) заведомо выполняется для истинной диффузионной длины:

$$2\sqrt{Dt} > 2.413 \frac{l}{\varepsilon}. \quad (25)$$

Например, если положить $\varepsilon = 10\%$, то диффузионная длина должна превосходить $24l$, а при $\varepsilon = 1\%$ – $241l$.

ВЫВОДЫ

1. Сеть тройных стыков при достаточно больших временах, когда диффузионная длина значительно (на два порядка) превосходит линейный размер ячейки сети, ведет себя, как однородная среда, диффузионные свойства которой определяются долей диффузионных путей и эффективным коэффициентом диффузии.

2. В отсутствие текстуры эффективный коэффициент диффузии составляет одну треть от истинного.

3. Для данного случая найдено выражение для средней слоювой концентрации.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Уравнения (5), (9) позволяют найти $(A_k B_k)$, если известны значения $(A_{k-1} B_{k-1})$. Эти уравнения можно записать в следующей матричной форме:

$$\begin{pmatrix} A_k \\ B_k \end{pmatrix} = \Lambda \begin{pmatrix} A_{k-1} \\ B_{k-1} \end{pmatrix}, \quad (A1)$$

где матрица

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) & \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) \\ (m+1)\operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) - (m+1)\operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) - & \\ -m\operatorname{th}\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) & -m \end{pmatrix}. \quad (A2)$$

Приведем ее к диагональному виду, при котором

$$A_k = \lambda A_{k-1}, \quad B_k = \lambda B_{k-1}. \quad (A3)$$

Для этого рассмотрим характеристический многочлен:

$$\begin{aligned} |\Lambda - \lambda E| &= (m+1)\operatorname{ch}^2\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) - m\operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) - \\ &- \left[(m+2)\operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) - m \right] \lambda + \lambda^2 - \\ &- (m+1)\operatorname{sh}^2\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) + m \left[\operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) - 1 \right] = \\ &= \lambda^2 - \left[(m+2)\operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{p_l}{D}}\right) - m \right] \lambda + 1 = 0. \end{aligned} \quad (A4)$$

Уравнение (A4) имеет решения

$$\lambda_{1,2} = \frac{(m+2) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{pl}{D}}\right) - m}{2} \pm \sqrt{\operatorname{Discr}}, \quad (\text{A5})$$

где

$$\operatorname{Discr} = \frac{\left[(m+2) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{pl}{D}}\right) - m\right]^2}{4} - 1. \quad (\text{A6})$$

Заметим, что знак “+” соответствует $|\lambda| > 1$, т.е. решению, неограниченно растущему по мере удаления от источника. Такое решение не имеет физического смысла. Собственное значение, удовлетворяющее условию $|\lambda| < 1$ с использованием (A5), (A6) и теоремы Виета можно записать в виде (12). Пространство решений уравнения (A1), определяется вырожденной однородной системой уравнений с матрицей $(\Lambda - \lambda E)$. Разрешая первое из уравнений этой системы для случая (12) относительно B_k , находим уравнение (11).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Проведем разложение полученного решения по параметру p , ограничившись первыми двумя членами. Разложим сперва дискриминант (A6)

$$\begin{aligned} \operatorname{Discr} &= \frac{\left[(m+2) \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{pl}{D}}\right) - m\right]^2}{4} - 1 = \\ &= (m+2) \frac{pl^2}{2D} \left[1 + \frac{(3m+8)p^2l^4}{24D^2} + \dots\right]. \end{aligned} \quad (\text{B1})$$

Тогда, используя выражение (12) и (B1), оценим λ :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{(m+2) \left(1 + \frac{pl^2}{2D} + \frac{p^2l^4}{24D^2} + \dots\right) - m} + \sqrt{\operatorname{Discr}} = \\ &\approx \frac{1}{1 + \sqrt{(m+2) \frac{pl^2}{2D} + (m+2) \frac{l^2p}{4D}}}. \end{aligned} \quad (\text{B2})$$

Интерес представляют расстояния, значительно превосходящие l . Множитель λ^k можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \lambda^k &\approx \exp\left\{-k \ln\left[1 + \sqrt{(m+2) \frac{pl^2}{2D} + (m+2) \frac{l^2p}{4D}}\right]\right\} \approx \\ &= \exp\left\{-k \sqrt{(m+2) \frac{pl^2}{2D}}\right\}. \end{aligned} \quad (\text{B3})$$

Выражение (11) заменим следующим приближенным:

$$\begin{aligned} B_k &= -A_k \left[\frac{m}{2} \left(1 - 1 - \frac{l^2p}{2D} - \frac{p^2l^4}{24D^2}\right) + \sqrt{(m+2) \frac{pl^2}{2D}} \right. \\ &\times \left. \left(1 + \frac{(3m+8)p^2l^4}{48D^2} + \dots\right) \right] / \left[\sqrt{\frac{pl}{D}} + \frac{l^2p}{6D} \sqrt{\frac{pl}{D}} \right] \approx \\ &\approx -A_k \sqrt{\frac{(m+2)}{2}} \left[1 - \frac{m}{4} l \sqrt{\frac{2p}{(m+2)D}}\right]. \end{aligned} \quad (\text{B4})$$

Теперь, используя формулы (12), (15), (B3), (B4), найдем изображение общего количества примеси в одной ячейке:

$$\begin{aligned} \langle \bar{c}_{\text{кcell}} \rangle &= -\frac{1}{p} \sqrt{\frac{D}{p}} \sqrt{\frac{(m+2)}{2}} \left[1 - \frac{m}{4} l \sqrt{\frac{2p}{(m+2)D}}\right] \times \\ &\times \left[1 - l \sqrt{\frac{p(m+2)}{2D}} - (m+2) \frac{l^2p}{4D} + (m+2) \frac{l^2p}{2D} - 1\right] \times \\ &\times \exp\left\{-k \sqrt{(m+2) \frac{pl^2}{2D}}\right\} \approx \frac{l(m+2)}{p} \times \\ &\times \left[1 - l \sqrt{\frac{p}{2(m+2)D}}\right] \exp\left\{-k \sqrt{(m+2) \frac{pl^2}{2D}}\right\}. \end{aligned} \quad (\text{B5})$$

Используя формулы для обратного преобразования Лапласа [17]:

$$\frac{e^{-\alpha\sqrt{p}}}{p} \rightarrow \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{t}}\right), \quad \frac{e^{-\alpha p}}{\sqrt{p}} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4t}\right), \quad (\text{B6})$$

находим количество примеси в ячейке (15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В. Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов // Композиты и наноструктуры. 2009. № 2. С. 5–23.
2. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Раточка И.В., Псахье С.Г., Колобов Ю.Р. Зернограничная диффузия никеля в субмикрористаллическом молибдене, полученном интенсивной пластической деформацией // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 4. С. 1–7.
3. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Гирсова Н.В. Влияние состояния границ и размера зерен на механизмы ползучести субмикрористаллического никеля // ФММ. 2001. Т. 91. № 5. С. 107–112.
4. Осинников Е.В., Мурзинова С.А., Истомина А.Ю., Попов В.В., Столбовский А.В., Фалахутдинов Р.М. Зернограничная диффузия ^{57}Co в ультрамелкозернистом никеле, полученном, интенсивной пластической деформацией // ФММ. 2021. Т. 122. № 10. С. 1049–1053.
5. Мерер Х. Диффузия в твердых телах Пер. с англ. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 536 с.

6. *Chen Y., Shutz C.A.* Geometric considerations for diffusion in polycrystalline solids // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 063524.
7. *Chen Y., Shutz C.A.* Contribution of triple junction to diffusion anomaly in nanocrystal in materials // *Scripta Mater.* 2007. V. 57. P. 253–256.
8. *Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Неласов И.В., Грабовецкая Г.П.* Исследование и компьютерное моделирование процесса межзеренной диффузии в субмикро- и нанокристаллических материалах // *Изв. Вузов. Физика.* 2008. Т. 51. № 4. С. 47–60.
9. *Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z.* Models of the defect structure and analysis of the mechanical behavior of nanocrystals // *Nano Structured Mater.* 1995. V. 6. P. 775–778.
10. *Ribbe J., Baither D., Schmitz G., Divinski S.V.* Ultrafast diffusion and internal porosity in ultrafine-grained copper-lead alloy prepared by equal channel angular pressing // *Scripta Mater.* 2009. V. 61. P. 129–132.
11. *Klinger L.M., Levin L.A., Petelin A.L.* The model of triple Junction Diffusion // *Defect and Diffusion Forum.* 1997. V. 143–147. P. 1523–1526.
12. *Levine H.S., MacCallum C.J.* Grain Boundary and Lattice Diffusion in Polycrystalline Bodies // *J. Appl. Phys.* 960. V. 31. № 4. P. 595–599.
13. *Каур И., Густ В.* Диффузия по границам зерен и фаз. М.: “Машиностроение”, 1991. 447 с.
14. *Грабовецкая Г.П., Раточка И.В., Колобов Ю.Р., Пучкарева Л.Н.* Сравнительные исследования зернограничной диффузии меди в субмикро- и крупнокристаллическом никеле // *ФММ.* 1997. Т. 83. № 3. С. 112–115.
15. *Лаврентьев М.А., Шабат Б.В.* Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1973. 595 с.
16. *Кесарев А.Г., Кондратьев В.В., Ломаев И.Л.* К теории атомной диффузии после ионной имплантации // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 11. С. 1160–1165.
17. *Диткин. В.А., Прудников А.П.* Справочник по операционному исчислению. М.: Высшая Школа, 1965. 466 с.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.293'782:539.55:539.56

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА НИОБИЯ С КРЕМНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ

© 2023 г. И. В. Сапегина^а, *, А. Н. Лубнин^а, В. И. Ладьянов^а^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: sairvl@mail.ru

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 02.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Исследованы литые сплавы Nb–14 ат. % Si–9 ат. % Al, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) и методом СВС с последующим электродуговым переплавом. В сплаве, полученном методом СВС, формируется структура, состоящая из твердого раствора кремния и алюминия в ниобии (Nb_{SS}), интерметаллида Nb_3Al и силицида $\beta-Nb_5(Si, Al)_3$. В сплаве после электродугового переплава произошло подавление образования фазы Nb_3Al и сформировалась дисперсная двухфазная структура из Nb_{SS} и $\beta-Nb_5(Si, Al)_3$. Увеличение объемной доли Nb_{SS} и дисперсность структуры сплава после электродугового переплава, приводит к повышению его вязкости разрушения до 14.8 ± 0.8 МПа м^{1/2} по сравнению с 7.7 ± 0.8 МПа м^{1/2} для сплава, полученного СВС.

Ключевые слова: силициды ниобия, СВС, твердость, вязкость разрушения

DOI: 10.31857/S0015323022601556, EDN: CLUQRH

ВВЕДЕНИЕ

Для замены никелевых жаропрочных сплавов рассматривают сплавы на основе тугоплавких металлов – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, упрочненных силицидами этих элементов. Среди тугоплавких элементов наиболее перспективным является сплав ниобия с кремнием из-за его низкой плотности $6.6\text{--}7.2$ г/см³ [1]. Сплавы системы Nb–Si отличаются высокой жаропрочностью, но низким сопротивлением хрупкому разрушению при комнатной температуре. Низкотемпературная вязкость разрушения определяется твердым раствором ниобия Nb_{SS} , а высокотемпературная прочность – силицидами. В системе Nb–Si при концентрации кремния до 37.5 ат. % образуются силициды Nb_3Si и Nb_5Si_3 [2]. Силицид Nb_5Si_3 имеет две модификации: высокотемпературную $\beta-Nb_5Si_3$ (тип W_5Si_3) и низкотемпературную $\alpha-Nb_5Si_3$ (тип Cr_5B_3).

Сплавы на основе системы Nb–Si получают как методами порошковой металлургии: метод механического легирования, СВС [3, 4], так и традиционными металлургическими методами: вакуумно-дуговой, индукционной, электродуговой плавками [5–7]. При использовании индукционной плавки и направленной кристаллизации (метод Чохральского) сплавов Nb–(10–18) ат. % Si формировалась структура $Nb_{SS}\text{--}Nb_3Si$ [5]. Вязкость разрушения для сплава Nb–10 ат. % Si со-

ставляет 14.2 ± 0.5 МПа м^{1/2} и уменьшается до 5.8 ± 0.5 МПа м^{1/2} с увеличением содержания кремния до 18 ат.%. В работе [7] сплавы Nb–(10–18) ат. % Si были получены дуговой плавкой в атмосфере аргона с направленной кристаллизацией и дополнительно термообработаны при 1700°C 48 ч. В полученных данным способом сплавах формируется структура $Nb_{SS}\text{--}\alpha-Nb_5Si_3$. Вязкость разрушения при комнатной температуре составляет 12 ± 0.8 МПа м^{1/2} для сплава Nb–10 ат. % Si и резко уменьшается до 4.5 ± 0.8 МПа м^{1/2} по мере приближения к эвтектическому составу. Улучшение трещиностойкости ниобий-кремневых сплавов наблюдали при легировании их алюминием [8, 9].

В тройной системе Nb–Si–Al алюминий препятствует образованию силицида Nb_3Si , равновесными фазами в области малых концентраций алюминия (до 5 ат. %) будут Nb_{SS} и низкотемпературный силицид $\alpha-Nb_5Si_3$ [10, 11]. Однако в работах [8, 9, 12], где исследовали сплавы состава Nb–(13–16) ат. % Si–(3–9) ат. % Al, сообщается, что фазовый состав литых сплавов был Nb_{SS} и $\beta-Nb_5Si_3$. Формирование высокотемпературной модификации силицида Nb_5Si_3 предпочтительней, поскольку пластичность силицида $\beta-Nb_5Si_3$ при комнатной температуре превосходит пластичность силицида $\alpha-Nb_5Si_3$ [13]. На вязкость разрушения влияет и морфология структуры. При ис-

Таблица 1. Состав полученных сплавов, параметры решетки и объемные доли наблюдаемых фаз

Метод получения сплава	Состав сплава	Параметр решетки, нм			Соотношение фаз $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3 : \text{Nb}_{\text{SS}} : \text{Nb}_3\text{Al}$
		Nb_{SS}	$\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$	Nb_3Al	
СВС	Nb— 14.1 ± 0.3 ат. % Si— 9.2 ± 0.3 ат. % Al	$a = 0.3304_{(2)}$	$a = 1.0123_{(4)}$ $c = 0.5084_{(4)}$	$a = 0.5184_{(3)}$	49.7 ₍₄₎ : 33.0 ₍₄₎ : 17.3 ₍₄₎
СВС+ЭДП	Nb— 13.9 ± 0.3 ат. % Si— 8.9 ± 0.3 ат. % Al	$a = 0.3297_{(2)}$	$a = 1.0106_{(4)}$ $c = 0.5081_{(4)}$	—	52.4 ₍₄₎ : 47.6 ₍₄₎

пользовании литья с вакуумным всасыванием сформировалась ультрадисперсная структура, и вязкость разрушения сплава Nb—12.7 ат. % Si—9 ат. % Al составила 20 МПа м^{1/2} [8]. Таким образом, наблюдается, что в зависимости от способа получения ниобий-кремниевые сплавы имеют разную структуру и соответственно различные свойства.

В настоящей работе исследованы структура и механические свойства литых сплавов с составом Nb—14 ат. % Si—9 ат. % Al в зависимости от использования различных технологий их изготовления. Образцы сплава Nb—Si—Al были получены самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) и методом СВС с последующим электродуговым переплавом (СВС + ЭДП).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза образцов сплава Nb—Si—Al была взята смесь Nb₂O₅ + Al + Si, с соотношением Nb : Si = 95 : 5 и концентрацией алюминия выше стехиометрического значения. В качестве реагентов при синтезе сплава Nb—Si—Al использовали следующие

материалы: оксид Nb₂O₅ (99.5%), кремний марки КР 00 (99.0%) и порошок алюминиевый марки АСД-1 (99.7%). Для повышения экзотермичности реакции добавляли перхлорат калия. Взвешенные компоненты шихты смешивали в смесителе. Синтез проводили в СВС-реакторе закрытого типа в атмосфере аргона в тигле из оксида магния. Поскольку высокая температура горения приводит к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении, синтез проводили при давлении 8 МПа. Продуктом синтеза был металлический слиток массой 0.3 кг. После выплавки слиток разрезали электроискровым методом. Среднюю часть слитка переплавляли электродуговым методом (ЭДП) в атмосфере аргона при давлении 0.1 МПа в медной изложнице. Структуру исследовали методами рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-6, CuK α -излучение) и растровой электронной микроскопии (микроскоп “Thermo Fisher Scientific Quattro S” с EDAX “Octane Elect Plus EDS System”). Фазовый состав образцов определяли с применением пакета программ [14], объемные доли фаз определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Механические характеристики (твердость и вязкость разрушения) измеряли методом Виккерса на установке ИТБРВ-АМ при нагрузке 294 Н в течение 10 с. Модуль упругости определяли методом сжатия на установке РЕМ-100-А на цилиндрических образцах при отношении высоты к диаметру образца 5 : 1. Химический состав полученных сплавов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью сканирующего ИСО спектрометра “Spectroflame Modula S” (табл. 1).

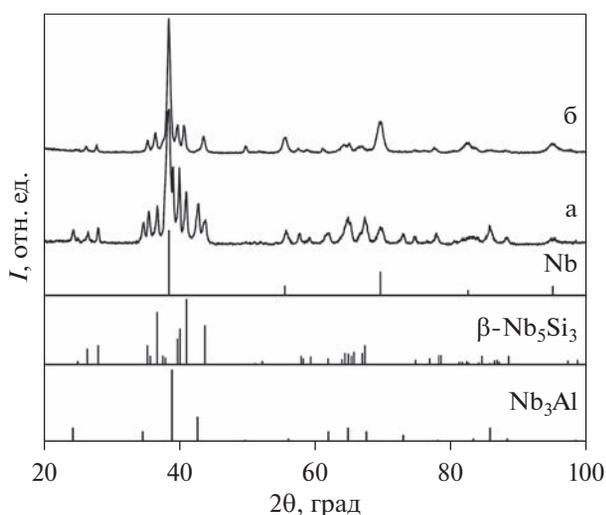


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплавов Nb—14 ат. % Si—9 ат. % Al, полученных: (а) СВС; (б) СВС + ЭДП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ образца сплава, полученного СВС-методом, показал наличие трех фаз — Nb₃Al, Nb_{SS} и $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ (рис. 1а). Параметры решетки этих фаз и их объемные доли представлены в таблице 1. Параметр решетки Nb_{SS} близок к значению для чистого ниобия ($a = 0.3306$ нм JCPDS 35-789). Можно предполагать, что происходит обеднение твердого раствора ниобия по кремнию и алюминию из-за формирования ин-

терметаллида Nb_3Al и силицида Nb_5Si_3 . Однако надо учитывать, что введение алюминия приводит к уменьшению параметра решетки Nb_{SS} [15], а введение кремния, напротив, к его увеличению [16], так что возможна взаимная компенсация влияния алюминия и кремния на параметр решетки твердого раствора ниобия. По данным работы [8] для сплава $Nb-12.7$ ат. % $Si-9$ ат. % Al параметр решетки $a(Nb_{SS}) = 0.312 \pm 0.001$ нм и состав Nb_{SS} ламелей – $Nb-2.4$ ат. % $Si-10.6$ ат. % Al . Поэтому можно полагать, что именно противоположное влияние алюминия и кремния на параметр решетки Nb_{SS} привело к полученному нами результату. Параметр решетки интерметаллида не отличается от справочных значений ($a = 0.5184$ нм JCPDS 12-85), тогда как для силицида наблюдается сильное отклонение от справочных значений для $\beta-Nb_5Si_3$ ($a = 1.0028$ нм, $c = 0.5069$ нм JCPDS 30-875) и параметры ближе к значениям для $Nb_{10}Si_3Al_3$ ($a = 1.016$ нм, $c = 0.5081$ нм JCPDS 16-845). Кристаллическая структура и параметры решетки фазы $Nb_{10}Si_3Al_3$ были описаны в работе [17], эта фаза изоструктурна $\beta-Nb_5Si_3$ и ее можно рассматривать как твердый раствор алюминия в высокотемпературной модификации силицида Nb_5Si_3 [10, 18].

В системе $Nb-Si-Al$ [10, 11] для сплавов нашего состава равновесными фазами будут твердый раствор ниобия Nb_{SS} , интерметаллид Nb_3Al и низкотемпературный силицид $\alpha-Nb_5Si_3$. Таким образом, в литом сплаве, полученном методом СВС, наблюдается формирование неравновесной структуры, что призывает к исследованию стабильности структуры при температурах $1300^\circ C$ и выше. Но данное исследование является материалом еще одной статьи, поскольку наблюдается расхождение в растворимости Al в $\alpha-Nb_5Si_3$. Количество растворенного алюминия сообщали очень поразному различные группы исследователей: в работах [17, 19] предположили очень низкую растворимость (близкую к нулю) Al в $\alpha-Nb_5Si_3$ при $1400^\circ C$, в работе [10] оценили растворимость порядка 8 ат. % Al при $1000^\circ C$. Малая растворимость алюминия в $\alpha-Nb_5Si_3$ может привести к увеличению объемной доли интерметаллида Nb_3Al и соответственно снизить объемную долю Nb_{SS} .

Изображение структуры литого сплава $Nb-14$ ат. % $Si-9$ ат. % Al , полученного методом СВС, представлено на рис. 2а: серые дендриты округло-граненной формы, округлые частицы и эвтектика с серо-белым контрастом.

По данным энергодисперсионного анализа округлые частицы обогащены алюминием и обеднены кремнием, их химический состав – $Nb-4.7 \pm 0.9$ ат. % $Si-18.6 \pm 0.8$ ат. % Al , т.е. это интерметаллиды Nb_3Al . Дендриты представляют собой фазу $Nb_5(Si, Al)_3$ с содержанием кремния

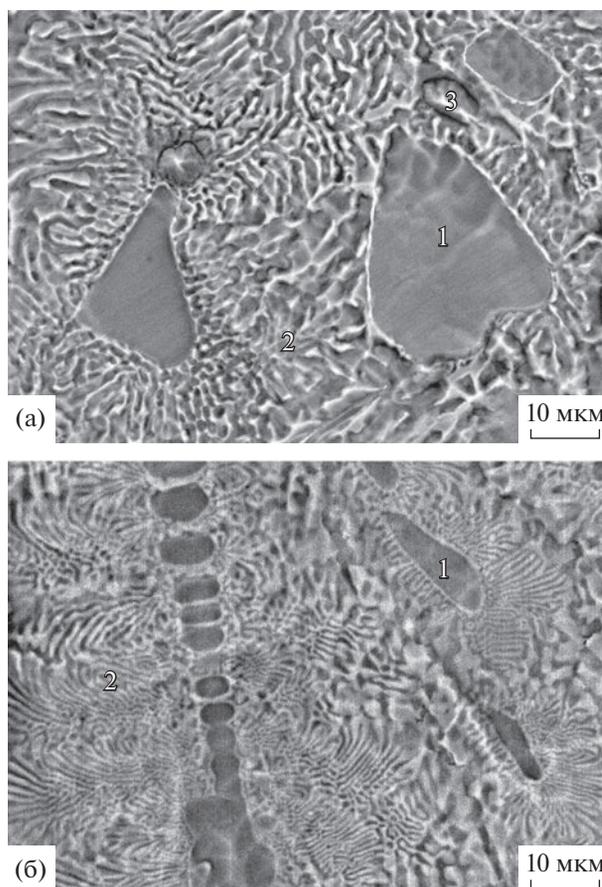


Рис. 2. Микроструктура сплавов $Nb-14$ ат. % $Si-9$ ат. % Al , полученных: (а) СВС; (б) СВС + ЭДП. (1 – $\beta-Nb_5(Si, Al)_3$, 2 – $Nb_{SS} + \beta-Nb_5(Si, Al)_3$, 3 – Nb_3Al).

32.8 ± 0.8 ат. % и алюминия 5.4 ± 0.9 ат. %, что дополнительно подтверждается исследованием формы кристаллов. В бинарной системе $Nb-Si$ морфология первичной фазы зависит от содержания кремния: силицид Nb_3Si растет в виде сильно ограненных кристаллов, напротив, дендриты твердого раствора Nb_{SS} округлены, дендриты силицида Nb_5Si_3 имеют частично ограненную форму [6, 20]. Склонность фаз к образованию кристаллов округлых или ограненных форм зависит от формирования атомно-гладкой или атомно-шероховатой поверхности кристалла на межфазной границе кристалл–расплав [21]. Скорости роста атомно-шероховатых поверхностей почти одинаковы во всех направлениях, форма растущего кристалла — округлая, а атомно-гладкие поверхности растут послойно. Для анализа структуры кристаллической поверхности используют критерий Джексона: $\alpha = \Delta S/R$, где ΔS – энтропия плавления, R – газовая постоянная. Если $\alpha > 4$, то поверхность считается атомно-гладкой, при $\alpha < 2$ – атомно-шероховатой. Значениям α от 2 до 4 включительно отвечает промежуточный тип, ко-

Таблица 2. Механические свойства исследуемых сплавов

Метод получения сплава	Твердость, H_V	Модуль упругости E , ГПа	Вязкость разрушения K_I , МПа м ^{1/2}
СВС	866 ± 10	177.6 ± 6.7	7.7 ± 0.8
СВС + ЭДП	771 ± 10	160.2 ± 5.1	14.8 ± 0.8

гда возможно существование как атомно-гладких, так и шероховатых поверхностей на кристалле. Используя данные работы [22] по энтропии плавления для силицида Nb_5Si_3 , получаем $\alpha = 2.3$, что соответствует наблюдаемой морфологии дендрита. На основе вида дендритов, рентгенофазового и энергодисперсионного анализа, можно заключить, что это $\beta-Nb_5Si_3$, где часть атомов кремния замещена атомами алюминия. Состав эвтектики, полученный энергодисперсионным анализом: Nb–16.7 ± 0.8 ат. % Si–6.1 ± 0.9 ат. % Al, поэтому в соответствии с результатами рентгенофазового анализа, пластины в эвтектике можно идентифицировать как твердый раствор на основе ниобия и $\beta-Nb_5(Si, Al)_3$.

После дополнительного электродугового переплава образца, полученного методом СВС, не наблюдается сильного изменения в концентрационном составе сплава (см. табл. 1). Однако происходит изменение структуры и фазового состава полученного сплава. Рентгенофазовый анализ образца после переплава показал наличие только фаз Nb_{SS} и $\beta-Nb_5Si_3$ (рис. 16), увеличение скорости затвердевания сплава вследствие использования медной изложницы подавило образование фазы Nb_3Al . Параметры решеток Nb_{SS} и $\beta-Nb_5Si_3$ близки к значениям этих фаз в сплаве, полученном методом СВС, т.е. при затвердевании после переплава произошло формирование твердого раствора кремния и алюминия в ниобии и силицида $\beta-Nb_5Si_3$, в котором часть атомов кремния замещена атомами алюминия. Соответствующая микроструктура представлена на рис. 26. По внешнему виду структура похожа на изображения структур бинарных сплавов Nb–Si заэвтектического состава с содержанием кремния 22–25 ат. %: плавно изогнутые с редкими гранями дендриты $\beta-Nb_5Si_3$ и эвтектика $Nb_{SS} + \beta-Nb_3Si$ [20, 23]. В сплаве после переплава дендриты также представляют собой силицид $\beta-Nb_5(Si, Al)_3$ с содержанием кремния 31.7 ± 0.8 ат. % и алюминия 7.4 ± 0.9 ат. %. Однако эвтектику формируют фазы Nb_{SS} и $\beta-Nb_5(Si, Al)_3$, ее состав Nb–15.0 ± 0.8 ат. % Si–9.1 ± 0.9 ат. % Al. С увеличением скорости охлаждения возрастает количество центров кристаллизации, что приводит как к смене механизма роста кристаллов с послыоного на нормальный, отражаясь в формировании более

округлых дендритов, так и к формированию более дисперсной структуры.

Одним из важнейших показателей механических свойств, характеризующих конструкционную прочность, является вязкость разрушения. В качестве критерия вязкости разрушения используют критический коэффициент интенсивности напряжений K_I . Критерий вязкости разрушения (с размерностью МПа м^{1/2}) может быть рассчитан по формуле [24]:

$$K_I = 0.016(E/H_V)^{0.5} P/(l)^{1.5}, \quad (1)$$

где E – модуль упругости материала (МПа), H_V – твердость материала по Виккерсу (МПа), P – нагрузка на индентор (Н), l – длина радиальной трещины (м). Твердость сплава измеряли при нагрузке 294 Н, значения твердости для сплавов приведены в табл. 2. Значения твердости сплава зависят как от фазового состава, так и от морфологии структуры. При уменьшении морфологии структуры, согласно закону Холла–Петча, твердость должна возрастать, поэтому более низкое значение твердости в переплавленном сплаве связано с подавлением образования твердого интерметаллида Nb_3Al и формированием двухфазной структуры $Nb_{SS}-\beta-Nb_5Si_3$ с повышением объемной доли Nb_{SS} (см. табл. 1). Дисперсность структуры мало влияет на модуль упругости E . Модуль упругости наноструктурированного материала (размер зерна 20–100 нм), практически тот же, что и у объемного с микронными размерами зерен [25]. Модуль упругости чистого ниобия и силицида равны соответственно 101.9 и 269 ГПа [13], поэтому меньшее значение E (табл. 2) для сплава, полученного СВС + ЭДП, связана с повышением объемной доли Nb_{SS} .

Определенные по формуле 1 значения K_I представлены в табл. 2. Вязкость разрушения силицида Nb_5Si_3 очень низка, порядка 2 МПа м^{1/2} [26], значения вязкости твердого раствора $Nb_{SS} \sim 30–40$ МПа м^{1/2} [27], поэтому больший вклад в улучшение трещиностойкости сплава вносит фаза Nb_{SS} . Увеличение объемной доли Nb_{SS} и дисперсность структуры приводит к резкому возрастанию вязкости разрушения от 7.7 ± 0.8 МПа м^{1/2} (сплав, полученный СВС) до 14.8 ± 0.8 МПа м^{1/2} (СВС + ЭДП).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что различие в технологии изготовления литых сплавов Nb–14 ат. % Si–9 ат. % Al влияет на фазовый состав, структуру и свойства полученных сплавов. В обоих случаях наблюдается формирование неравновесных структур. В литом сплаве, полученном СВС методом, происходит формирование твердого раствора кремния и алюминия в ниобии Nb_{SS}, интерметаллида Nb₃Al и силицида β-Nb₅Si₃, в котором часть атомов кремния замещена атомами алюминия. В сплаве после дополнительного электродугового переплава происходит подавление образования фазы Nb₃Al и формируется структура из дендритов фазы β-Nb₅(Si, Al)₃ и эвтектики Nb_{SS} + β-Nb₅(Si, Al)₃. Повышение объемной доли Nb_{SS} и дисперсность структуры сплава в результате электродугового переплава приводит к увеличению его вязкости разрушения по сравнению со сплавом, полученным СВС.

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиции // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29–38.
2. Kocherzhinsky Yu.A., Yupko L.M. Shishkin E.A. State diagram Nb–Si // Russ. Metall. 1980. № 1. P. 206–211.
3. Kimura Y., Yamaoka H., Sekido N., Mishima Y. Processing, microstructure, mechanical properties of Nb/Nb₅Si₃ two phase alloys // Metal. Mater. Trans. A. 2005. V. 36A. № 3. P. 483–488.
4. Yukhvid V.I., Alymov M.I., Sanin V.N., Andreev D.E., Sachkova N.V. Self-propagating high-temperature synthesis of Niobium Silicide-based composite materials // Inorganic Mater. 2015. V. 51. № 12. P. 1251–1257. <https://doi.org/10.1134/S0020168515110151>
5. Bewlay B.P., Lipsitt H.A., Jackson M.R., Reeder W.J., Sutliff J.A. Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys // Mater. Sci. Eng. A. 1995. V.192/193. P. 534–543.
6. Mendiratta M.G., Dimiduk D.M. Microstructures and mechanical behavior of two-phase niobium silicide-niobium alloys // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1989. V. 133. P.441–446.
7. Kim W.Y., Tanaka H., Kasama A., Hanada S. Microstructure and room temperature fracture toughness of Nb_{SS}/Nb₅Si₃ in situ composites // Intermetallics. 2001. V. 9. P. 827–834. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00072-3)
8. Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K. Microstructure and mechanical properties of oxidation resistant suction cast Nb–Si–Al alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 559. № 1. P. 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.027>
9. Sapegina I.V., Pushkarev B.E., Tereshkina S.A., Ladyanov V.I. Structure and properties of nb–si–al hypoeutectic alloys obtained by aluminothermy at different cooling rates // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2021, V. 15. № 6. P. 1345–1348. <https://doi.org/10.1134/S1027451021060422>
10. Zhao J.C., Peluso L.A., Jackson M.R., Tan L. Phase diagram of the Nb–Al–Si ternary system // J. Alloys Compds. 2003. № 4. P. 183–188. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00524-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00524-3)
11. Raghavan V. State diagram Al–Nb–Si // J. Phase Equilibria and Diffusion. V. 27. № 2. 2006. P. 163–165. <https://doi.org/10.1361/154770306X97272>
12. Qu S., Han Y., Sang L. Effects of alloying elements on phase stability in Nb–Si system intermetallics materials // Intermetallics. 2007. V. 15. P. 810–813. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.10.044>
13. Papadimitriou I., Uttonet C., Scott A., Tsakiroopoulos P. Ab initio study of the intermetallics in Nb–Si binary system // Intermetallics. 2014. V. 54. P. 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.05.020>
14. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // Metal. Sci. Heat Treatment. 2000. V. 42. № 8. P. 309–313. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
15. Kammerdiner L., Luo H.L. Superconductivity in the Nb-rich Nb–Al alloys // J. Appl. Phys. V. 43. № 11. 1972. P. 4728–4731. <https://doi.org/10.1063/1.1660995>
16. Кузьмина Н.А., Бондаренко Ю.А. Исследование фазового состава и структуры ниобий-кремниевый композита, полученного методом направленной кристаллизации в жидкометаллическом охладителе // Труды ВИАМ. 2016. Т. 41. № 5. С. 19–27.
17. Brukl C., Nowotny H., Benesovsky F. Study of the Ternary Systems V–Al–Si, Nb–Al–Si, Cr–Al–Si, Mo–Al–Si, and Cr(Mo)–Al–Si. Monatsh Chemie. 1961. 92. P. 967–980.
18. Pan V.M., Latysheva V.I., Kulik O.G., Popov A.G., Litvinenko E.N. State diagrams of Nb–NbAl₃–Nb₅Si₃ // Russ. Metall. 1984. № 4. P.233–235.
19. Murakami T., Sasaki S., Ichikawa K., Kitahara A. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of Nb–Si–Al and Nb–Si–N powder compacts prepared by spark plasma sintering // Intermetallics. 2001. V. 9. P. 621–627.
20. Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K. Microstructural and mechanical behavior study of suction cast Nb–Si binary alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 583. P. 188–198. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.045>

21. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лабочев А.Н. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. 408 с.
22. Shao G. Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Al system // *Intermetallics*. 2004. V. 12. № 6. P. 655–664. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.03.011>
23. Sekido N., Kimura Y., Miura S., Mishima Y. Solidification process and mechanical behavior of the Nb/Nb₅Si₃ two phase alloys in the Nb–Ti–Si System // *Mater. Trans.* 2004. V. 45. № 12. P. 3264–3271.
24. Lawn B. R., Evans A. G., Marshall D. B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system // *Journal of the American Ceramic Society*. 1981. № 9. P. 533–538.
25. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. 192 с.
26. Jackson M.R., Bewlay B.P., Rowe R.G., Skelly D.W., Lipsitt H.A. High-temperature refractory metal-intermetallic composites // *JOM*. 1996. V. 48. № 1. P. 39–45.
27. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si–композиты // *Материаловедение*. 2010. № 10. С. 18–27.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 621.039.546.53

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРОНОПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ $Al + B_4C$ И $Al + B$, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

© 2023 г. В. Ф. Косарев^{a, *}, С. В. Клинков^a, В. С. Шикалов^a, А. Е. Чесноков^a

^aИнститут теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vkos@itam.nsc.ru

Поступила в редакцию 10.06.2022 г.

После доработки 29.11.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Впервые представлены результаты сопоставления эффективности поглощения тепловых нейтронов композиционными покрытиями, нанесенными методом холодного газодинамического напыления из механоактивированных смесей порошков $Al + B_4C$ и $Al + B$ на поверхность образцов из нержавеющей стали, и эталоном. Сравнение с эталоном, в качестве которого выступали пластины из бористой стали, показало, что полученные покрытия несколько уступают по эффективности поглощения нейтронов. Для оценки необходимой толщины покрытий предложен подход, основанный на обработке полученных экспериментальных данных, в частности, учитывающий зависимость сечения поглощения от пройденного потоком нейтронов расстояния. Также в результате проведенного анализа показано, что имеющаяся волнистость покрытия практически не оказывает влияния на его защитные свойства (коэффициент поглощения нейтронов).

Ключевые слова: шаровая планетарная мельница, холодное газодинамическое напыление, нейтроннопоглощающие материалы, композиционное покрытие, бор, карбид бора

DOI: 10.31857/S0015323022600629, **EDN:** CLEOEA

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость разработки материалов для нейтронной защиты является актуальной задачей. Для этой цели предлагается вводить в стали или сплавы алюминия нейтронпоглощающие элементы, такие как бор, гадолиний, самарий, см., напр., работы [1–5].

В последнее десятилетие предпринимаются попытки использовать B_4C/Al композиты для создания эффективной нейтронной защиты. В основном такие композиты получают методами порошковой [4] и литейной [5] металлургии. Увеличение содержания карбида бора улучшает нейтронную защиту, но в то же время ухудшает пластичность и саму возможность получения композита. Возникает вопрос как сделать материал с хорошей нейтронной защитой и приемлемыми механическими свойствами. В этой связи метод холодного газодинамического напыления (ХГН) является привлекательной альтернативой для получения B_4C/Al композитных покрытий. В методе ХГН минимизируются образование оксидов, пористость, фазовые превращения и термические напряжения в покрытиях. Кроме того, этот метод обладает высокой производительностью и открывает

возможности разработки на его основе аддитивных технологий для изготовления трехмерных изделий.

Обзор работ, посвященных созданию борсодержащих покрытий методом ХГН, представлен в работе [6]. Здесь мы приведем только результаты, касающиеся содержания карбида бора в покрытиях и коэффициента поглощения нейтронов. В работе [7] для напыления использовали два вида порошков. Первый был получен перемешиванием порошка алюминия $Al-12Si$ с 20 вес. % порошка карбида бора. Второй порошок был получен обработкой смеси того же состава в шаровой мельнице. Напыление проводили на подложки из алюминиевого сплава $Al-6061$ и нержавеющей стали 316L. Покрытия получились с содержанием карбида бора 12.4 и 17.9 об. %, т.е. обработка порошка в шаровой мельнице позволила в итоге увеличить содержание карбида бора в покрытии. В работе [8] авторы использовали порошок алюминиевого сплава $Al 5356$. Получены схожие результаты: покрытие из обработанного в шаровой мельнице порошка содержит большее количество карбида бора (17.5 и 14.5 об. % соответственно). В работе [9] использовали смесь порошка алюми-

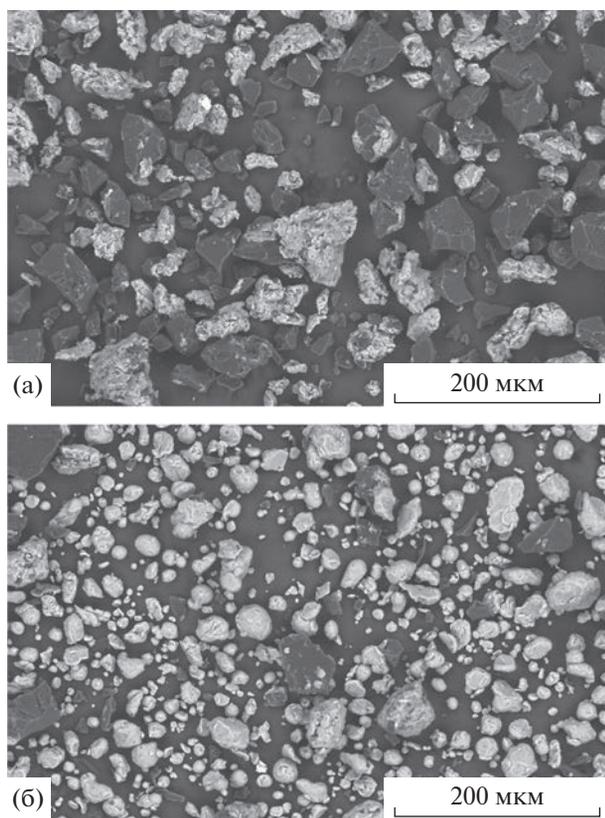


Рис. 1. Общий вид механически обработанной композиционной смеси алюминия и карбида бора (а), алюминия и поликристаллического бора (б).

ния с 30 вес. % порошка карбида бора для напыления на подложку из алюминия. Содержание карбида бора в покрытии, по мнению авторов, было 33 об. %, что вызывает сомнения, поскольку согласно большинству других работ при напылении подобных смесей наблюдается существенное уменьшение содержания карбида бора в покрытиях по сравнению с его содержанием в порошке. В работе [10] порошок алюминия смешивался с 40 вес. % порошка карбида бора во вращающемся барабане с 5 мм шариками из оксида циркония. Покрытие наносилось на подложку из алюминиевого сплава Al 6061 T6. Содержание карбида бора в покрытии оказалось равным 23 об. %. Далее проводили отжиг покрытия при разных температурах от 200 до 500°C. Авторы провели тесты на задержку нейтронов покрытиями. Неотожженное и отожженное (500°C) покрытия показали близкие результаты: при толщине покрытий 5 мм коэффициент поглощения составил 50 и 55% соответственно. В работах [11, 12] авторы добавили дополнительную обработку – прокатку покрытий и обработку горячим прессованием, что в итоге позволило им существенно уменьшить пористость покрытий (до 0.08%) и увеличить их прочность на разрыв (до 185 МПа). В работе [13] авто-

ры успешно провели восстановление поверхности композитной Al/B₄C пластины путем нанесения композитного Al/B₄C ХГН покрытия с последующей прокаткой. В работе [14] представлен обзор возможностей применения метода ХГН в ядерной энергетике, однако в части, посвященной получению борсодержащих покрытий, упоминаются работы, уже представленные выше.

Данный обзор показывает, что работы в основном сосредоточены на изучении и улучшении механических свойств покрытий, полученных из смесей порошков Al и B₄C методом ХГН. Цель данной работы – изучение зависимости коэффициента поглощения нейтронов образцов из нержавеющей стали с покрытиями, содержащими карбид бора и бор, от толщины покрытия и сравнение этих характеристик с эталонным образцом из бористой стали.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошок алюминия (марки АСД-1), поликристаллического бора (ТУ 113-12-11.098-88) и карбида бора (марки F 220). Частицы порошка алюминия имеют форму, близкую к сферической, со средним размером 27 мкм. Частицам бора и карбида бора характерна осколочная форма со средним размером 46.5 и 65.2 мкм. Измерение размеров частиц проводили на лазерном дифракционном анализаторе LS 13 320 (Beckman Coulter, США).

Механическую обработку порошковой смеси алюминия совместно с 50 вес. % частиц порошка бора и карбида бора проводили в высокоэнергетической планетарной мельнице “Активатор-2SL” в воздушной атмосфере. Параметры механической обработки: Al + B₄C – 3 мин, $a = 117$ г; Al + B – 1 мин, $a = 60$ г (a – ускорение мелющих тел) [15]. Вид механически обработанных композиционных смесей представлен на рис. 1.

Нанесение покрытий проводили на установке ХГН (ИТПМ СО РАН, Россия) на подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с размерами 20 × 20 × 5.0 мм с использованием осесимметричного сопла Лавалья длиной 130 мм с диаметрами критического и выходного сечения 2.8 и 6.5 мм, соответственно. Сопловой узел с нагревателем газа крепился на шестиосевом роботе KUKA KR 16-2 (Германия), что позволяло с точностью до 10 мкм перемещать сопло относительно подложки. В качестве рабочего газа был выбран сжатый воздух, давление торможения – 4.0 МПа, температура торможения – 573 К. Морфологию и структуру покрытий определяли с помощью электронного микроскопа EVO MA15 (Carl Zeiss, Германия) с использованием детектора обратнорассеянных электронов. Объемное содержание фаз определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с

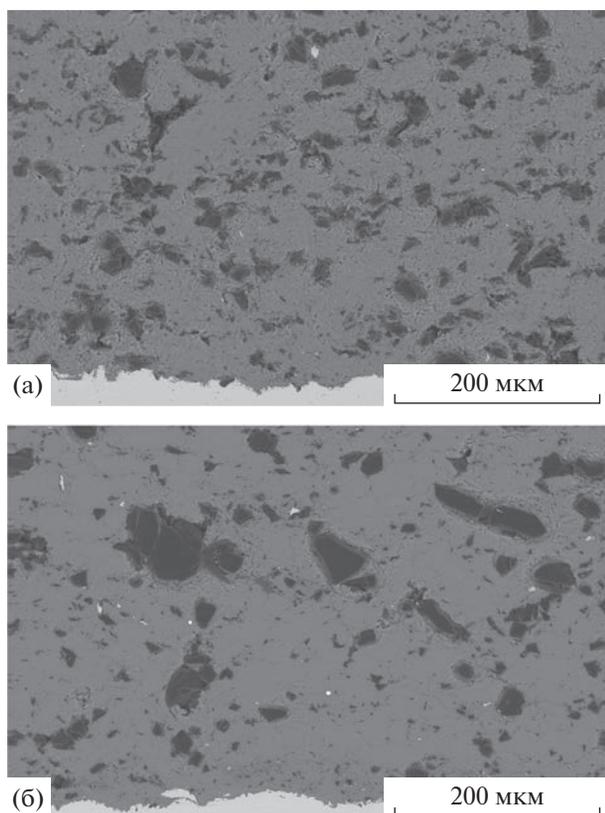


Рис. 2. Микрофотографии шлифа поперечного среза ХГН покрытий, полученных из порошков состава: а – Al + 50 вес. % B_4C , б – Al + 50 вес. % B.

использованием рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, Германия).

Исследования поглощения проводили в лабораторных условиях с использованием стандартного источника Pu–Be и полиэтиленового замедлителя толщиной 100 мм. Образец размещался в непосредственной близости от замедлителя. Нейтронное излучение регистрировали с использованием стандартного счетчика Гелий-18/300-8.0/ОЦ. Относительную эффективность поглощения тепловых нейтронов определяли как отношение интенсивности, измеренной после пластин, к интенсивности, измеренной без установленных пластин. Время накопления каждого измерения – 300 с, количество регистрируемых в секунду нейтронов около 60.

Измерения проводили для двух типов образцов: нержавеющая сталь с покрытием Al + B_4C толщиной 1.5 мм и с покрытием Al + B толщиной 1.3 мм, и эталона – пластины толщиной 5 мм из стали ЧС82 (содержащей 2% бора по массе), используемой для стеллажей хранения отработанного ядерного топлива АЭС.

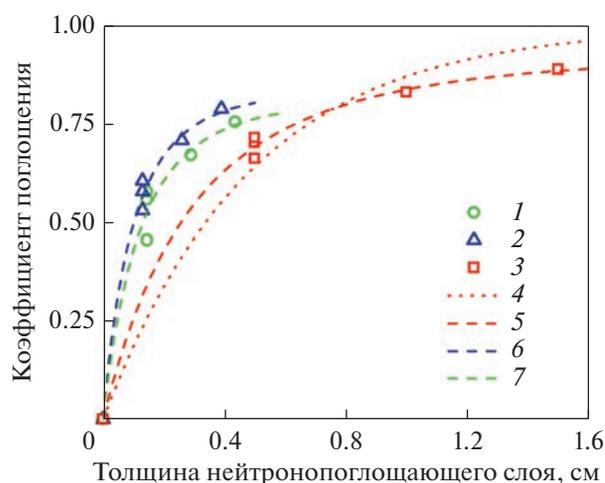


Рис. 3. Результаты измерений коэффициента поглощения нейтронов при прохождении их через один, два и три образца. Экспериментальные результаты: 1 – покрытие Al + B_4C , 2 – покрытие Al + B, 3 – эталонный образец. Аппроксимации: 4 – эталонный образец, $\sigma(z) = \text{const}$, 5–7 – сечение поглощения зависит от расстояния по (4); 5 – эталонный образец, 6 – Al + B, 7 – Al + B_4C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены микрофотографии поперечного среза исследуемых ХГН покрытий. Видно, что структура покрытия плотная с равномерно распределенными частицами бора/карбида бора. Оценки показали, что содержание в покрытии карбида бора и бора находится в пределах 15–20 об. %. Объемное содержание бора и карбида бора, полученное методом РФА, составило 14 и 15 об. % соответственно. Это соответствует содержанию бора 14 и 12 об. %. Измеренная пористость покрытия – менее 2%, адгезионная прочность покрытия Al + $B_4C \approx 42$ МПа, что более чем в два раза выше, чем прочность покрытия из чистого алюминия.

Для оценки зависимости эффективности поглощения от толщины нейтронопоглощающего слоя измерения проводили с использованием в качестве мишени одного и комбинации из двух и трех образцов. На рис. 3 показаны результаты испытаний на поглощение тепловых нейтронов образцами с композитными покрытиями разных составов – Al + B_4C , Al + B, и эталонным образцом при прохождении нейтронов через один, два и три образца. У эталонного образца суммировалась толщина образцов, а у образцов с покрытием – толщина покрытия.

Результаты испытаний показали, что композитное покрытие с поликристаллическим бором, несмотря на меньшую толщину покрытия (1.3 мм против 1.5 мм) проявляет лучшие барьерные

свойства по сравнению с покрытием, содержащим карбид бора. Сравнение этих покрытий с эталонным образцом показало, что при таких толщинах они несколько уступают по поглощению нейтронов эталонному образцу. Ниже будет проведена оценка необходимой толщины покрытий.

Для нейтронов с заданной энергией E изменение их потока $j(z, E)$ с пройденным расстоянием в поглощающей среде z определяется уравнением (см., напр., [16]):

$$\frac{dj(z, E)}{dz} = -n_B \sigma(E) j(z, E). \quad (1)$$

Здесь n_B – концентрация атомов бора, $\sigma(E)$ – сечение поглощения нейтронов (в нашей задаче атомами бора).

Зависимость коэффициента поглощения монокристаллических нейтронов от толщины образца z_c имеет вид:

$$\varepsilon = 1 - \exp(-n_B \sigma(E) z_c). \quad (2)$$

Аппроксимационная кривая 4 на рис. 3 построена по (2) в предположении, что сечение поглощения нейтронов не зависит от расстояния z , пройденного потоком нейтронов в нейтропоглощающем слое. Видно, однако, что она не точно описывает поведение экспериментальных данных.

В общем случае поток нейтронов состоит из нейтронов с разной энергией. Интегральная интенсивность будет меняться по уравнению, которое получим из уравнения (1) интегрированием его по всем энергиям нейтронов:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} I(z) &= -\bar{\sigma}(z) I(z); \\ \bar{\sigma}(z) &= n \frac{\int_0^{\infty} \sigma(E) j(z, E) dE}{\int_0^{\infty} j(z, E) dE}. \end{aligned} \quad (3)$$

Параметр $\bar{\sigma}(z)$ называют удельным сечением поглощения нейтронов, в общем случае зависящим от пройденного расстояния. Так как сечение поглощения обратно пропорционально скорости нейтрона $\sigma \sim 1/v_n \sim 1/\sqrt{E_n}$, то вероятность захвата атомами бора медленных нейтронов выше. По мере движения потока нейтронов по поглощающему слою функция распределения будет меняться в сторону увеличения средней энергии, что приводит к уменьшению сечения поглощения. Поскольку нашей целью является подбор простой аналитической формулы, аппроксимирующей экспериментальные данные по коэффициентам поглощения в окрестности той области, в ко-

торой они были получены, то мы предположим, что этот параметр уменьшается по закону:

$$\bar{\sigma}(z) = \bar{\sigma}_0 \exp(-z/z_0). \quad (4)$$

В общем виде зависимость коэффициента поглощения от z можно записать как

$$\varepsilon = 1 - \exp\left(-\int_0^{z_c} \bar{\sigma}(z) dz\right). \quad (5)$$

И с учетом (4) зависимость коэффициента поглощения от z_c будет иметь вид (6):

$$\varepsilon = 1 - \exp(-\bar{\sigma}_0 z_0 (1 - \exp(-z_c/z_0))). \quad (6)$$

Аппроксимация экспериментальных данных по методу наименьших квадратов позволяет найти коэффициенты: $\bar{\sigma}_0 = 3.15 \text{ см}^{-1}$, $z_0 = 0.822 \text{ см}$ для эталонного образца из бористой стали (показано кривой 5 на рис. 3); $\bar{\sigma}_0 = 8.65 \text{ см}^{-1}$, $z_0 = 0.207 \text{ см}$ для покрытия с бором (показано кривой 6 на рис. 3); $\bar{\sigma}_0 = 6.85 \text{ см}^{-1}$, $z_0 = 0.241 \text{ см}$ для покрытия с карбидом бора (показано кривой 7 на рис. 3).

Из рис. 3 видно, что учет зависимости сечения поглощения от пройденного потоком нейтронов расстояния позволяет с хорошей точностью аппроксимировать экспериментальные данные.

По полученным из аппроксимации значениям $\bar{\sigma}_0$ можно оценить содержание бора в покрытиях. Для отношения удельного сечения поглощения в покрытии к удельному сечению поглощения в бористой стали можно записать:

$$\frac{\bar{\sigma}_{0\text{coat}}}{\bar{\sigma}_{0\text{st}}} = \frac{n_{\text{Bcoat}} \sigma_0}{n_{\text{Bst}} \sigma_0}. \quad (7)$$

Поскольку функция распределения нейтронов по энергиям на входе для всех образцов одинакова, получим оценку количества атомов бора в единице объема покрытия

$$\frac{n_{\text{Bcoat}}}{n_{\text{Bst}}} = \frac{\bar{\sigma}_{0\text{coat}}}{\bar{\sigma}_{0\text{st}}}. \quad (8)$$

Для покрытия Al + B, получено, что отношение числа атомов бора в 1 см^3 в исследованном покрытии и эталоне $n_{\text{Bcoat}}/n_{\text{Bst}}$ равно 2.75. Учитывая, что масса бора в 1 см^3 стали составляет 0.156 г (при плотности стали 7.8 г/см^3 и содержании бора 2 вес. %), получим его содержание в покрытии 0.43 г/см^3 , что соответствует (при плотности бора 2.4 г/см^3) объемному содержанию 18.5%.

Продлав вышеописанную процедуру для образцов с покрытием Al + B_4C , получим, что $n_{\text{Bcoat}}/n_{\text{Bst}}$ равно 2.17. С учетом, что масса бора составляет 78% от массы карбида бора, получим содержание карбида бора в покрытии 0.44 г/см^3 , что соответствует объемному содержанию 17.3%. Следует отметить, что значения объемного содер-

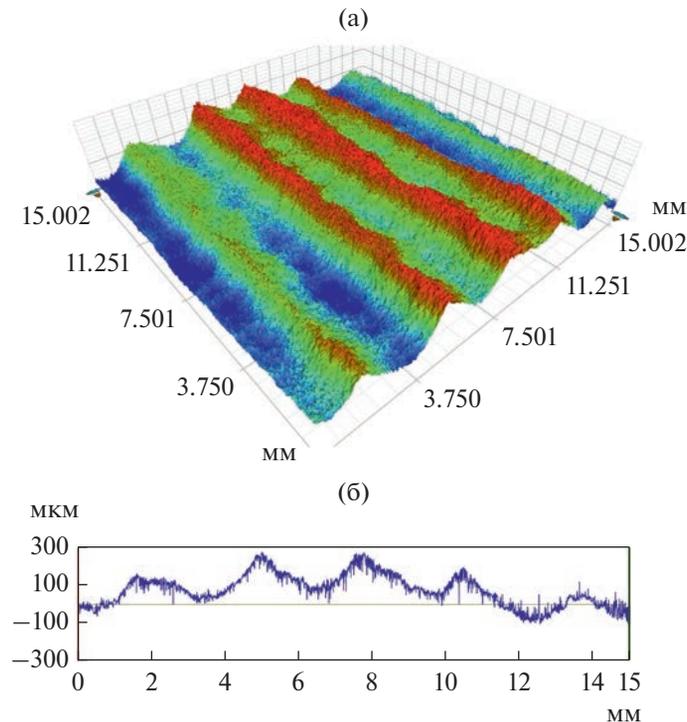


Рис. 4. Профилограмма поверхности исследуемого образца: а – 3D-изображение поверхности покрытия; б – характерный профиль покрытия вдоль поперечной координаты y .

жания бора коррелируют с результатами, полученными методом РФА и визуальным анализом.

Далее, используя полученные из аппроксимаций значения $\bar{\sigma}_0$ и z_0 , можно оценить необходимую толщину покрытия. Для выполнения условия равенства коэффициентов поглощения образца с покрытием и эталона из (6) следует:

$$z_{\text{coat}} = -z_{0\text{coat}} \times \ln \left\{ 1 - \frac{\bar{\sigma}_{0\text{st}} z_{0\text{st}}}{\bar{\sigma}_{0\text{coat}} z_{0\text{coat}}} [1 - \exp(-z_{\text{st}}/z_{0\text{st}})] \right\}. \quad (9)$$

В итоге имеем, что равенство коэффициентов поглощения будет достигнуто при толщине покрытия Al + В равной 2.2 мм (напомним, что испытанный образец был толщиной 1.3 мм) и толщине покрытия Al + В₄С равной 3 мм (испытанный образец был толщиной 1.5 мм).

Другой путь – это повышение содержания бора и/или карбида бора в покрытии. Возможность этого показана ранее в работах [17, 18], где было получено содержание карбида бора в покрытии до 27 об. %. В этом случае в уравнении (9) величины $\bar{\sigma}_0$ увеличатся от 8.65 до 12.6 см⁻¹ и от 6.85 до 10.82 см⁻¹ для покрытий с бором и карбидом бора, соответственно. Изменение величины z_0 можно оценить из линейной аппроксимации ее зависимости от $\bar{\sigma}_0$ ($z_0 = 0.241$ см при $\bar{\sigma}_0 = 6.85$ см⁻¹ и $z_0 =$

$= 0.207$ см при $\bar{\sigma}_0 = 8.65$ см⁻¹). В итоге имеем $z_0 = 0.13$ см и $z_0 = 0.166$ см для покрытий с бором и карбидом бора, соответственно. Используя соотношение (9), получим $z_{\text{coat}} = 1.65$ мм для покрытий с бором и $z_{\text{coat}} = 1.78$ мм для покрытий с карбидом бора.

Далее оценим влияние волнистости (неровности) толщины покрытия на интегральный коэффициент поглощения тепловых нейтронов. Процесс нанесения покрытия происходит следующим образом. Сопло перемещается вдоль поверхности подложки перпендикулярно одному из ее краев (примем это направление в качестве оси x) и вылетающие из него частицы формируют дорожку покрытия шириной d_c (в нашем случае $d_c \approx 8$ мм) с максимальной толщиной на середине ширины. Когда сопло проходит всю подложку, то оно смещается на определенный шаг $\lambda < d_c$ в перпендикулярном направлении (т.е. по оси y) и формируется следующая дорожка покрытия с наложением на предыдущую и т.д. В итоге формируется покрытие, имеющее волнистость с длиной волны λ . На рис. 4 показан характерный пример профилограммы поверхности исследуемого покрытия.

Видно, что на исследуемых образцах длина волны составляет около 3.5 мм, а максимальная амплитуда волнистости – около 150 мкм, т.е. не более 10% от средней толщины покрытия.

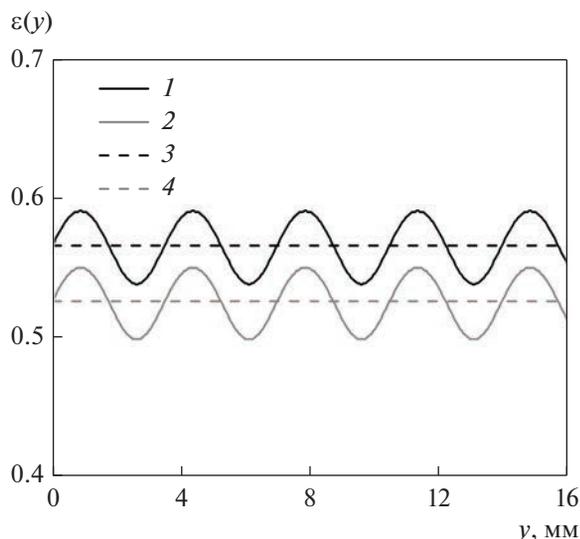


Рис. 5. Зависимости коэффициента поглощения $\varepsilon(y)$ от поперечной координаты. 1, 3 – покрытие Al + B, $z_{c0} = 1.3$ мм; 2, 4 – покрытие Al + B₄C, $z_{c0} = 1.5$ мм. 1, 2 – относительная амплитуда волнистости $\beta = 0.1$; 3, 4 – относительная амплитуда волнистости $\beta = 0$ (отсутствие волнистости).

Сравним два покрытия: одно равномерной толщины z_{c0} , другое имеет волнистость, которую смоделируем выражением:

$$z_c(y) = z_{c0} \left(1 + \beta \sin \left(2\pi \frac{y}{\lambda} \right) \right), \quad (10)$$

βz_{c0} – амплитуда волн.

Тогда с учетом (5) для коэффициента поглощения нейтронов, прошедших через покрытие, можно написать:

$$\varepsilon(y) = 1 - \exp \left(- \int_0^{z_c(y)} \bar{\sigma}(z) dz \right). \quad (11)$$

На рис. 5 показаны зависимости коэффициента поглощения $\varepsilon(y)$, вычисленные по формуле (11), от поперечной координаты для исследуемых покрытий.

На практике важен интегральный коэффициент поглощения, вычисляемый по формуле:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\lambda} \varepsilon(y) dy. \quad (12)$$

На рис. 6 показаны зависимости отношения интегрального коэффициента поглощения волнистым покрытием к коэффициенту поглощения покрытия без волнистости $\bar{\varepsilon}(\beta)/\bar{\varepsilon}(0)$ от относительной амплитуды волнистости.

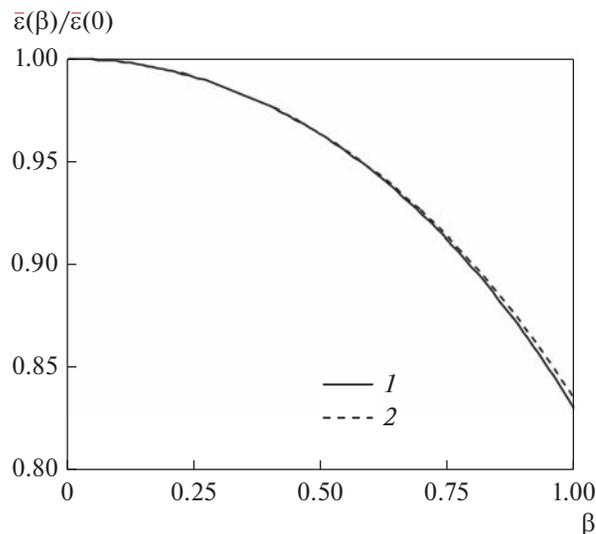


Рис. 6. Зависимости относительного интегрального коэффициента поглощения от амплитуды волнистости. 1 – покрытие Al + B, $z_{c0} = 1.3$ мм; 2 – покрытие Al + B₄C, $z_{c0} = 1.5$ мм.

Видно, что с увеличением волнистости коэффициент поглощения очень слабо падает. Например, при относительной амплитуде волнистости, характерной для исследованных покрытий $\beta = 0.1$, падение составляет значительно меньше 1% и его можно не учитывать. Даже при относительной амплитуде волнистости $\beta = 0.5$, (что примерно в четыре раза больше амплитуды волнистости на исследуемых образцах, см. рис. 4), падение составляет не более 4%.

Таким образом, в результате проведенного моделирования показано, что имеющаяся волнистость покрытия почти не оказывает влияния на его защитные свойства (коэффициент поглощения нейтронов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что композиционное покрытие с содержанием 17.3 об. % карбида бора при толщине около 1.45 мм способно поглощать около 53.2%, а покрытие с содержанием 18.5 об. % поликристаллического бора при толщине 1.3 мм способно поглощать 57.2% нейтронного излучения. Полученные покрытия при заданных толщинах незначительно уступают по эффективности поглощения бористой стали толщиной 5 мм. Для получения коэффициента поглощения сравнимого с эталоном необходимо увеличить либо толщину покрытия, либо содержание бора в покрытии. Показано, что учет зависимости сечения поглощения от пройденного потоком нейтронов расстояния позволяет с хорошей точностью аппроксимировать экспериментальные данные. Также в результате

проведенного моделирования показано, что имеющаяся волнистость покрытия практически не оказывает влияния на его защитные свойства (коэффициент поглощения нейтронов).

Полученные предварительные результаты открывают технологические возможности и широкие перспективы использования метода ХГН для получения нейтронопоглощающих борсодержащих композитных покрытий на элементах оборудования систем обращения отработавшего ядерного топлива, что в итоге позволит в ряде случаев заменить используемые в конструкциях технологически сложные в производстве бористые стали.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-РОСАТОМ № 20-21-00046 с использованием оборудования ЦКП “Механика” ИТПМ СО РАН.

Авторы благодарны сотрудникам отдела детекторов нейтронного излучения НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ за лабораторную верификацию нейтрон-барьерных свойств образцов покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дмитриев В.П., Назаров В.Г., Тихонов В.П., Леушин И.О.* Возможность применения гадолиния в нейтронопоглощающих коррозионно-стойких сталях и сплавах для перспективных конструкций атомной техники // Цветные металлы. 2015. № 10. С. 89–93.
2. *Baik Y., Choi Y., Moon B.M., Sohn D.S., Bogdanov S.G., and Pirogov A.N.* Effect of Gadolinium Addition on the Corrosion, Wear, and Neutron Absorbing Behaviors of Duplex Stainless Steel Sheet // Phys. Met. Metal. 2015. V. 116. № 11. P. 1135–1142.
3. *Косников Г.А., Эльдарханов А.С., Калмыков А.В., Беспалов Э.Н.* Сплавы с повышенными нейтронно-поглощающими свойствами // Литейщик России. 2017. № 7. С. 6–10.
4. *Юсупов В.С., Тютюнников С.И., Артюх В.А., Еник Т.Л., Зеленский В.А., Шаляпин В.Н., Фахуртдинов Р.С., Карпунин С.Д., Фролова Е.А., Белелюбский Б.Ф.* Высоколегированный дисперсный алюминий: экспериментальная оценка его нейтронно-экранирующих свойств // Физика и химия обр. материалов. 2021. № 1. С. 67–72.
5. *Сериков С.В.* Сплав для поглощения тепловых нейтронов на основе алюминия. Патент РФ RU 2697675. 2019. Бюл. № 23.
6. *Клинов С.В., Косарев В.Ф., Шикалов В.С., Видюк Т.М.* Оптимизация получения методом ХГН нейтронопоглощающих композитных (Al + B₄C) покрытий // ПМТФ. 2022. № 2. С. 117–128.
7. *Yandouzi M., Yandouzi M., Böttger A.J., Hendrikx R.W.A., Brochu M., Richer P., Charest A., Jodoin B.* Microstructure and mechanical properties of B₄C reinforced Al-based matrix composite coatings deposited by CGDS and PGDS process // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 2234–2246.
8. *Yandouzi M., Bu H., Brochu M., Jodoin B.* Nanostructured Al-based metal matrix composite coating production by pulsed gas dynamic spraying process // J. Therm. Spray Technol. 2012. V. 21. P. 609–619.
9. *Huang G., Fu W., Ma L., Li X., Wang H.* Cold spraying B₄C particles reinforced aluminium coatings // Surf. Eng. 2019. V. 35. P. 772–783.
10. *Tariq N.H., Gyansah L., Wang J.Q., Qiu X., Feng B., Siddique M.T., Xiong T.Y.* Cold spray additive manufacturing: a viable strategy to fabricate thick B₄C/Al composite coatings for neutron shielding application // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 339. P. 224–236.
11. *Tariq N.H., Gyansah L., Qiu X., Du H., Wang J.Q., Feng B., Yan D.S., Xiong T.Y.* Thermo-mechanical post-treatment: a strategic approach to improve microstructure and mechanical properties of cold spray additively manufactured composites // Mater. and Design. 2018. V. 156. P. 287–299.
12. *Tariq N.H., Gyansah L., Qiu X., Jia C., Awais H.B., Zheng C., Du H., Wang J., Xiong T.* Achieving strength-ductility synergy in cold spray additively manufactured Al/B₄C composites through a hybrid post-deposition treatment // J. Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35. P. 1053–1063.
13. *Qiu X., Qi L., Tang J.-R., Tariq N. ul H., Wang J.-Q., Xiong T.-Y.* A viable approach to repair neutron shielding B₄C/6061 Al composite sheets through cold spray and hot rolling co-treatment // J. Mater. Sci. Technol. 2022. V. 106. P. 173–182.
14. *Yeom H., Sridharan K.* Cold spray technology in nuclear energy applications: A review of recent advances // Annals of Nuclear Energy. 2021. V. 150. P. 107835.
15. *Чесноков А.Е., Смирнов А.В., Косарев В.Ф., Клинов С.В., Шикалов В.С.* Свойства покрытий, полученных из механически обработанной борсодержащей смеси порошков методом холодного газодинамического напыления // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. Вып. 13. С. 42–45.
16. *Machiels R., Lambert R.* Handbook on Neutron Absorber Materials for Spent Nuclear Fuel Applications. Technical Report RPRI-TR-1019110. Electronic Power Research Inst. USA. 2009.
17. *Косарев В.Ф., Полухин А.А., Ряшин Н.С., Фомин В.М., Шикалов В.С.* Влияние состава порошковой смеси на коэффициент напыления и свойства Ni + B₄C покрытий ХГН // Механика твердого тела. 2017. № 4. С. 127–134.
18. *Shikalov V.S., Kosarev V.F., Vidyuk T.M., Klinkov S.V., Batraev I.S.* Mechanical and tribological properties of cold sprayed composite Al–B₄C coatings // AIP Conference Proceedings: 27 Conference on Numerical Methods for Solving Problems in the Theory of Elasticity and Plasticity, EPPS – 2021 (Krasnoyarsk, 5–9 July 2021). S.l.: AIP Publishing. 2021. V. 2448. № 1. P. 020021.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.1'871:539.374.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОКАТКИ В МАГНИСТРИКЦИОННОМ СПЛАВЕ Fe–Ga

© 2023 г. В. А. Милютин^а, *, С. О. Непряхин^б, И. В. Гервасьева^а

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

^бУральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: v.a.milutin@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

На основе измеренных физических свойств сплава Fe–Ga установлено, что уменьшение толщины материала до 0.3 мм приводит к приемлемому уровню потерь на вихревые токи при высокочастотном перемагничивании (20 кГц). Разработаны рекомендации по выбору режимов прокатки для достижения требуемой толщины. Реализовано моделирование прокатки по предложенному режиму, получены распределения деформации, напряжений и температуры для каждого прохода. Полученные результаты проанализированы в контексте связи особенностей деформации с процессами образования кристаллографической текстуры.

Ключевые слова: деформация, моделирование прокатки, сплав Fe–Ga, мезоструктурные неоднородности

DOI: 10.31857/S0015323022601635, EDN: CMGXU1

1. ВВЕДЕНИЕ

Деформация прокаткой является одним из основных технологических процессов при изготовлении листов из магнитомягких сплавов. Наиболее ярким примером является электротехническая сталь (сплав железа с кремнием в количестве до 6.5 мас. %). Данный материал производят в форме тонких листов, получаемых путем прокатки и серии отжигов различного назначения. Готовое изделие представляет собой конструкцию, набранную из большого количества вырубленных листов заданного размера и формы. Друг от друга листы отделяют электроизоляционным слоем. Такая конструкция позволяет существенно снизить магнитные потери при перемагничивании в ходе эксплуатации изделия.

Аналогичный подход используется и для магнитомягких сплавов другого назначения, в частности, магнитоотрицательных. Материалы с повышенной магнитоотрицательностью находят применение в широком спектре электротехнических приложений, таких как прецизионные приводящие устройства, датчики различного назначения, преобразователи звука и ультразвука. Многие из этих устройств работают в условиях высокочастотного перемагничивания, например, для генерации ультразвука необходимой частоты в районе 20 кГц и выше. Снижение потерь через контроль толщины листа в этом случае становится особенно актуальным, поскольку при повышении частот, вих-

ретоковая составляющая магнитных потерь начинает доминировать над гистерезисной [1]. Традиционными магнитоотрицательными материалами являются чистый никель, а также сплавы на основе железа: Fe–Co, Fe–Al, Fe–Dy–Tb. Однако в последние годы в качестве их перспективной замены рассматривается сплав Fe–Ga (наиболее распространенным составом является Fe₈₁Ga₁₉), который, с одной стороны, обладает более высокой магнитоотрицательностью чем традиционные Ni, Fe–Al и Fe–Co, а, с другой, гораздо более низкой стоимостью и лучшими механическими свойствами по сравнению с Fe–Dy–Tb [2]. Необходимо отметить, что задача прокатки состоит не только в уменьшении толщины листа. В сочетании с термообработкой она призвана создать определенную кристаллографическую текстуру, благоприятную с точки зрения функциональных свойств. В случае Fe–Ga такой текстурой является $\langle 100 \rangle // \text{НП}$ (направление прокатки), при которой достигается максимальная величина магнитоотрицательности. Однако создание текстуры такого типа в сплаве с ОЦК-решеткой (каким является состав Fe₈₁Ga₁₉) — достаточно сложная задача. Работа в этом направлении активно ведется последние годы [3, 4]. Кристаллографическая текстура в первую очередь зависит от особенностей самого материала, таких как тип кристаллографической решетки, действующие системы скольжения, энергия дефектов упаковки и др. Важную роль играют также

условия прокатки, такие как степень и скорость деформации, температура и т.д. Более того, из-за неравномерного распределения деформации и температуры (в случае горячей или теплой прокатки) в объеме листа конечная текстура в различных слоях может существенно отличаться.

В данном контексте серьезной проблемой является склонность сплава к хрупкому разрушению при холодной прокатке [5], что существенно осложняет деформацию и сужает возможности варьирования режимов прокатки. Таким образом, при прокатке сплава Fe–Ga необходимо одновременно решать две задачи: избегать разрушения листа в ходе деформации и создавать необходимую преимущественную ориентировку зерен.

Целью настоящей работы является разработка режима прокатки, который мог бы привести к требуемому уровню функциональных характеристик сплава Fe–Ga и при этом исключить разрушение листа в ходе деформации. Для этого планируется подобрать подходящие параметры прокатки и реализовать анализ распределения напряжений, деформации и температуры в ходе прокатки по выбранному режиму.

С точки зрения формирования текстуры наиболее важным является финальный этап прокатки листа, осуществляемый либо при температуре окружающей среды (холодная прокатка), либо с небольшим подогревом (теплая прокатка). В случае Fe–Ga это также технологически наиболее проблематичная стадия из-за низкой пластичности сплава. По этой причине в работе исследуется именно заключительная стадия прокатки. Исходные параметры, используемые для моделирования, соответствуют реальному составу и образцам, которые в дальнейшем планируется подвергнуть экспериментальным исследованиям для проверки и оптимизации модели. Эти результаты необходимы не только для разработки оптимальных режимов прокатки, но и для более детального анализа особенностей формирования кристаллографической текстуры в прокатанных листах из сплава Fe–Ga.

2. МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Объектом исследования выступает классический сплав Fe₈₁Ga₁₉. Для экспериментального измерения основных свойств был выплавлен слиток указанного состава методом электродуговой плавки в защитной атмосфере аргона. Для этого были использованы высокочистые элементы Fe (99.95%), Ga (99.9999%). Слиток, представляющий собой стержень диаметром 10 мм и длиной около 50 мм, был отлит в медную изложницу. Плотность определяли с помощью метода гелиевой пикнометрии (Ассурус II 1340). Измерения электросопротивления проводили на вырезан-

ных из слитков дисках, толщиной 1 мм с использованием четырехконтактного метода (Mitsubishi Loresta AX). Затем слиток был разрезан на несколько частей для последующей деформации.

Оценку вихретоковой составляющей магнитных потерь осуществляли с помощью формулы [6]:

$$P_B = \frac{\pi^2 B^2 d^2 f^2}{6\rho D}, \quad (1)$$

где B – максимальное значение магнитного поля, d – толщина листа, f – частота перемагничивания, ρ – электрическое сопротивление материала, D – плотность.

Расчет температурных полей и напряженно-деформированного состояния прокатываемого металла был реализован с использованием программного комплекса “Deform-3D”. Материал валков приняли абсолютно жестким. Условия контактного взаимодействия трения принимали по Зибелю с показателем трения $\psi = 1$. Коэффициент теплопередачи между объектами во время деформации $k = 5$, во время перехода от одного прохода к другому $k = 1$. Окружающую температуру принимали равной $t = 20^\circ\text{C}$. Методом решения температурной задачи является прямой метод разряжения. Критерием остановки решения является количество заданных шагов. Чаще всего для одного прохода использовали 1000–2000 шагов с затратой времени 0.01–0.001 с/шаг. Через каждые 10 шагов осуществляли сохранение результатов расчета: температуры и напряженно-деформированного состояния. На последнем подготовительном этапе выполняли проверку составленной базы. В случае полноты и правильности подготовленных данных генерировали базу и приступали к решению задачи в основном модуле программы. При моделировании процесса прокатки в первом проходе использовали созданную ранее твердотельную модель заготовки с конечно-элементной сеткой и температурой 350°C , одинаковой по длине и всему объему.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Исходные данные и параметры моделирования

Прежде всего необходимо установить минимальную толщину листов Fe–Ga, которая требуется для существенного снижения магнитных потерь. Это можно сделать по формуле (1), для чего требуются информация об электросопротивлении и плотности сплава. По результатам измерений установлено, что сплав Fe₈₁Ga₁₉, используемый в данной работе, имеет достаточно высокое электросопротивление: 110.7 ± 11.3 мкОм см. Для сравнения, электросопротивление чистого железа – примерно 10 мкОм см, сплава Fe–6.5 мас. % Si – около 80 мкОм см. На микроуровне, при со-

Таблица 1. Параметры прокатки при моделировании

Параметр	Значение
Размер образцов, мм	50 × 20 × 1
Суммарная степень деформации, %	70
Температура прокатки, °С	350
Диаметр валков, мм	58
Количество проходов деформации	14
Абсолютная деформация за проход, мм	0.05
Частота вращения валков, об./мин	15

держании галлия примерно до 20 ат. % сплав Fe–Ga сохраняет решетку α -Fe и является неупорядоченным твердым раствором замещения, в котором часть атомов железа замещена атомами галлия [2]. Именно это и является причиной значительного роста электросопротивления. Дело в том, что атомы галлия имеют заметно больший металлический радиус (139.2 пм), чем атомы железа (124.1 пм). Замещение такого большого количества атомов приводит к существенным искажениям кристаллографической решетки и, как следствие, уменьшению длины свободного пробега электронов. Это, в свою очередь, повышает электросопротивление [7]. Следует отметить, что на наноуровне в данном сплаве могут присутствовать упорядоченные нанокластеры, тип упорядочения и количество которых зависят от состава сплава и термообработки [8]. Однако из-за их малого количества и размера, можно считать, что их влияние на электросопротивление минимально.

Измеренная величина плотности сплава составила 7.86 г/см³. Известно, что для достижения технического насыщения магнитострикции в сплаве требуются относительно невысокие магнитные поля (около 16000 А/м). Если подставить все указанные значения в формулу (1) то для работы при частоте 20 кГц приемлемая величина потерь на вихревые токи (<20 Вт/кг) может быть достигнута при толщине листов не больше 0.3 мм. Разумеется, дальнейшее снижение толщины будет позитивно сказываться на вихретоковой составляющей магнитных потерь, однако, во-первых, это будет приводить к росту гистерезисных потерь [9], а, во-вторых, получение сверхтонких листов – сложная техническая задача, особенно в случае материала с ограниченной пластичностью. Поэтому в качестве конечной толщины листов при моделировании прокатки мы выбрали значение 0.3 мм. Известно, что средние степени обжатия (60–70%) при прокатке Fe–Ga оказывают благоприятное воздействие на формирование $\langle 100 \rangle$ // НП текстуры [3], поэтому в качестве исходных объектов выбраны листы толщиной 1 мм, чтобы обеспечить необходимую степень деформации. Такие заготовки могут быть успешно по-

лучены путемковки и горячей прокатки при 1000°С, что и было сделано в настоящей работе.

Таким образом, для моделирования выбраны образцы прямоугольной формы размерами 50 × 20 × 1 мм, которые могут быть вырезаны из полученных заготовок. Разумеется, для прокатки в заводских условиях такие заготовки слишком маленькие, но на данном этапе целью является моделирование прокатки именно в лабораторных условиях для того, чтобы в дальнейшем реализовать экспериментальную валидацию модели. Еще одним ключевым параметром прокатки является степень деформации за один проход и, как следствие, суммарное количество проходов. Этот параметр был подобран с учетом механических свойств сплава Fe–Ga [10], а также предыдущего опыта его прокатки. В данном случае необходимо соблюдать определенный баланс. Слишком большая деформация за проход с высокой долей вероятности приведет к разрушению. Например, в случае абсолютной деформации за проход 0.07 мм, к концу прокатки относительное обжатие возрастает практически до 20% что, судя по диаграмме сжатия [10], уже может привести к разрушению. С другой стороны, технически достаточно сложно реализовать равномерное уменьшение зазора между валками на очень маленькую величину в случае малого обжатия за проход. Поэтому мы остановились на 14 проходах с обжатием за проход 0.05 мм. В табл. 1 приведены условия процесса прокатки, которые использовались при моделировании.

В связи с тем, что в стандартной библиотеке материалов программного комплекса “Deform-3D” отсутствует сплав Fe–Ga, необходимо создать новую базу материала на основе имеющихся опытных данных. За основу для построения кривых упрочнения были взяты диаграммы, полученные ранее в результате проведения испытаний на сжатие при повышенных температурах [10]. Для моделирования распределения температуры при теплой прокатке использован коэффициент теплопроводности 17.5 Вт/(м К).

3.2. Результаты моделирования

Результаты расчетов представлены в виде цветных эпюр: температуры в плоскости листа и в поперечном сечении полосы; изменения σ_{xx} – компоненты тензора напряжений, показывающей распределение напряжений в очаге деформации при прокатке вдоль направления прокатки (напряженное состояние). Деформированное состояние характеризовали через ϵ_{xx} – компоненту тензора деформации, показывающую распределение деформаций вдоль направления прокатки. Схема расположения листа и главные направления обозначены на рис. 1.

В ходе моделирования были получены распределения напряжений для каждого прохода деформации. Наиболее важной проекцией в данном случае является плоскость листа. В первую очередь это связано с тем, что из-за знакопеременных деформаций именно на поверхности листа образуются мезоструктурные неоднородности (так называемые полосы деформации и сдвига), которые часто оказывают ключевое влияние на образование кристаллографической текстуры. Построение распределения напряжений и их анализ позволяют продвинуться в понимании закономерностей формирования мезоструктурных неоднородностей и, как следствие, текстуры в сплаве Fe–Ga. Кроме того, на поверхности листа при достижении критического напряжения, превышающего предел прочности материала, могут зарождаться трещины, приводящие к его разрушению. Анализ таких распределений позволяет оценить риск разрушения листа при прокатке. В качестве примера на рис. 2 приведено подобное распределение для пятого прохода (уменьшение толщины с 0.8 до 0.75 мм) прокатки.

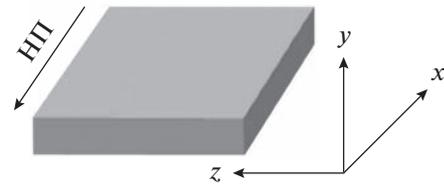


Рис. 1. Схема ориентации листа при моделировании прокатки.

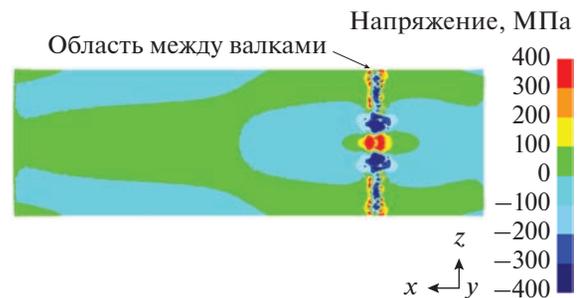


Рис. 2. Распределение напряжений на поверхности листа при прокатке с 0.8 до 0.75 мм с указанием очага деформации (области, которая в данный момент времени находится между валками).

Контроль распределения деформации по толщине листа (рис. 3) также важен для анализа особенностей формирования текстуры. Во-первых, в случае существенных различий по степени деформации в разных участках листа будет иметь место неоднородность текстуры деформации. Во-вторых, процесс рекристаллизации при следующем за деформацией отжиге начинается неравномерно в объеме листа, в зависимости, в том числе, от степени деформации в конкретном участке. Все это оказывает влияние на конечную текстуру. Величина деформации, указанная на рисунке, это одна из составляющих тензора деформации, которая, по сути, является удлинением вдоль оси x (оси прокатки) отрезка бесконечно малой длины при заданной высотной деформации (0.05 мм в каждом проходе). Из рис. 3 видно, что деформация после первого прохода прокатки практически равномерна, тогда как к четырнадцатому проходу накапливаются заметные (около 5%) неоднородности.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты моделирования проанализированы, главным образом, в контексте связи с процессами формирования текстуры, а кроме того, с точки зрения особенностей деформации.

4.1. Распределение температур

Обычно при деформации листовых магнитно-мягких материалов заключительным этапом является холодная прокатка. Однако в случае сплава Fe–Ga, который склонен к хрупкому разруше-

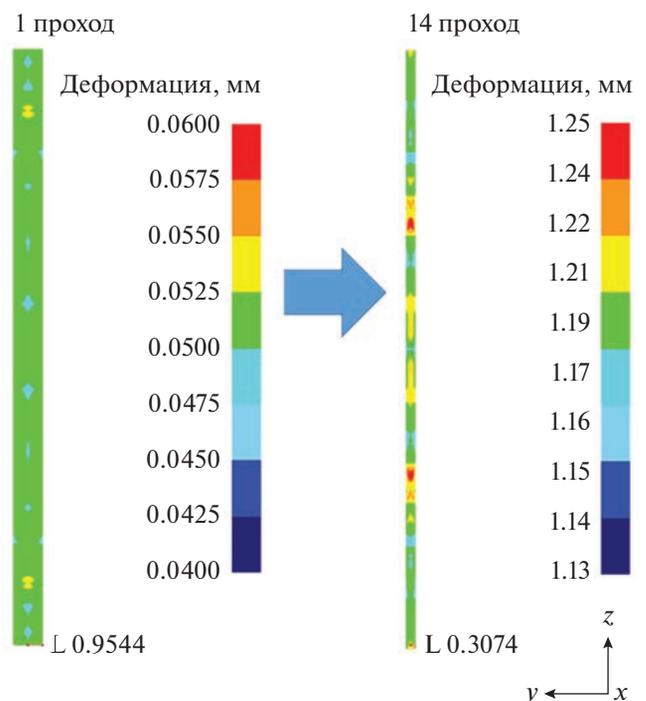


Рис. 3. Распределение деформации в толщине листа после первого и последнего проходов с указанием толщины листов (L, мм).

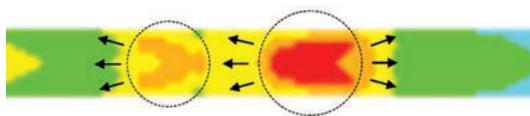


Рис. 4. Участки листа Fe–Ga, прокатанного по выбранному режиму, в которых, как ожидается, будет происходить приоритетное зарождение и рост зерен при рекристаллизации.

нию, это часто приводит к растрескиванию заготовок при деформации. По этой причине предлагается использовать теплую прокатку при 350°C (нагрев перед первым проходом), поскольку, как известно, при данной температуре происходит существенное повышение пластичности сплава Fe–Ga [5]. Такой подход уже показал свою эффективность ранее [11]. По результатам моделирования установлено, что разница температур в разных частях листа при теплой прокатке составляет около 15°C. Такое различие не является значительным и, в данном случае, не может оказать существенного влияния на течение деформации и процессы формирования текстуры.

4.2. Распределение деформаций

Основной движущей силой первичной рекристаллизации является энергия, запасенная в ходе деформации. По объему материала ее накопление происходит неравномерно и зависит как от кристаллографической ориентировки конкретного участка структуры [12], так и степени деформации. После деформации сплава Fe–Ga по выбранному режиму существуют участки, степень деформации в которых отличается в пределах 5%. В свою очередь, различие по степени деформации в разных участках листа приводит к неоднородности распределения запасенной энергии деформации. Существуют различные теории относительно того, как именно количество запасенной энергии деформации коррелирует с процессом зародышеобразования при рекристаллизации [13]. В рамках одной из них считается, что рекристаллизация преимущественно начинается в участках, в которых уровень запасенной энергии выше, чем в соседних. Таким образом, владея информацией о распределении деформации, можно предсказать, в каких участках листа будет преимущественно происходить зарождение и рост новых зерен. Возможность более раннего начала рекристаллизации в одних участках с определенной кристаллографической ориентировкой может внести существенные изменения в процесс образования текстуры. Дело в том, что при отжиге рост зародышей рекристаллизации происходит за счет поглощения соседних областей, в которых рекристаллизация по определенным причинам еще не началась. Это оказывает определяющее влияние

на конечную текстуру по всему объему листа. Возможный сценарий приоритетного роста зерен в листе Fe–Ga, подвергнутом прокатке по выбранному режиму, схематически показан на рис. 4.

4.3. Распределение напряжений

На примере ОЦК сплава Fe–Si давно известно, что в листовых монокристаллах, представляющих из себя однородный материал, вследствие неоднородности распределения напряжений при холодной прокатке возникают некие регулярно расположенные элементы мезоструктуры [14]. С точки зрения типа решетки и особенностей деформации данный материал практически полностью совпадает с Fe–Ga [15], поэтому накопленную информацию целесообразно использовать в данном случае. При прокатке плоского монокристалла Fe–Si (110) со степенью деформации 65–70% в направлении [001] в смежных полосах происходит поворот решетки в двух противоположных направлениях, в результате чего образуются полосы деформации (ПД). Они представляют собой веретенообразные области материала, вытянутые в направлении прокатки, которые отличаются друг от друга кристаллографической ориентировкой (рис. 5). Кроме полос деформации, можно выделить другие элементы мезоструктуры: переходные полосы (ПП) между двумя полосами деформации и полосы сдвига (ПС) внутри полосы деформации.

Из схемы на рис. 5 видно, что при малом перемещении по образцу прокатных валков ($1 \rightarrow 2$) без изменения зазора между ними, в очаге деформации, в соответствии с его геометрией, существует вертикальный слой материала S, который испытывает по сравнению с соседними слоями наибольшее мгновенное приращение абсолютного обжатия $\Delta h = h_1 - h_2$. Слой, испытывающий большее обжатие, сильнее других течет в различных направлениях. Губернаторов назвал это гофрированием [16] металла в очаге деформации, вызванном стесненными условиями течения металла, что вызывает знакопеременные напряжения и заставляет соседние объемы поворачиваться в противоположные стороны [17]. Таким образом, образование мезоструктурных элементов зависит от распределения напряжений в листе. За годы исследований было показано, что мезоструктурные неоднородности играют ключевую роль при формировании текстуры в листах из различных сплавов. Стоит отметить, что помимо режима деформации и распределения напряжений, процессы формирования неоднородностей зависят от исходной ориентировки. Четко выраженные полосы деформации формируются не при всех исходных ориентировках монокристаллов. При прокатке плоских монокристаллов так называемых стабильных ориентировок ($\{100\}\langle 011 \rangle$, $\{111\}\langle 011 \rangle$ и

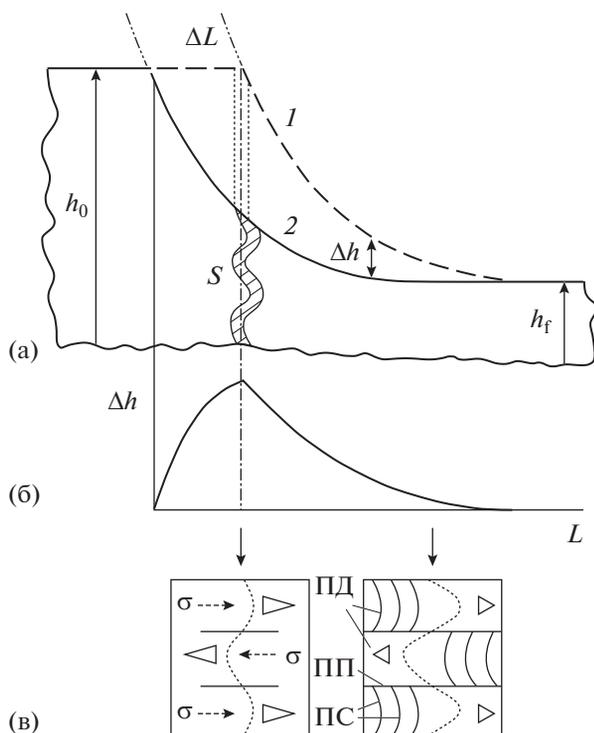


Рис. 5. Схема зоны деформации при прокатке (а), распределение приращений деформации Δh вдоль длины зоны деформации L (б), элементы мезоструктуры, образующиеся в результате знакопеременных напряжений σ (в). ПД – полосы деформации, ПС – полосы сдвига, ПП – переходные полосы [16, 17].

$\{111\}\{112\}$) исходная ориентировка не изменяется, а только рассеивается. Однако в [14] было показано, что и в этом случае на полированной поверхности металла возникает рельеф в поперечном и продольном направлении, и появляются регулярные знакопеременные колебания ориентировки. Разумеется, анализ образования мезоструктурных неоднородностей и их связь с образующейся текстурой в поликристаллических материалах гораздо более сложная задача. Проанализированное в настоящей работе знакопеременное распределение напряжений в плоскости листа Fe–Ga позволит в дальнейшем более детально исследовать данное явление и его связь с образованием текстуры в сплаве. Полученные распределения напряжений в каждом проходе прокатки в сочетании с экспериментальными исследованиями дадут возможность отследить всю историю образования мезоструктурных неоднородностей. В свою очередь, эта информация позволяет контролировать их формирование и, как следствие, итоговую кристаллографическую текстуру путем варьирования режимов прокатки.

Кроме того, несмотря на то что абсолютные величины напряжений, получаемые при моделировании, могут несколько отличаться от реаль-

ных, результаты позволяют сделать вывод о том, что при деформации по предложенному режиму в листах Fe–Ga не возникает участков, уровень напряжения в которых существенно превышает предел прочности материала. Таким образом, можно ожидать, что прокатка по предложенному режиму не будет приводить к растрескиванию образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе реализовано моделирование теплой прокатки сплава Fe–Ga при задании физически обоснованных параметров деформации. Показано, что листы толщиной 0.3 мм могут быть получены 70% деформацией за 14 последовательных проходов с абсолютной деформацией за проход 0.05 мм при температуре 350°C. Такой режим позволяет минимизировать риск растрескивания при прокатке, что в случае FeGa является критической проблемой. Полученные распределения напряжений и деформации позволяют продвигаться в понимании процессов текстуробразования в данном материале. Результаты моделирования могут быть использованы для разработки технологии производства листов сплава Fe–Ga.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых – кандидатов наук (номер МК-344.2022.4) и в рамках государственного задания Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации (Шифр “Магнит”, номер 122021000034-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плотников С.М. Определение потерь на вихревые токи и на гистерезис в магнитопроводах электрических машин // Электромагнитные Измерения. 2020. № 11. С. 54–58.
2. Головин И.С., Палачева В.В., Мохамед А.К., Балагуров А.М. Структура и свойства Fe–Ga-сплавов – перспективных материалов для электроники // ФММ. 2020. Т. 121. С. 937–980.
3. Fu Q., Sha Y.H., Zhang F., Esling C., Zuo L. Correlative effect of critical parameters for η recrystallization texture development in rolled Fe₈₁Ga₁₉ sheet: Modeling and experiment // Acta Mater. 2019. V. 167. P. 167–180.
4. Гервасьева И.В., Милютин В.А. Образование текстуры при прокатке и первичной рекристаллизации в сплаве Fe₈₆Ga₁₄ // Письма о материалах. 2018. Т. 8. С. 341–345.
5. Li J.H., Gao X.X., Zhu J., Bao X.Q., Xia T., Zhang M.C. Ductility, texture and large magnetostriction of Fe–Ga-based sheets // Scr. Mater. 2010. V. 63. P. 246–249.
6. Fiorillo F. Soft Magnetic Materials. Elsevier Ser. Electromagn., Academic Press, San Diego, 2004. P. 25–88.
7. Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals // Adv. Phys. 2001. V. 50. P. 499–537.
8. Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Горностырев Ю.Н., Лукшина В.А., Смирнов О.П., Шишкин Д.А. Рентгеноструктурный анализ ближнего порядка в твер-

- дых растворах железо–галлий // ФММ. 2022. Т. 123. № 10. С. 1054–2022.
9. *Плотников С.М.* Определение потерь в стали и оптимизация толщины листов магнитопровода трансформатора // Энергетика. Изв. Высш. Учеб. Заведений и Энерг. Объединений СНГ. 2022. Т. 2. С. 115–126.
 10. *Cheng L.M., Nolting A.E., Voyzelle B., Galvani C.* Deformation behavior of polycrystalline Galfenol at elevated temperatures // Behav. Mech. Multifunct. Compos. Mater. 2007. P. 65262N.
 11. *Мансури Я., Чеверикин В.В., Палачева В.В., Кошмин А.Н., Алещенко А.С., Астахов В.А., Дементьева О.Ю., Милютин В.А., Головин И.С.* Текстура и магнитострикция сплава Fe–Ga после теплой прокатки и рекристаллизации // ФММ. 2021. Т. 122. С. 416–423.
 12. *Every R.L., Hatherly M.* Oriented Nucleation in Low-Carbon Steels // Texture. 1974. V. 1. P. 183–194.
 13. *Kestens L.A.I., Pirgazi H.* Texture formation in metal alloys with cubic crystal structures // Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. P. 1303–1315.
 14. *Taoka T., Furubayashi E., Takeuchi S.* Formation of Cold-Rolled Texture and Recrystallized Texture in Single Crystals of 3% Silicon Iron // Trans. Nat. Research Inst. For Metals. 1967. V. 9. P. 155–207.
 15. *Na S.M., Smith M., Flatau A.B.* Deformation Mechanism and Recrystallization Relationships in Galfenol Single Crystals: On the Origin of Goss and Cube Orientations // Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 2018. V. 49. P. 2499–2512.
 16. *Gubernatorov V.V., Sokolov B.K., Gervasyeva I.V., Vladimirov L.R.* About band structures formation in structure homogeneous materials under deformation // Phys. Mesomech. 1999. V. 2. P. 157–162.
 17. *Gubernatorov V.V., Sokolov B.K., Gervasyeva I.V., Vladimirov L.R.* Corrugation of Metal at the Deformation Zone as a Cause of the Local Texture Inhomogeneity // Proc. Of the 12th Int. Conf. on Textures of Materials. Montreal. 1999. P. 742–747.