

ISSN 0015-3230

Том 124, Номер 4

Апрель 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 4, 2023

Электрические и магнитные свойства

Электросопротивление, магнитные и гальваномагнитные свойства литого и быстрозакаленного сплава Гейслера Mn_3Al

В. В. Марченков, В. Ю. Ирхин, А. А. Семянникова, П. С. Коренистов, Е. Б. Марченкова 339

Влияние скручивающих напряжений на гигантский магнитоимпеданс аморфных микропроводов с наведенной магнитной анизотропией

Н. А. Бузников 346

Исследование структуры и магнитных свойств аддитивного магнитомягкого сплава 80НХС

А. С. Жуков, С. А. Маннинен, М. А. Тит, А. В. Олисов, Т. В. Князюк, П. А. Кузнецов 353

Поглощение микроволнового излучения на частоте 2.45 ГГц композиционным материалом на основе пыли дуговых сталеплавильных печей

А. П. Анзулович, Д. А. Павлов, Д. А. Калганов, Л. Н. Бутько, В. А. Толкачев, Л. Ю. Коваленко, Ц. Пенг 360

Параметры сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в монокристаллах FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$

Н. И. Снегирёв, С. С. Старчиков, И. С. Любутин, М. А. Чувев, С. В. Ягунов, М. Б. Стругацкий 368

Вихревые полосы в двумерном ферромагнетике

А. Б. Борисов, Д. В. Долгих 375

Структура, фазовые превращения и диффузия

Частицы вторичных фаз в сплавах Zr-Sn-Nb-Fe . Обзор

А. В. Алдин, Чж. В. Чэнь, И. А. Дишер, М. Самиуддин, К. Янь 382

Характеризация наноразмерных кластеров и переходных слоев контактирующих γ - и γ' -фаз в жаропрочном никелевом сплаве

С. В. Рогожкин, Л. Б. Бер, А. А. Хомич 400

Релаксационный поворот при мартенситном превращении в сплавах с термоупругим и нетермоупругим мартенситом

В. М. Гундырев, В. И. Зельдович 409

Прочность и пластичность

Влияние взаимодиффузии атомов на границе композита Al/Cu на его механические свойства: молекулярная динамика

П. В. Полякова, Ю. А. Баимова 415

Формирование полос макролокализованной деформации при ударном индентировании сплава Al-6Mg

А. А. Шибков, А. Е. Золотов, А. А. Денисов, М. Ф. Гасанов 423

Влияние наночастиц TiN на структуру и механические свойства лазерного соединения пористой стали с монолитной

А. Н. Черепанов, В. О. Дроздов, А. А. Филиппов 430

Влияние деформационно-термической обработки на структуру и упрочнение сплава Al–7.1% Zn–2.8% Mg–1.4% Ni–1.1% Fe, полученного методом литья в электромагнитный кристаллизатор

Н. А. Белов, В. Н. Тимофеев, С. О. Черкасов, М. М. Мотков, А. Ф. Мусин

436

Прогнозирование концентрационной зависимости поверхностного натяжения тройных систем

Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, З. Л. Хазбулатов

444

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.74*71:537.622;537.311.3

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТОГО И БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Mn_3Al

© 2023 г. В. В. Марченков^{a, b, *}, В. Ю. Ирхин^a, А. А. Семянникова^{a, **},
П. С. Коренистов^a, Е. Б. Марченкова^a

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

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

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

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

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Проведено исследование электросопротивления, магнитных и гальваномагнитных свойств литого и быстрозакаленного сплава Гейслера Mn_3Al . Установлено, что быстрая закалка из расплава ведет к изменению микроструктуры соединения Mn_3Al , что приводит к сильным изменениям в его электронных транспортных и магнитных свойствах. Высказано предположение, что для литого и быстрозакаленного сплава Mn_3Al могут возникать фрустрированное антиферромагнитное и почти скомпенсированное ферримагнитное состояние, соответственно. Продemonстрировано, что способ приготовления и обработки соединения Mn_3Al играет существенную роль в формировании его электронных и магнитных характеристик.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, быстрая закалка из расплава, ферримагнетизм, электрические свойства, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0015323022601908, **EDN:** VIIDBO

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений физики магнитных явлений, конденсированного состояния и материаловедения является поиск и создание новых функциональных объемных и квантово-размерных материалов с уникальными магнитными и электронными свойствами, а также изучение и детальное описание особенностей их электронного энергетического спектра. К таким объектам относятся соединения Гейслера [1], в которых наблюдаются необычные свойства, такие как эффект памяти формы [2, 3], магнитокалорический эффект [4, 5]. В некоторых сплавах наблюдаются состояние полуметаллического ферромагнетика [6, 7], спинового бесщелевого полупроводника [8, 9] и др. (см. также обзоры [10–13] и ссылки в них).

Особое место среди многочисленного семейства соединений Гейслера занимают интерметаллические соединения на основе марганца Mn_3X ($X = Al, Ga, Ge, Sn$ и др.), поскольку в них могут быть реализованы состояния антиферромагнетика, скомпенсированного ферримагнетика, топологического полуметалла и фрустрированного

магнетика [14–17]. Они обладают необычными, весьма чувствительными к внешним воздействиям магнитными и электронными характеристиками, что можно использовать для практических применений. С помощью магнитного и электрического поля, давления и температуры можно осуществлять “настройку” их электронной зонной структуры, а следовательно, влиять на их транспортные и магнитные свойства.

В работе [17] сообщалось о нулевом магнитном моменте в тонких пленках сплава Mn_3Al , что объяснялось состоянием скомпенсированного ферримагнетика. От антиферромагнитного (АФМ) такое состояние отличается тем, что кристаллографические позиции марганца различны. В статье [18] сообщалось о нулевом магнитном моменте в литом сплаве Mn_3Al и было высказано предположение, что это может быть проявлением антиферромагнетизма или скомпенсированного ферримагнетизма.

Хорошо известно, что структура интерметаллических соединений может сильно зависеть от способов приготовления сплавов (литые, подвергнутые быстрой закалке из расплава и термо-

Таблица 1. Химический состав Mn_3Al

Метод изготовления	Литой		БЗР	
	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
Al	13.81	24.60	14.63	25.87
Mn	86.19	75.40	85.37	74.13

барической обработке, наноструктурированные и т.п.), что неизбежно отразится в их электронном и магнитном состоянии. Поэтому изучение роли структурного состояния в формировании и поведении электронных и магнитных характеристик интерметаллических соединений на основе марганца также представляется достаточно важной и интересной задачей.

Цель данной работы – выявить взаимосвязь способ получения сплава (литые и быстрозакаленные) со структурой, электрическими и магнитными свойствами соединения Гейслера Mn_3Al .

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объемный поликристаллический сплав Mn_3Al был синтезирован в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Приготовленный слиток отжигали в течение 72 ч при 650°C в атмосфере аргона с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью ~ 100 град/ч. Быстрозакаленные ленты Mn_3Al были получены из объемного соединения методом быстрой закалки из расплава (БЗР) при комнатной температуре под

давлением 0.28 атм в атмосфере очищенного аргона и скорости охлаждения $\sim 10^4\text{--}10^5$ град/с.

Аттестация литого сплава и БЗР-лент выполнена методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии в Центре коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Измерения электросопротивления, эффекта Холла и намагниченности также проводили в ЦКП УрО РАН. Электросопротивление и эффект Холла были измерены четырехконтактным методом, сопротивление в диапазоне температур от 4.2 до 300 К при $H = 0$, эффект Холла при $T = 4.2$ К в магнитных полях до 90 кЭ на установке для исследования гальваномагнитных явлений в сильных магнитных полях (фирмы “Oxford Instruments”). Измерения намагниченности выполнены на магнитометрической установке (СКВИД-магнитометр) MPMS-XL-5 (фирмы “Quantum Design”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование структуры и фазовый состав образцов. В табл. 1 представлены данные по элементному анализу, выполненному на микроскопе Quanta 200 с помощью EDS-рентгеновского спектрометра. Видно, что состав всех образцов соответствует заданному.

Рентгеноструктурный анализ соединения Mn_3Al показал, что как литой сплав (рис. 1а), так и БЗР-лента (рис. 1б) обладают структурой типа $\beta\text{-Mn}$ P4₁32 (№ 213) (рис. 1в) с параметром решетки $a = 6.4$ Å. В качестве избыточной фазы в литом сплаве присутствовали включения сульфидов марганца.

На рис. 2а представлено изображение микроструктуры литого сплава, которая по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) характеризуется крупными неравноосными по форме зернами шириной от 50 мкм и длиной до 200 мкм, с выделением второй фазы MnS ($\sim 1\%$) по границам зерна (см. вставку на рис. 2а). В отличие от полученного литьем, быстрозакаленный сплав Mn_3Al , согласно СЭМ, имеет средний размер практически равноосных зерен ~ 10 мкм, что в несколько раз меньше размера зерен в литом сплаве, и является более однородным по химическому составу.

2. Электросопротивление. На рис. 3 представлены температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ Mn_3Al . Видно (рис. 3а), что в литом сплаве остаточное сопротивление ρ_0 достаточно большое и достигает величины ~ 307 мкОм см, а $\rho(T)$ имеет полупроводниковый вид, т.е. уменьшается с температурой. Подобное поведение с близкими значениями ρ наблюдалось в тонких пленках Mn_3Al [17]. По величине сопротивления

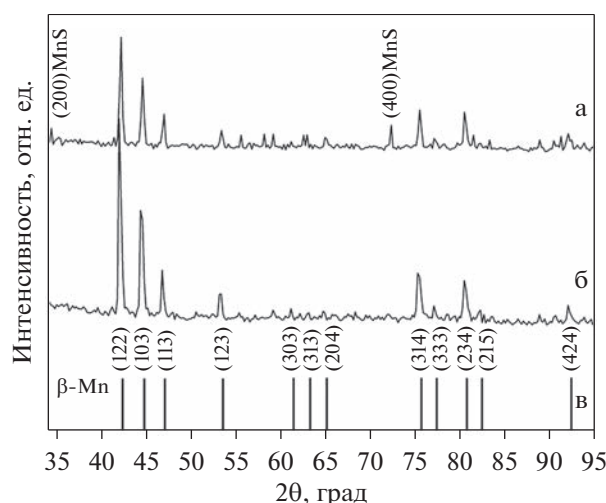


Рис. 1. Рентгенограмма сплава Mn_3Al в исходном литом состоянии (а), после быстрой закалки из расплава (б), штрих-диаграмма $\beta\text{-Mn}$ (в).

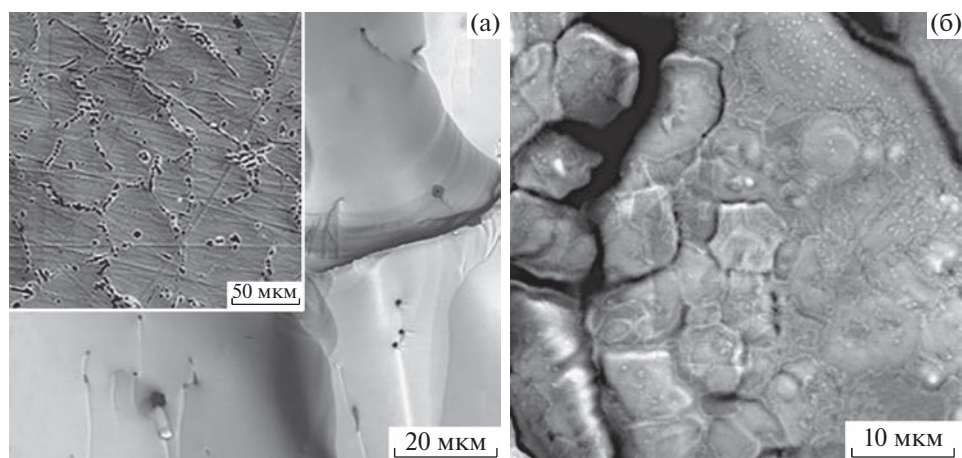


Рис. 2. СЭМ-изображение излома отожженного литого сплава (а) и полученного быстрой закалкой расплава (б) Mn_3Al . На вставке (а) показаны выделения второй фазы сульфида марганца (~1%) по границам зерен.

и виду его температурной зависимости данные, полученные на литом сплаве, хорошо согласуются с работой [14], где исследовали Mn_2FeAl и объясняли такое поведение $\rho(T)$ большим вкладом структурного беспорядка.

Закалка приводит к уменьшению остаточного электросопротивления ρ_0 до 12.6 мкОм см, т.е. более чем на порядок величины, и появлению минимума на температурной зависимости $\rho(T)$ при ~60 К и “металлическому” поведению выше 60 К (рис. 3б). Наличие минимума на кривой $\rho(T)$ можно объяснить конкуренцией различных механизмов рассеяния носителей тока.

Обычно БЗР-обработка приводит к появлению мелкого зерна и, как следствие, к увеличению сопротивления из-за рассеяния носителей тока на межзеренных границах. В данном случае роста сопротивления не происходит. Напротив, оно уменьшается, что можно было бы объяснить следующим образом. Как показали исследования микроструктуры (рис. 2), зерна в литом сплаве гораздо крупнее, чем в БЗР-соединении, но на границах зерен наблюдаются выделения сульфида марганца MnS . Это, по-видимому, и является одной из основных причин высоких значений электросопротивления в литом сплаве. БЗР-обработка приводит к тому, что сульфид марганца растворяется в объеме зерен БЗР-сплава, а межзеренные границы становятся свободными от MnS , что и проявляется в меньшем вкладе в сопротивление по сравнению с литым соединением. Хотя зерна в БЗР-ленте меньшего размера, за счет более слабого рассеяния носителей тока на границах зерен сопротивление БЗР-сплава уменьшается. Можно предположить, что подобные изменения должны происходить и в других свойствах, в частности, в эффекте Холла и магнитных свойствах.

3. Намагниченность. Полевые зависимости намагниченности $M = f(H)$ для литого и БЗР-сплава Mn_3Al при $T = 4.2$ К представлены на рис. 4. Видно (рис. 4а), что в случае литого сплава намагни-

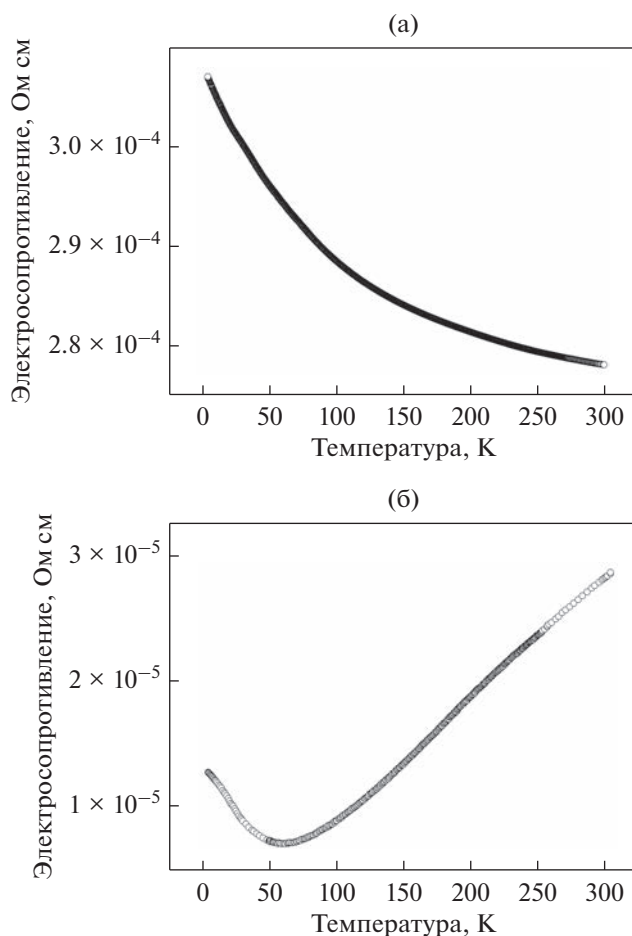


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления литого образца (а) и БЗР-ленты (б) Mn_3Al .

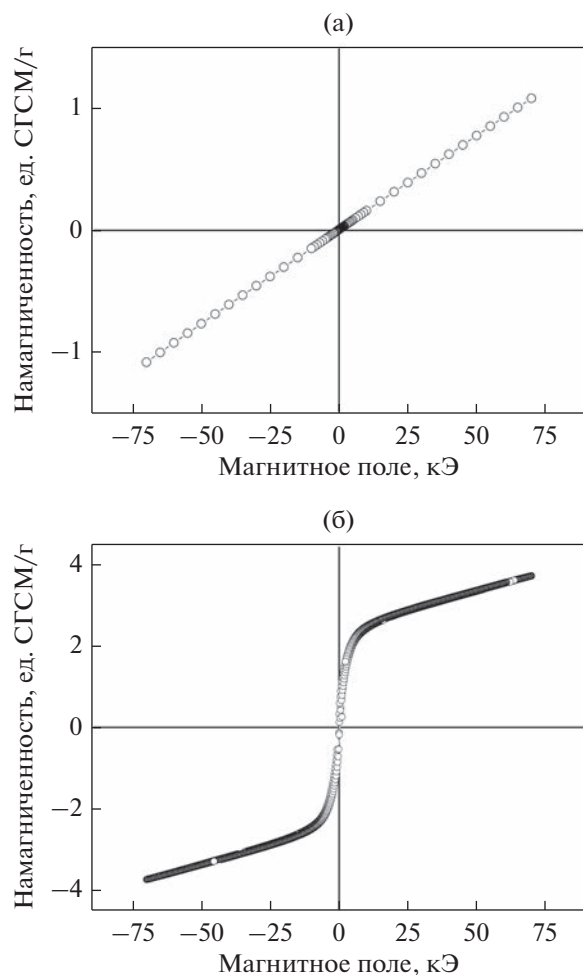


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности литого (а) и БЗР-ленты (б) Mn_3Al при $T = 4.2$ К.

ченность M мала по величине и линейно возрастает с полем, достигая величины $M \approx 1.1$ ед. СГСМ/г в поле 70 кЭ. В случае БЗР-сплава Mn_3Al вид зависимости $M(H)$ (рис. 4б) радикально отличается от литого сплава: уже в слабых полях наблюдается рост намагниченности с последующей тенденцией к насыщению. При этом величина намагниченности также невелика и в поле 70 кЭ она составляет лишь ~ 3.7 ед. СГСМ/г. По масштабу величины намагниченности наши данные качественно схожи с данными, полученными на пленках Mn_3Al [17]. Авторы этой работы оценили величину намагниченности как $M = 0.11 \pm 0.04 \mu_B/\text{ф.е.}$, что соответствует 3.20 ± 1.16 ед. СГСМ/г и сделали вывод о наблюдении состояния скомпенсированного ферримагнетика.

На рис. 5 показаны температурные зависимости восприимчивости для литого сплава Mn_3Al , а на вставке — обратной восприимчивости от температуры в поле 100 Э. Видно, что при высоких температурах приблизительно выполняется закон Кюри–Вейсса с температурой $\theta_{\text{CW}} \approx -710$ К. Такое поведение может свидетельствовать о формировании антиферромагнитного состояния. Что касается температуры Нееля T_N , то она может быть оценена по излому кривой магнитной восприимчивости как $T_N = 35$ К (см. рис. 5).

В работе [19], где изучали намагниченность литого соединения Mn_2FeSi со структурой обратного сплава Гейслера, наблюдали поведение магнитных свойств образцов до и после закалки, подобное нашему случаю. Намагниченность охлажденного сплава оказалась мала по величине и линейно возрастала с магнитным полем, а на температурных зависимостях в поле 100 Э возникал

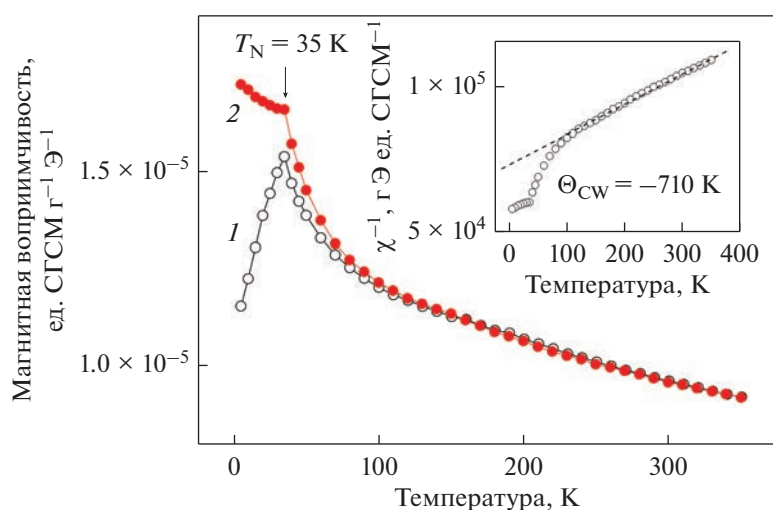


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости литого сплава Mn_3Al в магнитном поле 100 Э в двух режимах: охлаждение без поля (черные открытые точки) (1) и в поле (красные сплошные точки) (2). На вставке показана температурная зависимость обратной восприимчивости χ^{-1} .

излом, который был отождествлен с температурой Нееля $T_N = 48$ К. Закалка привела к небольшому росту намагниченности по сравнению с отожженным образцом, резкому росту в слабых полях и более плавному возрастанию в полях выше 5 кЭ без тенденции к насыщению.

Структура β -Mn состоит из двух неэквивалентных подрешеток, одна из которых представляет собой совокупность треугольников, расположенных перпендикулярно направлениям набора осей [111] и формирующих фрустрированную трехмерную решетку типа кагоме [14]. Последние экспериментальные исследования показали, что в сильно фрустрированных (т.е. обладающих конкуренцией обменных взаимодействий) системах может возникать не только квантовое состояние спиновой жидкости, но и антиферромагнетизм со значительно редуцированной, но все же конечной точкой Нееля. Такие системы характеризуются так называемым параметром фрустрации — отношением $|\theta_{CW}|/T_N$; в промежуточном температурном интервале $T_N < T < |\theta_{CW}|$ система может проявлять необычные спин-жидкостные свойства.

Высокие значения параметра фрустрации наблюдаются, например, в соединении PdCrO_2 , где $T_N = 37$ К, $\theta_{CW} \approx -500$ К [20]. Такое поведение, по-видимому, не описывается стандартной моделью Гейзенберга и обусловлено корреляционными эффектами в подсистеме коллективизированных электронов [21]. Похожее поведение было недавно обнаружено в работах [14, 15] для соединения Mn_2FeAl ($T_N = 42$ К, $\theta_{CW} \approx -230$ К согласно [15]; точность определения последней величины зависит от обработки экспериментальных данных и невысока).

В расчетной работе [22] было показано, что магнитное состояние сплава Mn_3Al весьма чувствительно к типу структуры и заполнению междоузлий. Так, для соединения Mn_3Al в структуре β -Mn реализуется состояние ферримагнетика [23], в котором магнитный момент подрешеток сильно не скомпенсирован. При этом из первопринципных расчетов [24] для Mn_3Al со структурой $D0_3$ следует, что в этом случае может возникнуть скомпенсированное ферримагнитное состояние с нулевым моментом и почти полуметаллической структурой.

Результаты расчетов [23] не вполне согласуются с нашими экспериментальными данными. В случае нашего литого сплава Mn_3Al со структурой β -Mn отсутствие дальнего магнитного порядка должно проявиться в эффекте Холла в виде нулевого аномального вклада. Напротив, в случае БЗР-сплава Mn_3Al структурой β -Mn в состоянии скомпенсированного ферримагнетика должен наблюдаться аномальный эффект Холла.

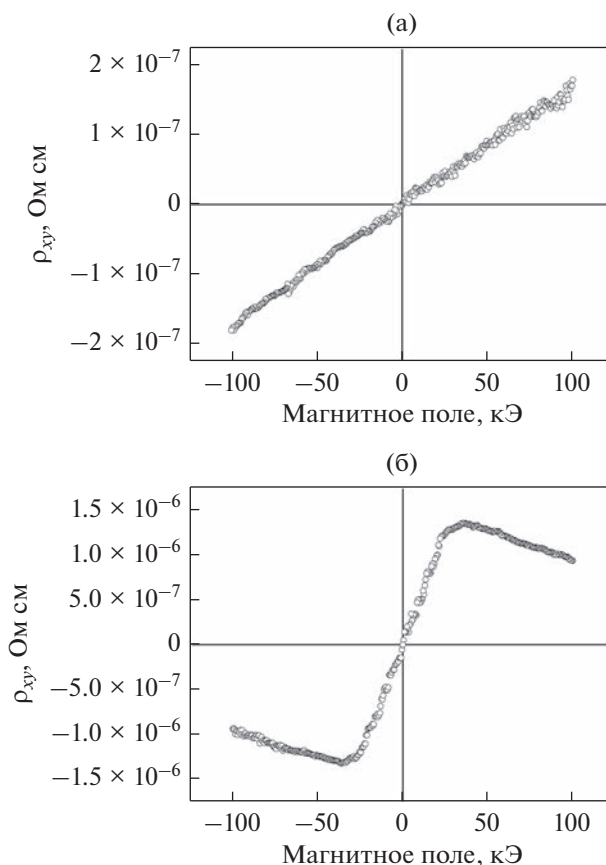


Рис. 6. Полевая зависимость сопротивления Холла литого образца (а) и БЗР-ленты (б) Mn_3Al при $T = 4.2$ К.

4. Эффект Холла. Полевая зависимость холловского сопротивления $\rho_{xy} = f(H)$ при $T = 4.2$ К представлена на рис. 6. Видно, что для литого сплава Mn_3Al (рис. 6а) наблюдается линейный рост ρ_{xy} , т.е. аномальная составляющая отсутствует.

В случае БЗР-сплава (рис. 6б) поведение $\rho_{xy}(H)$ характерно для сплавов с аномальным эффектом Холла [25]. Представленные на рис. 6 результаты подтверждают наши предположения об отсутствии спонтанной намагниченности в случае литого Mn_3Al и реализации состояния скомпенсированного ферримагнетика в БЗР-сплаве Mn_3Al .

Для выделения нормального R_0 и аномального R_s коэффициентов Холла для БЗР-сплава была использована процедура, описанная в работе [26]. Используя однозонную модель, были оценены концентрация и подвижность носителей тока для литого и БЗР сплавов Mn_3Al . Результаты представлены в табл. 2.

Видно (рис. 6а, табл. 2), что в литом сплаве аномальный коэффициент Холла отсутствует, а для БЗР-ленты нормальный и аномальный коэффициент Холла различаются почти на 3 порядка и

Таблица 2. Остаточное сопротивление ρ_0 , нормальный R_0 и аномальный R_S коэффициенты Холла, концентрация n и подвижность μ носителей тока для литого и БЗР-сплава Mn_3Al

Сплав	Структура	ρ_0 , Ом см	R_0 , см ³ /Кл	R_S , см ³ /Кл	n , см ⁻³	μ , см ² /(с В)
Литой	β -Mn	3.07×10^{-4}	1.78×10^{-4}	—	3.5×10^{22}	0.6
БЗР	β -Mn	1.28×10^{-5}	1.83×10^{-3}	-5.1	3.4×10^{21}	150

имеют противоположные знаки, как это обычно и бывает для магнетиков [25].

Необходимо отметить огромное различие в концентрации носителей тока, а также в подвижности для литого и БЗР-сплава. Как уже отмечали выше, такое различие может быть связано с особенностями микроструктуры. В литом сплаве (рис. 2а) зерна более крупные по размеру и более “чистые”, поскольку примеси в виде сульфида марганца MnS выделяются на границах зерен. В БЗР-лентах (рис. 2б) сульфид марганца растворяется в теле зерна, что приводит к небольшому изменению исходного состава Mn_3Al и, по-видимому, к изменению концентрации носителей тока. Однако процессы переноса в этом случае во многом определяются процессами рассеяния на границах зерен. Как следствие, в литом сплаве наблюдается рост сопротивления и уменьшение подвижности носителей.

ВЫВОДЫ

1. Быстрая закалка из расплава соединения Mn_3Al приводит к изменению его микроструктуры. Для литого сплава характерны крупные неравноосные по форме зерна шириной от 50 мкм и длиной до 200 мкм, с выделением второй фазы MnS (~1%) по границам зерна. Напротив, зерна практически равноосные со средним размером ~10 мкм в случае быстрозакаленного сплава. Здесь выделения на границах зерен отсутствуют, а их химический состав более однороден.

2. Изменение микроструктуры при “переходе” от литого к быстрозакаленному сплаву приводит к кардинальным изменениям в электронных транспортных и магнитных свойствах Mn_3Al : более чем на порядок уменьшается остаточное сопротивление, вид температурных зависимостей электросопротивления изменяется с полупроводникового на металлический; величина намагниченности намного уменьшается, а вид ее полевых зависимостей изменяется с линейного на монотонный с тенденцией к насыщению; кроме нормальной составляющей эффекта Холла возникает аномальный вклад.

3. Сделаны оценки концентрации n и подвижности μ носителей тока при $T = 4.2$ К, которые также изменяются от $n = 3.5 \times 10^{22}$ до $n = 3.4 \times 10^{21}$

и от $\mu = 0.6$ до $\mu = 150$ при переходе “литой—БЗР-сплав”.

4. Высказано предположение, что для литого и быстрозакаленного соединения Mn_3Al могут возникать фрустрированное антиферромагнитное и почти скомпенсированное ферромагнитное состояние, соответственно.

5. Таким образом, продемонстрировано, что способ приготовления и обработки соединения Mn_3Al играет существенную роль в формировании его электронных и магнитных характеристик.

Исследования структуры выполнены за счет госзадания МОН РФ (темы “Структура” Г.р. № 122021000033-2 и “Спин” Г.р. № 122021000036-3). Синтез сплава и БЗР-лент, исследования электронного транспорта и магнитных свойств выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-00935 <https://rscf.ru/project/22-22-00935/>, ИФМ УрО РАН). Авторы благодарят П.Б. Терентьева, Д.А. Шишкина, В.Н. Невекова за помощь и ценные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heusler F. Uber magnetische Manganlegierungen German. Verh. Deutsch. Phys. Ges. 1903. V. 5. P. 219.
2. Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы // УФН. 2003. V. 173. P. 577–608.
3. Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A. Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni–Based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // Mater. 2019. V. 12. P. 2616.
4. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // ФММ. 2022. Т. 123. С. 344.
5. Wang R.L., Yan J.B., Xu L.S., Marchenkov V.V., Chen S.S., Tang S.L., Yang C.P. Effect of Al doping on the martensitic transition and magnetic entropy change in Ni–Mn–Sn alloys // Sol. State Comm. 2011. V. 151. P. 1196.
6. De Groot R.A., Mueller F.M., Mueller P.G., van Engen P.G., Bushow K.H.J. New class of materials—half-metallic ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 2024–2027.
7. Katsnelson M.I., Irkhin V.Yu., Chioncel L., Lichtenstein A.I., De Groot R.A. Half-metallic ferromagnets: from band structure to many-body effects // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80(2). P. 315–378.

8. Wang X.L. Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 156404.
9. Wang X.T., Cheng Z.X., Wang J.L., Wang X.L., Liu G.D. Recent advances in the Heusler based spin-gapless semiconductors // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. P. 7176.
10. Manna K., Sun Y., Muechler L., Kübler J., Felser C. Heusler, Weyl and Berry // *Nature Mater.* 2018. V. 3. P. 244–256.
11. Marchenkov V.V., Irkhin V.Y. Half-Metallic Ferromagnets, Spin Gapless Semiconductors, and Topological Semimetals Based on Heusler Alloys: Theory and Experiment // *Phys. Met. Metallogr.* 2021. V. 122. P. 1133–1157.
12. Marchenkov V.V., Irkhin V.Yu., Semiannikova A.A. Unusual Kinetic Properties of Usual Heusler Alloys // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2022. V. 35. P. 2153–2168.
13. Chatterjee S., Chatterjee S., Giri S., Majumdar S. Transport properties of Heusler compounds and alloys // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2022. V. 34. P. 013001.
14. Gavrikov I., Seredina M., Zheleznyy M., Shchetinin I., Karpenkov D., Bogach A., Chatterjee R., Khovaylo V. Magnetic and transport properties of Mn_2FeAl // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 478. P. 55.
15. Dash S., Lukoyanov A.V., Nancy, Mishra D., Mohammed 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 // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 513. P. 167205.
16. Irkhin V.Yu., Skryabin Yu.N. Two-band model and RVB-type states: Application to Kondo lattices, pyrochlores and Mn-based systems // *Physica B.* 2022. V. 633. P. 413780.
17. Jamer M.E., Wang Y.J., Stephen G.M., McDonald I.J., Grutter A.J., Sterbinsky G.E., Arena D.A., Borchers J.A., Kirby B.J., Lewis L.H., Barbiellini B., Bansil A., Heiman D. Compensated Ferrimagnetism in the Zero-Moment Heusler Alloy Mn_3Al // *Phys. Rev. Appl.* 2017. V. 7. P. 064036.
18. Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Перевозчикова Ю.А., Терентьев П.Б., Семьяникова А.А., Марченкова Е.Б., Еистерер М. Кинетические свойства и полуметаллический магнетизм в сплавах Гейслера Mn_2YAl // *ЖЭТФ.* 2019. Т. 155(6). С. 1083.
19. Aryal A., Bakkar S., Samassekou H., Pandey S., Dubenko I., Stadler Sh., Ali N., Mazumdar D. Mn_2FeSi : An antiferromagnetic inverse-Heusler alloy // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 823. P. 153770.
20. Takatsu H., Yoshizawa H., Yonezawa S., Maeno Y. Critical behavior of the metallic triangular-lattice Heisenberg antiferromagnet PdCrO_2 // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 104424.
21. Komleva E.V., Irkhin V.Yu., Solov'yev I.V., Katsnelson M.I., Streltsov S.V. Unconventional magnetism and electronic state in the frustrated layered system PdCrO_2 // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 102. P. 174438.
22. Kostenko M.G., Lukoyanov A.V. Magnetic properties and electronic structure of Mn–Al alloys in the β -Mn structure // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V. 542. P. 168600.
23. Князев Ю.В., Лукоянов А.В., Кузьмин Ю.И., Даш Ш., Патра А.К., Васундхара М. Электронная структура и спектральные характеристики соединения Mn_3Al // *ФММ.* 2021. Т. 122. С. 1026.
24. Wollmann L., Chadov S., Kübler J., Felser C. Magnetism in cubic manganese-rich Heusler compounds // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. P. 214420.
25. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.
26. Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Марченков В.В., Марченкова Е.Б., Казанцев В.А., Вебер Н.В. Влияние интенсивной пластической деформации кручением на свойства и структуру сплавов $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ и $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$ // *ФТТ.* 2011. Т. 53(1). С. 89–96.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622;537.636;537.856

ВЛИЯНИЕ СКРУЧИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ГИГАНТСКИЙ МАГНИТОИМПЕДАНС АМОРФНЫХ МИКРОПРОВОДОВ С НАВЕДЕННОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

© 2023 г. Н. А. Бузников*

Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ,
Развилка, Московская область, 142717 Россия

*e-mail: n_buznikov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.12.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

Теоретически исследовано влияние скручивающих напряжений на гигантский магнитоимпеданс аморфного микропровода на основе железа с наведенной в результате отжига геликоидальной анизотропией в поверхностном слое. Показано, что скручивающие напряжения приводят к изменению вида зависимости импеданса микропровода от внешнего поля при относительно низких частотах возбуждающего тока. Изменение импеданса максимально вблизи значения напряжений, соответствующего возникновению эффективной циркулярной анизотропии в поверхностной области микропровода. Результаты могут быть использованы при создании сенсоров напряжений и слабого магнитного поля.

Ключевые слова: аморфные микропровода, магнитоимпеданс, магнитострикция, магнитоупругая анизотропия

DOI: 10.31857/S001532302260188X, **EDN:** VIEZBX

ВВЕДЕНИЕ

Эффект гигантского магнитоимпеданса (ГМИ) заключается в изменении комплексного сопротивления ферромагнитного проводника, возбуждаемого переменным током, в присутствии внешнего магнитного поля [1–5]. Интерес к ГМИ возник в первой половине 90-х годов прошлого века, когда появились технологии производства проводящих аморфных и нанокристаллических материалов с высокой магнитной проницаемостью. Природа ГМИ связана со скин-эффектом и зависимостью толщины скин-слоя от величины магнитной проницаемости. Для возникновения сильного эффекта ГМИ необходимо, чтобы внешнее поле существенно влияло на магнитную проницаемость. Эффект ГМИ привлекает большое внимание исследователей в связи с возможностью его использования для различных приложений, в частности, для разработки биосенсоров, систем позиционирования, градиентометров и т.д.

Одним из наиболее перспективных материалов для практических применений ГМИ являются аморфные микропровода в стеклянной оболочке, изготовленные методом Тейлора–Улитовского [6, 7]. Сильный эффект ГМИ возникает в

микропроводах на основе кобальта с близким к нулю коэффициентом магнитострикции. Остаточные напряжения в таких микропроводах приводят к возникновению циркулярной магнитной анизотропии. Вследствие этого микропровода на основе кобальта имеют высокие значения поперечной магнитной проницаемости, которые обуславливают сильный эффект ГМИ [5].

Другим типом микропроводов в стеклянной оболочке являются микропровода на основе железа с положительной магнитострикцией. Остаточные напряжения приводят к возникновению анизотропии, ось которой направлена вдоль образца [6, 7]. Микропровода на основе железа имеют малую поперечную магнитную проницаемость и проявляют очень слабый эффект ГМИ. Однако в последние годы было экспериментально продемонстрировано, что при определенной термической обработке эффект ГМИ в них существенно увеличивается. В частности, было установлено, что после отжига микропроводов в присутствии растягивающих напряжений эффект ГМИ возрастает на порядок по сравнению с неотожженными образцами [8–10]. При этом вид зависимости импеданса от внешнего магнитного поля изменяется с увеличением частоты, и на-

блюдается переход от зависимости с одним пиком в нулевом поле к зависимости с двумя симметричными относительно нулевого поля максимумами при высоких частотах.

Теоретическое описание изменения магнитных свойств аморфных микропроводов с положительной магнитострикцией при отжиге предложено в работе [11]. Было показано, что разогрев микропровода при его механическом растяжении изменяет распределение остаточных напряжений. В результате отжига в поверхностной области металлической жилы микропровода тангенциальные остаточные напряжения становятся максимальными, что приводит к возникновению циркулярной анизотропии в этой области.

Для описания экспериментальных зависимостей ГМИ от поля и частоты в отожженных микропроводах с положительной магнитострикцией была предложена модель [12], в рамках которой предполагается существование в микропроводе двух областей с различным типом магнитной анизотропии. Полученные теоретические зависимости позволили качественно описать результаты экспериментальных исследований ГМИ в аморфных микропроводах, отожженных в присутствии растягивающих напряжений.

Так как магнитная анизотропия оказывает существенное влияние на ГМИ, внешние напряжения могут изменять импеданс аморфного проводника. Этот эффект часто называют стресс-импедансом [13, 14]. Стресс-импеданс может быть использован при разработке сенсоров нагрузок и механических напряжений. Кроме того, при приложении различных внешних напряжений к аморфному образцу происходит изменение его равновесной магнитной структуры, что приводит к изменению ГМИ. Влияние растягивающих и скручивающих напряжений на ГМИ аморфных микропроводов на основе кобальта достаточно подробно исследовано (см., напр., [15–18]). В то же время эффект ГМИ в отожженных микропроводах на основе железа в присутствии внешних напряжений остается полностью неизученным.

В настоящей работе теоретически исследовано влияние скручивающих напряжений на ГМИ в аморфном микропроводе с наведенной в результате отжига анизотропией в поверхностном слое. Предложена модель для учета влияния радиального распределения магнитоупругой анизотропии, создаваемой приложенными напряжениями, на ГМИ, и проанализированы зависимости импеданса микропровода от внешнего магнитного поля, частоты и величины скручивающих напряжений.

МОДЕЛЬ

Следуя подходу, предложенному в работе [12], будем полагать, что аморфный микропровод с диаметром металлической части $2R$ состоит из двух областей. В центральной области (коре) радиуса r ось магнитной анизотропии имеет продольное направление, а во внешней области (оболочке) отжиг в присутствии напряжений приводит к возникновению геликоидальной анизотропии. Через микропровод пропускается переменный ток $I(t) = I_0 \exp(-i\omega t)$, и внешнее магнитное поле H_e направлено вдоль оси микропровода. К микропроводу приложено постоянное скручивающее напряжение, которое приводит к возникновению неоднородных сдвиговых деформаций в образце. Поле магнитоупругой анизотропии H_τ , индуцированной скручивающими напряжениями, определяется выражением [5]:

$$H_\tau = 3\lambda_s G \tau \rho / M, \quad (1)$$

где λ_s – константа магнитострикции, G – модуль сдвига, τ – скручивающая деформация, ρ – радиальная координата, M – намагниченность насыщения. Поле магнитоупругой анизотропии неоднородно по поперечному сечению микропровода. В дальнейшем для упрощения будем принимать, что значения этого поля для кора $H_{\tau,1}$ и оболочки $H_{\tau,2}$ постоянны и равны максимальным значениям в соответствующих областях:

$$H_{\tau,1} = 3\lambda_s G \tau r / M, \quad (2)$$

$$H_{\tau,2} = 3\lambda_s G \tau R / M. \quad (3)$$

Значения равновесных углов намагниченности θ_j (здесь и далее индекс $j = 1, 2$ относится к коре и оболочке) по отношению к азимутальному направлению могут быть найдены при помощи минимизации свободной энергии. Уравнения для углов θ_j могут быть записаны в следующем виде:

$$H_{\text{eff},j} \sin(\theta_j - \alpha_j) \cos(\theta_j - \alpha_j) = H_e \cos \theta_j. \quad (4)$$

Здесь введены эффективные поля анизотропии $H_{\text{eff},j}$ и углы анизотропии α_j , которые определяются наведенной анизотропией и магнитоупругой анизотропией из-за внешних скручивающих напряжений. Используя результаты, полученные ранее [16, 19], для α_j и $H_{\text{eff},j}$ имеем:

$$\text{tg} 2\alpha_j = (H_{a,j} \sin 2\psi_j + H_{\tau,j}) / H_{a,j} \cos 2\psi_j; \quad (5)$$

$$H_{\text{eff},j} = H_{a,j} \cos 2\psi_j / \cos 2\alpha_j. \quad (6)$$

Здесь $H_{a,j}$ – поля анизотропии для кора и оболочки, ψ_j – углы осей анизотропии (для кора $\psi_1 = \pi/2$). Из выражений (5) и (6) следует, что эффективный угол анизотропии в оболочке α_2 при приложении скручивающих напряжений изменяется от $-\pi/4$ до $\pi/4$, угол анизотропии в коре α_1 лежит в интервале от $\pi/4$ до $3\pi/4$, а минимальные значения эффективных полей равны $H_{a,j} |\cos 2\psi_j|$.

Значения эффективной магнитной проницаемости μ_j в коре и оболочке определяются следующими выражениями [5]:

$$\begin{aligned}\mu_j &= \omega_m^2 / \left[\left(\omega_m + \omega_j^* \right) \omega_j^{**} - \omega^2 - i\kappa\omega_m\omega \right]; \\ \omega_j^* &= \gamma \left[H_{\text{eff},j} \cos^2(\theta_j - \alpha_j) + H_e \sin \theta_j \right]; \\ \omega_j^{**} &= \gamma \left[H_{\text{eff},j} \cos 2(\theta_j - \alpha_j) + H_e \sin \theta_j \right].\end{aligned}\quad (7)$$

Здесь $\omega_m = \gamma \times 4\pi M$, γ – гиромагнитное отношение, κ – параметр затухания Гилберта.

Выражение для импеданса Z может быть представлено в следующем виде [20]:

$$Z = (2l/cR) (\zeta_m \sin^2 \theta_2 + \zeta_0 \cos^2 \theta_2), \quad (8)$$

где l – длина микропровода, c – скорость света в вакууме, ζ_m и ζ_0 – магнитная и немагнитная компоненты поверхностного импеданса микропровода, а равновесный угол намагниченности θ_2 во внешней области определяется из уравнения (4).

Выражения для компонент поверхностного импеданса ζ_m и ζ_0 в микропроводе со структурой кор–оболочка были получены в работе [12] в предположении, что равновесная намагниченность в коре направлена вдоль оси микропровода. В случае присутствия скручивающих напряжений намагниченность в центральной области отклоняется от направления оси ($\theta_1 \neq \pm\pi/2$). С учетом этого отклонения намагниченности выражение для магнитной компоненты поверхностного импеданса ζ_m может быть представлено в следующем виде:

$$\zeta_m(\mu_2) = \frac{ck_2 J_0(k_2 R) + PY_0(k_2 R)}{4\pi\sigma J_1(k_2 R) + PY_1(k_2 R)}, \quad (9)$$

$$P(\mu_2) = \frac{(k_2/k_1)J_0(k_2 r) - QJ_1(k_2 r)}{QY_1(k_2 r) - (k_2/k_1)Y_0(k_2 r)}, \quad (10)$$

$$Q = \frac{J_0(k_1 r)}{J_1(k_1 r)} \sin^2 \theta_1 + \frac{J_0(k_0 r)}{J_1(k_0 r)} \cos^2 \theta_1. \quad (11)$$

Здесь J_n и Y_n ($n = 0, 1$) – функции Бесселя первого и второго рода, $k_1 = k_0\mu_1^{1/2}$, $k_2 = k_0\mu_2^{1/2}$, $k_0 = (1+i)/\delta$, $\delta = c/(2\pi\sigma\omega)^{1/2}$, σ – удельная проводимость микропровода. Отметим, что при $\theta_1 = \pm\pi/2$ выражения (9)–(11) переходят в соотношения, полученные в работе [12]. Компонента поверхностного импеданса ζ_0 может быть найдена из выражений (9) и (10) в предположении, что внешняя оболочка микропровода является немагнитной ($\mu_2 = 1$): $\zeta_0 = \zeta_m(1)$ [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа зависимости импеданса микропровода от внешнего поля будем использовать от-

носительное изменение ГМИ: $\Delta Z/Z = [Z(H_e) - Z(H_0)]/Z(H_0)$, где H_0 – внешнее поле, достаточное для магнитного насыщения образца. Далее будем полагать, что $H_0 = 250$ Э [8–10]. Кроме того, будем принимать следующие значения параметров микропровода: диаметр металлической части $2R = 15$ мкм, намагниченность насыщения $M = 900$ Гс, проводимость $\sigma = 5 \times 10^{15}$ с⁻¹, параметр затухания Гилберта $\kappa = 0.15$, константа магнито-стрикции $\lambda_s = 40 \times 10^{-6}$ и модуль сдвига $G = 50$ ГПа.

На рис. 1 показана зависимость $\Delta Z/Z$ от внешнего поля H_e при различных значениях скручивающих деформаций τ , рассчитанная для двух частот $f = \omega/2\pi$. Результаты представлены только для области положительных внешних полей, так как рассчитанные зависимости симметричны по отношению к знаку внешнего поля.

В отсутствие внешних напряжений при частоте 50 МГц зависимость $\Delta Z/Z(H_e)$ имеет максимум в нулевом поле, так как при относительно низких частотах скин-эффект мал, и основной вклад в магнитную проницаемость и в ГМИ вносит внутренняя область микропровода [12]. При приложении скручивающих напряжений в зависимости $\Delta Z/Z$ от внешнего поля появляются дополнительные максимумы при $H_e \approx \pm H_{a,2}$. При малых значениях скручивающих деформаций τ относительное изменение импеданса резко возрастает (см. рис. 1а). Максимальная чувствительность импеданса к внешнему полю достигается при некотором значении скручивающих деформаций, а при больших значениях τ относительное изменение ГМИ уменьшается.

Такая эволюция зависимости импеданса от поля в присутствии сдвиговых деформаций связана с изменением эффективной магнитной проницаемости во внешней области микропровода. При приложении малых напряжений ось анизотропии в оболочке микропровода отклоняется к азимутальному направлению, что приводит к увеличению магнитной проницаемости оболочки μ_2 и уменьшению толщины скин-слоя. В результате в зависимости $\Delta Z/Z(H_e)$ появляются дополнительные максимумы, так как отклик ГМИ определяется внешней областью с геликоидальной анизотропией [12]. Магнитная проницаемость μ_2 достигает максимального значения, когда эффективная анизотропия в оболочке становится циркулярной ($\alpha_2 = 0$). При дальнейшем увеличении сдвиговых деформаций магнитная проницаемость снижается, что приводит к уменьшению ГМИ (рис. 1а).

Значение сдвиговых деформаций τ_{cr} , при котором достигается максимальное изменение импеданса, определяется из условия равенства нулю эффективного угла анизотропии α_2 . Из выражения (5) следует, то это условие выполняется при

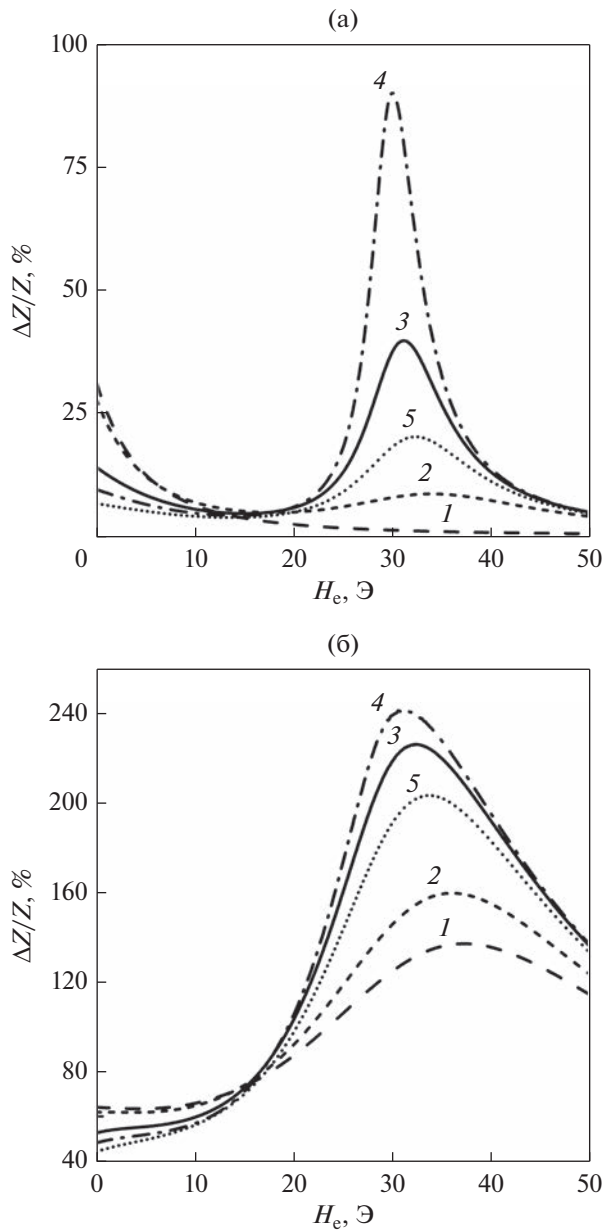


Рис. 1. Относительное изменение ГМИ $\Delta Z/Z$ в зависимости от внешнего поля H_e при $f = 20$ МГц (а) и $f = 200$ МГц (б) и различных значениях скручивающих деформаций τ , рад/см: 1 – $\tau = 0$; 2 – $\tau = 0.05$; 3 – $\tau = 0.15$; 4 – $\tau = 0.20$; 5 – $\tau = 0.25$. Параметры, использованные при расчетах: $2R = 15$ мкм, $r = 6$ мкм, $M = 900$ Гс, $H_{a,1} = 5$ Э, $H_{a,2} = 30$ Э, $\psi_2 = -0.05\pi$, $\sigma = 5 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\kappa = 0.15$, $\lambda_s = 40 \times 10^{-6}$, $G = 50$ ГПа.

$H_{\tau,2} = -H_{a,2} \sin 2\psi_2$. Используя соотношение (3), для значения τ_{cr} имеем [21]:

$$\tau_{cr} = -MH_{a,2} \sin 2\psi_2 / 3\lambda_s GR. \quad (12)$$

При частоте возбуждающего тока 200 МГц зависимость $\Delta Z/Z$ от внешнего поля имеет два симметричных относительно нулевого поля макси-

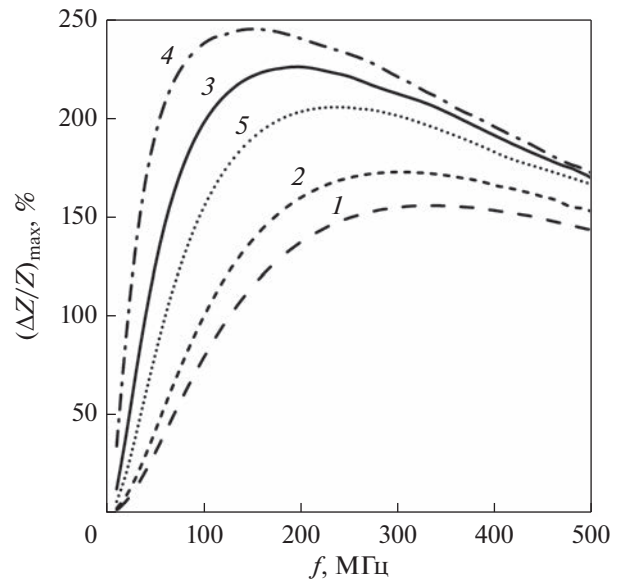


Рис. 2. Зависимость максимального изменения ГМИ $(\Delta Z/Z)_{\max}$ от частоты f при различных значениях скручивающих деформаций τ , рад/см: 1 – $\tau = 0$; 2 – $\tau = 0.05$; 3 – $\tau = 0.15$; 4 – $\tau = 0.20$; 5 – $\tau = 0.25$. Остальные параметры, использованные при расчетах, такие же, как на рис. 1.

мума при любых значениях скручивающих деформаций (рис. 1б). Это обстоятельство связано с тем, что при таких частотах толщина скин-слоя становится сравнимой с толщиной оболочки, и вид зависимости ГМИ от внешнего поля определяется областью с геликоидальной анизотропией [12]. С увеличением сдвиговых деформаций импеданс возрастает вплоть до $\tau = \tau_{cr}$, а при $\tau > \tau_{cr}$ чувствительность ГМИ к внешнему полю снижается.

На рис. 2 представлены частотные зависимости максимального относительного изменения ГМИ $(\Delta Z/Z)_{\max}$, рассчитанные при различных значениях скручивающих деформаций τ . С увеличением деформаций вплоть до $\tau = \tau_{cr}$ максимальное относительное изменение ГМИ возрастает. При этом частота, при которой $(\Delta Z/Z)_{\max}$ достигает максимума, сдвигается в сторону более низких значений. При $\tau > \tau_{cr}$ значения $(\Delta Z/Z)_{\max}$ начинают уменьшаться (рис. 2).

Для анализа влияния скручивающих напряжений на импеданс введем относительное изменение ГМИ $(\Delta Z/Z)_{\tau} = [Z(\tau) - Z(0)]/Z(0)$, где $Z(0)$ – значение импеданса при отсутствии внешних напряжений. На рис. 3 показана зависимость $(\Delta Z/Z)_{\tau}$ от значения скручивающей деформации, рассчитанная для различных частот при внешнем поле равном полю анизотропии в оболочке микропровода ($H_e = \pm H_{a,2}$). Относительное изменение ГМИ $(\Delta Z/Z)_{\tau}$ имеет асимметричное поведе-

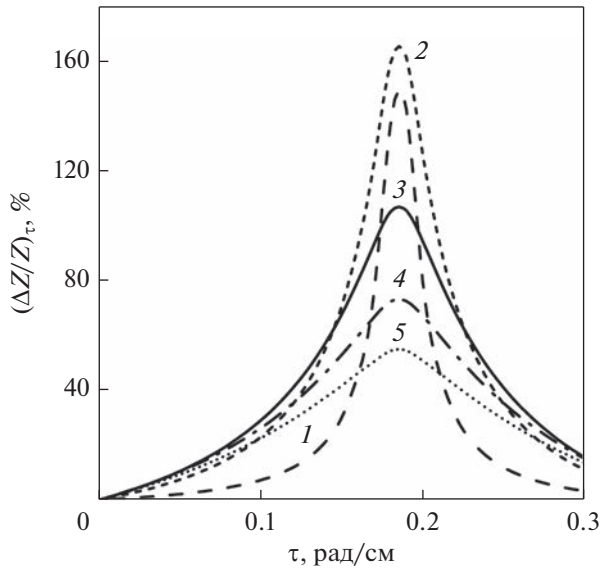


Рис. 3. Относительное изменение ГМИ $(\Delta Z/Z)_\tau$ в зависимости от значения деформации τ при $H_e = 30$ Э и различных частотах f , МГц: 1 – $f = 20$; 2 – $f = 50$; 3 – $f = 100$; 4 – $f = 150$; 5 – $f = 200$. Остальные параметры, использованные при расчетах, такие же, как на рис. 1.

ние с максимумом при $\tau = \tau_{cr}$. Максимальное значение $(\Delta Z/Z)_{cr} = [Z(\tau_{cr}) - Z(0)]/Z(0)$ немонотонно зависит от частоты, что связано с изменением толщины скин-слоя во внешней области. При

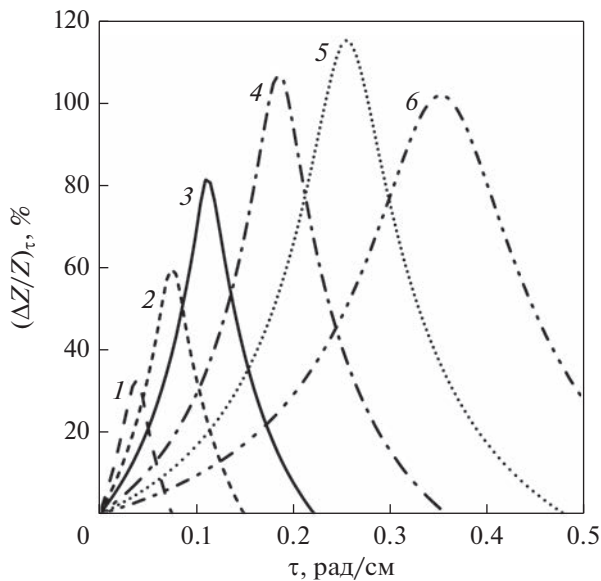


Рис. 4. Относительное изменение ГМИ $(\Delta Z/Z)_\tau$ в зависимости от значения деформации τ при $H_e = 30$ Э, $f = 100$ МГц и различных значениях угла ψ_2 : 1 – $\psi_2 = -0.01\pi$; 2 – $\psi_2 = -0.02\pi$; 3 – $\psi_2 = -0.03\pi$; 4 – $\psi_2 = -0.05\pi$; 5 – $\psi_2 = -0.07\pi$; 6 – $\psi_2 = -0.10\pi$. Остальные параметры, использованные при расчетах, такие же, как на рис. 1.

этом в широком интервале частот наблюдается высокая чувствительность ГМИ к скручивающим напряжениям.

Следует отметить, что относительное изменение ГМИ $(\Delta Z/Z)_\tau$ существенно зависит от угла отклонения оси анизотропии ψ_2 от азимутального направления во внешней области микропровода и размера этой области. Рисунок 4 иллюстрирует влияние угла ψ_2 на зависимость $(\Delta Z/Z)_\tau$ от значения скручивающей деформации. Согласно выражению (12) с увеличением угла ψ_2 значение τ_{cr} возрастает, и положение максимума $(\Delta Z/Z)_\tau$ сдвигается в сторону больших τ . При фиксированной частоте $(\Delta Z/Z)_{cr}$ достигает максимума при некотором угле ψ_2 (кривая 5 на рис. 4).

Как показали экспериментальные исследования, радиус центральной области может быть уменьшен при увеличении температуры и длительности отжига [9], а также при увеличении напряжений во время отжига [10]. При этом размер кора оказывает существенное влияние на зависимость ГМИ от внешнего поля [12].

Частотная зависимость $(\Delta Z/Z)_{cr}$, рассчитанная для различных значений радиуса центральной области r и углов оси анизотропии в оболочке ψ_2 , представлена на рис. 5. Уменьшение радиуса кора r приводит к увеличению $(\Delta Z/Z)_{cr}$, так как возрастает вклад внешней области с геликоидальной анизотропией в отклик ГМИ. При этом частота, при которой $(\Delta Z/Z)_{cr}$ достигает максимума, снижается. С увеличением угла отклонения оси ани-

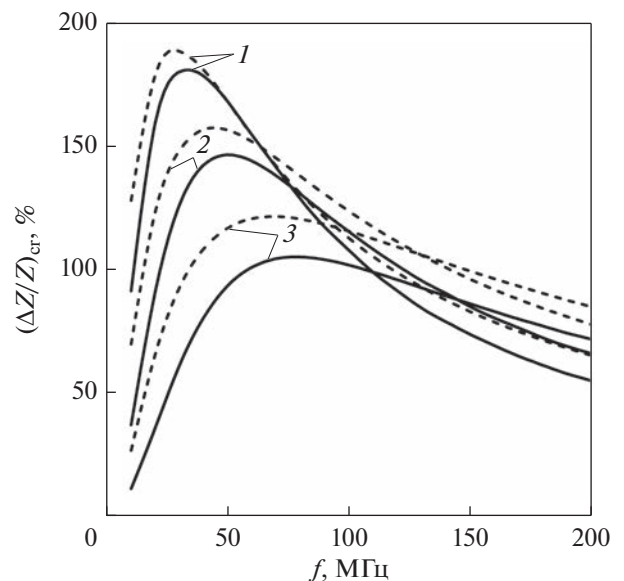


Рис. 5. Зависимость $(\Delta Z/Z)_{cr}$ от частоты f при $H_e = 30$ Э и различных значениях ψ_2 и r . Сплошные линии – $r = 6$ мкм; пунктирные линии – $r = 2$ мкм; 1 – $\psi_2 = -0.05\pi$; 2 – $\psi_2 = -0.07\pi$; 3 – $\psi_2 = -0.10\pi$. Остальные параметры, использованные при расчетах, такие же, как на рис. 1.

зотропии в оболочке от азимутального направления значения $(\Delta Z/Z)_{cr}$ уменьшаются, а положение максимума в частотной зависимости $(\Delta Z/Z)_{cr}$ сдвигается в сторону более высоких частот.

В заключение этого раздела отметим, что предсказания предложенной модели нуждаются в экспериментальном подтверждении. Однако до настоящего времени влияние скручивающих напряжений на ГМИ в отожженных аморфных микропроводах с положительной магнитострикцией экспериментально не исследовали. При этом модель позволяет описать основные результаты исследований ГМИ в отожженных микропроводах в отсутствие внешних напряжений [8–10]: изменение вида зависимости импеданса от поля при увеличении частоты, значения внешних полей, при которых ГМИ достигает максимума [12]. Кроме того, теоретические результаты предсказывают значения относительного изменения ГМИ, близкие к экспериментальным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализировано влияние скручивающих напряжений на ГМИ в аморфном микропроводе с положительной магнитострикцией и наведенной в результате отжига геликоидальной магнитной анизотропией в поверхностном слое. Влияние скручивающих напряжений на ГМИ связано с взаимодействием наведенной анизотропии в микропроводе и магнитоупругой анизотропии, индуцированной скручивающими напряжениями. Приложение внешних напряжений приводит к изменению магнитной проницаемости и существенно влияет на отклик ГМИ.

Получено выражение для импеданса микропровода с учетом существования в нем двух областей с различными типами анизотропии. Показано, что при низких частотах возбуждающего тока приложение внешних напряжений может приводить к изменению вида зависимости ГМИ от внешнего поля с одним максимумом к зависимости с двумя максимумами.

Зависимость относительного изменения ГМИ от значения скручивающих напряжений имеет асимметричный характер с максимумом, который соответствует возникновению эффективной циркулярной анизотропии в поверхностной области микропровода. При этом в широком диапазоне частот отклик ГМИ имеет высокую чувствительность к скручивающим напряжениям. Полученные результаты могут быть использованы при разработке сенсоров слабого магнитного поля, а также датчиков механических напряжений.

Автор признателен С.А. Баранову и В.В. Попову за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Makhotkin V.E., Shurukhin B.P., Lopatin V.A., Marchukov P.Yu., Levin Yu.K.* Magnetic field sensors based on amorphous ribbons // *Sens. Actuators A*. 1991. V. 21. № 1–3. P. 759–762.
2. *Beach R.S., Berkowitz A.E.* Giant magnetic field dependent impedance of amorphous FeCoSiB wire // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. № 26. P. 3652–3654.
3. *Panina L.V., Mohri K.* Magneto-impedance effect in amorphous wires // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. № 9. P. 1189–1191.
4. *Rao K.V., Humphrey F.B., Costa-Krämer J.L.* Very large magneto-impedance in amorphous soft ferromagnetic wires // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. № 10. P. 6204–6208.
5. *Knobel M., Vázquez M., Kraus L.* Giant magnetoimpedance. In: *Handbook of Magnetic Materials* / Ed. by K.H.J. Buschow. Amsterdam: Elsevier, 2003. V. 15. P. 497–563.
6. *Vázquez M.* Advanced magnetic microwires. In: *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* / Ed. by H. Kronmüller, S.S.P. Parkin. Chichester, UK: Wiley, 2007. P. 2193–2226.
7. *Baranov S.A., Larin V.S., Torcunov A.V.* Technology, preparation and properties of the cast glass-coated magnetic microwires // *Crystals*. 2017. V. 7. № 6. P. 136.
8. *Zhukova V., Blanco J.M., Ipatov M., Gonzalez J., Churyukanova M., Zhukov A.* Engineering of magnetic softness and giant magnetoimpedance effect in Fe-rich microwires by stress-annealing // *Scr. Mater.* 2018. V. 142. P. 10–14.
9. *Zhukova V., Blanco J.M., Ipatov M., Churyukanova M., Taskaev S., Zhukov A.* Tailoring of magnetoimpedance effect and magnetic softness of Fe-rich glass-coated microwires by stress-annealing // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 3202.
10. *Жукова В., Корте-Леон П., Гонсалес-Легаретта Л., Ипатов М., Талаат А., Бланко Х.М., Гонсалес Х., Оливера Х., Жуков А.* Влияние магнитной анизотропии, наведенной напряжениями, на формирование магнитомягких свойств, эффект ГМИ и динамику доменных стенок // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 4. С. 359–364.
11. *Баранов С.А.* Зависимость магнитных свойств микро- и нанопроводов от тензо- и термомагнитной обработки // *Электронная обработка материалов*. 2017. Т. 53. № 1. С. 74–85.
12. *Попов В.В., Бузников Н.А.* Моделирование эффекта гигантского магнитоимпеданса в аморфных микропроводах с наведенной магнитной анизотропией // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 11. С. 1129–1134.
13. *Shen L.P., Uchiyama T., Mohri K., Kita E., Bushida K.* Sensitive stress-impedance micro sensor using amorphous magnetostrictive wire // *IEEE Trans. Magn.* 1997. V. 33. № 5. P. 3355–3357.
14. *Mohri K., Uchiyama T., Shen L.P., Cai C.M., Panina L.V.* Sensitive micro magnetic sensor family utilizing magneto-impedance (MI) and stress-impedance (SI) ef-

- fects for intelligent measurements and controls // *Sens. Actuators A*. 2001. V. 91. № 1–2. P. 85–90.
15. *Zhukov A.* Glass-coated magnetic microwires for technical applications // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 242–245. P. 216–233.
16. *Popov V.V., Berzhansky V.N., Gomonay H.V., Qin F.X.* Stress-induced magnetic hysteresis in amorphous microwires probed by microwave giant magnetoimpedance measurements // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. № 17. P. 17A326.
17. *Zhukov A., Ipatov M., Churyukanova M., Kaloshkin S., Zhukova V.* Giant magnetoimpedance in thin amorphous wires: From manipulation of magnetic field dependence to industrial applications // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 586. № 1. P. S279–S286.
18. *Антонов А.С., Бузников Н.А., Грановский А.Б.* Асимметричный гигантский магнитоимпеданс в аморфных микропроводах при воздействии скручивающих напряжений // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. № 6. С. 73–81.
19. *Ménard D., Yelon A.* Theory of longitudinal magnetoimpedance in wires // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 2. P. 379–393.
20. *Buznikov N.A., Kim C.O.* Modeling of torsion stress giant magnetoimpedance in amorphous wires with negative magnetostriction // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 315. № 2. P. 89–94.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.624

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ АДДИТИВНОГО МАГНИТОМЯГКОГО СПЛАВА 80НХС

© 2023 г. А. С. Жуков^{а, *}, С. А. Маннинен^а, М. А. Тит^б, А. В. Олисов^с,
Т. В. Князюк^а, П. А. Кузнецов^а

^аНИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”, ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

^бАО “Концерн “ЦНИИ “Электроприбор”, ул. Малая Посадская, 30, Санкт-Петербург, 197046 Россия

^сНациональный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: jouan@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 13.02.2023 г.

Представлены результаты исследования влияния термической обработки на структуру и магнитные свойства пермаллоя марки 80НХС, изготовленного селективным лазерным сплавлением (СЛС) порошка, полученного газовым распылением расплава, и проведено сравнение с характеристиками сплава 80НХС, изготовленного прокаткой. Исследованы кольцевые образцы, выращенные на лазерном принтере и выточенные из проката. Установлено, что магнитные свойства образцов, полученных методом СЛС, уступают свойствам образцов, изготовленных термомеханической обработкой, поскольку структура аддитивного сплава отличается мелкозернистостью и большим количеством неметаллических включений.

Ключевые слова: аддитивные технологии, селективное лазерное сплавление, распыление расплава, металлический порошок, магнитомягкий сплав 80НХС, магнитные свойства, структура

DOI: 10.31857/S0015323022601970, **EDN:** VIMXET

ВВЕДЕНИЕ

Пермаллои являются прецизионными магнитомягкими сплавами и демонстрируют наивысшие значения магнитной проницаемости в малых полях [1]. Они применяются для изготовления малогабаритных трансформаторов, дросселей, реле, датчиков магнитных полей, элементов различных приборов и электротехнических устройств, а также магнитных экранов.

При проектировании малогабаритных изделий разработчикам требуются магнитные компоненты из пермаллоя сложной формы, изготовление которых традиционными методами затруднено или вообще невозможно. К основным проблемам производства деталей сложной геометрии относятся: необходимость применения высокоточной механической обработки, применение литья либо МИМ-технологий в специальные формы, что существенно повышает трудоемкость изготовления изделий. Этого можно избежать при переходе к аддитивным технологиям изготовления деталей по заданным 3D-моделям с точностью получаемых размеров ± 20 мкм.

Интерес к созданию ферромагнитных материалов аддитивными методами появился относи-

тельно недавно. С 2015 г. начали публиковать статьи, посвященные исследованиям 3D-печати прецизионных магнитомягких сплавов [2–10]. Согласно исследованиям, основной проблемой аддитивного изготовления магнитомягких сплавов является достижение требуемого уровня магнитных характеристик – коэрцитивной силы и магнитной проницаемости – являющихся структурно-чувствительными параметрами.

Самым точным аддитивным методом изготовления металлических образцов в настоящее время является селективное лазерное сплавление (СЛС). В данном методе порошок подается из питающего контейнера и с помощью лезвия-рекоатера слоем 20 или 40 мкм распределяется по поверхности платформы, на которой происходит послойное выращивание образца. Лазерный луч сканирует поверхность слоя согласно модели, в результате чего частицы порошка плавятся, а после ухода лазерного луча сформировавшаяся ванна расплава кристаллизуется. Далее контейнер с порошком и платформа перемещаются на расстояние порядка 100 мкм для выращивания следующего слоя, при этом изделие погружается в металлический порошок. Сплавление металлического порошка происходит в рабочей атмосфере азота.

Таблица 1. Химический состав сплава и порошка 80НХС

Элемент	Пластина	Порошок	ГОСТ [11]
	содержание, вес. %		
Ni	79.5	79.6	79.0–81.5
Fe	15.1	15.1	12.3–16.7
Cr	3.4	3.2	2.6–3.0
Mn	0.9	1.0	0.6–1.1
Si	1.0	1.0	1.1–1.5
Остальное	0.1	0.1	–

Из прецизионных магнитомягких сплавов наибольший интерес представляет сплав 80НХС, поскольку он обладает высокой начальной и максимальной проницаемостью и малой коэрцитивной силой.

Цель данной работы – исследование магнитных свойств сплава 80НХС, изготовленного аддитивным (СЛС) и традиционным (волочение) методами, установление зависимости от режима термообработки для оценки возможности изготовления миниатюрных изделий сложной формы.

МЕТОДИКА

В качестве исходного материала использованы металлические пластины из сплава 80НХС размером $30 \times 30 \times 20$ мм, нарезанные из прутка диаметром 130 мм. Пруток изготовлен на АО “Владимирский завод прецизионных сплавов” и используется АО “Концерн “ЦНИИ “Электроприбор” для изготовления корпусов гироскопов. Порошок получали методом газового распыления рас-

плава на установке HERMIGA 75/3VI. Химический состав пластин и порошка в целом соответствует ГОСТ 10994–74 [11] (незначительное превышение содержания хрома можно считать несущественным для целей исследования) и приведен в табл. 1. Структурные исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3.

Частицы порошка имеют форму, близкую к сферической, со средним размером 37 мкм и небольшим количеством мелких сателлитов (рис. 1).

Изготовление аддитивных образцов из порошка 80НХС проводили на установке СЛС EOSint M270 по разработанным в программной среде Materialize Magics 3D-моделям. Модели представляли собой кольца внешним диаметром $D = 22$ мм, внутренним диаметром $d = 16$ мм, высотой $h = 10$ мм. Сплавление порошка проводили при мощности лазерного излучения 190 Вт и скорости сканирования 600 мм/с.

В качестве образцов сравнения были изготовлены кольца из прутка таких же геометрических размеров, как и у аддитивных образцов. Максимальное отклонение размеров не превышало 0.1 мм.

Плотность образца, изготовленного СЛС, составила 8.46 г/см^3 , а плотность образца сравнения – 8.5 г/см^3 , что соответствует ГОСТ [11, 12] и позволяет вычислить величину пористости СЛС образцов, которая составляет не более 0.47%. Максимальное отклонение размеров выращенных образцов (рис. 2) от модели не превышало 0.5 мм.

Термическую обработку (отжиг) кольцевых образцов, как изготовленных СЛС, так и выточенных из прутка, проводили в вакуумной печи Nabertherm VHT 8/22 GR при остаточном давлении не

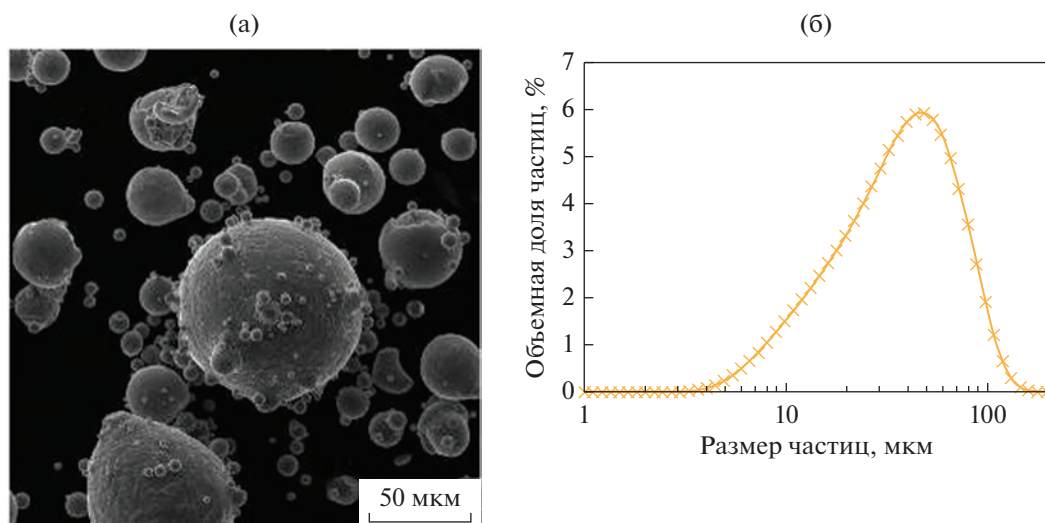


Рис. 1. Порошок сплава 80НХС, полученный методом распыления расплава (а), и распределение дисперсного состава порошка (б).

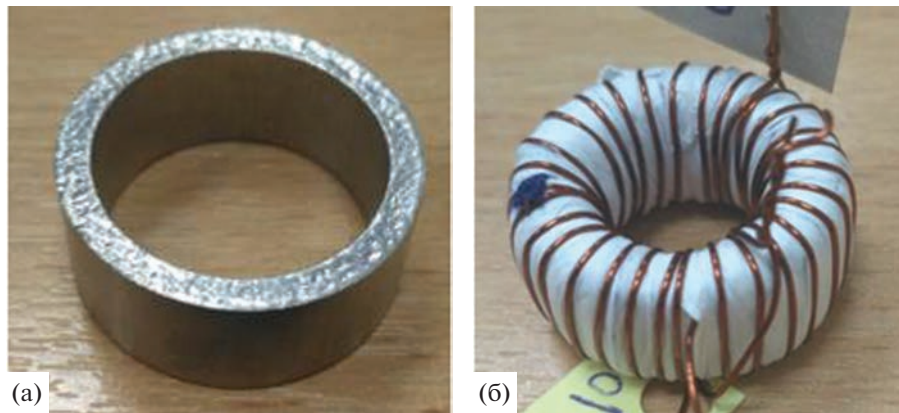


Рис. 2. Изготовленный аддитивный образец (а) и он же, подготовленный для магнитных измерений (б).

выше 10^{-3} мм рт. ст. Скорости нагрева и охлаждения выбраны следующими: нагрев $500^{\circ}\text{C}/\text{ч}$, охлаждение до 450°C со скоростью $200^{\circ}\text{C}/\text{ч}$, а от температуры 450 до 200°C со скоростью $450^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. Температура и время изотермической выдержки составляли 1125 , 1200 , 1250 , 1300°C и 3 и 9 ч соответственно. На каждом режиме в печь закладывали одновременно аддитивные и выточенные образцы.

Магнитные свойства с определением остаточной индукции B_r , коэрцитивной силы H_c , начальной магнитной проницаемости μ_0 , максимальной магнитной проницаемости $\mu_{\max}$ получены на магнитоизмерительной установке МК-3Э.

ПОЛУЧЕННЫЕ ДАННЫЕ

В исходном состоянии магнитные свойства СЛС и выточенных образцов существенно ниже требуемых по ГОСТ 10160–75 [12] (табл. 2), что представляется вполне очевидным. Следует отметить наименьшие значения магнитной проницаемости и наибольшее значение коэрцитивной силы у СЛС образцов. С учетом того, что в общем виде коэрцитивная сила обратно пропорциональна размеру зерна ($H_c \sim 1/d$), можно предположить, что размер зерна в СЛС образце практически в 2 раза меньше, чем в выточенном.

Зависимости магнитных свойств образцов от режимов термической обработки представлены на рис. 3. В связи с тем, что термообработки в интервале до 1125°C не проводили, точки на графике, соответствующие данному интервалу, соединены прямой линией. Можно отметить, что с увеличением температуры и времени термической обработки происходит уменьшение коэрцитивной силы и увеличение магнитной проницаемости. При этом стандартная термическая обработка по ГОСТ [12] не приводит к получению требуемых магнитных характеристик (см. табл. 2). Данные значения достигаются только для выто-

ченных образцов при температуре обработки 1300°C и не зависят от времени термической обработки. Значение 1300°C на 175°C выше, чем стандартная температура по ГОСТ [12]. Магнитные характеристики СЛС образцов ниже, чем у выточенных. Однако и для них наблюдается тенденция к повышению с увеличением температуры и времени термической обработки.

Выявленный факт различия в магнитных свойствах выточенных и СЛС образцов позволяет предположить, что в процессе термической обработки в них по-разному протекают процессы релаксации напряжений, неизбежно возникающих в процессе волочения прутка или лазерного сплавления порошка, а также процессы рекристаллизации.

Ранее было отмечено [13–16], что в образцах сталей, изготовленных СЛС, присутствует характерная вытянутая вдоль направления построения зеренная структура, и длина зерен может достигать 400 мкм и более, а поперечный размер на порядок меньше. Такое “вытягивание” объясняется подстройкой растущего зерна к кристаллографической ориентировке предыдущего слоя (эпитаксиальный рост).

Кроме того, необходимо учитывать, что преимущественная кристаллографическая ориентировка зерен в ванне расплава должна реализовываться в направлении [100]. С учетом того, что по направлению движения лазерного луча граница солидус наклонена под некоторым углом, завися-

Таблица 2. Магнитные свойства сплава 80НХС без термообработки

Образец	μ_0	$\mu_{\max}$	H_c , А/м	B_r , Тл
ГОСТ [12]	20000	70 000	3.2	0.63
СЛС	297	2018	49.4	0.49
Пруток	940	2850	25.0	0.63

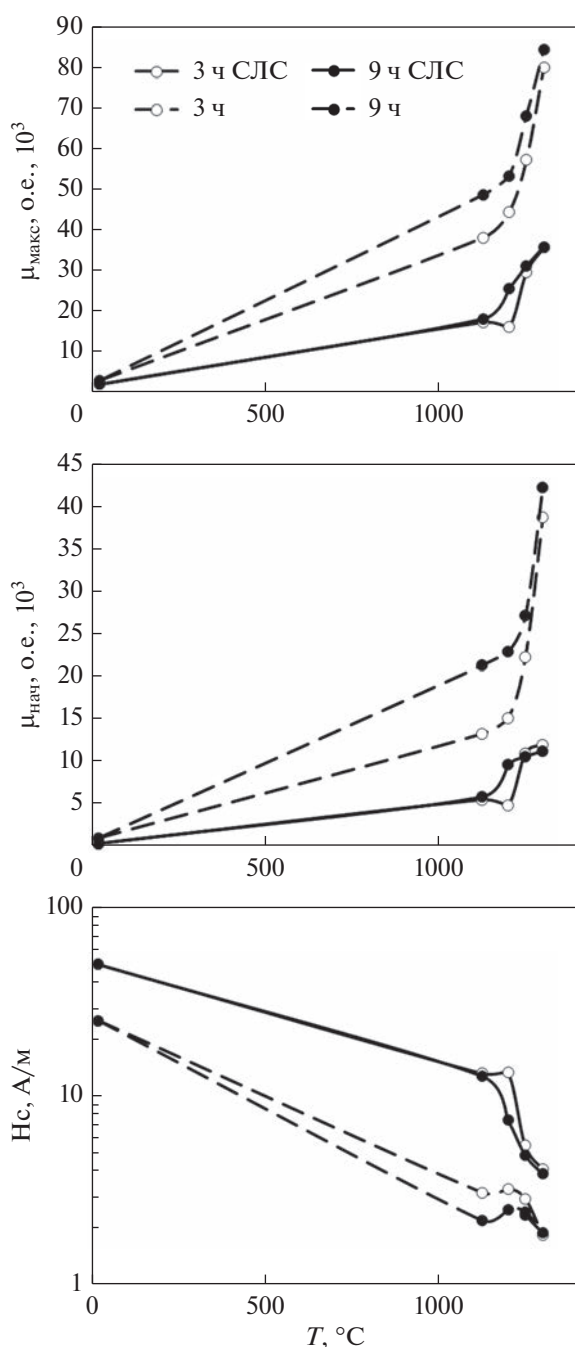


Рис. 3. Магнитные свойства образцов из сплава 80NХС. Штриховая линия — образцы изготовлены из прутка; сплошная линия — образцы изготовлены методом СЛС. Открытые символы — термообработка 3 ч, закрашенные — дополнительная термообработка 9 ч.

щим от скорости движения луча, на полюсных фигурах совокупность ориентировок будет образовывать круг. В структуре данных образцов сталей были обнаружены [17, 18] оксидные и силикатные частицы со средним размером 70 нм объемной долей $2.8 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$, которые могут являться препятствиями движению доменной стенки.

Можно ожидать подобных характерных особенностей и от образцов пермаллоевых сплавов, полученных аддитивными методами. С учетом того, что высокие магнитные свойства в пермаллоях достигаются только при термической обработке [12, 19], в результате чего снижаются напряженность и плотность дефектов и образуется равновесная крупнозернистая структура, оксидные и силикатные включения могут являться и препятствиями движению границ зерен. На это указывают большие значения коэрцитивной силы в СЛС образцах. Кроме этого, подтвердилось предположение, что размер зерна в СЛС образцах меньше, чем в выточенных из прутка (рис. 4). В исходном состоянии (без термообработки) структура образцов, выточенных из прутка, преимущественно состоит из равноосных аустенитных зерен размером 50–250 мкм и крупных вытянутых (плохо вытравливаемых) областей, что свидетельствует о частичном протекании рекристаллизации (можно предположить, что прутки подверглись горячей деформации). Микроструктура образца без термообработки, изготовленного СЛС, представляет собой вытянутые в направлении построения зерна со средним размером до 200 мкм. После проведения термической обработки структуры образцов начинают сильнее различаться. В выточенных образцах после отжига длительностью 9 ч при разных температурах зерно увеличивается до 1200 мкм. При 1125°C зерна аустенита равноосные и образуют на стыке ровные границы 120°, что говорит о завершённой первичной и начале вторичной рекристаллизации. При 1250°C наблюдается реактивный рост крупных зерен, что говорит о собирательной рекристаллизации. В структурах наблюдаются двойники отжига (наибольшее количество при 1250°C). В СЛС-образцах после термообработки при температуре 1125°C формируется разнотернистая структура: часть зерен размером 200 мкм имеют вытянутую вдоль направления построения образца форму (доля таких зерен составляет около 20%), часть рекристаллизованных зерен размером 80 мкм (40%) и 20 мкм (40%), границы зерен извилистые. Повышение температуры до 1200°C не приводит к снижению разнотернистости, двойники отжига также отсутствуют. Дальнейшее повышение температуры до 1300°C приводит к выравниванию разнотернистости аустенита, средний размер зерен составляет 300 мкм. Однако даже при температуре 1300°C сохраняется извилистость границ зерен.

На рис. 5 представлены кривые намагничивания выточенных и СЛС образцов как в исходном состоянии, так и после термической обработки. Несмотря на разницу коэрцитивной силы практически в 2 раза в исходном состоянии, формы петлей гистерезиса СЛС и выточенных образцов подобны — сильно вытянутая петля с практически одинаковой остаточной намагниченностью в районе 0.15–0.25 Тл. Следовательно, можно за-

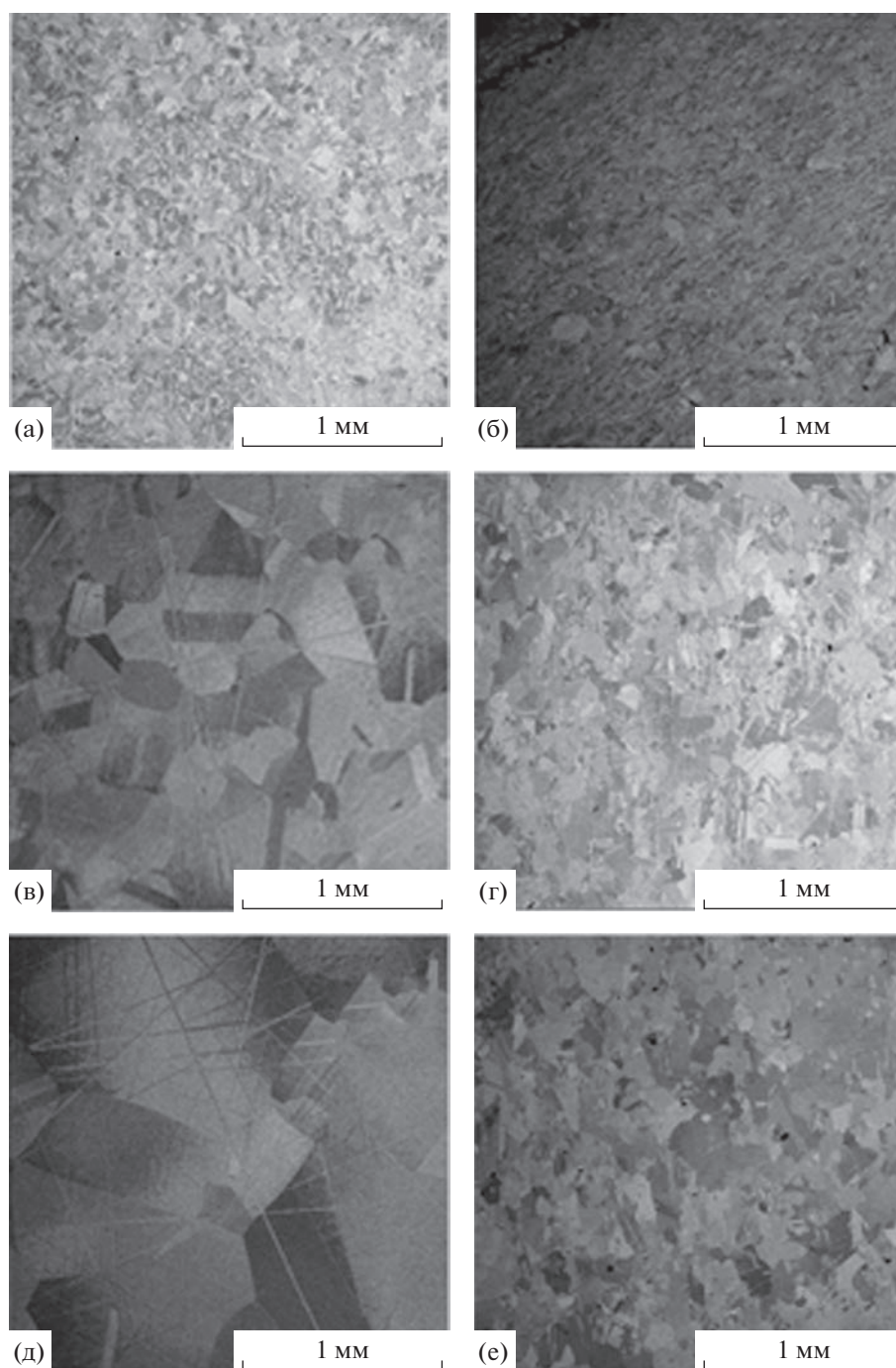


Рис. 4. Структура выточенных (а, в, д) и СЛС (б, г, е) образцов при различных температурах обработки (а, б – исходное состояние; в, г – 1200°C, 9 ч; д, е – 1300°C, 9 ч).

ключить, что структуры образцов в исходном состоянии приблизительно одинаковы.

После проведения термической обработки форма петель гистерезиса претерпевает изменения: петля становится уже.

С другой стороны, даже при увеличении температуры термической обработки до 1300°C магнитные характеристики не уменьшаются. В рабо-

те [20] при этой температуре обработки в СЛС образцах сплава 50Н уже наблюдали падение максимальной магнитной проницаемости и увеличение коэрцитивной силы. При этом значения H_c и μ_{max} составляли 50 А/м и 5000, соответственно, что существенно ниже магнитных характеристик в этом сплаве, указанных в литературных источниках. Кроме того, принципиальных измене-

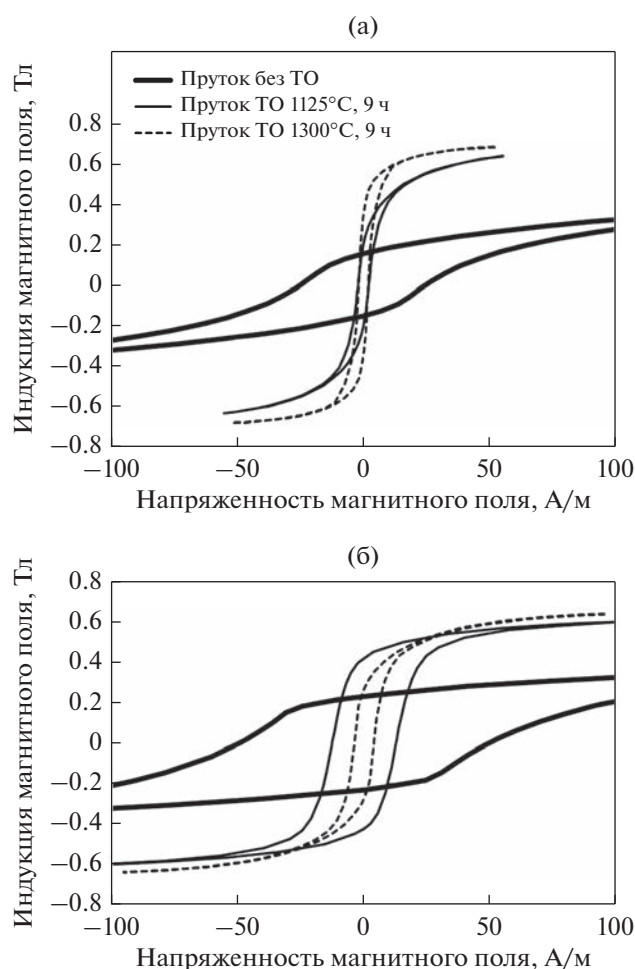


Рис. 5. Кривые намагничивания выточенных (а) и СЛС (б) образцов.

ний в структуре исходного и термообработанного образцов не наблюдали. Следовательно, можно говорить о том, что дальнейшие исследования необходимо продолжить в отношении увеличения времени изотермической выдержки и температуры термической обработки, так как деградации магнитных свойств пока не достигнуто. Это позволит лучше понять возможные фундаментальные ограничения использования метода СЛС для изготовления изделий сложной формы из прецизионных сплавов для приборостроения.

ВЫВОДЫ

1. Выявленные особенности изменения магнитных свойств СЛС-образцов из сплава 80НХС и их сравнение с выточенными из прутка образцами из того же сплава свидетельствуют о том, что в СЛС-образцах из-за особенностей микроструктуры магнитные характеристики ниже. Так, коэрцитивная сила в СЛС-образце составляет 3,8, а в выточенном — 1,8 А/м; начальная магнитная

проницаемость — 11000 и 42000 соответственно; максимальная магнитная проницаемость — 35000 и 84000 соответственно.

2. Присутствующие в структуре оксидные силикатные частицы могут выступать в качестве препятствий движению доменной стенки и являться фундаментальным ограничивающим фактором достижения магнитных свойств в образцах, изготовленных СЛС, аналогичных достигаемых в образцах, выточенных из прутка.

3. Необходимо увеличить время изотермической выдержки и температуры термической обработки образцов пермаллоев 80НХС, изготовленных СЛС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по направлению “Проведение исследований научными лабораториями мирового уровня” (проект № 21-73-30019, <https://rscf.ru/project/21-73-30019/>) и при поддержке научно-образовательного центра мирового уровня “Российская Арктика: новые материалы, технологии и методы исследования”. Экспериментальные исследования проводили на оборудовании Центра Коллективного Пользования (ЦКП) уникальным оборудованием “Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов” НИЦ “Курчатовский институт” — ЦНИИ КМ “Прометей” при финансовой поддержке государства в лице Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с соглашением № 13.СКР.21.0014. Уникальный идентификатор: RF—2296.61321X0014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. М.: Металлургия, 1989. 496 с. ISBN: 5-229-00230-1.
2. Périgo E.A., Jacimovic J., García Ferré F., Scherf L.M. Additive Manufacturing of Magnetic Materials // Additive Manufacturing. 2019. V. 30. P. 100870. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100870>
3. Goll D., Schuller D., Martinek G., Kunert T., Schurr J., Sinz C., Schubert T., Bernthaler T., Riegel H., Schneider G. Additive manufacturing of soft magnetic materials and components // Additive Manufacturing. 2019. V. 27. P. 428–429. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.02.021>
4. Mikler C., Chaudhary V., Borkar T., Soni V., Jaeger D., Chen X., Contieri R., Ramanujan R.V., Banerjee R. Laser Additive Manufacturing of Magnetic Materials // JOM: J. Miner. Met. & Mater. Soc. 2017. V. 3. P. 532–543. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2257-2>
5. Mikler C., Chaudhary V., Soni V., Gwalani B., Ramanujan R.V., Banerjee R. Tuning the phase stability and magnetic properties of laser additively processed Fe–30% Ni soft magnetic alloys // Mater. Letters. 2017. V. 199. P. 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.054>

6. Garibaldi M., Ashcroft I., Hillier N., Harmon S.A.C., Hague R. Relationship between laser energy input, microstructures and magnetic properties of selective laser melted Fe–6.9% wt Si soft magnets // *Mater. Characterization*. 2018. V. 143. P. 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.01.016>
7. Conteri R., Borkar T., Nag S., Jaeger D., Chen X., Ramanujan R.V., Banerjee R. Laser additive processing of Fe–Si–B–Cu–Nb magnetic alloys // *J. Manufacturing Processes*. 2017. V. 29. P. 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.01.016>
8. Jung H.Y., Choi S.J., Prashanth K.G., Stoica M., Scudino S., Yi S., Kühn U., Kim D.H., Kim K.B., Eckert J.H. Fabrication of Fe-based bulk metallic glass by selective laser melting: a parameter study // *Mater. Design*. 2015. V. 86. P. 703–708. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.145>
9. Lamarre J.M., Bernier F. Permanent Magnets Produced by Cold Spray Additive Manufacturing for Electric Engines // *J. Thermal Spray Tech.* 2019. V. 28. Issue 7. P. 1709–1717. <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00917-6>
10. Hilzinger R., Rodewald W. *Magnetic materials: fundamentals, products, properties, and applications*. Hanau: VACUUMSCHMELZE, 2013. 608 p. ISBN: 3895783528.
11. ГОСТ 10994–74. Сплавы прецизионные. Марки. М.: Изд-во стандартов, 1974. 18 с.
12. ГОСТ 10160–75. Сплавы прецизионные магнитно-мягкие. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1975. 49 с.
13. Pham M.-S., Dovguy B., Hooper P.A., Gourlay C.M., Piglion A. The role of side-branching in microstructure development in laser powder-bed fusion // *Nature Communications*. 2020. V. 11. P. 000749. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14453-3>
14. Saeidi K., Gao X., Zhong Y., Shen Z.J. Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting // *Mater. Sci. Eng.* 2015. V. A625. P. 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.018>
15. Старицын М.В., Петров С.Н., Кузнецов П.А., Мухацлов М.С., Шакиров И.В. Композитная структура как упрочняющий фактор нержавеющей аустенитной хромоникелевой аддитивной стали // *ФММ*. 2020. Т. 121 № 4. С. 381–387. <https://doi.org/10.37795/RCEM.2020.84.35.065>
16. Deev A.A., Kuznetsov P.A., Petrov S.N. Anisotropy of mechanical properties and its correlation with the structure of the stainless steel 316L produced by the SLM method // *Phys. Procedia*. 2016. V. 83. P. 789–796. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.08.081>
17. Кузнецов П.А., Зисман А.А., Петров С.Н., Гончаров И.С. Структура и механические свойства аустенитной стали 316L, полученной методом селективного лазерного сплавления // *Деформация и разрушение материалов*. 2016. № 4. С. 9–13. <https://doi.org/10.1134/S0036029516100104>
18. Кархин В.А. *Тепловые процессы при сварке*. СПб: Изд-во Политехнического ун-та, 2013. 646 с. <https://doi.org/10.18720/SPBPU/2/si20-491>
19. Zhang B., Fenineche N.E., Liao H., Coddet C. Microstructure and Magnetic Properties of Fe–Ni Alloy Fabricated by Selective Laser Melting Fe/Ni Mixed Powders // *JMST*. 2013. V. 29. Issue 8. P. 757–760. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.05.001>
20. Mazeeva A.K., Staritsyn M.V., Bobyr V.V., Manninen S.A., Kuznetsov P.A., Klimov V.N. Magnetic properties of Fe–Ni permalloy produced by selective laser // *J. Alloys Compounds*. 2020. V. 814. P. 152315. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152315>

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.874.72

ПОГЛОЩЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЧАСТОТЕ 2.45 ГГц КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ПЫЛИ ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

© 2023 г. А. П. Анзулевич^{a, *}, Д. А. Павлов^a, Д. А. Калганов^{a, b}, Л. Н. Бутько^a,
В. А. Толкачев^a, Л. Ю. Коваленко^a, Ц. Пенг^c

^aЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 452500 Россия

^bНациональный исследовательский университет ИТМО, ул. Ломоносова, 9, Санкт-Петербург, 191002 Россия

^cЦентральный южный университет, Институт переработки полезных ископаемых и биоинженерии Хунань,
Чанша, Лу Шань Нань Лу, 932, 410083 Китай

*e-mail: anzul@list.ru

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 18.02.2023 г.

Принята к публикации 26.02.2023 г.

Исследованы физико-химические превращения и электромагнитные свойства композита на основе пыли дуговых сталеплавильных печей и углеродсодержащего материала (гидролизный лигнин). Резонаторным методом получены значения комплексной диэлектрической проницаемости при нагреве исследуемого материала до 800°C. Для комнатной температуры эффективные значения магнитной проницаемости и потерь композитной смеси вычислены путем решения уравнения Бруггемана согласно теории эффективной среды. При помощи ортогональной регрессии найдены значения магнитной проницаемости при нагреве. Методом конечных элементов с учетом реальных свойств и физико-химических превращений построена численная модель нагрева плотной упаковки из нескольких слоев гранул исследуемого материала.

Ключевые слова: микроволновый нагрев, фазовые превращения, композиционный материал, электромагнитные свойства, диэлектрическая проницаемость, магнитная проницаемость, пыль ДСП, теория эффективной среды

DOI: 10.31857/S0015323022601994, EDN: VIPORI

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования процессов восстановления металлов из пыли дуговых сталеплавильных печей (ДСП) связана с высокой практической значимостью оптимизации данных технологий в металлургической промышленности. При производстве стали и чугуна, а также плавлении поковок на предприятиях Российской Федерации происходит образование до 2000 тонн пыли ДСП в сутки. Разработаны и применяются подходы, направленные на безопасное хранение, либо переработку этих отходов на разных стадиях [1]. Однако большинство таких технологий экономически нецелесообразны или небезопасны с точки зрения выбросов в окружающую среду токсичных веществ, образующихся в процессе взаимодействия с флюсом, либо адсорбированных на поверхности пыли [2]. При карботермическом восстановлении металлов из данного материала уменьшается температура протекающих процессов и связываются опасные летучие соединения. Применение в качестве восстановителя биоугля

(biochar) позволяет также сократить так называемый углеродный цикл. Кроме того, для производства биоугля возможно использование другого типа отходов — гидролизного лигнина, в большом количестве производимого целлюлозно-бумажной промышленностью [3]. Исследованиям химических свойств, электромагнитных и механических характеристик смеси пыли ДСП — биоуголь — связующее посвящен ряд научных работ [4, 5]. Описаны также перспективы использования магнитных свойств пыли ДСП для согласования импеданса в материале из ее смеси с другими видами отходов, такими как конвертерная [6] и доменная пыль [7].

Микроволновое излучение широко применяется в различных сферах промышленности по обработке материалов, которые связаны с изменением их микроструктуры (измельчение, спекание) и фазового состава. К основным преимуществам его использования относят экологическую чистоту, масштабируемость, высокую эффективность, а также возможность точного контроля нагрева

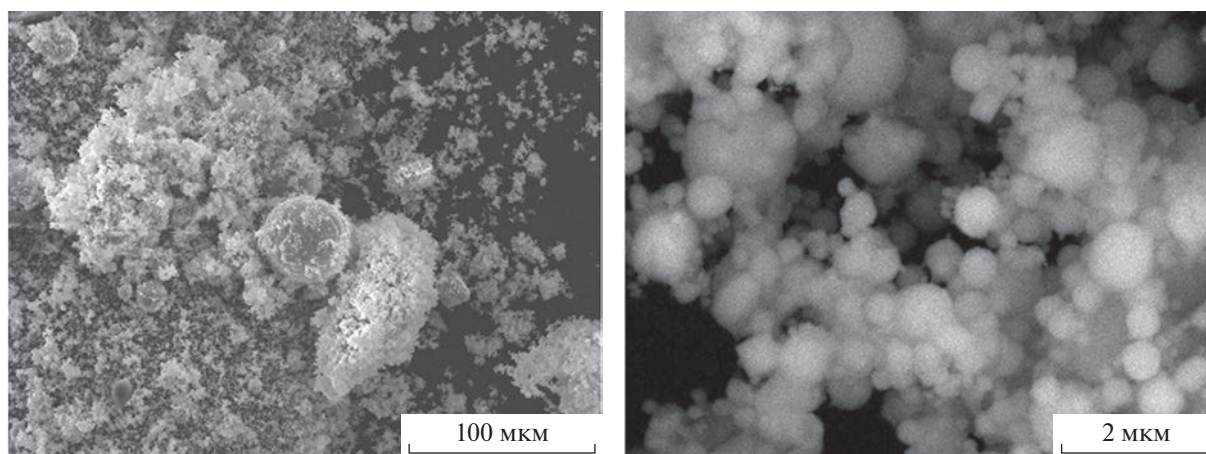


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образца пыли ДСП при различном увеличении.

при изменении распределения электромагнитного поля. Поглощение электромагнитных волн в материалах сложного состава при малом размере частиц составляющих компонентов может определяться их эффективными характеристиками [8]. Изменение этих характеристик с температурой, как следствие внутрифазовых процессов, либо связанное с химическими превращениями, представляет интересную тему для комплексного экспериментально-теоретического исследования.

В сантиметровом диапазоне ЭМВ смесь пыли и биоугля обладает сильными поглощающими свойствами [7], что приводит к эффективному преобразованию электромагнитной энергии в тепловую. В других работах, посвященных отдельным компонентам смеси, указывается на зависимость их диэлектрической и магнитной проницаемости от размера и формы частиц, плотности смеси и частоты электромагнитного поля. Так, для порошка из частиц магнетита размером менее 50 мкм известно наличие максимума действительной части магнитной проницаемости μ' при частоте ~ 2.5 ГГц и широкого пика магнитных потерь μ'' в диапазоне частот 706 МГц–3.21 ГГц [9]. Фаза франклинита ZnFe_2O_4 также может являться эффективным поглотителем ЭМВ сантиметрового диапазона с максимумами диэлектрических и магнитных потерь, зависящими от размера частиц [10]. Биоуголь, применяемый в качестве восстановителя в данной работе, имеет высокую электропроводность, и вместе с остальными компонентами смеси обеспечивает как высокое поглощение, так и возможные экранирующие свойства [11].

В связи с актуальностью данной темы и возможностью логического продолжения предыдущих работ, посвященных расчету эффективных характеристик композиционного материала на

основе пыли электродуговых печей, задачей данного исследования было выбрано экспериментальное определение его диэлектрической и магнитной проницаемостей и потерь. Далее, используя полученные значения диэлектрической и магнитной проницаемостей и потерь исходной смеси порошков в качестве входных параметров, становится возможным провести численное моделирование взаимодействия микроволнового излучения с гранулами из этого материала для оценки эффективности микроволнового нагрева нескольких слоев из таких гранул в рамках широко распространенного технологического процесса обработки данного материала в форме гранул [7].

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В статье исследована пыль, полученная при электродуговой плавке низкоуглеродистой стали. Исследуемую смесь получали перемешиванием в планетарной мельнице PULVERISETTE 6, FRITSCH (30 шаров WC, 8 мм, 15 мин с частотой вращения 600 мин^{-1}) большого количества исходного материала для обеспечения однородности фазового состава. Микроструктура пыли была изучена методами электронной микроскопии и микрозондового элементного анализа при помощи JSM 6510I, JEOL (без напыления с фиксацией на медную ленту). Ее состав представляет собой смесь частиц различной геометрии из сложных оксидов (рис. 1).

Размеры наблюдаемых частиц лежат в широком диапазоне значений, от минимального наблюдаемого при разрешении в 10 нм, до 50 мкм. При этом в крупных частицах, согласно z -контрасту, наблюдаются включения различных фаз.

Фазовый состав пыли был исследован при помощи стандартной порошковой методики рент-

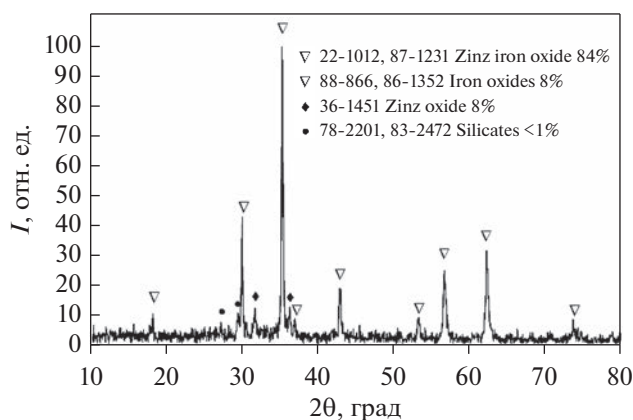


Рис. 2. Рентген-дифракционный анализ фазового состава исследуемых образцов пыли.

геновской дифракции (BRUKER ADVANCE D8, $\text{CuK}\alpha$ излучение) и описан с использованием базы данных PDF-2 (рис. 2).

Наибольшую объемную долю в данном образце составляют оксиды железа и цинка, при этом выявлено также до 6 других соединений, общее содержание которых, тем не менее, не превышает 1 об. %. Среди обнаруженных фаз можно выделить франклинит (22-1012) и магнетит (86-1352), обладающие ферромагнитными свойствами [12].

В данном исследовании был использован биоуголь, аналогичный описанному в предыдущих работах [8, 13], отличительными характеристиками которого являются развитая поверхность и высокая проводимость ($\sigma = 0.025 \text{ См/м}$). Минимальное необходимое количество восстановителя, согласно предыдущим исследованиям, может быть выбрано равным 10% от массы пыли ДСП. Для формирования образцов в виде гранул и пластин прямоугольного сечения дополнительно применяли 0.5% связующего вещества (бентонит), использование которого обусловлено доступностью и термической стабильностью [14].

Для получения представлений о химических превращениях в смеси с содержанием 10% восстановителя получены данные дифференциальной сканирующей калориметрии в среде аргона (скорость нагрева 10 К/мин, начальная масса образца $m_s \approx 60 \text{ мг}$, F5 Jupiter, NETZSCH). Согласно этим данным, в смеси протекает ряд химических восстановительных реакций, характеризующихся уменьшением массы и поглощением энергии (рис. 3).

Первоначальное изменение массы при температурах до 150°C отвечает удалению физически адсорбированной воды. Наличие небольшого перегиба на зависимостях в области около 500°C

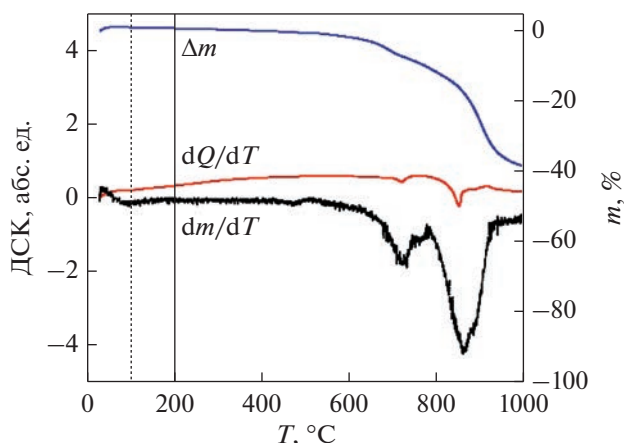


Рис. 3. Кривые термолитиза смеси пыли ДСП и восстановителя.

может быть объяснено разложением небольшого количества соединений кальция [15], не оказывающих существенного влияния на электродинамические свойства смеси. Восстановление большей части оксидов происходит при температурах $780\text{--}910^\circ\text{C}$. При температурах выше 920°C продолжают происходить восстановительные реакции с оксидами железа.

Согласно данным электронной микроскопии и элементного анализа, в состав исследуемого материала входят также частицы со структурой ядро-оболочка сложного состава $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{--ZnO/силикаты}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ (см. также [15]). Электромагнитные свойства таких систем могут исследоваться в разных приближениях теории эффективной среды (ТЭС), либо методом конечных элементов [16].

Для вычисления эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей самой пыли ДСП можно использовать ТЭС, так как материал представляет собой неупорядоченную однородную смесь частиц различных компонент. Это достигается за счет перемешивания в планетарной мельнице и подтверждается данными электронной микроскопии и рентген-дифракционного анализа. Также ТЭС используется для вычисления эффективной проницаемости смеси пыли ДСП, порошка пиролизованного лигнина и связующего. В рамках ТЭС использовали уравнение Бруггемана, так как размеры частиц компонент смеси порошков несоизмеримо малы по сравнению с длиной волны на частоте 2.45 ГГц .

В дальнейшем композиционный материал на основе смеси порошков пыли ДСП, биоугля и бентонита формовали в виде сферических гранул диаметром $d = 8 \text{ мм}$ при помощи процесса пеллетизации, описанного в работе [17]. Считали, что

распределение компонент в грануле равномерное. Образцы в виде гранул использовались для экспериментального исследования диэлектрической проницаемости резонаторным методом в процессе нагрева.

Образцы в виде тонких прямоугольных пластин из смеси пыли ДСП и биоугля изготавливали для измерения коэффициента отражения при частичном заполнении прямоугольного волновода для оценки вклада магнитной проницаемости в изменение электромагнитных характеристик материала.

Дополнительно, численно исследовали взаимодействие микроволнового излучения с плотноупакованной упорядоченной структурой из слоев полученных гранул. В этом случае непосредственно решали уравнения Максвелла методом конечных элементов для получения распределения электромагнитных полей и плотности поглощенной электромагнитной энергии в гранулах на разной глубине плотноупакованной структуры.

Нагрев части измерительной линии с образцом осуществляли при помощи индукционной печи (ПВЧ-3-200/400В, РЭЛТЕК) и медного индуктора без регулировки скорости нагрева. Измерение температуры проводили по данным термопары (ТХА тип К), расположенной на внешней поверхности линии. Для предотвращения конкурирующих окислительных реакций с кислородом воздуха измерительную линию заполняли аргоном.

Для экспериментальных исследований электромагнитных характеристик смеси пыли ДСП и биоугля в сантиметровом диапазоне ЭМВ применяли метод прямоугольного резонатора [8]. Использовали резонатор в виде отрезка волновода 95×45 мм с подвижными замыкающим поршнем и диафрагмой. Компоненты диэлектрической проницаемости определяли, как в работе [18]:

$$\epsilon' = 1 + \frac{f_0 - f_s}{2f_s} \frac{V_0}{V_s}, \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \left[\frac{1}{Q_s(1 + \beta_s)} - \frac{1}{Q_0(1 + \beta_0)} \right] \frac{V_0}{4V_s}, \quad (2)$$

$$\beta_{0,s} = \frac{1 + \sqrt{R_{0,s}}}{1 - \sqrt{R_{0,s}}}, \quad (3)$$

где f_0 и f_s , Q_0 и Q_s , β_0 и β_s , R_0 и R_s – резонансные частоты, добротности, величины связи, коэффициенты отражения для пустого резонатора (индекс 0) и резонатора с образцом (индекс s) соответственно, V_0 – объем резонатора, V_s – объем образца. Согласно известным литературным данным длина волны в таком материале на частоте 2.45 ГГц значительно превышает размер гранулы при комнатной температуре [8, 19], кроме того, внесение образца в резонатор не вызывало сильного искажения резонансной кривой (рис. 4).

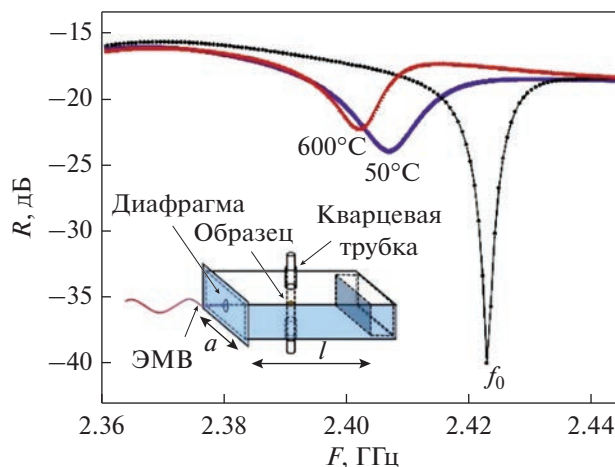


Рис. 4. Резонаторный метод исследования диэлектрической проницаемости.

Исследование магнитной проницаемости при малых значениях СВЧ-поля позволяет разделить конкурирующие эффекты влияния температуры на намагниченность. Однако ее измерение резонаторным методом в данной работе было затруднено необходимостью размещения образца в максимуме магнитной компоненты поля наряду с высокими проводящими свойствами образцов. Размещение образца у задней стенки резонатора (пучность магнитной составляющей для TE_{101} моды на рис. 4, вставка) приводило к сильному искажению распределения электромагнитного поля и возрастанию добротности резонатора. Кроме того, измерения в данном положении были затруднены в связи с необходимостью равномерно нагрева образцов.

Для оценки вклада магнитной проницаемости в изменение электромагнитных характеристик материала, были проведены измерения при частичном заполнении прямоугольного волновода с различным положением образца из смеси пыли ДСП и биоугля в виде тонкой прямоугольной пластины [20, 21] (рис. 5).

Задача нахождения материальных констант, в том числе диэлектрической и магнитной проницаемости, по измеренным значениям отражения в общем виде может быть решена путем минимизации функции комплексных переменных:

$$F(\epsilon, \mu) = |S_{11}^{\text{изм}} - S_{11}| = 0, \quad (4)$$

где коэффициент отражения S_{11} , в случае взаимных электромагнитных волн (одна постоянная распространения) может быть записано в виде:

$$S_{11} = \frac{C \operatorname{ch}(\gamma l) + D \operatorname{sh}(\gamma l)}{A \operatorname{ch}(\gamma l) + B \operatorname{sh}(\gamma l)}. \quad (5)$$

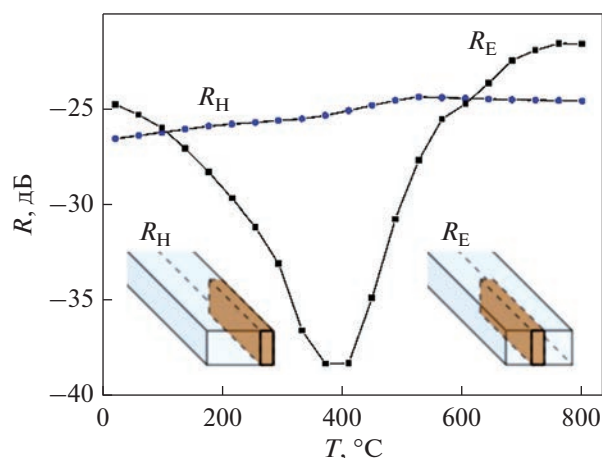


Рис. 5. Температурная зависимость отражения на частоте 2.45 ГГц. Положение образца показано на вставках.

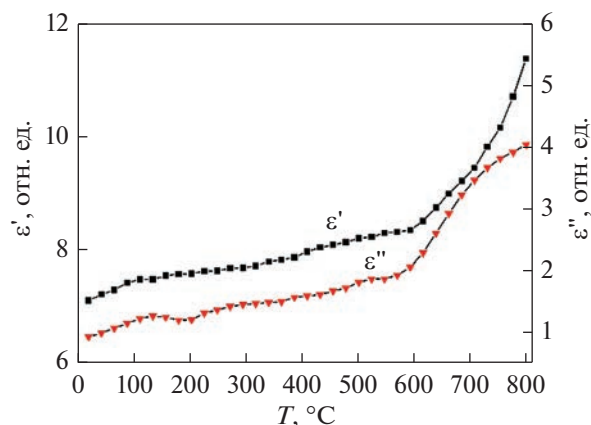


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрических проницаемости и потерь.

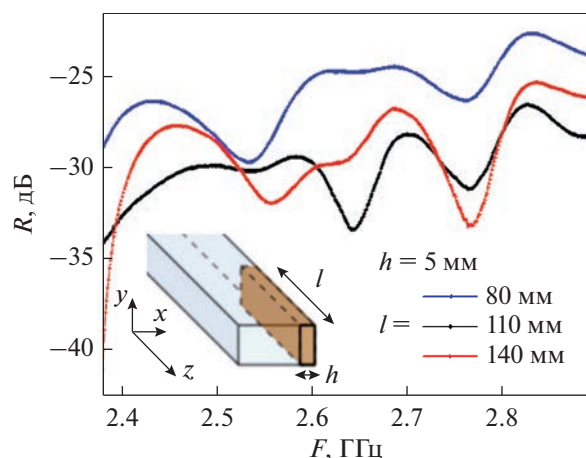


Рис. 7. Коэффициент отражения на частоте 2.45 ГГц для различной длины образца. Положение образца показано на вставке.

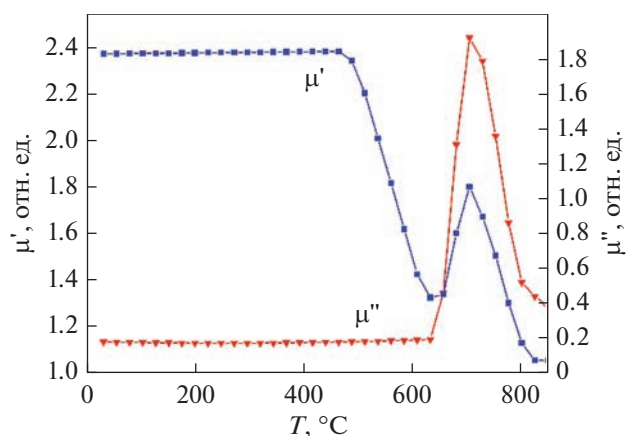


Рис. 8. Температурная зависимость магнитной проницаемости и потерь.

Константы A , B , C и D определяются матрицей передачи и импедансом линии, заполненной исследуемым материалом, при этом для образцов различной длины (рис. 5, 7) величина импеданса и постоянная распространения не меняются [21–23], поэтому можно проводить минимизацию по разным длинам образца с постоянной гамма.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Полученные резонаторным методом величины диэлектрической проницаемости приведены на рис. 6. С изменением температуры от 20 до 600°C наблюдается слабое, близкое к линейному увеличение диэлектрической проницаемости и потерь. Дальнейшие изменения этих величин носят нелинейный характер и, по-видимому, связаны с восстановительными реакциями в исследуемом материале.

Значения коэффициентов отражения электромагнитных волн на частоте около 2.45 ГГц при нагреве образцов различной длины показаны на рис. 7.

Величину магнитной проницаемости и потерь для исследуемой смеси при комнатной температуре можно оценить, используя уравнение Бругемана теории эффективной среды [8], известные размеры частиц, объемную долю фаз и известные данные о их свойствах. Для состава, параметры которого приведены в табл. 1, и частоты 2.45 ГГц вычисленное значение эффективной магнитной проницаемости составляет $\mu_{\text{eff}} = 2.37 - i0.18$.

Используя значения диэлектрической проницаемости, измеренные резонансным методом на частоте $F = 2.45$ ГГц для различных температур и начальное значение $\mu_{\text{eff}}^0 = 2.37 - i0.18$ для комнатной температуры ($T = 27^\circ\text{C}$), по данным отражения (рис. 7) была определена температурная зависимость магнитных проницаемости и потерь (рис. 8).

Таблица 1. Параметры смеси для расчета магнитной проницаемости методом теории эффективной среды

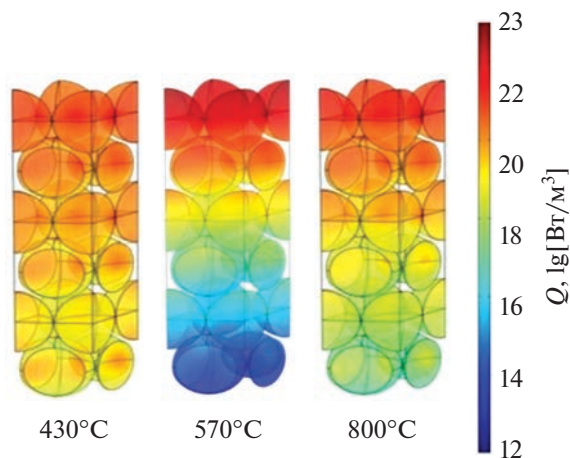
Фаза	V , отн. ед.	ϵ' , отн. ед.	σ , См/м	μ' , отн. ед.	μ'' , отн. ед.	d , мкм
ZnFe_2O_4 [24]	0.078	7.50	0.17	1.2	0.6	30
Fe_3O_4 [9]	0.545	57.36	1.20	3.2	0.2	2
Биоуголь с остальными фазами	0.266	270	2500	1	0	—
Поры	0.111	1	0	1	0	—

ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ

Высокая эффективность микроволнового нагрева в промышленных установках обеспечивается согласованием импеданса на границе с обрабатываемым материалом. Для этих целей может быть использована стратегия “разбавления” его другими веществами с малым относительным показателем преломления, либо специальные дополнительные слои диэлектриков [19, 25]. В случае, когда сама обрабатываемая шихта сформирована в виде круглых гранул, целесообразно оценить отражательные и поглощающие свойства их плотной упаковки из нескольких слоев (рис. 9).

Численное моделирование распределения электромагнитного поля в плотноупакованной структуре из гранул и на ее границе с вакуумом было выполнено с использованием метода конечных элементов в программном пакете Comsol Multiphysics.

Падающую ЭМВ задавали электромагнитным портом, расположенным в вакууме на плоскости, нормальной границе каналов, с частотой $F = 2.45$ ГГц и мощностью $P = 1$ кВт. Непосредственно за последним слоем гранул были заданы условия полного отражения электромагнитного излучения (идеальный проводник).

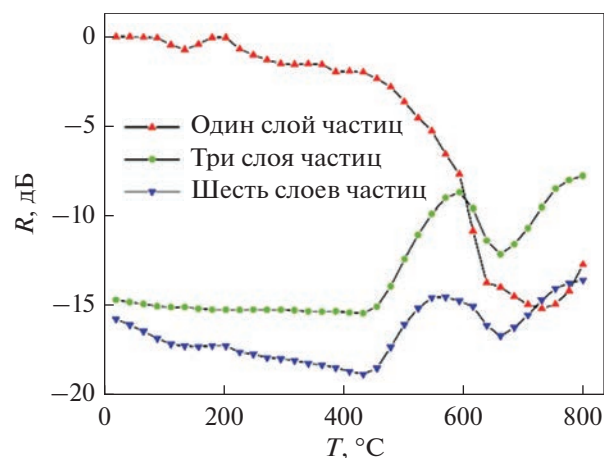
**Рис. 9.** Температурная зависимость поглощенной электромагнитной энергии на частоте 2.45 ГГц для плотной упаковки из гранул исследуемого композита.

Исследованы случаи одного, трех и шести слоев гранул с диаметром $D = 8$ мм. При помощи численного моделирования были получены температурные зависимости коэффициента отражения электромагнитных волн (рис. 10). При этом использованы значения комплексных материальных констант, полученные в предыдущем разделе.

Кроме того, были рассчитаны значения плотности поглощенного электромагнитного излучения в объеме гранул из различных слоев (рис. 11).

ОБСУЖДЕНИЕ

При нагреве композитного материала на базе пыли ДСП и восстановителя в нем происходит ряд физико-химических превращений (см. рис. 2). При относительно низких температурах $400 < T \leq 500^\circ\text{C}$ начинаются реакции восстановления соединений цинка $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ [8, 27]. Ввиду достаточно большой концентрации этих фаз и их сильного влияния на магнитные свойства всей смеси, действительная часть магнитной проницаемости значительно снижается (рис. 8) в интервале $500^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$. Дальнейший рост и падение магнитной проницаемости могут быть связаны с увеличением доли магнетита в результате диссоциации ZnFe_2O_4 и ферритмагнитным фазовым переходом в нем [28]. При температурах выше 780°C

**Рис. 10.** Отражение электромагнитных волн от плотной упаковки из 1, 3 и 6 гранул исследуемого материала.

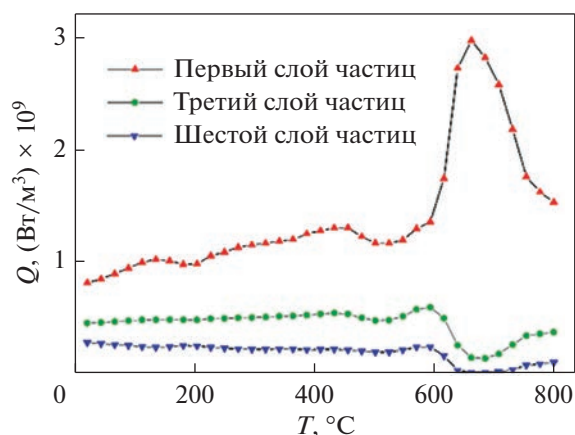


Рис. 11. Поглощение электромагнитных волн в гранулах из исследуемого материала.

наблюдается существенное уменьшение магнитной проницаемости и потерь, обусловленное восстановлением металлов в парамагнитной фазе. Изменение электрических свойств материала в интервале температур до 500°C, по всей видимости, обусловлено увеличением проводимости биоугля и близко к линейному (рис. 6). При дальнейшем увеличении температуры диэлектрическая проницаемость и потери испытывают влияние конкурирующих процессов, связанных с уменьшением доли биоугля — увеличением пористости материала с одной стороны и появлением восстановленных фаз с высокой проводимостью с другой.

Согласно результатам численного моделирования, изменение магнитной проницаемости при нагреве смеси оказывает существенное влияние на глубину проникновения и долю поглощенного электромагнитного излучения (рис. 9, 11). Максимум отражения (рис. 10), связанный с физико-химическими превращениями, наблюдается при нескольких слоях гранул при 570°C. В то же время один слой не оказывает достаточного влияния на отражение/поглощение электромагнитных волн при низких температурах, так как размер гранул, с учетом их материальных констант, сравним с длиной волны. При температуре $T > 600^\circ\text{C}$ коэффициент отражения уменьшается за счет роста магнитной проницаемости и уменьшения разности импедансов на границе частиц с окружающим пространством. Процесс восстановления сложных оксидов железа с другими элементами (рис. 2) и их высокая температура Кюри [28, 29] обуславливают дальнейшее изменение магнитной проницаемости вплоть до высокотемпературной границы измеренных значений.

Плотность поглощенного электромагнитного излучения уменьшается с глубиной слоя гранул в упаковке (рис. 11) как за счет отражения электро-

магнитных волн, так и ввиду их поглощения в предыдущих слоях. Так, при минимуме отражения $T = 660^\circ\text{C}$ величина электромагнитных потерь в гранулах шестого слоя также минимальна и составляет примерно 1/40 от значения при комнатной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электромагнитное излучение с частотой 2.45 ГГц может быть использовано для нагрева плотноупакованной структуры, состоящей из слоев гранул, изготовленных из смеси пыли ДСП, биоугля и связующего.

За счет измерения коэффициента отражения на частоте 2.45 ГГц можно охарактеризовать происходящие процессы восстановления металлов. При формировании насыпки из гранул исследуемого материала наблюдается уменьшение коэффициента отражения с увеличением количества слоев от 1 до 6. Однако физико-химические превращения существенно ограничивают эффективность микроволнового нагрева в последних слоях такой структуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Государственного фонда естественных наук Китая в рамках научного проекта № 21-58-53044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панышин А.М., Шакирзянов Р.М., Избрехт П.А. Основные направления совершенствования производства цинка на ОАО Челябинский цинковый завод // Цветные металлы. 2015. Т. 5. С. 19–21.
2. Симонян Л.М., Демидова Н.В. Исследование процесса безуглеродного селективного извлечения цинка и свинца из пыли ДСП // Изв. Вузов. Черная металлургия. 2020. Т. 63. С. 631–638.
3. Любов В.К., Попова Е.И., Попов А.Н. Торрефикация гидролизного лигнина // Химия твердого топлива. 2018. Т. 4. С. 24–33.
4. Ye Q., Li G., Peng Z., Augustine R., Pérez M.D., Liu Y., Liu M., Rao M., Zhang Y., Jiang T. Microwave-assisted self-reduction of EAF dust-biochar composite briquettes for production of direct reduced iron // Powder Techn. 2020. V. 362. P. 781–789.
5. Ryzanov A.G., Mikhailov G.G., Khmeleva O.V., Savina Y.D., Galimov D.M., Senin A.V. Investigation of dielectric heating method of zinc-containing materials for chlorides removal // IOP Conference Series: Earth and Environmental. 2021. V. 938. P. 012003.
6. Xue Y., Hao X., Liu X., Zhang N. Recovery of Zinc and Iron from Steel Mill Dust—An Overview of Available Technologies // Materials. 2022. V. 15. P. 4127.
7. Ye L., Peng Z., Ye Q., Wang L., Augustine R., Perez M., Liu Y., Liu M., Tang H., Rao M., Li G. Toward environmentally friendly direct reduced iron production: A novel route of comprehensive utilization of blast fur-

- nace dust and electric arc furnace dust // Waste Management. 2021. V. 135. P. 389–396.
8. *Anzulevich A., Butko L., Kalganov D., Pavlov D., Tolkahev V., Fedii A., Buchelnikov V., Peng Z.* Optimization of the Microwave-Assisted Carbothermal Reduction Process for Metals from Electric Arc Furnace Dust with Biochar // Metals. 2021. V. 11. P. 1765.
 9. *Hotta M., Hayashi M., Nishikata A., Nagata K.* Complex permittivity and permeability of SiO₂ and Fe₃O₄ powders in microwave frequency range between 0.2 and 13.5 GHz // J. Iron Steel Institute. 2009. V. 49. P. 1443–1448.
 10. *Huang J., Liu Y., Li Y., Liu X.* Microwave electromagnetic and absorption properties of AFe₂O₄ (A = Ni, Mn, Zn) ferrites // In Proceedings of the International Conference on Manufacturing Construction and Energy Engineering (MCEE). 2016. V. 1. P. 17–18.
 11. *Torsello D., Bartoli M., Giorcelli M., Rovere M., Arrigo R., Malucelli G., Tagliaferro A., Ghigo G.* High frequency electromagnetic shielding by biochar-based composites // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 2383.
 12. *Omran M., Fabritius T., Yu Y., Heikkinen E.P., Chen G., Kacar Y.* Improving zinc recovery from steelmaking dust by switching from conventional heating to microwave heating // J. Sustain. Metal. 2021. V. 7. P. 15–26.
 13. *Ye L., Peng Z., Wang L., Anzulevich A., Bychkov I., Kalganov D., Tang H., Rao M., Li G., Jiang T.* Use of biochar for sustainable ferrous metallurgy // The J. Miner. Met. Mater. Soc. (TMS). 2019. V. 71. P. 3931–3940.
 14. *Xiong L., Peng Z., Mao X., Wang J., Rao M., Zhang Y., Li G.* Efficient Utilization of Carbon-Bearing Dusts in Composite Agglomeration Process for Iron Ore Sintering // J. Sustainable Metal. 2022. V. 8. P. 1065–1077.
 15. *Omran M., Fabritius T.* Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts // Powder Technol. 2017. V. 308. P. 47–60.
 16. *Anzulevich A.P., Butko L.N., Bychkov I.V., Buchelnikov V.D., Kalganov D.A., Pavlov D.A., Fedii A.A., Kharitonova O.G., Moiseev S.G.* Dynamic magnetic losses in powders consisting of metallized dielectric particles at microwaves // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 444. P. 307–312.
 17. *Ye L., Peng Z., Wang L., Anzulevich A., Bychkov I., Tang H., Rao M., Zhang Y., Li G., Jiang T.* Preparation of core-shell iron ore-biochar composite pellets for microwave reduction // Powder Technol. 2018. V. 338. P. 365–375.
 18. *Пархоменко М.П., Каленов Д.С., Федосеев Н.А., Еремин И.С., Колесникова В.М., Ковтыков Д.А.* Улучшенный резонаторный метод для измерения комплексной диэлектрической проницаемости материалов // Радиотехника и электроника. 2017. V. 62. P. 651–656.
 19. *Peng Z., Hwang J.Y., Andriese M.* Absorber impedance matching in microwave heating // Appl. Phys. Express. 2012. V. 5. P. 077301.
 20. *Button K., Lax B.* Theory of ferrites in rectangular waveguides // IRE Trans. Antennas and Propagation. 1956. V. 4. P. 531–537.
 21. *Enders A.* An accurate measurement technique for line properties, junction effects, and dielectric and magnetic material parameters // IEEE Trans. Microwave theory Techniques. 1989. V. 37. P. 598–605.
 22. *Hasar U.C.* A new microwave method based on transmission scattering parameter measurements for simultaneous broadband and stable permittivity and permeability determination // Progress In Electromagnetics Research. 2009. V. 93. P. 161–176.
 23. *Hasar U.C.* Accurate complex permittivity inversion from measurements of a sample partially filling a waveguide aperture // IEEE Trans. Microwave Theory Techniques. 2010. V. 58. P. 451–457.
 24. *Huang J., Liu Y., Li Y., Liu X.* Microwave electromagnetic and absorption properties of AFe₂O₄ (A = Ni, Mn, Zn) ferrites // In Proceedings of the International Conference on Manufacturing Construction and Energy Engineering (MCEE). Hong Kong, China. 2016. P. 17–18.
 25. *Rybakov K.I., Semenov V.E., Egorov S.V., Ereemeev A.G., Plotnikov I.V., Bykov Y.V.* Microwave heating of conductive powder materials // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 023506.
 26. *Курушин А.А.* Использование каналов Флоке для моделирования периодической наноструктуры // Журнал радиоэлектроники. 2010. V. 11. P. 1–22.
 27. *Wang L., Peng Z., Lin X., Ye Q., Ye L., Zhang J., Liu Y., Liu M., Rao M., Li G., Jiang T.* Microwave-intensified treatment of low-zinc EAF dust: A route toward high-grade metallized product with a focus on multiple elements // Powder Technology. 2021. V. 383. P. 509–521.
 28. *Buschow K.H.J.* Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials. Elsevier Ltd., Kidlington, Oxford. 2001. p. 1339.
 29. *Mazanek E., Wyderko M.* Kinetics and Phase Transitions During Reduction of Low-Porous Iron Ores // Polska Akademia Nauk Prace Komunikacja Metalurgia. 1974. V. 22. P. 55–64.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 543.429.3

ПАРАМЕТРЫ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЯДЕР ^{57}Fe В МОНОКРИСТАЛЛАХ FeBO_3 И $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$

© 2023 г. Н. И. Снегирёв^а, *, С. С. Старчиков^а, И. С. Любутин^а, М. А. Чувев^б,
С. В. Ягунов^с, М. Б. Стругацкий^с

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский просп., 59, Москва, 119333 Россия

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

^сФизико-технический институт ФГАОУ ВО “КФУ им. В.И. Вернадского”,
просп. Академика Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Россия

*e-mail: niksnegir@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 16.02.2023 г.

Принята к публикации 26.02.2023 г.

Методом мёссбауэровской спектроскопии определены значения параметров сверхтонкого взаимодействия ядер ^{57}Fe в монокристаллах бората железа FeBO_3 и изоструктурного ему твердого раствора $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$. Разработана теоретическая модель для описания резонансных переходов ядер железа в приближении комбинированного магнитного дипольного и электрического квадрупольного сверхтонкого взаимодействия, с учетом статистического распределения Ga и Fe по октаэдрическим позициям в кристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$. Установлено, что даже небольшая концентрация Ga ведет к существенному изменению сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в FeBO_3 , что выражается в появлении дополнительных компонент в мёссбауэровских спектрах монокристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$.

Ключевые слова: борат железа, монокристаллы, магнитные свойства, эффект Мёссбауэра, теоретический анализ

DOI: 10.31857/S001532302260143X, EDN: VIBNAW

ВВЕДЕНИЕ

Тригональные кристаллы бората железа FeBO_3 принадлежат к классу легкоплоскостных слабых ферромагнетиков [1]. Несмотря на широкую известность этого материала, интерес к изучению свойств и совершенствованию методов выращивания кристаллов FeBO_3 только возрастает [2, 3].

С точки зрения эффекта Мёссбауэра, особенно бората железа является наличие комбинированного магнитного дипольного и электрического квадрупольного сверхтонкого взаимодействия [4]. Главная ось аксиально-симметричного тензора градиента электрического поля (ГЭП) направлена вдоль оси третьего порядка и ортогональна магнитным моментам ионов железа, лежащим в базисной плоскости [5]. Такая взаимная ориентация обуславливает ряд особенностей при формировании мёссбауэровских спектров, в частности — асимметрию интенсивностей линий [4]. Кроме того, при температурах вблизи точки магнитного упорядочения могут появляться две дополни-

тельные линии, и мёссбауэровский спектр FeBO_3 становится восьмилинейчатым [4].

Уникальные ядерно-резонансные свойства кристаллов бората железа дают возможность использовать их в качестве фильтров синхротронного излучения [6].

Борат железа FeBO_3 изоструктурен борату галлия GaBO_3 и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов замещения $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ [3]. Изменяя соотношение между концентрациями парамагнитных ионов Fe и диамагнитных ионов Ga в таких материалах (т.н. диамагнитное “разбавление”), оказывается возможным детально исследовать переход из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние и экспериментально исследовать отдельные механизмы, формирующие магнитные свойства данных материалов [7]. Кроме того, кристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ интересны в качестве магнитных материалов с заданными параметрами для применения в технических устройствах [8, 9].

Мёссбауэровские исследования кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ ранее были проведены в работе [10]. Установлено уменьшение температуры магнитного перехода в кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ по сравнению с FeBO_3 . Однако особенности формирования резонансных линий, связанные с комбинированным магнитным дипольным и электрическим квадрупольным взаимодействием, и влияние на них диамагнитного “разбавления” не рассматривались.

Цель настоящей работы – экспериментальные исследования сверхтонкого взаимодействия и теоретический анализ особенностей формирования мёссбауэровских спектров монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ ($x = 0.00, 0.09$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные монокристаллы FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ были синтезированы методом из раствора в расплаве [3]. Высокая степень структурного совершенства таких образцов была подтверждена рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами [8].

Фактическое содержание Fe и Ga в исследованном кристалле и гомогенность их распределения определены с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре EDAX Orbis PC Micro-XRF Analyzer.

Мёссбауэровские спектры получены в геометрии поглощения на спектрометре MS-1104Em с использованием радиоактивного источника $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$. Измерения при низкой температуре проводили с помощью криостата методом продувки жидкого азота через подогреваемую криогенную камеру с образцом, а при высокой температуре – с использованием резистивной печи MRF – 750K. Точность поддержания температуры была не хуже ± 1 К. Источник гамма-излучения находился при комнатной температуре. В качестве эталонного образца для калибровки изомерных сдвигов использовался стандартный поглотитель из тонкой фольги $\alpha\text{-Fe}$.

Экспериментальные мёссбауэровские спектры были скорректированы с учетом эффективной толщины поглотителя по методике, развитой в работе [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В случае комбинированного магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия, мёссбауэровский спектр необходимо описывать в рамках полного гамильтониана рассматриваемой системы, включающего оба типа взаимодействия [4].

Мёссбауэровский спектр поглощения гамма-кванта с энергией $E = \hbar\omega$ в кристалле FeBO_3 определяется следующим выражением [4]:

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_a \Gamma_0}{2} \times \text{Im} \sum_{\zeta} \sum_{\substack{m_g m_e \\ j, m_j}} V_{m_g m_j}^{(\zeta)+} \frac{\langle m_e | \tilde{m}_j \rangle}{\tilde{\omega} - \tilde{\lambda}_j + \omega_g m_g + i\Gamma_0/2} V_{m_e m_g}^{(\zeta)}, \quad (1)$$

где σ_a – эффективная толщина поглотителя, Γ_0 – естественная ширина линии, $\tilde{\omega} = \omega - E_0/\hbar$, E_0 – энергия резонансного перехода, $\tilde{\lambda}_j$ – собственные значения гамильтониана комбинированного сверхтонкого магнитного и квадрупольного взаимодействия ядра в основном (g) и возбужденном (e) состояниях ядер ^{57}Fe [4]:

$$\hat{H}^{(g,e)} = \hat{H}_M^{(g,e)} + \hat{H}_Q^{(e)}, \quad (2)$$

$\tilde{m}_j$ – проекции ядерного спина на ось квантования, для которой гамильтониан (2) диагонален, ω_g – ларморовская частота прецессии ядерного спина в сверхтонком магнитном поле H_{hf} (которое пропорционально магнитному моменту каждой из подрешеток), $V_{m_e m_g}^{(\zeta)}$ – матричные элементы оператора взаимодействия гамма-кванта с поляризацией ζ и ядра, которые определяются коэффициентами Клебша–Джордана и функцией углового распределения интенсивности излучения для заданного направления (угла θ_k) волнового вектора гамма-кванта $\mathbf{k}$ относительно оси квантования.

Решение гамильтониана (2) сводится к рассмотрению матрицы 4×4 с двумя блоками 2×2 [4].

На рис. 1 представлена кристаллическая структура FeBO_3 . Как видно, каждый атом железа находится в окружении шести других атомов Fe, образующих октаэдр. Три из этих атомов Fe находятся на расстоянии $1/6$ параметра решетки c выше центрального атома Fe (относительно плоскости ab), а три других – ниже.

В решетке кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ появляются неэквивалентные положения атомов железа с различным ближайшим атомным окружением. Если предположить, что атомы железа и галлия случайным образом распределены по позициям в кристаллической решетке, то вероятность нахождения атомов галлия в ближайшем окружении атомов железа будет подчиняться биномиальному закону распределения вероятности [12]:

$$P_m(x, n) = \frac{n!}{m!(n-m)!} x^m (1-x)^{n-m}, \quad (3)$$

где m – число атомов галлия в ближайшем окружении атомов железа, n – общее число атомов ме-

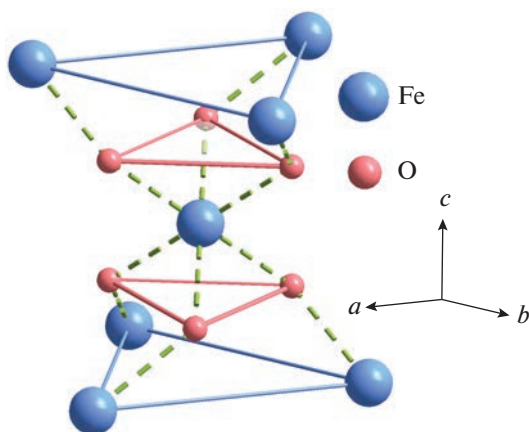


Рис. 1. Кристаллическая структура FeBO_3 . В центре показан атом железа и его ближайшее окружение другими атомами железа и кислорода. Зеленые штриховыми линиями условно показаны обменные связи, обеспечивающие взаимодействия между атомами железа в разных слоях [11].

таллов в ближайшем окружении атомов железа, а x — концентрация атомов галлия. В нашем случае $n = 6$.

В соответствии с выражением (3), для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ значимыми оказываются три типа окружения атомов железа. Вероятность для центрального атома Fe иметь среди ближайших соседей все шесть атомов Fe составляет $P \approx 0.57$ ($m = 0$), пять соседних атомов Fe и один Ga — $P \approx 0.34$ ($m = 1$), четыре соседних атомов Fe и два Ga — $P \approx 0.08$ ($m = 2$).

В соответствии с этим распределением анализ мёссбауэровских спектров кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ проводился в рамках суперпозиции парциальных спектров, заданных выражением (1) и соответствующих разным m . Площади этих парциальных спектров соответствовали распределению (3). При этом зависимость величин магнитного сверхтонкого поля H_{hf} и изомерного сдвига δ от числа атомов галлия может быть представлена в виде:

$$H_{\text{hf}}(m) = H_{\text{hf}}(0) + m\Delta H_{\text{hf}}, \quad \delta(m) = \delta(0) + m\Delta\delta \quad (4)$$

(здесь и далее $\Delta\delta$ и ΔH_{hf} изменения сверхтонких параметров спектра ядер ^{57}Fe , вызванные замещением атома Fe на атом Ga в ближайшем окружении атома Fe).

Нормированная константа электрического квадрупольного взаимодействия была определена как

$$q = \frac{eQ_e V_{zz}}{4}. \quad (5)$$

Распределения вероятностей магнитного сверхтонкого поля $P(H_{\text{hf}})$ были восстановлены по

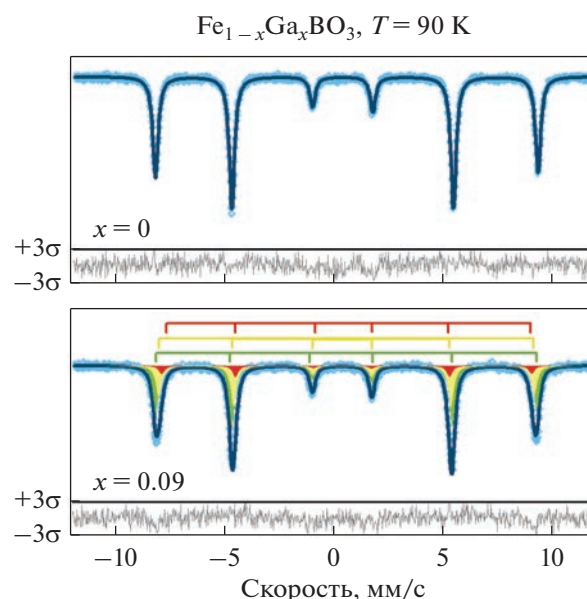


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры кристаллов FeBO_3 (сверху) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ (снизу), измеренные при $T = 90$ К. Точки — экспериментальные данные, закрашенные области — парциальные компоненты спектра, огибающая линия — результат модельной обработки спектра.

методике, подробно описанной в работе [13]. В рамках использованной модели мы внесли необязательное предположение, что распределения вероятностей сверхтонкого магнитного поля будут одинаковы для атомов Fe с различным типом окружения.

На рис. 2 показаны мёссбауэровские спектры исследованных кристаллов, измеренные при $T = 90$ К. Спектр FeBO_3 представляет собой шестерку резонансных линий (при температурах вдали от точки магнитного перехода интенсивности двух (7-й и 8-й) дополнительных линий пренебрежимо малы [4]). Величина изомерного сдвига типична для высокоспинового состояния железа Fe^{3+} и составляет $\delta = 0.5080(3)$ мм/с. Значение нормированной константы квадрупольного взаимодействия $q = -0.1855(3)$ мм/с. Величина сверхтонкого магнитного поля H_{hf} составляет 54.392(1) Тл.

Спектр кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ при 90 К также близок по форме к секстету с параметрами: $\delta = 0.499(1)$ мм/с, $\Delta\delta = -0.006(1)$ мм/с, $q = -0.120(2)$ мм/с, $H_{\text{hf}} = 54.01(1)$ Тл ($\Delta H_{\text{hf}} = -0.81(2)$ Тл).

Спектр монокристалла FeBO_3 при комнатной температуре имеет шестерку хорошо разрешенных узких резонансных линий (см. рис. 3, сверху). Спектр характеризуется сверхтонкими параметрами

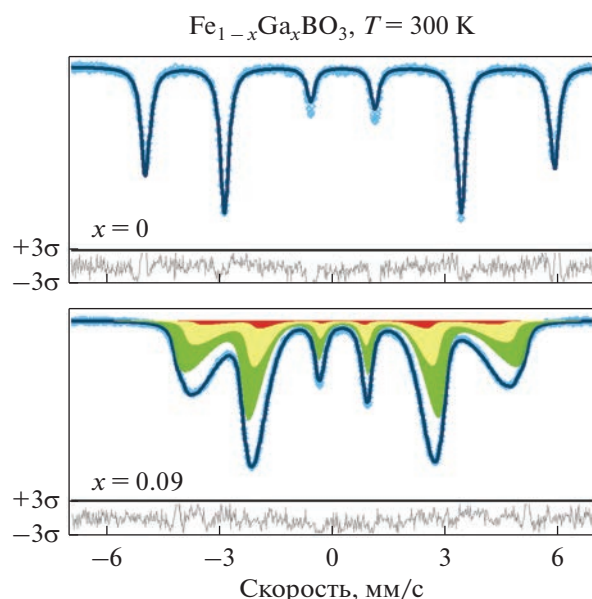


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры кристаллов FeBO_3 (сверху) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ (снизу), измеренные при $T = 300$ К. Точки — экспериментальные данные, закрашенные области — парциальные компоненты спектра, огибающая линия — результат модельной обработки спектра.

рами: $\delta = 0.3912(2)$ мм/с, $q = -0.1875(4)$ мм/с и $H_{\text{hf}} = 34.178(2)$ Тл.

Резонансные линии в спектре кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ при 300 К характеризуются сильным ассиметричным уширением к центру тяжести мёссбауэровского спектра (см. рис. 3, снизу). Распределение вероятностей $P(H_{\text{hf}})$ существенно уширено по сравнению с распределением для кристалла FeBO_3 (см. рис. 4). Определенные в

рамках модели величины изомерного сдвига и константы квадрупольного взаимодействия составили: $\delta = 0.394(5)$ мм/с, $\Delta\delta = -0.004(1)$ мм/с, $q = -0.120(2)$ мм/с.

Величина магнитного сверхтонкого поля (как максимального, так и с учетом добавки ΔH_{hf}) в $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ существенно меньше, чем в FeBO_3 , и составляет $H_{\text{hf}} = 29.358(6)$ Тл и $\Delta H_{\text{hf}} = 1.652(2)$ Тл. Такое различие связано, очевидно, с ослаблением взаимодействия между ионами Fe в структуре $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ за счет появления в их окружении диамагнитных “соседей” Ga. Энергия магнитной анизотропии, вычисленная в рамках модели, составила 1.06×10^{-17} Дж для FeBO_3 и 8.09×10^{-20} Дж для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$.

На рис. 5 приведены спектры кристаллов FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$, полученные при температурах 346 и 318 К соответственно. Такой выбор температур обусловлен близостью к точкам магнитного перехода T_N (по данным мёссбауэровской спектроскопии, $T_N \sim 348$ К для FeBO_3 и $T_N \sim 320$ К для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$). Это дает возможность корректно сравнивать сверхтонкие параметры спектров кристаллов, так как для каждого из составов в этом случае выполняется соотношение $T/T_N \approx 0.99$.

Для кристалла FeBO_3 , несмотря на близость к T_N , спектр состоит из хорошо разрешенного секстета с параметрами $\delta = 0.3617(2)$ мм/с и $q = -0.1900(3)$ мм/с (см. рис. 5, сверху). Распределения вероятностей $P(H_{\text{hf}})$ характеризуется единственным максимумом с $H_{\text{hf}} = 11.728(6)$ Тл (см. рис. 6).

Несмотря на то, что при $T/T_N \approx 0.99$ для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ максимальная величина $H_{\text{hf}} =$

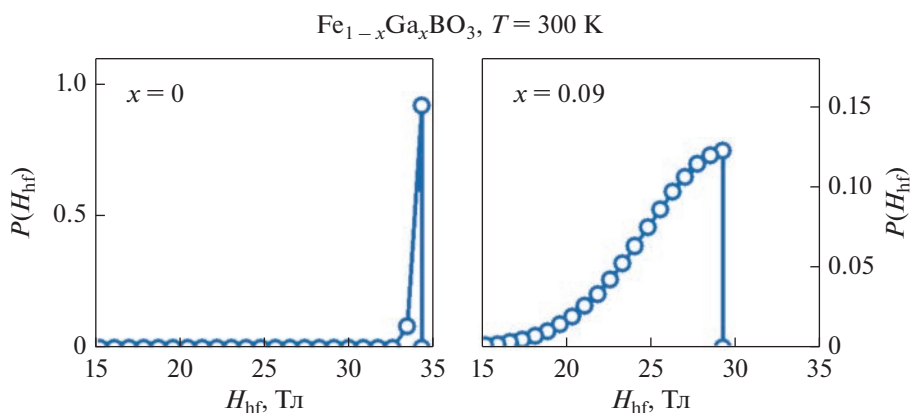


Рис. 4. Восстановленные распределения вероятности магнитного сверхтонкого поля в мёссбауэровских спектрах кристаллов FeBO_3 (слева) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ (справа) при 300 К.

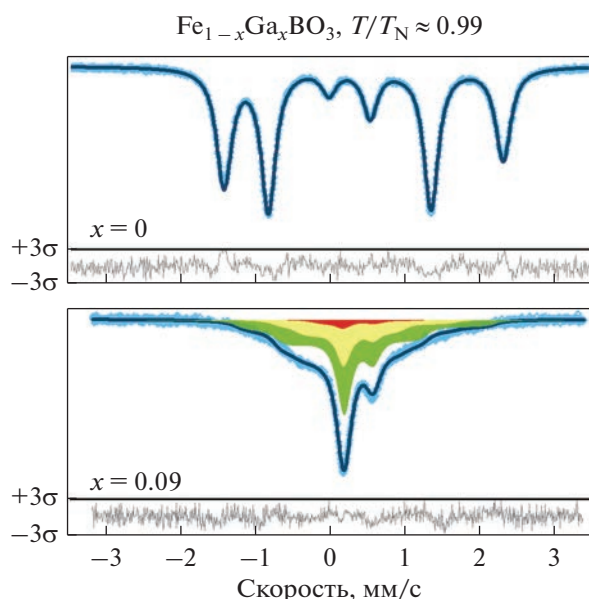


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры кристаллов FeBO_3 (сверху) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ (снизу), измеренные вблизи температуры магнитного перехода ($T/T_N \approx 0.99$). Точки — экспериментальные данные, закрашенные области — парциальные компоненты спектра, огибающая линия — результат модельной обработки спектра.

$= 11.31(6)$ Тл сопоставима с таковой для FeBO_3 , формы мёссбауэровских спектров кристаллов существенно отличаются (рис. 5). Спектр монокристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ является, по сути, суперпозицией дублета и плохо разрешенной магнитной компоненты. Такой вид спектра находит свое отражение в распределении вероятностей $P(H_{\text{hf}})$, которое имеет наиболее интенсивный максимум в нуле и широкое плечо в сторону увеличения магнитного сверхтонкого поля. Это означает, что при дан-

ной температуре в монокристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ сосуществуют парамагнитные и магнитоупорядоченные состояния.

Энергия магнитной анизотропии при $T/T_N \approx 0.99$ составляет $(3.82 \pm 0.31) \times 10^{-18}$ Дж для FeBO_3 и $(5.05 \pm 0.45) \times 10^{-21}$ Дж для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$. Такое различие в величинах энергии магнитной анизотропии связано с понижением степени упорядочения магнитной подсистемы в кристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ за счет частичного изоморфного замещения атомов Fe на атомы Ga.

Для удобства, в табл. 1 приведены значения сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров для кристаллов FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$.

Полученный результат коррелирует с более плавным характером температурной зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ по сравнению с FeBO_3 [14].

В заключение отметим, что в кристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$, в силу отличия электронной структуры и ионного радиуса замещающего атома Ga от замещаемого Fe, происходит изменение внутрикристаллических электрических полей и перераспределение электронной плотности в кристаллической решетке [9]. Это может приводить к локальному отклонению главной оси тензора ГЭП от ориентации вдоль оси третьего порядка. Кроме того, из-за спин-орбитальной связи, изменение внутрикристаллических полей может проявиться и в виде локального изменения направления магнитного сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe [15]. В дальнейшем мы планируем применить *ab initio* расчеты параметров сверхтонкой структуры для детального изучения этого вопроса.

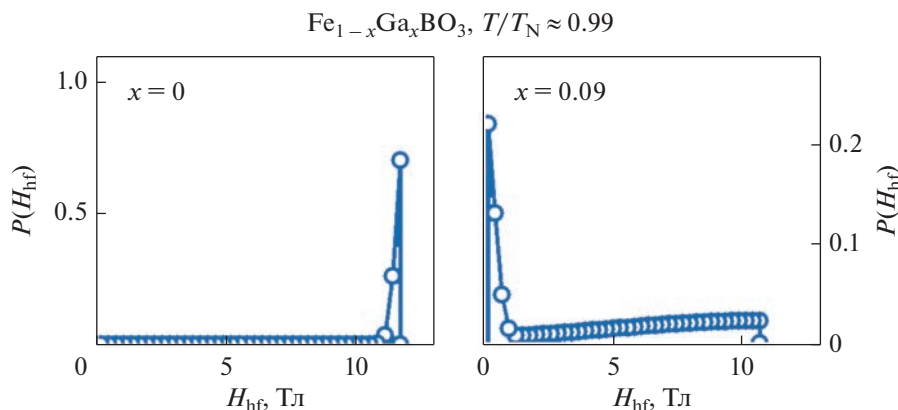


Рис. 6. Восстановленные распределения вероятности магнитного сверхтонкого поля в мёссбауэровских спектрах кристаллов FeBO_3 (слева) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ (справа) при $T/T_N \approx 0.99$.

Таблица 1. Параметры сверхтонкого взаимодействия в кристаллах FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$, полученные из экспериментальных мёссбауэровских спектров. В скобках приведены среднеквадратичные ошибки определенных величин

Состав	T , К	δ , мм/с	$\Delta\delta$, мм/с	q , мм/с	H_{hf} , Тл	ΔH_{hf} , Тл
FeBO_3	90	0.5080(3)	0	– 0.1855 (3)	54.392(1)	0
	300	0.3912(2)	0	–0.1875(4)	34.178(2)	0
	346	0.3617(2)	0	–0.1900(3)	11.728(6)	0
$\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$	90	0.499(1)	–0.006(1)	–0.120(2)	54.01 (1)	–0.81(2)
	300	0.394(5)	–0.004(1)	–0.120(2)	29.358(6)	–1.652(2)
	318	0.385 (1)	–0.03(1)	–0.191(1)	11.31(6)	–3.0(1)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе установлено, что, в отличие от мессбауэровских спектров кристалла FeBO_3 , которые описываются единственной компонентой, спектры $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ представляют собой суперпозицию сверхтонких компонент с различными площадями, которые соответствуют неэквивалентным окружениям атомов железа атомами Fe и/или Ga. Относительная ширина распределения вероятностей сверхтонкого магнитного поля в кристаллах возрастает с увеличением температуры. При низких температурах спектры $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ близки к форме секстета с узкими резонансными линиями. При высоких температурах в спектрах $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ наблюдается хорошо разрешенная дополнительная компонента. Это связано с большей чувствительностью к тепловым возмущениям магнитных моментов тех атомов железа, в ближайшем окружении которых имеются диамагнитные атомы галлия.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-29-12016\21-мк, в части подготовки кристаллических образцов, мёссбауэровских исследований и теоретического анализа.

Рентгенофлуоресцентные измерения проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП.

Математические расчеты выполнены в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме FFNN-2022-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pernet M., Elmale D., Joubert J.C., Structure Magnétique Du Metaborate de Fer FeBO_3 // Solid State Commun. 1970. V. 8. P. 1583–1587.
2. Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K., Mogilenec K.Y., Snegirev N., Marchenkov N.V., Kulikov A.G., Eliovich Y.A., Frolov K.V., Ogarkova Y.L., Lyubutin I.S. Development of a Synthesis Technique and Characterization of High-Quality Iron Borate FeBO_3 Single Crystals for Applications in Synchrotron Technologies of a New Generation // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 7435–7435.
3. Smirnova E.S., Snegirev N.I., Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Artemov V.V., Lyubutina M.V., Yagupov S.V., Strugatsky M.B., Mogilenec Y.A., Seleznyova K.A., Alekseeva O.A. Flux growth, structure refinement and Mössbauer studies of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals. // Acta Crystallogr. B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2020. V. 76. № 6. P. 1100–1108.
4. Lyubutin I.S., Snegirev N.I., Chuev M.A., Starchikov S.S., Smirnova E.S., Lyubutina M.V., Yagupov S.V., Strugatsky M.B., Alekseeva O.A. Magnetic and electric hyperfine parameters of antiferromagnet FeBO_3 intended for monochromatization of synchrotron radiation // J. Alloys and Compd. 2022. V. 906. P. 164348.
5. Snegirev N., Smirnova E., Lyubutin I., Kiiamov A., Starchikov S., Yagupov S., Strugatsky M., Alekseeva O. Mutual orientation of electric intracrystalline and magnetic fields in iron borate single crystals // IEEE Magn. Lett. 2022. V. 13. P. 2501004.
6. Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V., Rüffer R., McCammon C., Dubrovinsky L. Angular, spectral, and temporal properties of nuclear radiation from a ^{57}Fe synchrotron Mössbauer source // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. № 5. P. 053808.
7. Seleznyova K., Strugatsky M., Yagupov S., Mogilenec Y., Drovosekov A., Kreines N., Rosa P., Kliava J. Electron magnetic resonance of iron-gallium borate single crystals // J. Appl. Physics. 2019. V. 125. P. 223905.
8. Snegirev N., Lyubutin I., Kulikov A., Zolotov D., Vasiliev A., Lyubutina M., Yagupov S., Mogilenec Y., Seleznyova K., Strugatsky M. Structural perfection of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$

- single crystals designed for nuclear resonant synchrotron experiments // *J. Alloys and Compd.* 2021. V. 889. P. 161 702.
9. Лабушкин В.Г. Дифракция рентгеновского и мёссбауэровского излучения на магнитоупорядоченных кристаллах / Дис. на соискание степени доктора физ.-мат. наук, ВНИИФТРИ, Москва, 1986.
 10. Kamzin A.S., Ol'khovik L.P., Snetkova E.V. Preparation and investigation of weakly ferromagnetic $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals // *Phys. Solid State.* 2003. V. 45. № 11. P. 2128–2130.
 11. Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Collins S., Nisbet G., Beutier G., Kvashnin Y.O., Mazurenko V.V., Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I. Measuring the Dzyaloshinskii–Moriya interaction in a weak ferromagnet // *Nat. Phys.* 2014. V. 10. № 3. P. 202–206.
 12. Coey J.M.D., Sawatzky G.A. The mössbauer spectra of substituted systems local molecular field theory // *Phys. Status Solidi B.* 1971. V. 44. № 2. P. 673–680.
 13. Lyubutin I.S., Chuev M.A., Starchikov S.S., Funtov K.O., Lyubutina M.V. Spiral magnetic structures with various helix parameters in langasite family compounds tested by Mössbauer spectroscopy // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 504. P. 166665.
 14. Снегирёв Н.И., Богач А.В., Любутин И.С., Чуев М.А., Ягунов С.В., Могиленец Ю.А., Селезнева К.А., Стругацкий М.Б. Эволюция магнитных свойств монокристаллов бората железа при допировании галлием // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 2. С. 141–145.
 15. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.613

ВИХРЕВЫЕ ПОЛОСЫ В ДВУМЕРНОМ ФЕРРОМАГНЕТИКЕ

© 2023 г. А. Б. Борисов^а, *, Д. В. Долгих^а

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

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

Поступила в редакцию 18.12.2022 г.

После доработки 13.02.2023 г.

Принята к публикации 26.02.2023 г.

Изучены новые магнитные структуры в двумерной модели Гейзенберга классических спинов. Предложена оригинальная подстановка, которая позволяет свести уравнения, соответствующие модели, к интегрируемой системе нелинейных ОДУ. Полученное таким образом решение можно охарактеризовать как “вихревую полосу” или кольцевой вихрь. Его отличительные свойства – конечные размеры области определения, в которой оно может существовать, ограниченность полной энергии и отсутствие центра вихря при наличии вихревой структуры.

Ключевые слова: модель Гейзенберга, вихри, изотропный магнетик, вихревая полоса

DOI: 10.31857/S001532302260191X, **EDN:** VIKZFY

1. ВВЕДЕНИЕ

Вихреобразные распределения параметра порядка (вихри) широко используются в физике конденсированных сред. В теории магнетизма к таким структурам относятся плоские вихри, инстантоны и скирмионы [1–4], предсказанные много лет назад в двумерных магнетиках. Помимо академического интереса такие структуры важны для возникающей спинтронной промышленности, где они рассматриваются как перспективные объекты для переноса и хранения информации. Гамильтониан, определяющий магнитные структуры в ферромагнетиках, учитывает довольно много взаимодействий (таких как обменное, магнитостатическое, диполь-дипольное, взаимодействие Дзялошинского–Мори, взаимодействие с внешним полем, и т.д.), которые образуют определенную иерархию. Однако наибольший вклад вносит энергия обменного взаимодействия Гейзенберга. Поэтому один из подходов к исследованию новых магнитных состояний заключается в минимизации обменной энергии Гейзенберга и получении тем самым метастабильных состояний, дальнейшая динамика которых определяется следующими по значению членами иерархии гамильтониана. Отметим, что магнитные вихри являются частным случаем дефектов, изучаемых в физике конденсированных сред, которые наблюдали и исследовали в различных средах достаточно давно. Исторически исследование вихрей прежде всего связано с гидродинамикой, в которой гидродинамические вихри визуально наблюдаемы, а вихревая динамика со-

ставляет существенную область общей гидродинамики [5]. Начиная с работы Гельмгольца 1868 г., в гидродинамике были исследованы различные типы вихревых структур [6, 7], среди которых особый интерес представляют вихревые образования, существующие в ограниченной области на плоскости, вне которой течение жидкости потенциально.

Цель этой работы – предсказать и исследовать новые типы вихревых метастабильных структур в двумерном ферромагнетике.

В континуальном приближении статические магнитные структуры определяются минимизацией энергии

$$E = \iint E_0 dx dy$$

с плотностью

$$E_0 = \frac{1}{2} J \sum_{i=1}^3 (\nabla n_i) (\nabla n_i) \quad (1)$$

для единичного вектора намагниченности $\mathbf{n} = \mathbf{M}/M_0$ и уравнениями

$$\Delta \mathbf{n} - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \Delta \mathbf{n}) = 0 \quad (2)$$

в безразмерных переменных. Далее для описания структур удобно воспользоваться следующей параметризацией единичного вектора $\mathbf{n}$:

$$\mathbf{n} = (\cos \Phi \sin \theta, \sin \Phi \sin \theta, \cos \theta),$$

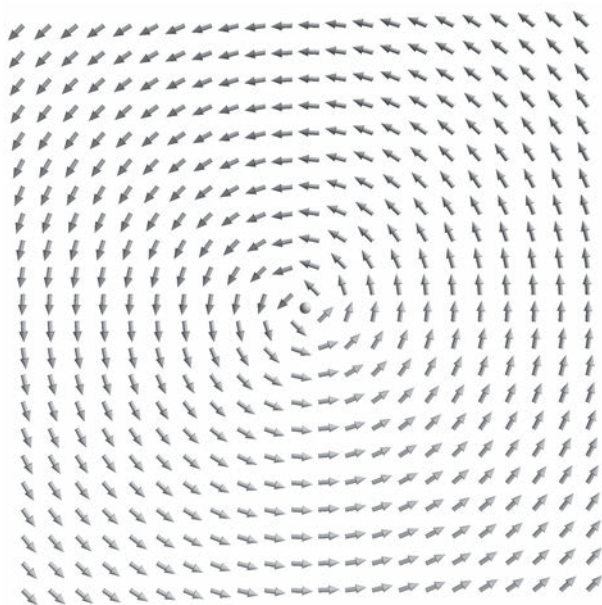


Рис. 1. Распределение вектора $\mathbf{n}$ в плоскости для плоского вихря при $Q = 1$.

где Φ, θ — сферические координаты. Тогда уравнения (2) записываются в простом виде:

$$\Delta\theta - \frac{1}{2} \sin 2\theta (\nabla\Phi)^2 = 0; \quad (3)$$

$$2 \cos \theta (\nabla\theta \cdot \nabla\Phi) + \sin \theta \Delta\Phi = 0. \quad (4)$$

Модель Гейзенберга (1) для классических спинов часто называется $O(3)$ -моделью в трехмерном пространстве, она имеет многочисленные приложения в теории поля и физике жидких кристаллов [8]. Уравнения модели инвариантны относительно группы спиновых и пространственных вращений $SO(3) \times SO(3)$, что и позволяет найти широкий класс вихревых структур в аналитическом виде. Обсудим вначале кратко характерные особенности известных решений уравнений (3), (4), чтобы подчеркнуть их отличие от результатов этой статьи.

2. ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗВЕСТНЫХ ВИХРЕВЫХ РЕШЕНИЙ

Большинство известных вихревых решений были найдены простыми подстановками. Простейшим из них является плоский вихрь:

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \quad \Phi = Q\varphi + \varphi_0 \quad (Q \in \mathbb{Z}) \quad (5)$$

с целочисленным значением Q . Отображение $\varphi \rightarrow \Phi$ имеет интересные особенности. Рассмотрим поведение $\Phi(\varphi)$ на любой замкнутой кривой (например, окружности), окружающей начало ко-

ординат — центр вихря. Областью изменения параметра порядка Φ является окружность (сфера S^1). Поэтому $\Phi(\varphi)$ отображает окружность в окружность. При полном обходе окружности в плоскости против часовой стрелки для однозначности $\mathbf{n}$ функция $\Phi(\varphi)$ должна приобретать приращение, кратное 2π :

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) + 2\pi Q.$$

Как доказано в топологии, все отображения $S^1 \rightarrow S^1$ отображаются на классы, характеризуемые целым числом

$$Q = \int d\Phi, \quad (6)$$

названным топологическим зарядом, который остается неизменным при любых непрерывных деформациях. Поэтому вихри (5) — топологически стабильные конфигурации. Распределение вектора $\mathbf{n}$ в плоскости (рис. 1) идентично распределению вектора скорости несжимаемой невязкой жидкости [6].

Так же, как в гидродинамике, начало координат является особой точкой, где неограниченны частные производные: $\partial_x \Phi, \partial_y \Phi \rightarrow \infty$. Поэтому плотность энергии (1) пропорциональна r^{-2} и полная энергия вихря E в магнетике в образце с размером R равна

$$E \approx Q^2 J \ln \frac{R}{l}, \quad (7)$$

где l — радиус кора (сердцевины вихря). На расстояниях $r < l$ неприменимо континуальное приближение, и нужно использовать аппроксимацию решений или учитывать дискретность решетки.

Отметим важное обстоятельство. Известно, что уравнения (2), записанные в независимых переменных $z = x + iy, z^* = x - iy$, конформно инвариантны: если $\mathbf{n}(z, z^*)$ является решением (2), то и $\mathbf{n}(f(z), f^*(z))$ с произвольной аналитической функцией $f(z)$ также является решением этих уравнений. Для непрерывности решений $f(z)$ выбирают рациональной функцией от z . Это уникальное свойство позволяет из известного решения получать целое семейство решений. Положим $f(z) = z(z - b)$. Тогда формула

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \quad \Phi = \frac{Q}{2i} \left(\ln \frac{z}{z^*} + \ln \frac{z-b}{z^*-b} \right) \quad (b \in \mathbb{R}) \quad (8)$$

описывает два вихря с центрами в точках $(x, y) = (0, 0), (x, y) = (b, 0)$ и с одинаковым топологическим зарядом Q (рис. 2). Прямые вычисле-

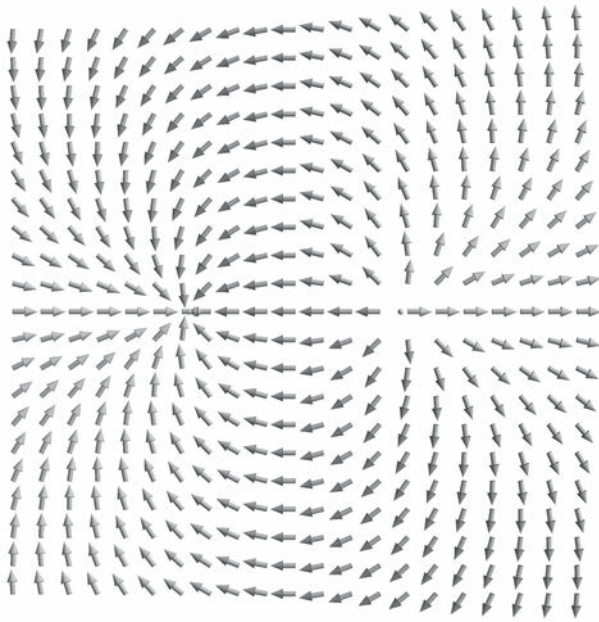


Рис. 2. Распределение вектора $\mathbf{n}$ в двухвихревой структуре.

ния показывают, что энергия E_{int} их взаимодействия равна

$$E_{\text{int}} = \pi J Q^2 \ln \frac{b}{l}.$$

Следующей популярной вихревой структурой является инстантон [4]. Подстановка $\theta = \theta(r)$, $\Phi = \Phi(\varphi)$ приводит к нетривиальному решению (рис. 3):

$$\theta = 2 \arctg \frac{1}{r^Q}, \quad \Phi = Q\varphi \quad (Q \in \mathbb{Z}). \quad (9)$$

Такие двумерные структуры с однородной асимптотикой на пространственной бесконечности

$$\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}_0 = (0, 0, \pm 1) \quad (10)$$

характеризуются другим топологическим зарядом [4].

(x, y) -Плоскость вместе с бесконечно удаленной точкой $|z| = \infty$, $z = x + iy$ (расширенная плоскость) топологически эквивалентна двумерной сфере S^2 . Поле $\mathbf{n}(x, y)$ осуществляет отображение $S^2 \rightarrow S^2$ расширенной плоскости на сферу $\mathbf{n}^2 = 1$, которая также является двумерной. Когда координаты (x, y) пробегают плоскость, вектор $\mathbf{n}$ покрывает сферу $\mathbf{n}^2 = 1$ $|Q|$ раз.

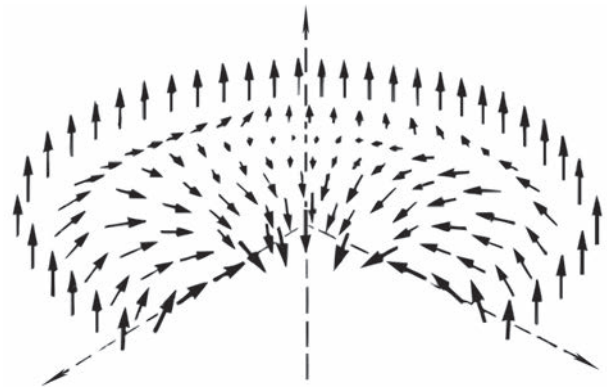


Рис. 3. Распределение вектора $\mathbf{n}$ в инстантоне при $Q = 1$.

Степень отображения или топологический заряд Q вычисляется по формуле [4]:

$$N = \frac{1}{4\pi} \int q d^2 \mathbf{r}; \quad q = \frac{1}{2} \varepsilon_{\mu\nu} ([\partial_\nu \mathbf{n} \times \partial_\mu \mathbf{n}] \cdot \mathbf{n}), \quad (11)$$

где $\varepsilon_{\mu\nu}$ — двумерный антисимметричный тензор ($\varepsilon_{12} = 1$). Магнитные структуры инстантонов имеют две уникальные особенности. Во-первых, из теоремы Хоббарта–Деррика [9–11] следует, что локализованные двумерные магнитные структуры в соизмеримых ферромагнетиках с конечной энергией существуют только в обменном приближении. Плотность энергии инстантона (9) конечна:

$$E = 4\pi Q. \quad (12)$$

Вторая особенность связана с взаимодействием инстантонов. Положим $Q = 1$ и конформным преобразованием $z \rightarrow f(z) = z(z - b)$ из структуры (9) получим двухвихревое решение:

$$\begin{aligned} \theta &= 2 \arctg \frac{1}{r[(x-b)^2 + y^2]}; \\ \Phi &= \arctg \frac{y}{x} + \arctg \frac{y}{x-b} \end{aligned} \quad (13)$$

с центрами вихрей в точках с координатами $(x, y) = (0, 0)$ и $(x, y) = (b, 0)$.

Для вихревых спиралей [11–13] поля θ, Φ зависят от линейной комбинации $c_1 \varphi + c_2 \ln r$ с различными постоянными c_1, c_2 :

$$\begin{aligned} n_3 &= \text{sn} \left[\frac{Q}{k} \ln \frac{r}{r_0} - \frac{2K(k)}{\pi} N(\varphi - \varphi_0), k \right]; \\ \Phi &= Q(\varphi - \varphi_0) + \frac{2k}{\pi} K(k) N \ln \frac{r}{r_0}. \end{aligned} \quad (14)$$

Энергия спирального вихря, как и для плоского вихря, пропорциональна $\ln R/l$. В итоге все описанные выше вихри имеют центр — начало координат, и областью их определения является вся плоскость.

3. НОВЫЕ ТИПЫ ПЛОСКИХ ВИХРЕЙ В ДВУСВЯЗНОЙ ОБЛАСТИ

Как уже отмечали во введении, в классической гидродинамике исследованы вихревые движения жидкости в односвязных ограниченных областях плоскости. Эти структуры были найдены решением линейных уравнений и применением аппарата теории аналитических функций.

В ходе анализа новых типов вихрей нелинейных уравнений (3), (4) мы используем новую подстановку:

$$\theta = \theta(r), \quad \Phi = Q\varphi + G(\theta(r)), \quad Q \in \mathbb{Z}, \quad (15)$$

которая позволяет сравнительно просто получить решения в неявном виде. После перехода к полярной системе координат и применения подстановки (5) уравнения (3), (4) приобретают следующий вид:

$$\frac{1}{r} \partial_r [r \partial_r \theta] - \frac{1}{2} \sin 2\theta \left[(G'(\theta) \partial_r \theta)^2 + \left(\frac{Q}{r} \right)^2 \right] = 0; \quad (16)$$

$$2 \cos \theta G'(\theta) (\partial_r \theta)^2 + \sin \theta \left[\frac{1}{r} \partial_r (r G'(\theta) \partial_r \theta) \right] = 0. \quad (17)$$

Исключение $\partial_r^2 \theta$ из системы (16), (17) позволяет выразить $\partial_r \theta$ как функцию от θ , $G'(\theta)$, $G''(\theta)$:

$$\partial_r \theta = \pm \left[\frac{-Q^2 G'(\theta) \sin \theta \sin 2\theta}{2r^2 (2G'(\theta) \cos \theta + G''(\theta) \sin \theta + 1/2 (G'(\theta))^3 \sin \theta \sin 2\theta)} \right]^{1/2}. \quad (18)$$

Подстановка (18) в любое из уравнений (16), (17) приводит к замкнутому обыкновенному дифференциальному нелинейному уравнению относительно $G'(\theta)$:

$$24 \cos^3 \theta (G'(\theta))^2 + \csc \theta \sin^3 2\theta (G'(\theta))^4 + 3 \sin \theta \sin 2\theta (G''(\theta))^2 + \sin \theta [2(4 + 5 \cos 2\theta) \times \\ \times G''(\theta) - G^{(3)}(\theta) \sin 2\theta] G'(\theta) = 0. \quad (19)$$

Помимо тривиального решения $G(\theta) = \text{const}$, из которого следует структура (9), другое решение уравнения (19):

$$G'(\theta) = \pm \frac{\csc \theta}{\sqrt{F_2(\theta)}}, \quad (20)$$

$$F_2(\theta) = -1 - 4U^2 (1 - \cos^2 \theta) (A + \cos^2 \theta), \quad U > 0$$

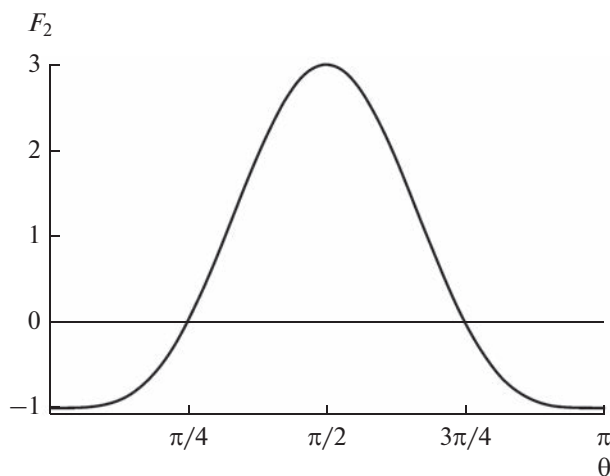


Рис. 4. График функции $F_2(\theta)$ при $A = -1$, $U = 1$.

с постоянными A, U можно получить после замены $G'(\theta) = [1 + V(\sin \theta)]^{-1/2}$ в этом уравнении.

Выражения (18), (20) сразу определяют $\partial_r \theta$:

$$\partial_r \theta(r) = \pm \frac{|Q| \sqrt{F_2(\theta(r))}}{2U r \sin \theta(r)}. \quad (21)$$

Ясно, что требование положительной определенности функции $F_2(\theta)$ при конкретных значениях U и A ограничивает диапазон допустимых значений поля $\theta(r)$ и, как мы увидим ниже, задает область существования структуры (15) в плоскости xOy .

Далее мы будем рассматривать в качестве примера следующий набор постоянных:

$$A = -1, \quad U = 1. \quad (22)$$

График функции $F_2(\theta)$ изображен на рис. 4. Видно, что область допустимых значений поля $\theta(r)$, при которой положительна $F_2(\theta(r))$, определяется интервалом $\theta(r) \in (\pi/4, 3\pi/4)$.

Интегрируя (21), получим неявное выражение, определяющее поле $\theta(r)$:

$$F \left[i \operatorname{arsh} \left(\sqrt{\frac{2}{T_+}} U \cos \theta \right), k \right] = \pm \frac{|Q|}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1 + 4AU^2}{T_+}} \ln \frac{r}{a}, \quad (23)$$

где a — параметр, $F[u, k]$ — эллиптический интеграл первого рода с модулем $k = \sqrt{-T_+/T_-}$ [14] и

$$T_{\pm} = \sqrt{U^2 + (1 + A)^2 U^4} \pm (A - 1) U^2. \quad (24)$$

Обращение эллиптического интеграла в (23) приводит к простой формуле

$$\cos \theta(r) = \frac{1}{U} \sqrt{\frac{T_+}{2}} \operatorname{sn} \left[\pm \frac{|Q|}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1+4AU^2}{T_+}} \ln \frac{r}{a}, k \right], \quad (25)$$

где $\operatorname{sn}(u, k)$ – эллиптическая функция с модулем k [14]. Тогда $G(\theta)$ определяется прямым интегрированием формулы (20):

$$G(\theta) = \pm \frac{1}{\sqrt{2U}} \sqrt{\frac{T_+}{1+4AU^2}} \times \times \Pi \left[-\frac{T_+}{2U^2}, i \operatorname{arsh} \sqrt{\frac{2}{U}} U \cos \theta, k \right], \quad (26)$$

где $\Pi(m, u, k)$ – эллиптический интеграл третьего рода [14]. Без ограничения общности далее будем рассматривать положительные ветви решений (25), (26).

Интервал вещественности поля $\theta(r)$ задает область существования решения (r_1, r_2) на плоскости xOy . Из (13) сразу следует, что при выборе постоянных (11):

$$r_1 = r \left(\frac{3\pi}{4} \right) = a \exp \left[-\frac{1}{Q} \sqrt{\frac{2}{3}} K(k_1) \right], \quad (27)$$

$$r_2 = r \left(\frac{\pi}{4} \right) = a \exp \left[\frac{1}{Q} \sqrt{\frac{2}{3}} K(k_1) \right], \quad k_1 = \sqrt{\frac{1}{3}},$$

где $K(k_1)$ – полный эллиптический интеграл первого рода с модулем k_1 [14]. Поэтому описанное выше решение (13), (14) существует только в круговой полосе, ограниченной двумя концентрическими окружностями радиусов r_1 и r_2 .

Интеграл

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint_{\Gamma} \nabla \Phi d\mathbf{r} \quad (28)$$

по любому замкнутому контуру Γ , обходящему начало координат внутри полосы против часовой стрелки, равен, согласно (15), Q , и решение (15), (25), (26) является вихревой круговой полосой, которую уместно назвать *кольцевым вихрем*. Ее примечательной особенностью, в отличие от известных ранее вихревых структур, является отсутствие центра вихря, область определения структуры ограничена. Кроме того, последнее обстоятельство не позволяет классифицировать эти структуры топологическим зарядом (11), так как невозможно отобразить вихревую полосу в сферу S^2 и нет отображения $S^2 \rightarrow S^2$. Вихревая природа полосы отчетливо видна на рис. 5. Хорошо заметны области с $n_z < 0$, $n_z = 0$ и $n_z > 0$.

Другая важная особенность решения – ограниченность полной энергии полосы. Как уже отмечалось, из теоремы Хоббарта–Деррика следу-

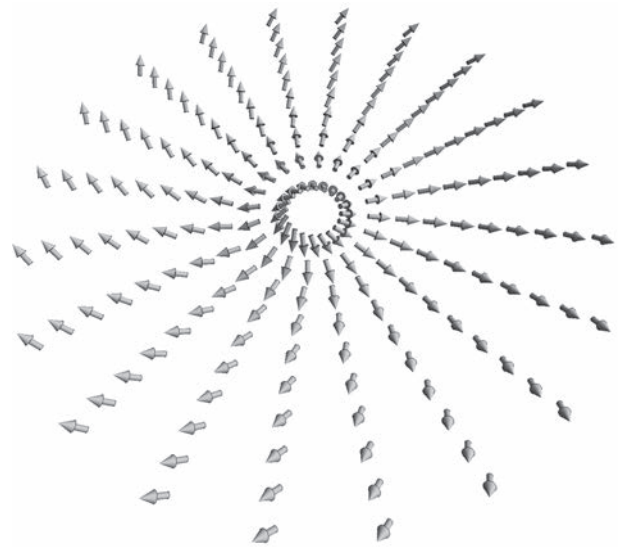


Рис. 5. Распределение векторного поля $\mathbf{n}$ в круговой полосе при $A = -1$, $U = 1$.

ет, что локализованные двумерные магнитные структуры в соизмеримых ферромагнетиках с конечной энергией существуют только в обменном приближении. В нашем случае плотность энергии (1) после подстановки (5):

$$E_0 = \frac{Q^2 \sin^2 \theta(r)}{2r} + \frac{1}{2} (1 + G'(\theta)^2 \sin^2 \theta(r)) (\partial_r \theta(r))^2 \quad (29)$$

с учетом соотношения

$$G'(\theta) \partial_r \theta = \frac{Q}{2U r \sin^2 \theta}$$

конечна во всем интервале (r_1, r_2) и не зависит от размера образца. Так, для значений констант интегрирования (22) и $Q = 1$:

$$r_1 \approx 0.24a, \quad r_2 \approx 4.12a,$$

и полная энергия

$$E \approx 2.09 \frac{J}{2}.$$

Предсказанные вихревые полоски могут наблюдаться на торцевой стороне сквозного нанопроволочного цилиндра с поверхностной анизотропией на его боковых поверхностях, согласованной с граничными условиями кольцевого вихря.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЬЦЕВЫХ ВИХРЕЙ

Необычная структура описанных выше вихрей влияет на их взаимодействие. Для их исследования положим $Q = 1$ и применим, как и ранее, конформное преобразование $z \rightarrow f(z) = z(z - b)$. В

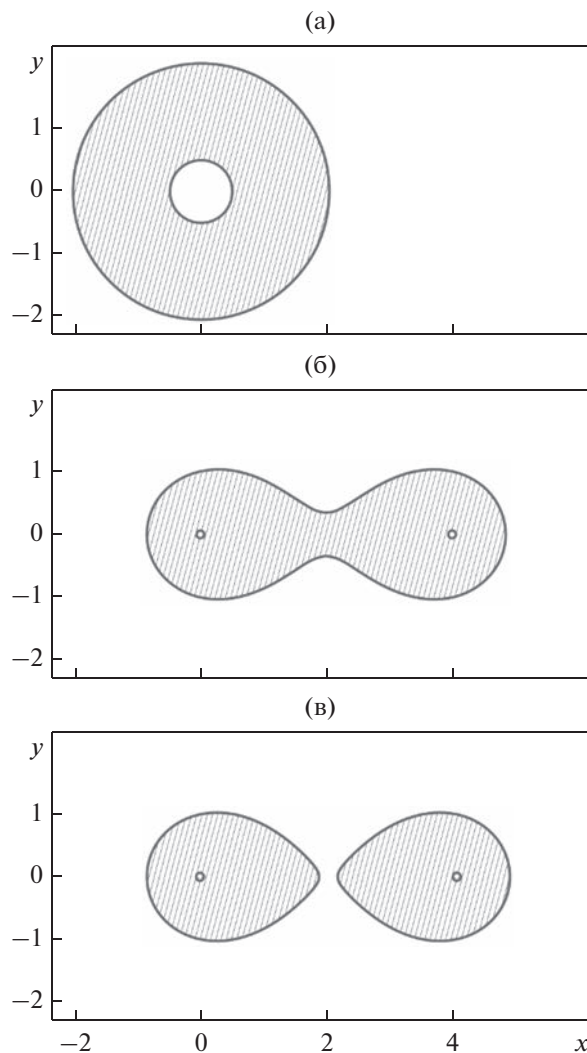


Рис. 6. Области определения двухвихревой структуры при $b = 0$ (а), $b = 1.97\sqrt{r_2}$ (б), $b = 2.005\sqrt{r_2}$ (в).

результате мы получим двухвихревую структуру. Из-за специфики задачи в первую очередь изменится область определения этой структуры. С учетом (27) она определяется неравенством:

$$r_1 \leq r(x, y) \leq r_2, \quad (30)$$

$$r(x, y) = \sqrt{(x^2 + y^2)((x - b)^2 + y^2)}.$$

Видеофильм, иллюстрирующий непрерывное изменение области (30) с увеличением параметра b , приведен в [15]. В нем ясно видна деформация кругового кольца (рис. 6а). Сначала при $b = 2\sqrt{r_1}$ внутренняя граница приобретает вид “восьмерки”, и далее с ростом b “полость” кольца теряет связанность. Затем при $b = 2\sqrt{r_2}$ внешняя граница области также смыкается в точке, и при $b > 2\sqrt{r_2}$ область существует в виде двух несвязанных де-

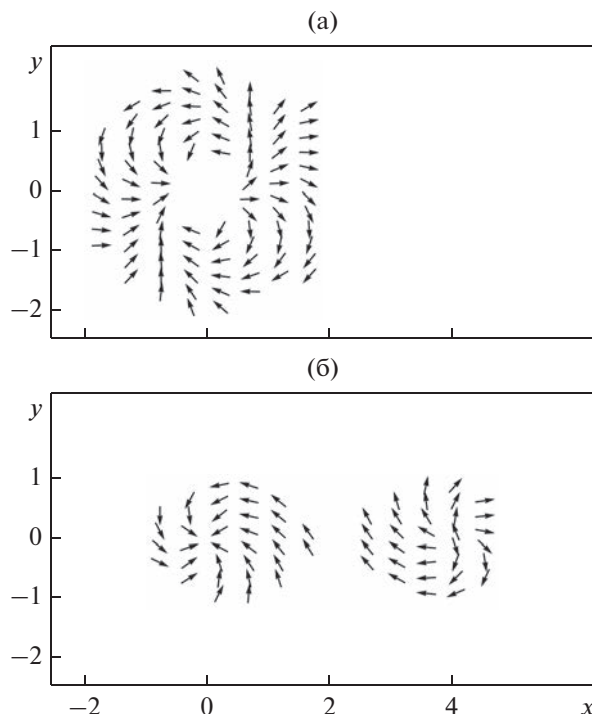


Рис. 7. Двухвихревая структура при $b = 0$ (а), $b = 2.005\sqrt{r_2}$ (б).

формирующихся колец, которые расходятся в пространстве по мере роста параметра b (рис. 6в). Видеофильм [16] иллюстрирует изменение векторного поля $(\cos \Phi(x, y), \sin \Phi(x, y))$ двухвихревой структуры при увеличении параметра b . На рис. 7 приведены начальное и конечное состояния поля для выбранного диапазона этого параметра.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы показали, что в двумерном ферромагнетике существуют новые типы вихрей, структура и свойства которых отличаются от известных ранее вихревых структур. Отличительные свойства новых вихрей — конечные размеры области определения, в котором они могут существовать, ограниченность полной энергии и отсутствие центра вихря при наличии вихревой структуры. Заметим, что кольцевые вихри могут наблюдаться в жидких кристаллах. В этих средах уравнения для статических структур в одноконстантном приближении совпадают с (3), (4). Отметим, наконец, что все описанные в статье вихри не исчерпывают все многообразие вихревых структур в двумерном ферромагнетике, так как не исследованы структуры (помимо спиралей), где поля θ , Φ зависят от двух независимых переменных x , y .

Авторы благодарны рецензентам за детальный, квалифицированный анализ первоначального варианта рукописи. В результате их советов и замечаний был переработан текст и расширен объем статьи. Авторы глубоко признательны К.Л. Метлову, Ф.Н. Рыбакову, В.В. Киселеву за интерес к работе, полезные замечания и плодотворные обсуждения экспериментальной реализации вихревой дорожки.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Квант”, номер г.р. 122022000038-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалев А.С.* Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны. Киев: Наукова думка, 1983. 192 с.
2. *Kosevich A.M., Ivanov B.A., Kovalev A.S.* Magnetic Solitons // *Physics Reports*. 1990. V. 194. № 3–4. P. 117–238.
3. *Богданов А.Н., Яблонский Д.А.* Термодинамические устойчивые “вихри” в магнитоупорядоченных кристаллах. Смешанное состояние магнетиков // *ЖЭТФ*. 1989. Т. 95. С. 178–182.
4. *Belavin A.A., Polyakov A.M.* Metastable states of two-dimensional isotropic ferromagnets // *JETP Lett*. 1975. V. 22. P. 503–506.
5. *Козлов В.В.* Общая теория вихрей. Ижевск: Издательский дом “Удмуртский университет”, 1998. 238 с.
6. *Лаврентьев М.А., Шабат Б.В.* Проблемы гидродинамики и их математические модели. М.: Наука, 1993. 417 с.
7. *Ламб Г.* Гидродинамика. М.: ОГИЗ, 1947. 929 с.
8. *Kurik M.V., Lavrentovich O.D.* Defects in liquid crystals: homotopy theory and experimental studies // *Sov. Phys. Usp.* 1988. V. 31. P. 196–224.
9. *Hobart R.H.* On the Instability of a Class of Unitary Field Models // *Proc. Phys. Soc.* 1963. V. 82. № 2. P. 201–203.
10. *Derrick G.M.* Comments on Nonlinear Wave Equations as Models for Elementary Particles // *J. Math. Phys.* 1964. V. 5. № 9. P. 1252–1254.
11. *Борисов А.Б., Киселев В.В.* Двумерные и трехмерные топологические дефекты, солитоны и текстуры в магнетиках. М.: Физматлит, 2022. 456 с.
12. *Борисов А.Б.* Спиральные вихри в ферромагнетике // *Письма в ЖЭТФ*. 2001. Т. 73. № 5. С. 279–282.
13. *Borisov A.B., Rybakov F.N.* Three-dimensional magnetic solitons // *Phys. Met. Metal.* 2011. V. 112. № 7. P. 745–766.
14. *Byrd P.F., Friedman M.D.* Handbook of Elliptic Integrals for Engineers and Scientists. N.Y., Heidelberg, Berlin: Springer–Verlag, 1971. 372 с.
15. Изменение области определения двухвихревой структуры. Видеофильм. <https://youtu.be/vgMpEnrZSIY>.
16. Двухвихревая структура. Видеофильм. <https://youtu.be/gh0IbYmpfIU>.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 621.039.53

ЧАСТИЦЫ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ Zr–Sn–Nb–Fe. ОБЗОР

© 2023 г. А. В. Алдин^{a, b}, Чж. В. Чэнь^{a, *}, И. А. Дишер^c, М. Самиуддин^{a, d}, К. Янь^a

^aВедущая государственная лаборатория по обработке затвердеванием,
Северо-западный политехнический университет, Сиань, провинция Шэньси, 710072 Китай

^bФакультет материаловедения, Инженерный колледж, Университет Куфы, Наджаф, Ирак

^cФакультет керамики и строительных материалов, Материаловедческий колледж,
Вавилонский университет, Вавилон, Ирак

^dМеталлургический факультет, Инженерно-технологический университет NED, Карачи, 75850 Пакистан

*e-mail: chzw@nwpu.edu.cn

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 24.01.2023 г.

Принята к публикации 29.01.2023 г.

В четверных сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe природа и эволюция частиц вторичных фаз (SPPs) имеет решающее значение при использовании сплава в агрессивной среде. Целью данного обзора является обобщение важнейших результатов по идентификации и определению характеристик SPPs в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe. Особое внимание уделяется составу, кристаллографической структуре, механизму образования, а также термодинамическому состоянию и стабильности отдельных SPPs в этих сплавах. Интерметаллические тройные фазы в сплаве Zr–Nb–Fe были идентифицированы как структуры C14 ГПУ $Zr(Nb, Fe)_2$ или C15 ГЦК $(Zr, Nb)_2Fe$. Наиболее изученной является фаза $Zr(Nb, Fe)_2$, при этом легко распознается кубическая фаза $(Zr, Nb)_2Fe$. Обсуждается обоснованность использования параметра R^* , физически соответствующего отношению Nb/Fe, при определении типов SPPs в различном диапазоне составов сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe. Также выяснено влияние O и Cг на образование и стабильность тройных интерметаллических фаз Zr–Nb–Fe. И, наконец, обсуждается термодинамическая стабильность SPPs.

Ключевые слова: сплавы Zr–Sn–Nb–Fe, частицы вторичной фазы, $(Zr, Nb)_2Fe$, β -Nb, $Zr(Nb, Fe)_2$

DOI: 10.31857/S0015323023600223, **EDN:** VIVGEW

ВВЕДЕНИЕ

Технология ядерных реакторов развивается в направлении повышения экономии топлива, снижения стоимости топливного цикла и повышения безопасности и надежности реактора. Это устанавливает более высокие эксплуатационные требования к циркониевым сплавам, которые служат материалом для оболочки тепловыделяющих элементов в активной зоне. Традиционные сплавы, Zircalloys, Zr–2 и Zr–4, больше не способны удовлетворять этим требованиям из-за высокого потребления топлива в активной зоне при длительной эксплуатации реактора. Основной проблемой является то, что эти сплавы имеют очень низкую стойкость к коррозии в воде. Поэтому во многих странах, начиная с 1970-х годов, были разработаны новые циркониевые сплавы системы Zr–Sn–Nb–Fe. К ним относятся сплав Zirlo компании Westinghouse в США, сплав M5 во Франции, сплавы E110 и E635 в России. Проведенные исследования показали, что эти новые сплавы могут удовлетворять требованиям к расходу топлива и значительно увеличить топливный

цикл [1–4]. В последние годы Китай также разработал два новых сплава, относящихся к системе Zr–Sn–Nb–Fe, с высокими эксплуатационными характеристиками, N18 и N36. В настоящее время проводятся всесторонние исследования их вне-реакторных и внутриреакторных характеристик [5, 6]. Номинальный состав этих сплавов приведен в табл. 1.

По сравнению с традиционными сплавами Zircalloys, новые циркониевые сплавы N18–E635–N36 и т.д. имеют большое число частиц вторичных фаз (second phase particles, далее SPPs), образовавшихся из-за ограниченной растворимости некоторых основных легирующих элементов в фазе α -Zr. Поэтому изучение SPPs в циркониевых сплавах привлекло внимание исследователей во всем мире. Многочисленные исследования подтвердили влияние этих выделений на коррозионную стойкость, рост зерен и механические свойства циркониевых сплавов [7–11]. При этом химический состав, фазовый состав, форма и поведение частиц вторичной фазы тесно связаны с коррозионной стойкостью и механическими

Таблица 1. Химический состав различных сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe (вес. %)

Тип сплава	Sn	Nb	Fe	Cr	O	Zr	Страна
ZIRLO	1.0	1.0	0.1	—	—	Остальное	США [21]
OPTIMIZE ZIRLO	0.7	1.0	0.1	—	—	Остальное	США [4]
N18	1.0	0.3	0.35	0.1	0.12	Остальное	Китай [5]
N36	1.0	1.0	0.3	—	0.12	Остальное	Китай [6, 22]
E635	1.2	1.0	0.4	—	0.05–0.12	Остальное	Россия [2]
E110	—	1	0.1	—	0.1	Остальное	Россия [1]
M5	—	1	—	—	0.12	Остальное	Франция [3]
Q12	0.5	1.0	0.1	—	—	Остальное	Франция [23]
HANA-4	0.4	1.5	0.2	0.1	—	Остальное	Южная Корея [24]
MDA	0.8	0.5	0.2	0.1	—	Остальное	Япония [25]

характеристиками четверных циркониевых сплавов [12–20]. Для адекватного анализа эволюции вторичных фаз в процессе эксплуатации компонент ядерного реактора необходимо четко и последовательно охарактеризовать эти фазы. Присутствие нескольких фаз в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe зависит от их химического состава и реакции на термомеханические процессы до и во время использования. Первичными фазами в этих сплавах являются α -Zr и β -Zr, тогда как β -Nb и тройная фаза Zr–Nb–Fe, часто обозначаемая как $Zr(Nb,Fe)_2$ или $(Zr,Nb)_2Fe$, представляют собой вторичные фазы [26]. Основная причина образования вторичных фаз связана с низкой растворимостью Nb и Fe в α -фазе.

Настоящий обзор посвящен исследованию растворимости основных легирующих элементов, Nb–Sn–Fe, в матрице α -фазы и анализу эволюции SPPs в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe. Он призван стать хорошим руководством для исследователей, интересующихся SPPs в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe.

РАСТВОРИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ (Nb–Sn–Fe)

Выявление ограничений на растворимость легирующих элементов является основой для понимания процесса формирования SPPs. В данном разделе дается обзор пределов растворимости основных легирующих элементов, Nb, Sn и Fe, на основе данных предыдущих исследований.

Растворимость Nb в α -Zr

Добавление Nb является основной причиной высокой коррозионной стойкости сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe по сравнению с традиционными сплавами Zircalloys [27, 28]. Некоторые исследования [7, 11, 12, 15, 21, 29–34] показали, что низкая предельная растворимость Nb приводит к

образованию β -Nb и тройной фазы Zr–Nb–Fe в объемной фазе α -Zr. Однако существуют некоторые разногласия относительно предельной растворимости Nb. В различных странах были разработаны циркониевые сплавы определенных марок, сильно отличающиеся по составу. Поэтому в данном обзоре важно рассмотреть исследования SPPs, содержащих Nb.

Согласно предыдущему исследованию бинарного сплава Zr–Nb [35], Nb имеет максимальную растворимость 0.6 вес. % в α -Zr при эвтектидной температуре, как видно из рис. 1. Если температура термообработки ниже эвтектидной температуры и матрица содержит избыточный Nb, выделяется объемно-центрированная кубическая (ОЦК) вторичная фаза β -Nb. Однако при наличии микроэлементов, таких как Fe и O, максимальная растворимость Nb в α -Zr снижается до менее чем 0.3% [12, 33, 36, 37]. Кроме того, Kim с сотр. [35] указывают, что при содержании Fe 0.07–0.14 вес. % максимальная растворимость Nb в α -Zr составляет только примерно 0.2 вес. %. Таким образом представляется, что O и Fe играют решающую роль в уменьшении растворимости Nb в α -Zr, где небольшое количество Fe, как микроэлемент, стремится соединиться с Nb для образования SPPs, даже при содержании Nb в небольшом количестве, менее 0.3 вес. %. Woo и M. Griffiths [38] установили, что когда содержание Nb в сплаве составляет примерно 0.29 вес. %, частицы β -Nb в α -Zr не появляются, но при 0.49 вес. % Nb и температуре менее 600°C наблюдаются частицы β -Nb. Можно сделать вывод, что предельная растворимость Nb в α -Zr составляет от 0.29 до 0.49 вес. %.

Что касается четверных сплавов, содержащих Sn, в исследовании сплава Excel, имеющего состав Zr–3.5Sn–0.8Nb–0.8Mo, все в вес. %, делается спорный вывод, что матрица α -фазы не содержит ниобия при использовании большого количества олова [39]. В то же время в другом исследовании сообщается о присутствии в сплаве

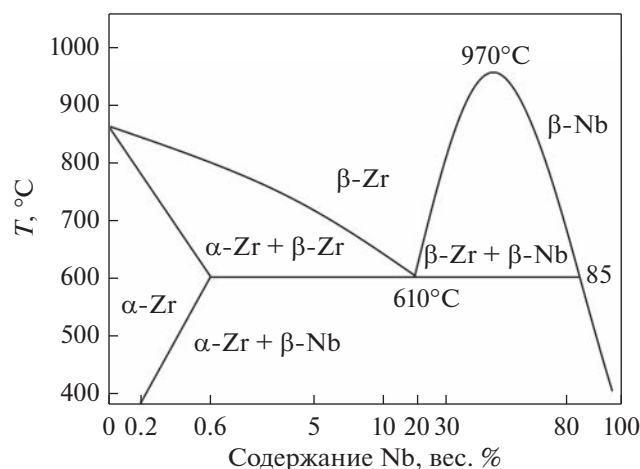


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной системы Zr–Nb [41].

Excel α -фазы, содержащей примерно 0.23 вес. % Nb [40]. Количество Nb в α -фазе в сплавах ZIRLO™ и E635, содержащих 1 вес. % Sn, значительно больше, чем в сплаве Excel, содержащем 3.5 вес. % Sn. Поэтому растворимость Nb в α -фазе, по-видимому, уменьшается с увеличением содержания Sn, являющимся элементом, стабилизирующим α -фазу. Аналогичным образом в промышленном сплаве Zr–Nb–Sn–Fe с 1 вес. % Sn, Sn и Nb совместно существуют в твердом растворе [38]. Таким образом, Sn играет важную роль в ограничении растворимости Nb в α -Zr фазе в четверных сплавах, в то время как в бинарных сплавах Zr–Nb содержание Nb в α -фазе может достигать 0.49 вес. %.

Исходя из вышесказанного следует, что содержание Nb в основных современных сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe превышает его максимальную растворимость в фазе α -Zr. Таким образом Nb играет решающую роль в образовании SPPs.

Растворимость Sn в α -Zr

Добавление Sn в традиционные или вновь разработанные циркониевые сплавы в основном направлено на противодействие негативному влиянию примеси N на их коррозионную стойкость и механические свойства [42]. Предыдущие исследования [43] показали, что уменьшение процентного содержания Sn может повысить коррозионную стойкость сплава Zircaloy. Согласно работам [44–46], элемент Sn не влияет на формирование вторичной фазы, но в сплавах Zr–Sn–Nb–Fe размер вторичной фазы уменьшается при снижении содержания Sn с 1 до 0.8 вес. %. Хотя ранее считалось, что SPPs содержат в своем составе некоторое количество Sn, многие эксперименты позже подтвердили, что отображение элемента Sn при анализе энергетического спектра вторичной фа-

зы вызвано в основном ошибками, связанными с человеческим фактором [42]. Добавление элемента Sn может значительно повысить прочность циркониевого сплава [47], сопротивление ползучести [48] и уменьшить дефекты упаковки в матрице циркония. Toffolon-Masclat с сотр. [49] определили, что при 400°C растворимость Sn в α -фазе составляет около 5.1%. Sn играет разную роль в сплавах системы Zr–Sn–Nb в зависимости от содержания Nb [50–52]. В качестве подтверждения: Sn не участвует в образовании SPPs в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe [49, 53].

Растворимость Fe в α -Zr

Несмотря на то, что состав циркониевых сплавов, используемых в качестве материалов для оболочки ТВЭЛ, со временем значительно изменился, Fe всегда был основным легирующим элементом при разработке циркониевых сплавов. Кроме того, Fe является основным микроэлементом в чистом цирконии промышленного назначения, влияющим на растворимость и выделение других легирующих элементов [42]. Stupel с сотр. [54] в начале 1980-х годов определили с использованием мессбауэровской спектроскопии, что растворимость Fe в α -Zr составляет 0.03 вес. %. Впоследствии в исследовании Charquet с сотр. [55] было отмечено, что растворимость Fe в α -фазе чистого циркония составляет примерно 1.20×10^{-4} (массовые доли), и в твердом растворе, содержащем 1.4% Sn и 0.1% O, растворимость почти не меняется. Практически одновременно Borrelly с сотр. [56] по измерениям термоэдс определили, что максимальная растворимость Fe в α -Zr составляет менее 1×10^{-4} . Недавно Barberis с сотр. [20] при исследовании микроструктуры системы Zr–Sn–Nb–Fe обнаружили, что растворимость Fe в α -Zr при 580°C составляет менее 1×10^{-4} . Кроме того, исследование Woo и Griffiths [38], показало, что когда содержание Fe меньше 2.4×10^{-5} , Fe образует фазу вместе с Nb, поэтому растворимость Fe может быть ниже. Филиппов с сотр. [57] с помощью мессбауэровской спектроскопии обнаружили небольшое количество Fe, около 0.02 вес. %, в фазе α -Zr бинарного циркониевого сплава. При наличии легирующих элементов Nb и Fe это значение будет уменьшаться. Из-за ничтожно малой растворимости Fe в α -Zr, происходит сегрегация с образованием SPPs. Добавление Fe повышает прочность и сопротивление ползучести циркониевых сплавов, а также влияет на их коррозионную стойкость и температуру фазового перехода ($\alpha \rightarrow (\alpha + \beta) \rightarrow \beta$). Даже если были использованы небольшие количества Nb и Fe, Fe имеет тенденцию к сегрегации с Nb и образованию различных типов SPPs, поскольку оба элемента являются β -стабилизаторами [38]. Различные исследования и аналитические методики постоянно под-

тверждают, что Fe играет существенную роль в создании новых вторичных фаз в циркониевых сплавах, влияя на их характеристики.

ЭВОЛЮЦИЯ ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ФАЗ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Zr–Sn–Nb–Fe

В этом разделе рассматривается эволюция наиболее важных типов выделяющихся частиц в сплаве системы Zr–Sn–Nb–Fe, их кристаллическая структура, идентификация тройных фаз и влияние некоторых микроэлементов на образование трехкомпонентных частиц.

Типы выделений

За последние тридцать лет были проведены широкие исследования по определению характеристик сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe. Химический и фазовый состав этих сплавов исследовался с применением различных аналитических методов, включая мессбауэровскую, рентгеновскую дифракционную и волнодисперсионную спектроскопию [26]. Для получения значимых и надежных результатов метод исследования должен быть достоверным и точным. Несмотря на отсутствие информации о химическом составе в большинстве предыдущих исследований, из них следует, что объемная доля $Zr(Nb,Fe)_2$ относительно объемной доли $(Zr,Nb)_2Fe$ зависит от состава сплава [58]. Было указано на важность длительного времени отжига для достижения равновесного фазового состава, особенно когда отжиг выполняется при низких температурах [20, 53]. Например при 400°C требуется время отжига до 20000 ч, если в состав входят медленно диффундирующие легирующие элементы, такие как Nb [59, 60]. Из-за того, что особое внимание уделяется контролю размера зерна и снятию напряжения, длительная термическая обработка в промышленных сплавах используется редко. В результате в них следует ожидать получения неравновесных составов. И конечно, это может привести к неправильному пониманию, когда речь идет о стехиометрической идентификации.

Woo и Carpenter [61] были первыми авторами, сообщившими в 1990-х годах о выделении $Zr(Nb,Fe)_2$ в циркониевом сплаве, содержащем Nb. Сплав имел состав 37.5Zr–37.5Nb–25Fe (ат. %), гексагональную плотноупакованную структуру с параметрами решетки $a = 0.54$ нм, $c = 0.88$ нм и $c/a = 1.63$. В другой статье просто указывается, что $Zr(Nb,Fe)_2$ является основной выделяющейся фазой в сплаве E635, однако о характеристиках фаз и наличии каких-либо незначительных фракций других вторичных фаз не говорится [62]. Sabol и Comstock с сотр. [4, 21, 63, 64] при исследовании сплава Zirlo обнаружили, что основными SPPs являются частицы β -Nb и Zr–Nb–Fe с гексагональ-

ной плотноупакованной структурой. Предыдущие исследования Никулиной с сотр. [2, 65] и Шишова с сотр. [66] показали, что в холоднокатаном и отожженном сплаве E635 имеется три типа частиц Zr–Nb–Fe, а именно $Zr(Nb,Fe)_2$ с гексагональной плотноупакованной структурой, $(Zr,Nb)_2Fe$ с объемноцентрированной тетрагональной структурой и $(Zr,Nb)_3Fe$ с ортогональной структурой. Однако в последние годы исследователи исправили ситуацию и указали, что частицы вторичной фазы сплава E635 в основном представлены $Zr(Nb,Fe)_2$ с ГПУ структурой и $(Zr,Nb)_2Fe$ с ГЦК структурой при отсутствии частиц β -Nb [39, 67, 68]. Некоторые более поздние исследования [66, 68] с использованием различных модельных циркониевых сплавов [20, 53, 69, 70] указывают на появление гексагональной фазы в сплавах с различным содержанием железа. Грановский с сотр. [70, 71] для сплавов Zr–Nb–Fe различного состава идентифицировали два типа частиц Zr–Nb–Fe: кубическую (C15) типа Ti_2Ni и гексагональную типа $MgZn_2$ (C14) фазу Лавеса. Соответственно, Barberis и Toffolon-Masclet [20, 71–73] используя различные методы для идентификации SPPs, такие как экстракционные угольные реплики и анодное растворение матрицы, обнаружили, что частицы имеют как ГЦК, так и ГПУ-структуру.

Что касается китайского сплава N36, исследователи также приложили немало усилий для идентификации выделяемых частиц. Согласно Li Zhongkui с сотр. [74] и Liu Wenqing с сотр. [75], сплав N36 содержит только гексагональную фазу $Zr(Nb,Fe)_2$. Согласно Zhao Wenjin с сотр. [76], вторичные фазы холоднокатаного и отожженного сплава N36 – это $Zr(Fe,Nb)_2$, фаза Лавеса с гексагональной структурой, фаза β -Nb с кубической структурой и незначительное количество $(Zr,Nb)_2Fe$ типа C15. Liang Jianlie с сотр. [77] сообщают, что гексагональная фаза $Zr(Nb,Fe)_2$ является основной вторичной фазой в сплаве N36 при комнатной температуре, фаза β -Nb отсутствует, но после высокотемпературной обработки появляются частицы кубической фазы $(Zr,Nb)_2Fe$ типа Ti_2Ni .

В последние годы Qingsong Fan с сотр. [78] исследовали влияние процесса горячей прокатки при 620–700°C на пластины сплава Zr–0.41Sn–0.99Nb–0.3Fe (вес. %) без старения, а также влияние горячей прокатки при 700°C после предварительного старения в течение 10 и 50 ч при 480°C. Они сообщают, что большинство SPPs являются частицами C14 $Zr(Nb,Fe)_2$ и часть частиц представляют собой частицы C15 $(Zr,Nb)_2Fe$. Помимо частиц $Zr(Nb,Fe)_2$ и $(Zr,Nb)_2Fe$, наблюдаются выделения β -Nb при выполнении горячей прокатки в интервале 650–700°C. Liang-Yu Chen с сотр. [50] исследовали влияние закалки на β -фазу с последующей холодной прокаткой и отжигом при 580 и

Таблица 2. Тройная система Zr–Sn–Nb, тип, кристаллическая структура, средний состав и фазы

Образец	Кристаллическая структура				Средний состав (мас. %)			Фаза	Ссылка
	Система	Тип	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	Zr	Nb	Fe		
1	Гексагональная	MgZn ₂	0.54	0.88	37.5	37.5	25	Zr(Nb,Fe) ₂	[61]
2	Гексагональная	MgZn ₂	0.533	0.863	35–37	12–31	32–53	Zr(Nb,Fe) ₂	[69]
	Кубическая	Ti ₂ Ni	1.21–1.22	–	–	2.4–13	31–33	(Zr,Nb) ₂ Fe	
3	Гексагональная	MgZn ₂	0.53–0.55	0.85–0.87	34–35	35–40	26–30	Zr(Nb,Fe) ₂	[39, 52, 66, 68]
	Кубическая	Ti ₂ Ni	1.21	–	60	10–11	29–30	(Zr,Nb) ₂ Fe	
4	Гексагональная	MgZn ₂	0.51–0.55	0.83–0.88	35	35	30	Zr(Nb,Fe) ₂	[71, 72]
	Кубическая	Ti ₂ Ni	1.21–1.23	–	60	10	30	(Zr,Nb) ₂ Fe	
5	Гексагональная	MgZn ₂	0.54	0.87	50	30	20	Zr(Nb,Fe) ₂	[80]
6	Кубическая	Ti ₂ Ni	1.215	–	58	11	31	(Zr,Nb) ₂ Fe	[20]
7	Гексагональная	MgZn ₂	0.5109	0.8332	44	13	43	Zr(Nb,Fe) ₂	[79]
	Кубическая	Ti ₂ Ni	1.2151	–	66.7	9.7	23.6	(Zr,Nb) ₂ Fe	

680°C на эволюцию микроструктуры сплава Zr–Sn–Nb–Fe–Cu–Si–O. SPPs как в холоднокатаных, так и в отожженных образцах являлись частицами (Zr,Nb)₂Fe C15 (ГЦК), наблюдаемыми на границах рек. Jianlie Liang с сотр. [79] изучали соотношение равновесия фаз системы Zr–Nb–Fe при 700°C, две тройные интерметаллические фазы были идентифицированы как (Zr,Nb)₂Fe и Zr(Nb,Fe)₂. A. W. Aldeen с сотр. [59] исследовали кинетику активационного роста SPPs в циркониевом сплаве N36 при различных температурах старения. Большинство SPPs были идентифицированы как ГПУ Zr(Nb,Fe)₂, а при высокой температуре некоторые частицы как ГЦК (Zr,Nb)₂Fe. В табл. 2 приведены типы фаз тройной системы Zr–Nb–Fe, параметры решетки и химический состав, согласно имеющимся литературным данным.

Идентификация тройных фаз в зависимости от состава

Из-за значительных различий в химическом составе разработанных циркониевых сплавов типы выделений также весьма различны. Однако сходство фазового состава может легко привести к неточностям при стехиометрической идентификации. Впервые интерметаллические выделения Zr–Nb–Fe были обнаружены в Советском Союзе, где исследователи обнаружили фазу с составом примерно 52Zr–10Nb–38Fe (ат. %) [81, 82]. При этом кристаллическая структура не была определена. Впоследствии тройной интерметаллид Zr–Nb–Fe был обнаружен в более широком диапазоне составов.

Возможно, что фазовая диаграмма Zr–Nb–Fe содержит сравнимый диапазон фаз, с дополни-

тельным усложнением из-за низкой скорости диффузии Nb, приводящей к метастабильным состояниям. Еще одно усложнение добавляется к конечной структуре, когда данный сплав подвергается многократной термической обработке. [59, 60]. Предполагается, что Nb замещает Sn в трехкомпонентных частицах из-за сходства атомной массы и атомного радиуса. Удивительно, но большинство исследований тройных фаз Zr–Nb–Fe утверждают, что Nb замещает часть Fe для образования частиц Zr(Nb,Fe)₂, которые также известны как фаза Лавеса [26]. Такое замещение Fe на Nb, вместо Zr на Nb, привело к противоречивым выводам при идентификации фаз для аналогичного фазового состава. ГПУ Zr(Nb,Fe)₂ и ГЦК-(Zr,Nb)₂Fe являются наиболее часто обнаруживаемыми тройными фазами Zr–Nb–Fe. На рис. 2а и 2б приведена частота (обнаружения) элементов этих двух фаз в зависимости от химического состава. Гексагональная и кубическая фазы легко различаются на этом графике; составы гексагональных фаз на рис. 2а перекрываются, тогда как составы кубических фаз на рис. 2б четко определяются и разграничиваются.

ВЛИЯНИЕ O И Cr НА ОБРАЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ SPPs

Как правило, SPPs тройных интерметаллических соединений Zr–Nb–Fe образуются из бинарных фаз соединений Zr–Fe, Zr–Nb и Nb–Fe в качестве матрицы, в которых третий элемент замещает один из элементов бинарной фазы для получения самой низкоэнергетической и стабильной структуры. Согласно работам [91–96], возможные интерметаллические соединения Zr–

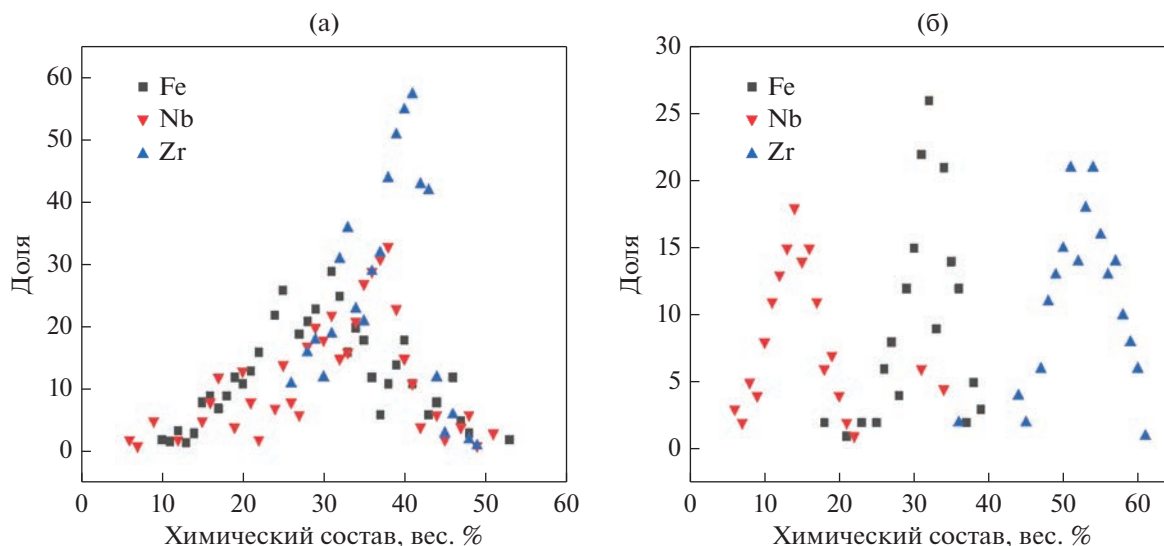


Рис. 2. Химический состав обнаруженных тройных фаз Zr–Nb–Fe, (а) гексагональная фаза, (б) кубическая фаза [20, 47, 58–60, 65, 66, 68, 70, 77, 80, 83–90].

Nb, Zr–Fe, Fe–Nb включают Zr_3Fe , Zr_2Fe , $ZrFe_2$, Zr_6Fe_{23} , Fe_2Nb и Fe_7Nb_6 . Кристаллографическая информация о некоторых стабильных интерметаллических структурах приведена в табл. 3. В некоторых предыдущих исследованиях, указывается на то, что O и Cr существенно влияют на структуру и стабильность трехкомпонентных SPPs, что будет обсуждаться в следующих двух параграфах.

Вклад O в образование кубической фазы $(Zr, Nb)_2Fe$

Havinga с сотр. [98] и Vincze с сотр. [99] утверждают, что под влиянием кислорода Zr_2Fe с объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) структурой, возможно, превращается в кубическую фазу типа Fe_3W_3C . Элемент O может также стабилизировать Zr_2Fe с ОЦТ-структурой в фазе Zr_2FeO_x типа Ti_2Ni [100–102], при этом параметры решетки Zr_6Fe_3O , Zr_4Fe_2O и $Zr_4Fe_2O_{0.6}$ равны 1.214, 1.218 и 1.214 нм соответственно. По данным ряда исследований, они очень похожи на параметры решетки выделений $(Zr, Nb)_2Fe$ с кубической структурой (см. Таблицу 2), тогда как O обычно обнаруживается в промышленных циркониевых сплавах. Таким образом, кубическая фаза $(Zr, Nb)_2Fe$ будет образовываться после того, как фаза Zr_2Fe с ОЦТ-структурой стабилизируется O.

Вклад Cr в образование гексагональной фазы $Zr(Nb, Fe)_2$

Для бинарных систем Zr–Nb и Zr–Fe, подобных Zr–Nb–Fe с кубической структурой, отсут-

ствуют соединения, кристаллическая структура и характеристики решетки которых соответствовали бы гексагональной фазе $Zr(Nb, Fe)_2$, как видно из табл. 2 и 3. В предыдущих исследованиях сплавов Zircalloys отмечалось, что основной выделяющейся фазой в сплаве Zr–4 является $Zr(Fe, Cr)_2$, имеющая две структуры C14 (ГПУ, $MgZn_2$) и C15 (ГЦК, $MgCu_2$). Формирование начинается с образования фазы $ZrCr_2$ типа C14 в качестве исходной и замещения Cr на Nb и Fe. Для сравнения, кристаллическая структура и параметры решетки фазы Лавеса $ZrCr_2$ типа C14 сходны с фазой Лавеса $Zr(Nb, Fe)_2$, у которой параметр решетки несколько больше, а элемент Cr часто используется в качестве примесного атома в сплавах Zr–Sn–Nb–Fe в реальном производстве и исследованиях.

При этом, согласно литературным данным [55], растворимость Cr в α -Zr составляет менее 5×10^{-5} . Это позволяет предположить, что в сплавах Zr–Sn–Nb–Fe ничтожное количество элемента Cr может участвовать в образовании частиц вторичной фазы. Northwood с сотр. [103] исследовали вторичную фазу сплава Zr–2.5Nb, содержащего $3 \times 10^{-4} \sim 15 \times 10^{-4}$ и $5 \times 10^{-5} \sim 16 \times 10^{-5}$ (массовые доли) Cr, и обнаружили, что гексагональные фазы Zr–Nb–Fe имеют параметры решетки $a = 0.54$ нм и $c = 0.88$ нм и содержат небольшое количество Cr. Поэтому четверной сплав Zr–Nb–Fe–Cr правильнее обозначать как Zr–Nb–Fe. Во многих исследованиях Cr был также обнаружен в $Zr(Nb, Fe)_2$ [20, 72, 104]. Возможно, что гексагональная фаза $Zr(Nb, Fe)_2$ образуется путем замещения атомов Cr в гексагональной фазе $ZrCr_2$ на атомы Fe и Nb, или что ничтожное количество Cr

Таблица 3. Кристаллографические данные тройных интерметаллических структур в равновесном термодинамическом состоянии

Выявленная фаза	Химический состав, ат. %	Пространственная группа	Прототип	Обозначение структуры	Параметр решетки
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₆₀ Fe ₂₀ Nb ₁₀	$Fm\bar{3}m$ или $F\bar{4}3m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2309 нм [72]
Zr(NbFe) ₂	Zr ₃₅ Fe ₃₀ Nb ₃₅	$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	$a = 0.5401$ нм, $c = 0.8665$ нм [72]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₇₀ Fe ₂₆ Nb ₄	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2171 нм [79]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₅₇ Fe ₃₈ Nb ₅	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2155 нм [79]
Zr(NbFe) ₂		$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	– [79]
ZrFe ₂		$Fd\bar{3}m$			0.710 нм [79]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₅₉ Fe _{33.5} Nb ₇	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	$a = 1.2158$ нм [79]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₅₀ Fe ₃₅ Nb ₁₅	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2135 нм [79]
Zr(NbFe) ₂		$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	$a = 0.5228$ нм $c = 0.5228$ нм [79]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr _{33.5} Fe _{56.5} Nb ₁₀	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2147 [79]
Zr(NbFe) ₂		$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	$a = 0.507$ нм, $c = 0.825$ нм [79]
(ZrNb) ₂ Fe	Zr ₅₉ Fe ₃₁ Nb ₁₀	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	C15	1.2158 нм [79]
FeZr ₂	Zr _{66.7–67.2} Fe	$I4/mcm$	Al ₂ Cu	C16	– [97]
FeZr ₃	Zr _{74.8–75.4} Fe	$Cmcm$	BRe ₃	$E1a$	$a = 0.33$ нм, $b = 1.10$ нм, $c = 0.88$ нм [42, 97]
Fe ₂₃ Zr ₆	Zr _{20.6–21.6} Fe	$Fm\bar{3}m$	Mn ₂₃ Th ₆	$D8_2$	$a = 1.172$ [42, 97]
Fe ₂ Nb	–	$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	$a = 0.48$ нм, $c = 0.79$ нм [42]
Fe ₇ Nb ₆	–	$R\bar{3}m$	Fe ₇ W ₆	$D8_5$	$a = 0.49$ нм, $c = 2.68$ нм [42]
Zr ₂ FeOx	–	$Fd\bar{3}m$	Ti ₂ Ni	$E9_3$	$a = 1.22$ нм [42]
ZrCr ₂	–	$P6_3/mmc$	MgZn ₂	C14	$a = 0.51$ нм, $c = 0.83$ нм [42]

во вторичной фазе стабилизирует гексагональную структуру Zr(Nb,Fe)₂.

Что касается Zr(Nb,Fe)₂, имеющего больший параметр решетки, чем ZrCr₂ (типа C14), Ramos с сотр. [70, 88] дают следующее объяснение. Атомные радиусы Zr, Nb, Fe и Cr составляют 0.216, 0.208, 0.172 и 0.185 нм, соответственно, поэтому параметр решетки фазы Zr(Nb, Fe)₂ типа C14 несколько больше, чем фазы ZrCr₂ типа C14, так как элемент Nb с большим атомным радиусом замещается на атомы Fe и Cr. Дальнейшее добавление элемента Nb в Zr(Nb,Fe)₂ также приводит к непрерывному повышению его параметра решетки. Ramos с сотр. обнаружили, что параметры решетки a и c фазы Zr(Nb,Fe)₂ увеличиваются при увеличении содержания Nb в выделяющейся фазе, как показано на рис. 3а и 3б. Это объясняет роль Nb с большим атомным радиусом, который, замещая атомы Fe и Cr, приводит к тому, что параметры решетки фазы Zr(Nb,Fe)₂ становятся несколько больше, чем параметры решетки фазы ZrCr₂. Соответственно, дальнейшее увеличение

содержания элемента Nb в Zr(Nb,Fe)₂ неизбежно приводит к постоянному возрастанию параметра решетки.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА СПЛАВА НА ТИПЫ SPPs

Как указывалось выше, во многих странах началась разработка сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe, в которых частицы Zr–Nb–Fe являются частицами выделяющейся фазы. Типы выделяющихся частиц в различных сплавах, описанные исследователями из разных стран, не одинаковы из-за изменений в составе этих сплавов (особенно Nb и Fe, двух основных элементов, образующих вторичную фазу).

В результате многие исследователи пытались получить циркониевые сплавы с различным химическим составом, особенно в отношении Fe и Nb, чтобы понять механизм образования вторичной фазы и сделать четкий вывод о том, какие частицы вторичной фазы будут образовываться при дан-

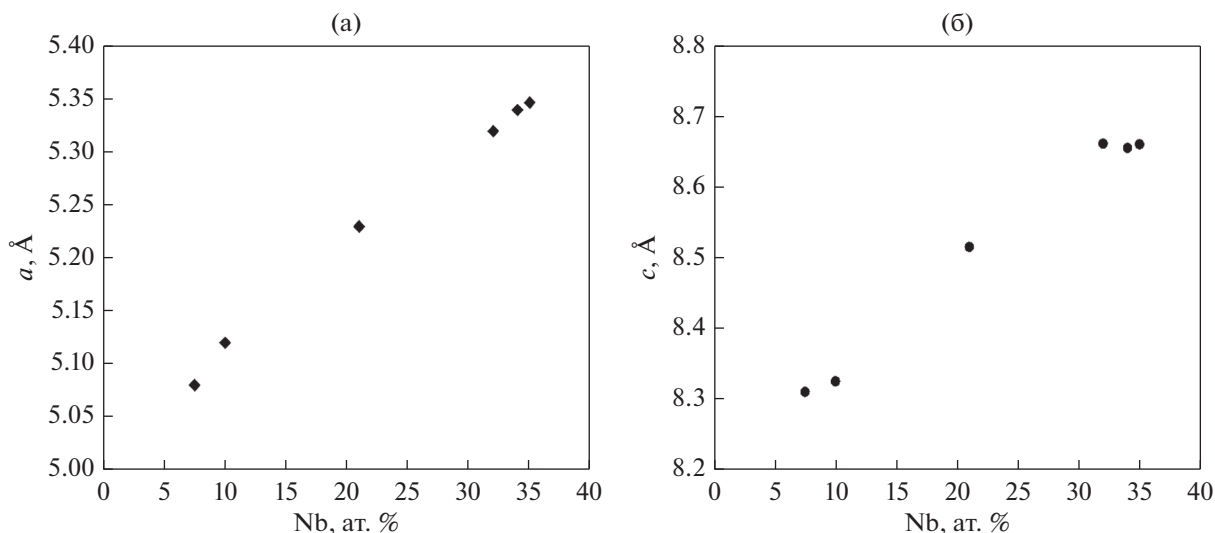


Рис. 3. Увеличение параметра решетки при увеличении содержания Nb в частицах Zr(Nb,Fe)₂ (а) параметр решетки *a*, (б) параметр решетки *c* [70, 88].

ном химическом составе. Шишов с сотр. [66–68] оценивали частицы при различном химическом составе сплава Zr–Sn–Nb–Fe отожженного при 580°C и рекомендовали использовать параметр *R* для анализа типа выделений в сплаве. Шишовым был предложен системный параметр $R = [w(\text{Fe})/(w(\text{Fe}) + w(\text{Nb}) - 0.3\%)]$, где (0.3%) растворимость Nb (массовая доля) в α-Zr. Предложенный параметр *R* имеет физический смысл, так как он содержит массу Nb и Fe, которые могут участвовать в образовании выделений в сплаве.

Что касается растворимости Nb в α-Zr, Toffolon с сотр. [71] обнаружили, что растворимость Nb в матрице Zr составляет 0.2% при 580°C, и предложили скорректировать параметр *R*, заменив его на $R^* = [w(\text{Fe})/(w(\text{Fe}) + w(\text{Nb}) - 0.2\%)]$, исходя из результатов исследования серии циркониевых сплавов с составом в интервале 0.5–2.5 вес. % Nb, 0.03–0.75 вес. % Fe и 0–2 вес. % Sn. Поскольку отношение Nb к Fe в сплавах изменяется от высокого к низкому, образование фаз в сплаве изменяется, как показано на рис. 4. В табл. 4 представлены типы выделений в зависимости от предложенный системных параметров *R* и *R**.

Barberis с сотр. [20] исследовали при 580°C серию сплавов Zr–Sn–Nb–Fe с составом в интервале Nb менее 0.8 вес. %, Sn менее 1 вес. % и Fe менее 0.5 вес. %. Из результатов следует, что значения *R** для отдельной выделившейся фазы составляют 0.3 и 0.55 соответственно для Zr(Nb,Fe)₂ и (Zr,Nb)₂Fe. На рис. 5 приведена квазиравновесная фазовая диаграмма, предложенная Барбери.

В тройных сплавах Zr–Nb–Fe, отожженных при 570°C, влияние отношения Nb/Fe на фазовый состав исследовался Ким с сотр. [15]. В табл. 5 приведены значения для Nb, Fe, отноше-

ния Nb/Fe и параметра *R**. Микроструктурный анализ показал, что при значении Nb/Fe = 1 (*R** = 0.67) все частицы в сплаве Zr–Nb–Fe являются частицами (Zr,Nb)₂Fe со структурой ГЦК; и когда Nb/Fe = 1.7 (*R** = 0.5), имеются как частицы (Zr,Nb)₂Fe со структурой ГЦК, так и частицы Zr(Nb,Fe)₂ со структурой ГПУ.

Таким образом тип SPPs в любом сплаве системы Zr–Sn–Nb–Fe с конкретным составом может быть определен просто путем расчета параметра *R** в квазиравновесном состоянии, как видно из табл. 4.

Параметр *R** почти идентичен параметру *R*, предложенному Шишовым, за исключением того, что используется более высокое значение для растворимости Nb в матрице α-фазы (0.3 вес. %).

Когда параметр *R** используется для проверки экспериментальных результатов Шишова (см. табл. 4), становится ясно, что они в большей степени соответствуют прогнозированию при ис-

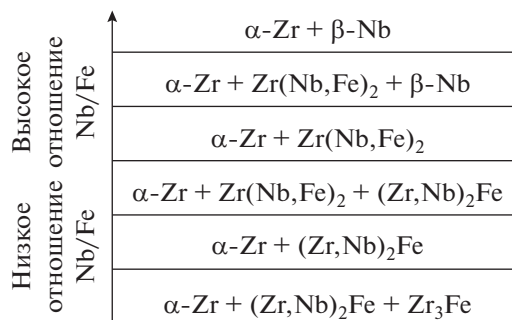


Рис. 4. Образование фаз в зависимости от отношения Nb/Fe [71, 72].

Таблица 4. Типы выделений в зависимости от значений R и R^* для различных сплавов системы Zr–Sn–Nb–Fe

Значение R	Значение R^*	Тип выделений	Структура	Марка сплава
$R = 0$	$R^* = 0$	β -Nb	ОЦК	M5, E110 [3, 104]
$0 < R \leq 0.29$	$0 < R^* \leq 0.28$	β -Nb + Zr(Nb,Fe) ₂	ОЦК + ГПУ	Zirlo [4, 21, 63, 64]
$0.29 \leq R < 0.35$	$0.28 \leq R^* < 0.3$	Zr(Nb, Fe) ₂	ГПУ	N36 [75]
$0.35 < R < 0.59$	$0.3 < R^* < 0.55$	Фактически Zr(Nb,Fe) ₂ + + немного (Zr,Nb) ₂ Fe	ГПУ + ГЦК	E635 [39, 66–68]
$R > 0.59$	$R^* > 0.55$	(Zr,Nb) ₂ Fe	ГЦК	N18 [105]

Таблица 5. Значения R^* в зависимости от отношения Nb/Fe в составе фаз, исследованных Kim с сотр. [15]

Nb (вес. %)	Fe (вес. %)	Nb + Fe (вес. %)	Отношение Nb/Fe	R^*	Тип SPPs
0.3	0.5	0.8	0.6	0.83	(Zr,Nb) ₂ Fe
0.4	0.4	0.8	1.0	0.67	(Zr,Nb) ₂ Fe
0.5	0.3	0.8	1.7	0.5	Zr(Nb,Fe) ₂ + (Zr,Nb) ₂ Fe
0.6	0.2	0.8	3.0	0.34	Zr(Nb,Fe) ₂
0.7	0.1	0.8	7.0	0.17	Zr(Nb,Fe) ₂

пользовании R^* . Следовательно, параметр R^* может быть использован для исследования эволюции частиц вторичной фазы при изменении составов сплавов.

Необходимо отметить, что когда R^* приближается к значению, соответствующему пересечению двух зон, количество новых выделений крайне мало. Например, значение R^* для сплава N36 близко к 0.28–0.32. Хотя в большинстве исследований предполагалось, что при наступлении со-

стояния, близкого к равновесному, подавляющее большинство выделений составляют гексагональные фазы Zr(Nb,Fe)₂, а новая выделяющаяся фаза отсутствует [74, 75, 77], некоторые исследователи утверждали, что существует незначительное количество частиц β -Nb [76].

Напротив, в серии различных сплавов системы Zr–Nb–Sn–Fe, изученных разными исследователями [59, 66, 69, 77, 78, 84, 86], типы выделений отклонялись от предсказанных исходя из значения R^* . Этому есть много причин. Как уже упоминалось (в разделе “Растворимость основных легирующих элементов”), Sn играет большую роль в образовании твердого раствора Nb в матрице α -Zr, где растворимость Nb увеличивается с уменьшением доли Sn. Таким образом, изменение доли Sn изменяет предел растворимости Nb, что неизбежно приводит к отклонению R^* . Кроме того, параметр R^* был предложен для очень узкого температурного интервала 570–580°C, поэтому необходимы дополнительные исследования относительно влияния температуры отжига на значения R^* . При этом термическая обработка играет большую роль в эволюции микроструктуры, поскольку она влияет на кинетический процесс. Также утверждается, что температура плавления и атомная самодиффузия металлов связаны друг с другом [106, 107]. Кроме того, деформация вызывает высокую плотность дислокаций, что, в свою очередь, влияет на процесс рекристаллизации и образование SPPs.

Таким образом, процесс образования SPPs оказывается более сложным, чем ожидалось. Соответственно, параметр R^* требует более система-

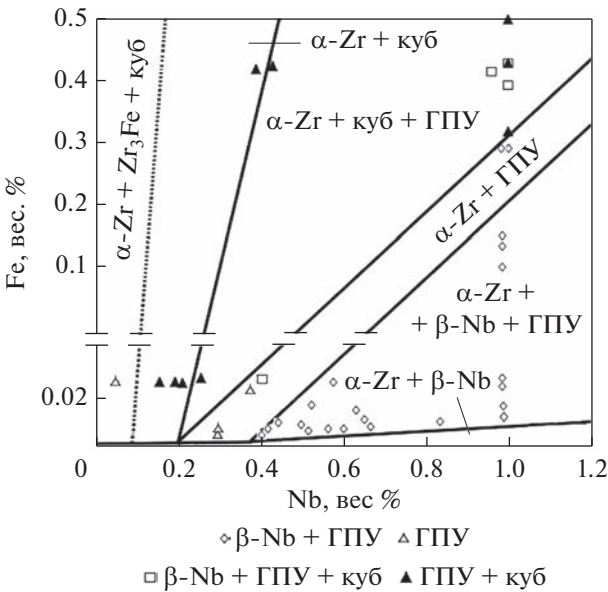


Рис. 5. Изотермический срез при 853 К обогащенного Zr участка фазовой диаграммы Zr–Nb–Fe [20].

тического исследования. Несмотря на все это, исходя из параметра R^* удастся определить, по крайней мере, основные выделения в сплаве.

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ВЫДЕЛИВШИХСЯ ФАЗ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Zr–Sn–Nb–Fe

Характеристики циркониевых сплавов зависят от типа, формы и структуры SPPs. Например, Kim с сотр. [15] указывают, что после окисления ГЦК-фаза $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ имеет нанокристаллическую структуру, что может стабилизировать столбчатый $t\text{-ZrO}_2$ и увеличить расстояние диффузии O^{2-} и тем самым увеличить стойкость к коррозии. Кроме того, после окисления и ГПУ-фаза $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ трансформируется в аморфную структуру, способствуя трансформации столбчатого $t\text{-ZrO}_2$ и уменьшению стойкости к коррозии. При высокой доле частиц $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ в сплавах систем Zr–Nb–Fe изменения типа и размера выделившихся частиц минимальны, и стойкость к коррозии возрастает. Liangyu Chen с сотр. [108] обнаружили, что скорость коррозии изменяется при изменении SPPs; скорость коррозии становится меньше в области, содержащей большее число определенных SPPs по сравнению с матрицей. Выделение $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ C15 имеет более медленную скорость коррозии, чем матрица. Liangyu Chen с сотр. [109] утверждает, что мелкие и тонкие частицы второй фазы более полезны для стабилизации оксидного слоя путем приложения равномерного напряжения и замедления перехода от тетрагонального к моноклинному диоксиду Zr в циркониевом сплаве N36 во время испытаний в перегретом паре при температуре 500°C и давлении 10.3 МПа. Возможно, что когда частицы той же вторичной фазы подвергаются воздействию радиации, они могут эволюционировать таким же образом. Следовательно, изучение влияния облучения на SPPs может помочь устранить неопределенность при идентификации фаз. Однако такое изучение затруднено из-за необходимости учета множества параметров, таких как изменение фазового состава, доза и температура при облучении [110].

Было замечено, что под действием облучения проявляется три различных режима поведения тройной ГПУ-фазы $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$. Первый режим проявляется при облучении холодными нейтронами и известен как однородная аморфизация [66]. Второй режим – это частичная аморфизация по периметру частицы, описанная в работе [111]. Третий и последний режим не является аморфизацией, а представляет собой, скорее всего, растворение Fe и переход от структуры ГПУ к структуре ОЦК [66, 68, 91]. Протонное облучение мощ-

ностью дозы 2–7 смещений на атом (сна) при температуре 350°C приводит к растворению Fe в гексагональной вторичной фазе без аморфизации или трансформации [112]. Что касается кубической фазы $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$, частицы сохраняют кристаллическое ядро под воздействием нейтронного облучения с возникновением поликристаллов по периметру частицы, представляющих собой пластинки, обогащенные Nb [39, 86]. Энергодисперсионная спектроскопия показывает, что обеднение по Fe происходит только по периметру частиц в сочетании с образованием пластинок Nb [39], и эти закономерности могут быть отнесены к краевым эффектам. Кобылянский с сотр. обнаружили, что среднее содержание Fe в кубической фазе снижается с 29 до 23.5 (ат. %) в сплаве NSF и до 25.2 (ат. %) в сплаве E635, тогда как содержание Zr и Nb увеличивается [86]. Напротив, Wenzhu Shen с сотр. [113] наблюдали, что частицы $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ аморфизуются при облучении, основные причины этого связаны с процессом изготовления и параметрами облучения. 3.2 и 3.5 сна являлись теми значениями, которые приводят к изменению состояния с кристаллического на аморфное при различных условиях для сплава N36 при 320°C. Влияние облучения ионами Kr^{2+} было объяснено Penghui Lei с сотр. [114], оно приводит к росту частиц $\beta\text{-Nb}$, этот рост вызван растворением, сегрегацией и миграцией атомов ниобия из металлической матрицы $\alpha\text{-Zr}$ с образованием выделений. Увеличение дозы ионов Kr^{2+} увеличивает размер частиц $\beta\text{-Nb}$.

С другой стороны, понимание стабильности частиц вторичных фаз во время обработки при различных температурах имеет решающее значение для разработки циркониевых сплавов с высокими эксплуатационными характеристиками. Toffolon-Masclet с сотр. [71, 72] исследовали растворение частиц Zr–Nb–Fe гексагональной и кубической фазы при нагреве с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей электронной микроскопии с дифракцией в выбранной области, дифракции нейтронов и других методов. Они определили, что температура растворения $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ составляет 700–775°C, тогда как температура растворения $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ находится в интервале 650–700°C. Недавно Шишов [67] исследовал объемные сплавы системы Zr–Sn–Nb–Fe и обнаружил, что при температуре 640–660°C частицы ГПУ $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ и ОЦК $\beta\text{-Nb}$ начинают растворяться и полностью растворяются при температуре $\leq 750^\circ\text{C}$. Частицы ГЦК $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ полностью растворяются при температуре $\geq 800^\circ\text{C}$. Кроме того после растворения частицы $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ могут трансформироваться в частицы $\beta\text{-Zr}$ и $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$. Liang Jianlie с сотр. [77] использовали дифференциальный термический анализ и рентгенодифракцион-

ный анализ для исследования термической стабильности вторичных фаз в сплаве N36. При исследовании обнаружено, что температура начала превращения $\alpha \rightarrow (\alpha + \beta)$ составляет 633°C, которая является также температурой, при которой гексагональная фаза $Zr(Nb, Fe)_2$ начинает растворяться в β -Zr, достигая полного растворения при 750°C. При этом кубическая фаза $(Zr, Nb)_2Fe$ начинает растворяться при 785°C, и полностью растворяется в β -Zr при достижении температуры 850°C.

Что касается процесса роста, B.F. Luan с сотр. [60] и A. W. Aldeen с сотр. [59] исследовали кинетику роста частиц сплава $Zr-Sn-Nb-Fe-Cr-Cu$ и сплава N36 при старении в широком диапазоне температур и в течение различного времени. Экспериментально определенная энергия активации составила 194 и 206 кДж/моль, соответственно. Повышенная энергия активации по сравнению со значением 155 кДж/моль для сплава Zr-4, определенным J.P. Gros [115], объясняется присутствием атомов Nb, радиусы которых влияют на стабильность SPPs.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ SPPs

Для прогнозирования какой тип интерметаллической фазы выделится в равновесных условиях, необходимо хорошо понимать термодинамику сплавов системы $Zr-Sn-Nb-Fe$ [116]. Действительно, получение чистых сплавов является сложной задачей из-за того, что переходные металлы имеют чрезвычайно низкую растворимость в матрице циркония и сильно захватывают при плавке кислород и водород. Поэтому желательно заранее определить возможные фазы и их стабильность, используя базу самосогласованных термодинамических данных, которые помогут лучше определить фазы, образующиеся в ходе термомеханической обработки при производстве новых сплавов [117]. База термодинамических данных с указанием возможных температур фазовых переходов для сплава с заданным химическим составом, и используемого в определенных отраслях промышленности, имеет важное технологическое значение, поскольку эти фазовые переходы могут происходить в процессе изготовления, сварки или в результате непреднамеренных тепловых переходных процессов, например, случайной утечки охлаждающей жидкости. Расчет равновесия фаз требует знания свободной энергии Гиббса, при которой образуются все фазы системы [116].

В работе Naik и Agarwala [118] имеются предварительные данные по коэффициенту самодиффузии в α -Zr, и хотя данные диффузии в этом исследовании соответствуют линейному графику Аррениу-

са, сообщается о снижении значений энергии активации и фактора частоты, которые были количественно объяснены на основе дислокаций. Впоследствии Horvath с сотр. [119] было обнаружено заметное искривление графика Аррениуса при выполнении экспериментов по ионно-лучевому распылению с введением радиоизотопного индикатора ^{95}Zr в α -Zr. Вблизи фазового перехода происходит процесс смягчения фононов и фазовый переход от более открытой (ОЦК) структуры к более закрытой (ГПУ) структуре, что приводит к увеличению самодиффузии Zr примерно на пять порядков, это было также заметно при температуре перехода [120].

Fe демонстрирует очень быструю диффузию в матрице α -Zr. Было обнаружено, что коэффициенты диффузии растворенных компонент при высоких температурах примерно на семь–восемь порядков больше тех, которые соответствуют самодиффузии в α -Zr [121]. График Аррениуса для элемента Fe представляет собой нисходящую кривую, напоминающую зависимость при самодиффузии [122]. Теория фазовых переходов была использована Zhu с сотр. [123, 124], которые определили, что энергия активации на границе раздела фаз для Zr и бинарного сплава $Zr-Fe$ составляет 45.1 и 82.3 кДж/моль, соответственно.

Согласно некоторым сообщениям [125, 126], диффузия Sn в бинарных сплавах $Zr-Sn$ уменьшается при повышении температуры примерно до 973 К. Выше этой температуры коэффициент диффузии Sn начинает снова расти по мере увеличения содержания Sn, вплоть до концентрации 1.97 ат. %, а энергия активации Sn увеличивается с 91.5 до 170.6 кДж/моль. Добавление Sn к Zr увеличивает жесткость матрицы, что объясняет рост энергии активации.

Одним из важнейших сплавов для ядерных технологий являются бинарные сплавы системы $Zr-Nb$. По этой причине самодиффузия Zr в бинарных сплавах системы $Zr-Nb$ была исследована Ряковой и Грузиным [126] и Ляшенко с сотр. [127], которые обнаружили, что присутствие Nb снижает коэффициент самодиффузии Zr. С другой стороны, было выявлено, что присутствие Nb приводит к увеличению фактора частоты. Также рядом авторов исследовалась диффузия Zr и Nb через межфазные границы в сплаве $Zr-2.5\% Nb$, в частности через межфазную границу α/β . В сплавах Nb наблюдаются кратчайшие миграционные пути для самодиффузии как Nb [128], так и Zr [129].

Коэффициенты объемной диффузии в фазе β -Zr (D_β), которые сами по себе на два порядка больше, чем коэффициенты диффузии в α -фазе (D_α), оказываются на 3–4 порядка меньше, чем коэффициенты межфазной диффузии (D_i) [130]. Самодиффузия и гетеродиффузия бинарных сплавов $Zr-xNb$ ($x = 1-3\%$) изучалась Tiwari с

соотр. [131], и согласно их исследованию, значения Q и D_0 для диффузии Zr в β -фазе составляют 109.9 кДж/моль и 3.83×10^{-9} м²/с, соответственно. При этом для диффузии Nb эти значения составляют 127.2 кДж/моль и 5.07×10^{-9} м²/с. Поэтому в β -фазе Nb имеет более высокую энергию активации, чем Zr. Кроме того, было продемонстрировано, что добавление Nb улучшает процесс диффузии в Zr. Интервал 105–230 кДж/моль, указанный в качестве энергии активации при низкой и высокой температуре, был использован Piotrkowski [128] при изучении энергии активации границы раздела фаз в системе Zr–Nb с использованием модели Фишера для зернограничной диффузии, которая была адаптирована для межфазных границ.

Исходя из вышесказанного следует, что наибольшее влияние на процесс диффузии оказывает элемент Nb. Необходимы дополнительные знания об этой сложной системе, поскольку на последующем этапе может образоваться множество интерметаллических соединений. Так, для понимания возникновения стабильных фаз необходимо достичь равновесного состояния. Чтобы получить хорошее представление о системе Zr–Sn–Nb–Fe, необходимо получить достоверные результаты с помощью термодинамических расчетов и соответствующих экспериментов.

Используя состав Fe от 0.03–0.75 вес. %, Sn 0–2 вес. % и Nb от 0,5–2 вес. %, Caroline Toffolon с соотр. [132, 133] дали четкое представление о несоответствии между квазиравновесным состоянием “в промышленных условиях” и полностью равновесным термодинамическим состоянием. Для системы Zr–Sn–Nb–Fe–(O) были определены температура выделения/растворения SPPs, кристаллическая структура и стехиометрия.

Можно построить псевдоравновесную фазовую диаграмму “в промышленных условиях” при 580°C и времени выдержки от 10 до 20 ч (см. рис. 6). Так, можно сделать предположение о существовании квазиравновесия. Для выяснения кристаллографической природы и состава SPPs были проведены систематические эксперименты с использованием просвечивающей электронной

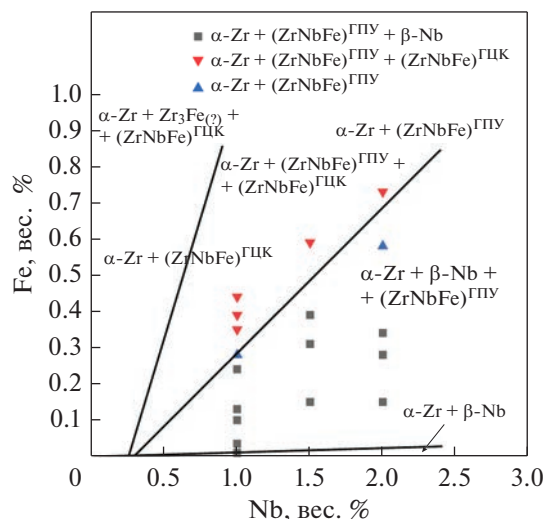


Рис. 6. Псевдо-равновесная фазовая диаграмма “в промышленных условиях” при 580°C и времени выдержки от 10 до 20 часов [133].

микроскопии. Основные выводы могут быть сделаны при исследовании соединений β -Nb и $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\Pi\Pi}$ или $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\Pi\Pi}$ и $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\PiК}$ в зависимости от концентрации Fe и Nb. Каждый вид SPP имеет различный химический состав, который не зависит от номинального состава сплава. Пределы фазовой диаграммы тройной системы и состав SPP не зависят от содержания Sn (в исследованном интервале).

ПЭМ-микрофотографии структуры, полученной после закалки из области “ $\alpha + \beta$ ”, а также результаты, полученные при нейтронографии, использовались для сравнения интерметаллических фаз в расширенном температурном диапазоне (полностью равновесное состояние). Между этими методами исследования существует значительное согласие. Термическая обработка этих сплавов дала возможность изучить влияние длительности выдержки на микроструктуру в области $\alpha + \beta$. В табл. 6 представлены результаты, свидетельствующие о необходимости длительного отжига (1000–2000 ч) даже в области (α) и ($\alpha + \beta$) для достижения полного равновесия.

Таблица 6. Фазовый состав сплава Zr–0.5Sn–1.1Nb–0.4Fe при различных режимах отжига [133]

Состав сплава (вес. %)	Температура	Время выдержки	Фазовый состав	Термодинамическое состояние
Zr–0.5Sn–1.1 Nb–0.4Fe	570°C	10–20 ч	$\alpha\text{-Zr} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\PiК} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\Pi\Pi}$	Квазиравновесное
	570°C	2000 ч	$\alpha\text{-Zr} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\Pi\Pi}$	Полностью равновесное
	650°C	100 ч	$\alpha\text{-Zr} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\PiК} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\Pi\Pi} + \beta\text{-Zr}$	Квазиравновесное
	700°C	100 ч	$\alpha\text{-Zr} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\PiК} + \beta\text{-Zr}$	Квазиравновесное
	680°C	1000 ч	$\alpha\text{-Zr} + (\text{ZrNbFe})^{\Gamma\PiК} + \beta\text{-Zr}$	Полностью равновесное

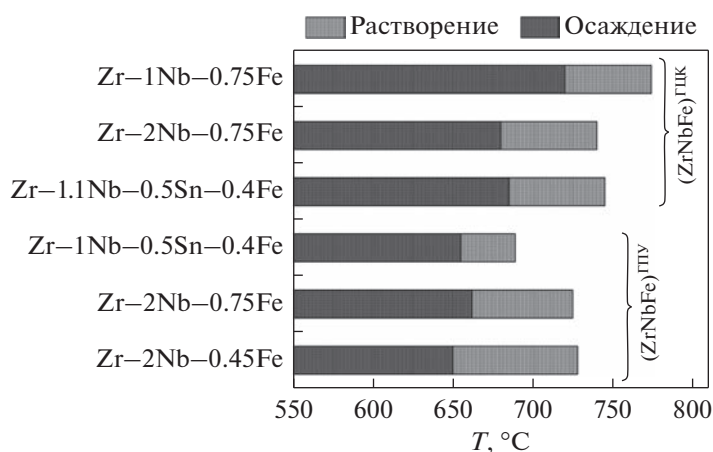


Рис. 7. Температурный диапазон существования тройных выделений в различных сплавах, определенный калориметрическим методом [133].

Для определения температурного диапазона тройных интерметаллических фаз в интервале между 570 и 750°C в квазиравновесном и полностью равновесном термодинамическом состоянии использовались три различных метода. Различные низколегированные сплавы исследовались с использованием ПЭМ и нейтронографии, результаты показали, что температурный диапазон для $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\text{ЦК}}$ составляет от 700 до 750°C и для $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\text{ПУ}}$ составляет от 650 до 700°C. Температурные диапазоны существования интерметаллических фаз, определенные калориметрическим методом, показаны на рис. 7.

Toffolon с сотр. и Liang с сотр. [79] совместно пришли к выводу при изучении фазового равновесия при изменении состава в системе Zr–Nb–Fe при 700°C в течение 6 мес., что $\beta\text{-Nb}$ является метастабильной фазой и начинает исчезать при температуре выше 590°C. $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\text{ПУ}}$ является стабильной при 680°C и начинает исчезать при увеличении температуры. При этом $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\text{ЦК}}$ является основной фазой в исследуемом температурном интервале.

ВЫВОДЫ

В данной статье проведено обширное систематическое изучение частиц вторичных фаз (SPPs) в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe на основе литературных данных об исследованиях, проведенных в различных странах. Механизм образования частиц в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe объяснен и уточнен на основе состава, кристаллографической структуры, термодинамического состояния и стабильности. Можно сделать, следующие основные выводы:

1. Основными типами SPPs в сплавах системы Zr–Sn–Nb–Fe являются: $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ (ГПУ) MgZn_2 , $(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$ (ГЦК) Ti_2Ni и $\beta\text{-Nb}$ (ОЦК).

2. В тройных сплавах наиболее изученной в предыдущих исследованиях является фаза $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$, тогда как фаза $(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$ легко распознается по химическому составу.

3. Исходя из параметра R^* , удастся достаточно точно определить тип основных выделений в некоторых сплавах в зависимости от их химического состава.

4. Кислород вносит вклад в образование фазы $(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$, тогда как Cr вносит вклад в образование фазы $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$.

5. $(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$ является более стабильной фазой, чем $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ под действием облучения и окисления, кроме того, температура растворения частиц $(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$ с кубической структурой несколько больше, чем частиц $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ с гексагональной структурой.

6. Фаза $(\text{ZrNbFe})^{\Gamma\text{ЦК}}$ является наиболее стабильной фазой по сравнению с другими выделяющимися фазами при повышении температуры в полностью равновесном состоянии.

Результаты исследований частиц вторичных фаз в этих сплавах и сделанные выводы носят, в определенной степени, консультативно-рекомендательный характер, механизм образования и эволюция вторичных фаз во внутриреакторных рабочих условиях требуют дальнейшего изучения. Поэтому очень важно продолжать исследования выделяющихся фаз в циркониевых сплавах.

ВКЛАД АВТОРОВ

А.В. Алдин: Методология, валидация, формальный анализ, визуализация, первоначальный письменный

вариант, просмотр и редактирование **Чж.В. Чен**: Просмотр, изменение формата, построение структуры статьи **И.А. Дишер**: Просмотр и редактирование **М. Самидулин**: Просмотр и редактирование **К. Янь**: Привлекательные ресурсы.

Авторы выражают искреннюю благодарность Китайской национальной программе важнейших исследований и разработок (NO.2018YFB1900100) за финансовую поддержку. Выражаем благодарность Дине Юсиф за оформление и верстку рукописи.

Авторы заявляют, что у них нет конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shebaldov P.V., Peregud M.M., Nikulina A.V., Bibilashvili Y.K., Lositski A.F., Kuz'menko N.V., Belov V.I., Novoselov A.E. E110 alloy cladding tube properties and their interrelation with alloy structure-phase condition and impurity content / in: Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp., ASTM International, 2000.
2. Nikulina A.V., Markelov V.A., Peregud M.M., Bibilashvili Y.K., Kotrekho V.A., Lositskiy A.F., Kuzmenko N.V., Shevni Y.P., Shamardin V.K., Kobylansky G.P. Zirconium alloy E635 as a material for fuel rod cladding and other components of VVER and RBMK cores / in: Zircon. Nucl. Ind. Elev. Int. Symp., ASTM International, 1996.
3. Mardon J.-P., Charquet D., Senevat J. Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy / in: Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp., ASTM International, 2000.
4. Sabol G.P. ZIRLO™ – an alloy development success // J. ASTM. 2005. V. 2. P. JAI12942.
5. Li Z., Liu J., Zhu M., Song Q. The effects of alloying elements on the properties of the new zirconium alloys // Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng // Rare Met. Mater. Eng. 1996. V. 25. P. 43–48.
6. Mei-sheng Z.H.U., Jian-zhang L.I.U., Zhong-kui L.I., Qi-zhong S. Study on structure and corrosion resistance of 8# new zirconium alloy // Rare Met. Mater. Eng. 1996. V. 25. P. 36–40.
7. Garzarolli F., Ruhmann H., Van Swam L. Alternative Zr alloys with irradiation resistant precipitates for high burnup BWR application // ASTM Spec. Tech. Publ. 2002. V. 1423. P. 119–131.
8. Goll W., Ray I. The Behavior of Intermetallic Precipitates in Highly Irradiated BWR LTP-cladding // ASTM Spec. Tech. Publ. 2002. V. 1423. P. 80–95.
9. Rudling P., Wikmark G., Lehtinen B., Pettersson H. Impact of second phase particles on BWR Zr-2 corrosion and hydriding performance / in: Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp., ASTM International, 2000.
10. Kruger R.M., Adamson R.B., Brenner S.S. Effects of microchemistry and precipitate size on nodular corrosion resistance of Zircaloy-2 // J. Nucl. Mater. 1992. V. 189. P. 193–200.
11. Zhou B. The problems of nodular corrosion in zircaloy // Chinese J. Nucl. Sci. Eng. 1993. V. 13. P. 51–58.
12. Kim H.G., Park S.Y., Lee M.H., Jeong Y.H., Kim S.D. Corrosion and microstructural characteristics of Zr–Nb alloys with different Nb contents // J. Nucl. Mater. 2008. V. 373. P. 429–432.
13. Kulkarni R.V., Krishna K.V.M., Neogy S., Srivastava D., Ramadasan E., Shrivastaw R.S., Rath B.N., Saibaba N., Jha S.K., Dey G.K. Mechanical properties of Zr–2.5% Nb pressure tube material subjected to heat treatments in $\alpha + \beta$ phase field // J. Nucl. Mater. 2014. V. 451. P. 300–312.
14. Valizadeh S., Ledergerber G., Abolhassani S., Jädernäs D., Dahlbäck M., Mader E.V., Zhou G., Wright J., Hallstadius L. Effects of secondary phase particle dissolution on the in-reactor performance of BWR cladding / in: Zircon. Nucl. Ind. 16th Int. Symp., ASTM International, 2012.
15. Kim H.-G., Park J.-Y., Jeong Y.-H. Ex-reactor corrosion and oxide characteristics of Zr–Nb–Fe alloys with the Nb/Fe ratio // J. Nucl. Mater. 2005. V. 345. P. 1–10.
16. Garzarolli F., Schumann R., Steinberg E. Corrosion optimized Zircaloy for boiling water reactor (BWR) fuel elements / in: Zircon. Nucl. Ind. Tenth Int. Symp., ASTM International, 1994.
17. Hu J., Setiadinata B., Aarholt T., Garner A., Vilalta-Clemente A., Partezana J., Frankel P., Bagot P.A.J., Lozano-Perez S., Wilkinson A.J. Understanding corrosion and hydrogen pickup of Zr nuclear fuel cladding alloys-the role of oxide microstructure, porosity, suboxide and SPPs / in: 18th Int. Symp. Zircon. Nucl. Ind., ASTM International, 2016.
18. Chen L., Zeng Q., Li J., Lu J., Zhang Y., Zhang L.-C., Qin X., Lu W., Zhang L., Wang L. Effect of microstructure on corrosion behavior of a Zr–Sn–Nb–Fe–Cu–O alloy // Mater. Des. 2016. V. 92. P. 888–896.
19. Hu J., Setiadinata B., Aarholt T., Bagot P.A.J., Moody M.P., Lozano-Perez S., Grovenor C., Garner A., Harte A., Moore K. High resolution characterisation of corrosion and hydrogen pickup of Zr cladding alloys / in: Proc. TopFuel Conf. 2015.
20. Barberis P., Charquet D., Rebeyrolle V. Ternary Zr–Nb–Fe(O) system: Phase diagram at 853 K and corrosion behaviour in the domain Nb < 0.8% // J. Nucl. Mater. 2004. V. 326. P. 163–174.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.01.007>
21. Comstock R.J., Schoenberger G., Sabol G.P. Influence of processing variables and alloy chemistry on the corrosion behavior of ZIRLO nuclear fuel cladding / in: Zircon. Nucl. Ind. Elev. Int. Symp., ASTM International, 1996.
22. Aldeen A.W., Chen Z., Disher I.A., Yan K., Zhu Y. Study of Initial β -Zr Formation in β -Quenched N36 Zirconium Alloy Using Dynamic and Metallographic Methods // Crystals. 2022. V. 12. P. 1535.
<https://doi.org/10.3390/cryst12111535>
23. Doriot S., Verhaeghe B., Soniak-Defresne A., Bossis P., Gilbon D., Chabretou V., Mardon J.-P., Ton-That M., Ambard A. Microstructural evolution of Q12TM alloy irradiated in PWRs and comparison with other Zr base alloys / in: Zircon. Nucl. Ind. 18th Int. Symp., ASTM International, 2018.

24. Kim H.-G., Kim I.-H., Choi B.-K., Park J.-Y., Jeong Y.-H., Kim K.-T. Study of the corrosion and microstructure with annealing conditions of a β -quenched HANA-4 alloy // *Corros. Sci.* 2010. V. 52. P. 3162–3167.
25. Okada Y., Watanabe S., Teshima H., Kido T., Kameda Y. Development of M-MDA as reliable cladding and structural materials. / *Proceedings of 2017 international congress on advances in nuclear power plants*. Japan, 2017. 49033625.
26. Harte A., Griffiths M., Preuss M. The characterisation of second phases in the Zr–Nb and Zr–Nb–Sn–Fe alloys: A critical review // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 505. P. 227–239.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.03.030>
27. Sun C., Yang Z., Wu Z. Study on Corrosion Resistance of N36 Zirconium Alloy in LiOH Aqueous Solution // *World J. Nucl. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 30–37.
28. Liao J.-J., Yang Z.-B., Qiu S.-Y., Peng Q., Li Z.-C., Zhou M.-S., Liu H. Corrosion of new zirconium cladings in 500°C/10.3 MPa steam: effects of alloying and metallography // *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 2019. V. 32. P. 981–994.
29. Liu W., Liu Q. Microstructure and corrosion resistance of Zr–Sn–Nb–Fe alloy // *Energy Sci. Technol.* 2009. V. 43. P. 630.
30. Baek J.H., Jeong Y.H., Kim I.S. Effects of the accumulated annealing parameter on the corrosion characteristics of a Zr–0.5Nb–1.0Sn–0.5Fe–0.25Cr alloy // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 280. P. 235–245.
31. Park J.-Y., Jeong Y.-H., Jung Y.-H. Effects of precipitation characteristics on the out-of-pile corrosion behavior of niobium-containing zirconium alloys // *Met. Mater. Inter.* 2001. V. 7. P. 447–455.
32. Jeong Y.H., Lee K.O., Kim H.G. Correlation between microstructure and corrosion behavior of Zr–Nb binary alloy // *J. Nucl. Mater.* 2002. V. 302. P. 9–19.
33. Jeong Y.H., Kim H.G., Kim D.J., Choi B.K., Kim J.H. Influence of Nb concentration in the α -matrix on the corrosion behavior of Zr–xNb binary alloys // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 323. P. 72–80.
34. Liu W., Li Q., Zhou B., Yan Q., Yao M. Effect of heat treatment on the corrosion resistance of new zirconium-based alloy // *Nucl. Power Eng.* 2005. V. 26. P. 249–253.
35. Kim H.-G., Park J.-Y., Jeong Y.-H. Phase boundary of the Zr-rich region in commercial grade Zr–Nb alloys // *J. Nucl. Mater.* 2005. V. 347. P. 140–150.
36. Jeong Y.H., Kim H.G., Kim T.H. Effect of β phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr–xNb alloys // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 317. P. 1–12.
37. Kim H.G., Jeong Y.H., Kim T.H. Effect of isothermal annealing on the corrosion behavior of Zr–xNb alloys // *J. Nucl. Mater.* 2004. V. 326. P. 125–131.
38. Woo O.T., Griffiths M. The role of Fe on the solubility of Nb in α -Zr // *J. Nucl. Mater.* 2009. V. 384. P. 77–80.
39. Shishov V.N., Peregud M.M., Nikulina A.V., Kon'kov V.F., Novikov V.V., Markelov V.A., Khokhunova T.N., Kobylansky G.P., Novoselov A.E., Ostrovsky Z.E. Structure-phase state, corrosion and irradiation properties of Zr–Nb–Fe–Sn system alloys // *J. ASTM.* 2008. V. 5. P. JAI101127.
40. Yu H., Zhang K., Yao Z., Kirk M.A., Long F., Daymond M.R. Metastable phases in Zr–Excel alloy and their stability under heavy ion (Kr^{2+}) irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 469. P. 9–19.
41. Lundin C.E. The determination of the equilibrium phase diagram, zirconium–niobium. Denver. Univ. Denver Research Inst., 1959.
42. Qiu R., Luan B., Chai L., Zhou Y., Chen J. Review of second phase particles on zirconium alloys (II): Zr–Sn–Nb–Fe alloys // *Chinese J. Nonferrous Met.* 2012. V. 22(6). P. 1605–1615.
43. Eucken C.M., Finden P.T., Trapp-Pritsching S., Weidinger H.G. Influence of chemical composition on uniform corrosion of zirconium-base alloys in autoclave tests. ASTM International, 1989.
44. Chemelle P., Knorr D.B., Van Der Sande J.B., Pelloux R.M. Morphology and composition of second phase particles in Zircaloy-2 // *J. Nucl. Mater.* 1983. V. 113. P. 58–64.
45. Tao B., Qiu R., Zhao Y., Liu Y., Tan X., Luan B., Liu Q. Effects of alloying elements (Sn, Cr and Cu) on second phase particles in Zr–Sn–Nb–Fe–(Cr,Cu) alloys // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 748. P. 745–757.
46. Ka-Yu H., Chuen-Hong T. The effect of heat treatment on the microstructure and the corrosion resistance of Zircaloy-4 in 450°C steam // *J. Nucl. Mater.* 1985. V. 136. P. 16–29.
47. Hong H.-S., Kim S.-J., Lee K.-S. Effects of alloying elements on the tensile properties and oxidation behavior of modified Zircaloy-4 in 360°C water // *J. Nucl. Mater.* 1996. V. 238. P. 211–217.
48. Sastry D.H., Luton M.J., Jonas J.J. Stacking fault energy and its influence on high-temperature plastic flow in Zr–Sn alloys // *Philos. Mag.* 1974. V. 30. P. 115–127.
49. Toffolon-Masclet C., Brachet J.C., Servant C., Joubert J.M., Barberis P., Dupin N., Zeller P. Contribution of thermodynamic calculations to metallurgical studies of multi-component zirconium based alloys. ASTM International, 2008.
50. Chen L.-Y., Sang P., Zhang L., Song D., Chu Y.-Q., Chai L., Zhang L.-C. Homogenization and Growth Behavior of Second-Phase Particles in a Deformed Zr–Sn–Nb–Fe–Cu–Si–O Alloy // *Metals (Basel)*. 2018. V. 8. P. 759.
51. Zhao W., Liu Y., Jiang H., Peng Q. Effect of heat treatment and Nb and H contents on the phase transformation of N18 and N36 zirconium alloys // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 462. P. 103–108.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.08.047>
52. Canay M., Danon C.A., Arias D. Phase transition temperature in the Zr-rich corner of Zr–Nb–Sn–Fe alloys // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 280. P. 365–371.
53. Toffolon-Masclet C., Barberis P., Brachet J.-C., Mardon J.-P., Legras L. Study of Nb and Fe precipitation in α -phase temperature range (400 to 550°C) in Zr–Nb–(Fe–Sn) alloys // *J. ASTM.* 2005. V. 2. P. JAI12321.
54. Stupel M.M., Bamberger M., Weiss B.Z. Determination of Fe solubility in α Zr by Mossbauer spectroscopy // *Scr. Met.* 1985. V. 19. P. 739–740.
55. Charquet D., Hahn R., Ortlieb E., Gros J.-P., Wadiner J.-F. Solubility limits and formation of intermetallic

- precipitates in ZrSnFeCr alloys/ in: *Zircon. Nucl. Ind. Eighth Int. Symp.*, ASTM International, 1989.
56. *Borrelly R., Merle P., Adami L.* Study of the solubility of iron in zirconium by thermoelectric power measurements // *J. Nucl. Mater.* 1990. V. 170. P. 147–156.
 57. *Filippov V.P., Bateev A.B., Lauer Y.A., Kargin N.I.* Mössbauer spectroscopy of zirconium alloys // *Hyperfine Interact.* 2013. V. 217. P. 45–55.
 58. *Ramos C., Saragovi C., Granovsky M., Arias D.* Effects of Nb content on the Zr₂Fe intermetallic stability // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 312. P. 266–269.
 59. *Aldeen A.W., Chen Z.W., Disher I.A., Zhu Y., Yan K.* Growth Kinetics of Second Phase Particles in N36 Zirconium Alloy: Zr–Sn–Nb–Fe // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 17. P. 2038–2046
 60. *Luan B.F., Chai L.J., Chen J.W., Zhang M., Liu Q.* Growth behavior study of second phase particles in a Zr–Sn–Nb–Fe–Cr–Cu alloy // *J. Nucl. Mater.* 2012. V. 423. P. 127–131.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.01.011>
 61. *Woo O.T., Carpenter G.J.C.* Microanalytical identification of a new Zr–Nb–Fe phase/ in: *Proc. 12th Int. Congr. Electron Microsc.* 1990. P. 132–143.
 62. *Kobylyansky G.P., Novosyolov A.E., Ostrovsky Z.E., Shamardin V.K., Obukhov A.V., Shishov V.N., Peregud M.M., Nikulina A.V.* Peculiarities of Structural and Behavioral Changes of Some Zirconium Alloys at Damage Doses of Up to 50 dpa / in: *Eff. Radiat. Mater.* 21st Int. Symp., ASTM International, 2004.
 63. *Sabol G.P., Kilp G.R., Balfour M.G., Roberts E.* Development of a cladding alloy for high burnup // *ASTM STP.* 1989. V. 1023. P. 227–244.
 64. *Yilmazbayhan A., Breval E., Motta A.T., Comstock R.J.* Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys // *J. Nucl. Mater.* 2006. V. 349. P. 265–281.
 65. *Nikulina A.V., Markelov V.A., Peregud M.M., Voevodin V.N., Panchenko V.L., Kobylyansky G.P.* Irradiation-induced microstructural changes in Zr–1% Sn–1% Nb–0.4% Fe // *J. Nucl. Mater.* 1996. V. 238. P. 205–210.
 66. *Shishov V.N., Peregud M.M., Nikulina A.V., Shebalov P.V., Tselischev A.V., Novoselov A.E., Kobylyansky G.P., Ostrovsky Z.E., Shamardin V.K.* Influence of zirconium alloy chemical composition on microstructure formation and irradiation induced growth/ in: *Zircon. Nucl. Ind. Thirteen. Int. Symp.*, ASTM International, 2002.
 67. *Shishov V.N.* Phase transformation in Zr–Nb–Fe–Sn system alloys/ in: *Zircon. Nucl. Ind. Sixth. Symp.*, 2010.
 68. *Shishov V.N., Peregud M.M., Nikulina A.V., Pimenov Y.V., Kobylyansky G.P., Novoselov A.E., Ostrovsky Z.E., Obukhov A.V.* Influence of structure – Phase state of Nb containing Zr alloys on irradiation-induced growth/ in: *Zircon. Nucl. Ind. Fourteenth Int. Symp.*, ASTM International, 2005.
 69. *Granovsky M.S., Canay M., Lena E., Arias D.* Experimental investigation of the Zr corner of the ternary Zr–Nb–Fe phase diagram // *J. Nucl. Mater.* 2002. V. 302. P. 1–8.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00718-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00718-3)
 70. *Ramos C., Saragovi C., Granovsky M.S.* Some new experimental results on the Zr–Nb–Fe system // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 366. P. 198–205.
 71. *Toffolon-Masclat C., Brachet J.-C., Jago G.* Studies of second phase particles in different zirconium alloys using extractive carbon replica and an electrolytic anodic dissolution procedure // *J. Nucl. Mater.* 2002. V. 305. P. 224–231.
 72. *Legras L., Charquet D., Barberis P., Mardon J.-P.* Experimental study and preliminary thermodynamic calculations of the pseudo-ternary Zr–Nb–Fe–(O,Sn) system / in: *Zircon. Nucl. Ind. Thirteen. Int. Symp.*, ASTM International, 2002. P. 361.
 73. *Barberis P., Ahlberg E., Simic N., Charquet D., Lemaignan C., Wikmark G., Dahlback M., Limback M., Tagtstrom P., Lehtinen B.* Role of the second-phase particles in zirconium binary alloys // *ASTM Spec. Tech. Publ.* 2002. V. 1423. P. 33–55.
 74. *Li Z.K., Zhou L.A., Zhang H.J., Wang W.S., Jin Z.H.* The existing form of Nb in Zr–Sn–Nb–Fe alloys and its dependence on intermediate annealing // *Rare Met. Mater. Eng.* 2004. V. 33. P. 1362–1364.
 75. *Liu W.-Q., Lei M., Geng X., Li Q., Zhou B.-X.* Effect of microstructure on the corrosion resistance of Zr–Sn–Nb–Fe zirconium alloy // *Trans. Mater. Heat Treat.* 2006. V. 27. P. 47–51.
 76. *Zhao W., Miao Z., Jiang H.* Corrosion behavior of Zr–Sn–Nb alloy // *J. Chinese Soc. Corros. Prot.* 2009. V. 22. P. 124–128.
 77. *Liang J.L., Tang Y.Y., Yan J.L.* Investigation of intermediate phases and phase transition temperature of α/β in the Zr–Sn–Nb–Fe alloy // *Trans. Mater. Heat Treat.* 2009. V. 30. P. 32–35.
 78. *Fan Q., Yuan B., Xie M., Shi M., Zhou J., Yang Z., Zhao W.* Effects of hot rolling temperature and aging on the second phase particles of Zr–Sn–Nb–Fe zirconium alloy // *Nucl. Mater. Energy.* 2019. V. 20. P. 100700.
<https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100700>
 79. *Liang J., Zhang M., Ouyang Y., Yuan G., Zhu J., Shen J., Daymond M.R.* Contribution on the phase equilibria in Zr–Nb–Fe system // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 466. P. 627–633.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.005>
 80. *Sabol G.P., Comstock R.J., Weiner R.A., Larouere P., Stanutz R.N.* In-reactor corrosion performance of ZIRLO™ and zircaloy-4 / in: *Zircon. Nucl. Ind. Tenth Int. Symp.*, ASTM International, 1994.
 81. *Korotkova N.V., Alekseeva Z.M.* Topology of Zr–Nb–Fe phase diagram within the temperature range of 500 to 800°C // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.* 1989. № 3. P. 207–214.
 82. *Alekseeva Z.M., Korotkova N.V.* Isothermal sections of Zr–Nb–Fe phase diagram within temperature range of 1600 to 850°C // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.* 1989. № 1. P. 199–205.
 83. *Tian H., Wang X., Gong W., Zhou J., Zhang H.* Recrystallization behavior of cold-rolled Zr–1Nb alloy // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 456. P. 321–328.
 84. *Kruger R.M., Adamson R.B.* Precipitate behavior in zirconium-based alloys in BWRs // *J. Nucl. Mater.* 1993. V. 205. P. 242–250.

85. *Kobylyansky G.P., Novoselov A.E., Obukhov A.V., Ostrovsky Z.E., Shishov V.N., Peregud M.M., Markelov V.A.* Radiation damage of E635 alloy under high dose irradiation in the VVER-1000 and BOR-60 reactors // *J. ASTM*. 2011. V. 8. P. JAI102941.
86. *Kobylyansky G., Novoselov A., Ostrovsky Z., Obukhov A., Shishin V., Shishov V., Nikulina A., Peregud M., Mahmood S., White D.* Irradiation-induced growth and microstructure of recrystallized, cold worked and quenched zircaloy-2, NSF, and E635 alloys/ in: *Zircon. Nucl. Ind. 15th Int. Symp., ASTM International*, 2009.
87. *Ng-Yelim J., Woo O.T., Carpenter G.J.C.* A replica technique for extracting precipitates from zirconium alloys for transmission electron microscopy analysis // *J. Electron Microsc. Tech.* 1990. V. 15. P. 400–405.
88. *Ramos C., Saragovi C., Granovsky M., Arias D.* Mössbauer spectroscopy of the Zr-rich region in Zr–Nb–Fe alloys with low Nb content // *Hyperfine Interact.* 1999. V. 122. P. 201–207.
89. *Motta A.T., Faldowski J.A., Howe L.M., Okamoto P.R.* In situ studies of phase transformations in zirconium alloys and compounds under irradiation // *ASTM Spec. Tech. Publ.* 1996. V. 1295. P. 557–579.
90. *Averin S.A., Panchenko V.L., Kozlov A.V., Sinelnikov L.P., Shishov V.N., Nikulina A.V.* Evolution of dislocation and precipitate structure in Zr alloys under long-term irradiation // *ASTM Spec. Tech. Publ.* 2000. V. 1354. P. 105–121.
91. *Okamoto H.* Fe–Zr (iron-zirconium) // *J. Phase Equilibria Diffus.* 2006. V. 27. P. 543.
92. *Stein F., Sauthoff G., Palm M.* Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe–Zr system // *J. Phase Equilibria*. 2002. V. 23. P. 480–494.
93. *Jiang M., Oikawa K., Ikeshoji T., Wulff L., Ishida K.* Thermodynamic calculations of Fe–Zr and Fe–Zr–C systems // *J. Phase Equilibria*. 2001. V. 22. P. 406–417.
94. *Toffolon C., Servant C.* Thermodynamic assessment of the Fe–Nb system // *Calphad*. 2000. V. 24. P. 97–112.
95. *Abriata J.P., Bolcich J.C.* The Nb–Zr (niobium–zirconium) system // *J. Phase Equilibria*. 1982. V. 3. P. 34–44.
96. *Arias D., Abriata J.P.* The Fe–Zr (Iron–Zirconium) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1988. V. 9. P. 597–604.
97. *Lu H.J., Zou N., Zhao X.S., Shen J.Y., Lu X.G., He Y.L.* Thermodynamic investigation of the Zr–Fe–Nb system and its applications // *Intermetallics*. 2017. V. 88. P. 91–100.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.05.008>
98. *Havinga E.E., Damsma H., Hokkeling P.* Compounds and pseudo-binary alloys with the CuAl₂ (C16)-type structure I. Preparation and X-ray results // *J. Less Common Met.* 1972. V. 27. P. 169–186.
99. *Vincze I., Van der Woude F., Scott M.G.* Local structure of amorphous Zr₃Fe // *Solid State Commun.* 1981. V. 37. P. 567–570.
100. *Aubertin F., Gonser U., Campbell S.J., Wagner H.-G.* An appraisal of the phases of the zirconium-iron system // *Int. J. Mater. Res.* 1985. V. 76. P. 237–244.
101. *Nevitt M.V., Downey J.W., Morris R.A.* A further study of Ti₂Ni-type phases containing titanium, zirconium or hafnium // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1960. V. 218. P. 1019.
102. *Kuz'ma Y.B., Markiv V.Y., Voroshilov Y.V., Skolozdra R.V.* X-ray structural analysis of some Zr–Fe and Zr–Co alloys // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. English Transl. See Inorg. Mater.* 1966. № 2.
103. *Northwood D.O., Meng-Burany X., Warr B.D.* Microstructure of Zr–2.5Nb alloy pressure tubing / in: *Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp. ASTM STP*, 1991. P. 156–176.
104. *Zhao W.* Summary on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy // *Nucl. Power Eng.* 2001. V. 22. P. 60–64.
105. *Liang J., Yiyuan T., Liangqin N., Jialin Y.A.N., Zhuang Y.* Intermetallics and phase transformations of the Zr–1.0Sn–0.3Nb–0.3Fe–0.1Cr alloy // *Rare Met.* 2008. V. 27. P. 468–472.
106. *Yang Z., Bai W., Gao N., Liu L., Zhang L.* Diffusion study in BCC Zr–Nb–Ti ternary alloys // *Calphad: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2020. V. 70. P. 101805.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101805>
107. *Prokoshkin D.A., Vasil'eva E.V., Bergasova L.L.* Diffusion of niobium with some high-melting metals. *Inst. of Metallurgy, Moscow*, 1967.
108. *Chen L., Zhang L., Chai L., Yang W., Wang L.* Microstructure and corrosion behavior of a Zr–Sn–Nb–Fe–Cu–O alloy fabricated by $\alpha + \beta$ quenching processing/ in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., IOP Publishing*, 2017. P. 12019.
109. *Chen L., Song X., Pang H., Liu L.* Progress in Nuclear Energy Influence of second phase particles on corrosion resistance of N36 alloy in superheated steam // *Prog. Nucl. Energy*. 2016. V. 93. P. 84–88.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2016.08.002>
110. *Griffiths M.* A review of microstructure evolution in zirconium alloys during irradiation // *J. Nucl. Mater.* 1988. V. 159. P. 190–218.
111. *Shishov Vn., Nikulina A.V., Markelov V.A., Peregud M.M., Kozlov A.V., Averin S.A., Kolbenkov S.A., Novoselov A.E.* Influence of neutron irradiation on dislocation structure and phase composition of Zr-base alloys/ in: *Zircon. Nucl. Ind. Elev. Int. Symp., ASTM International*, 1996.
112. *Francis E.M., Harte A., Frankel P., Haigh S.J., Jädnäs D., Romero J., Hallstadius L., Preuss M.* Iron redistribution in a zirconium alloy after neutron and proton irradiation studied by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using an aberration-corrected (scanning) transmission electron microscope // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 454. P. 387–397.
113. *Shen W., Liu C., Lei P., Ran G.* Investigation of Particles and Gas Bubbles in Zr–0.8Sn–1Nb–0.3Fe Zr Alloys Irradiated by Krypton Ions // *Materials (Basel)*. 2018. V. 11. P. 2056.
114. *Lei P., Ran G., Liu C., Ye C., Lv D., Lin J., Wu Y., Xu J.* In situ TEM study of microstructure evolution of Zr–Nb–Fe alloy irradiated by 800 keV Kr²⁺ ions // *Materials (Basel)*. 2017. V. 10. P. 437.
115. *Gros J.P., Wadier J.F.* Precipitate growth kinetics in Zircaloy-4 // *J. Nucl. Mater.* 1990. V. 172. P. 85–96.

116. Dupin N., Ansara I., Servant C., Toffolon C., Lemaignan C., Brachet J.C. A thermodynamic database for zirconium alloys // *J. Nucl. Mater.* 1999. V. 275. P. 287–295.
117. Krishnan R., Asundi M.K. Zirconium alloys in nuclear technology // *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. C Eng. Sci.* 1981. V. 4. P. 41–56.
118. Naik M.C., Agarwala R.P. Self and impurity diffusion in alpha-zirconium // *Acta Metall.* 1967. V. 15. P. 1521–1525.
119. Horvath J., Dymont F., Mehrer H. Anomalous self-diffusion in a single crystal of α -zirconium // *J. Nucl. Mater.* 1984. V. 126. P. 206–214.
120. Perez R.A., Nakajima H., Dymont F. Diffusion in α -Ti and Zr // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. P. 2–13.
121. Agarwala R.P. Diffusion and Defect Studies in Zirconium and some of its Alloys. *Trans Tech Publ*, 2004.
122. Nakajima H., Hood G.M., Schultz R.J. Diffusion of ^{59}Fe in single-crystal α -Zr // *Philos. Mag. B.* 1988. V. 58. P. 319–337.
123. Zhu Y.T., Devletian J.H. Precise determination of isomorphous and eutectoid transformation temperatures in binary and ternary Zr alloys // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. P. 6218–6222.
124. Zhu Y.T., Lowe T.C. Application of, and precautions for the use of, the rule of additivity in phase transformation // *Metall. Mater. Trans. B.* 2000. V. 31. P. 675–682.
125. Gruzin P.L., Emelyanov V.S., Ryabova G.G., Federov G.B. in: *Proc. Second Conf. Peac. Uses At. Energy*, Geneva, 1958.
126. Laik A., Dey G.K. Diffusion in Nuclear Materials/ in: *Handb. Solid State Diffus.* V. 2. Elsevier, 2017. P. 339–377.
127. Lyashenko V.S., Bykov V.N., Pavlenov L.V. Self-diffusion of zirconium and zirconium alloys with tin // *Fiz. Met. i Met.* 1959. №. 8. P. 362–369.
128. Piotrkowski R., Dymont F. Nb95 and Ni63 diffusion along the α/β interphase boundaries of A Zr–2.5 wt % Nb alloy // *J. Nucl. Mater.* 1986. V. 137. P. 94–99.
129. Iribarren M.J., Dymont F. 95Zr Diffusion along the α/β interphase boundaries of a Zr–2.5Nb alloy // *J. Nucl. Mater.* 1989. V. 161. P. 148–152.
130. Piotrkowski R. Comments on α - β phase boundary self-diffusion in Zr–2.5% Nb alloys // *J. Nucl. Mater.* 1991. V. 183. P. 221–225.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90492-P](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90492-P)
131. Tiwari G.P., Sharma B.D., Raghunathan V.S., Patil R.V. Self- and solute-diffusion in dilute zirconium-niobium alloys in β -phase // *J. Nucl. Mater.* 1973. V. 46. P. 35–40.
132. Toffolon-Masclet C., Brachet J.C., Servant C., Joubert J.M., Barberis P., Dupin N., Zeller P. Contribution of thermodynamic calculations to metallurgical studies of multi-component zirconium based alloys // *J. ASTM.* 2008. V. 5. JAI101122.
133. Toffolon C., Brachet J.C., Servant C., Legras L., Charquet D., Barberis P., Mardon J.P. Experimental study and preliminary thermodynamic calculations of the pseudo-ternary Zr–Nb–Fe–(O,Sn) system // *ASTM Spec. Tech. Publ.* 2002. P. 361–382.
<https://doi.org/10.1520/stp11397s>

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'24:539.25

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ И ПЕРЕХОДНЫХ СЛОЕВ КОНТАКТИРУЮЩИХ γ - и γ' -ФАЗ В ЖАРОПРОЧНОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ

© 2023 г. С. В. Рогожкин^{a, b, *, **, *}, Л. Б. Бер^c, А. А. Хомич^a

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

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

^cОАО “Всероссийский институт легких сплавов, ул. Горбунова, 2, Москва, 121596 Россия

*e-mail: Sergey.Rogozhkin@itep.ru

**e-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

Представлен анализ результатов исследования методом атомно-зондовой томографии гранулируемого жаропрочного никелевого сплава ВВ751П (в ат. % Ni–15Co–12Cr–0.7V–0.3C–0.9W–2.7Mo–3.4Ti–2.0Nb–8.3Al–0.02Hf–0.008B). Рассмотрены детали образования внутри частиц γ' -фазы кластеров из атомов Cr, Co и Mo размером 2–5 нм, определена ширина переходного слоя между контактирующими частицами γ - и γ' -фаз.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, сплав ВВ751П, атомно-зондовая томография, кластеры, скопления γ -образующих элементов в γ' -фазе, ширина переходного слоя между частицами γ - и γ' -фаз

DOI: 10.31857/S0015323022601404, EDN: VHXQVY

ВВЕДЕНИЕ

Гранулируемый жаропрочный никелевый сплав (ЖНС) ВВ751П является основным материалом дисков компрессора и турбины новых отечественных газотурбинных двигателей (ГТД) ПД8 и ПД14 [1]. Лопатки и диски относятся к наиболее ответственным элементам конструкции ГТД. Ресурс двигателя в первую очередь зависит от качества лопаток и дисков. Анализ наноструктуры в масштабе межатомных расстояний сплава, содержащего более десятка основных компонентов и примесей с суммарной концентрацией 45–65 ат. %, методом атомно-зондовой томографии (АЗТ) позволяет выяснить, какие особенности фазового состава и микроструктуры оказывают наибольшее влияние на комплекс характеристик сплава [2, 3]. В работе [2] изложены экспериментальные результаты исследования методами АЗТ химического состава наноразмерных частиц γ - и γ' -фаз и межфазных границ между этими частицами. Выявлено наличие внутри частиц γ' -фазы ультрадисперсных скоплений (кластеров) из атомов Cr, Co и Mo размером 1–4 нм. В работе [3] обсуждаются физические причины обогащения частиц γ - и γ' -фаз атомами тех или иных элементов, входящих в состав сплава, и степень такого обогащения,

проверяются известные закономерности, описывающие влияние химического состава ЖНС на стабильность частиц γ - и γ' -фаз и на комплекс механических характеристик ЖНС. Предлагаются некоторые новые объяснения экспериментальных закономерностей с позиций валентности и размера атомов легирующих элементов, даются рекомендации по оптимизации химического состава дисковых ЖНС.

Целью настоящей статьи является:

- выявление деталей образования внутри частиц γ' -фазы наноразмерных кластеров атомов Cr, Co, Mo и характеристика этих кластеров;
- определение зависимости ширины переходного слоя между контактирующими частицами γ - и γ' -фаз от коэффициентов диффузии химических элементов и параметров, определяющих размеры и взаимное расположение контактирующих частиц.

Ответы на эти вопросы должны способствовать как пониманию физической природы высоколегированных ЖНС, так и решению практических вопросов оптимизации химического состава сплавов и режимов их термической и термомеханической обработки.

Таблица 1. Химический состав сплава ВВ751П

	Co	Cr	V	C	W	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	Hf	B
мас. %	15.3	11	0.6	0.055	3.0	55.49	4.5	2.8	3.3	3.9	0.05	0.002
ат. %	14.95	12.19	0.67	0.26	0.94	54.48	2.7	3.38	2.04	8.32	0.016	0.008

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Подробное описание материала и методики АЗТ исследования содержится в работе [2]. В табл. 1 приведен химический состав сплава ВВ751П. Данный сплав для серийных крупногабаритных заготовок дисков получен вакуумно-индукционной плавкой. Затем плазменной плавкой и центробежным распылением быстровращающейся литой заготовки (Plasma Rotating Electrode Process, PREP) получали гранулы размером 50–100 мкм. Далее проводили горячее изостатическое прессование (ГИП) гранул в стальной капсуле; термическую обработку заготовок после ГИП, включающую обработку на твердый раствор в вакууме, закалочное охлаждение газообразным гелием под давлением, двух- или трехступенчатое старение. АЗТ-исследование проводили в НИЦ “Курчатовский институт” – ИТЭФ на томографе с фемтосекундным лазерным испарением ПАЗЛ-3D [4]. Использовали детектор на линиях задержки DLD80 с эффективностью детектирования ~90%. 3D-реконструкцию расположения атомов в образце проводили специальным программным обеспечением “КВАНТМ-3D” [5]. Представленные экспериментальные данные были получены при следующих условиях: постоянное напряжение на образце 2–9 кВ, длительность лазерного импульса – 300 фс, частота лазерных импульсов – 25 кГц, мощность лазера ~11 мВт, гармоника – 515 нм, температура образца – 50 К, вакуум в процессе исследования на уровне $(5-7) \times 10^{-10}$ Торр. Средняя интенсивность испарения: 5 атомов на 1000 воздействий лазером. Образец представлял

собой иглу с радиусом закругления кончика несколько десятков нанометров.

Для обработки экспериментальных АЗТ-данных проводили расшифровку спектров, полученных на установке ПАЗЛ-3D методом времяпролетной масс-спектрометрии, и анализ 3D-распределений химических элементов в исследованных объемах. Для характеристики особенностей частиц фаз строили профили линейных концентраций вдоль выбранных сечений исследованного объема. Для описания элементов структуры размерами менее 10 нм использовали метод максимального разделения [6].

1. Наноразмерные кластеры атомов Cr, Co, Mo внутри частиц γ' -фазы

В работе [2] были исследованы особенности распределения химических элементов в сплаве ВВ751П. На рис. 1, 2 представлены атомные карты двух участков исследованного экспериментального объема материала, на которых присутствуют кластеры атомов Cr, Co, Mo внутри частиц γ' -фазы. Установлено, что кластеры либо распределены внутри частиц γ' -фазы случайным образом, либо расположены в определенных плоскостях. Анализ расположения кластеров в плоскостях (см. рис. 2) не позволяет сделать однозначного вывода о какой-либо упорядоченности, характерной, например, для сегрегаций на малоугловых границах [7, 8]. Как правило, кластеры обогащены по Cr (~20%), Co (~10%) и Mo, а также обеднены по Ni и Nb (рис. 1–3). Иногда кластеры обогащены по

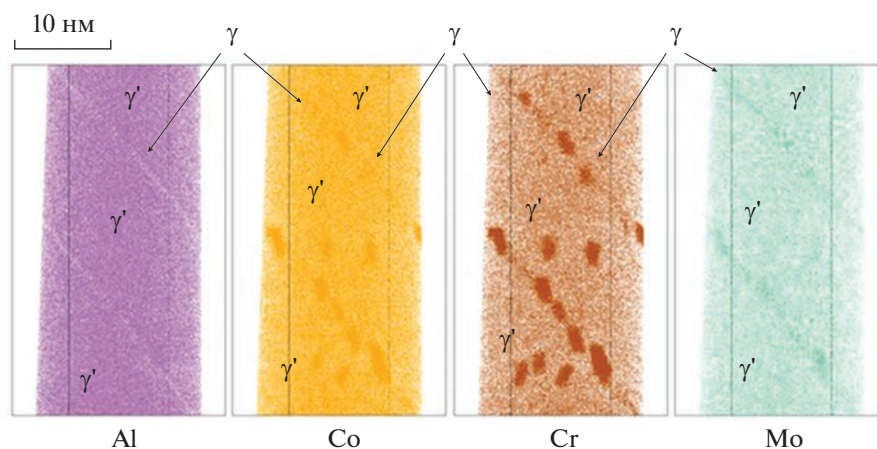


Рис. 1. Атомные карты распределения атомов Al, Co, Cr, Mo внутри исследованного объема заготовки № 2 (АЗТ анализ). Видны кластеры, расположенные как случайным образом, так и образующие строчки.

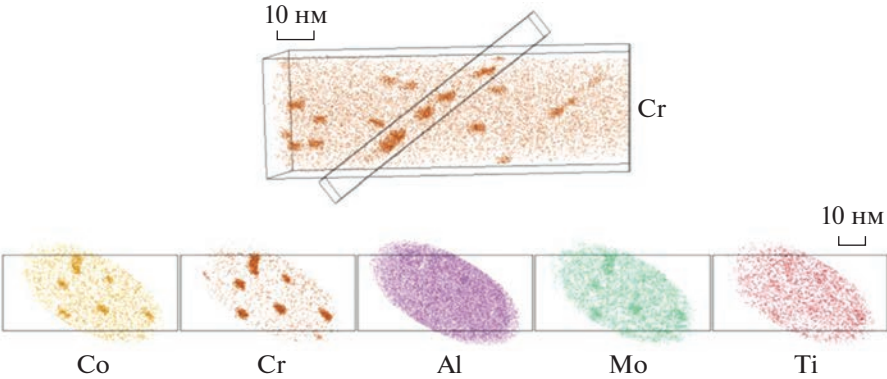


Рис. 2. Атомная карта распределения атомов Cr (сверху) с другим выделенным фрагментом заготовки № 2. Кластеры в этом фрагменте находятся в одной плоскости $\{111\}_{\gamma,\gamma'}$. На нижнем рисунке изображен тот же выделенный фрагмент после поворота в плоскость $\{111\}_{\gamma,\gamma'}$.

Ti. Обогащение и обеднение обнаруженных кластеров не зависит от их расположения в объеме материала (рис. 3).

На атомных картах (рис. 1) γ' -образующих элементов (Al, Nb, Ti) отдельные кластеры не выявляются. Только на атомной карте Al наблюдаются строчки с пониженным содержанием Al (рис. 1). Кластеры на этом рисунке, как правило, имеют эллиптическую форму и размеры 2–5 нм. Объем скопления составляет $\sim 8\text{--}100\text{ нм}^3$.

Значения радиусов атомов легирующих компонентов: 0.125–0.147 нм (табл. 3 [3]). Исходя из $V_{\text{ат}} = 4/3\pi(r_{\text{ат}})^3$, получаем, что внутри каждого из таких кластеров содержится 600–10000 атомов.

2. Ширина переходного слоя между контактирующими частицами γ - и γ' -фаз

На рис. 4 схематически показана зона контакта между соседними частицами γ - и γ' -фазы.

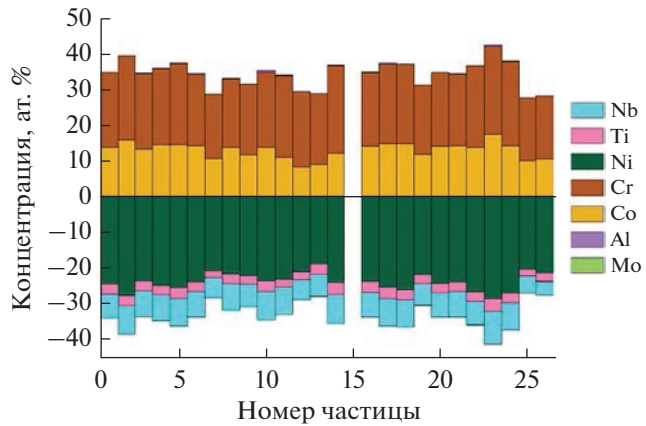


Рис. 3. Гистограмма обогащения и обеднения некоторых γ -кластеров, находящихся внутри частиц γ' -фазы. Первые 14 частиц находятся в плоскостях, остальные 11 частиц произвольно расположены в объеме материала.

Изменение концентрации i -го γ -образующего элемента в частицах γ -фазы и γ' -фазы ($C_{i\gamma}$) изображено штриховой линией, а изменение концентрации i -го γ' -образующего элемента ($C_{i\gamma'}$) — сплошной линией. Для определения ширины переходного слоя ($b_{i\gamma}$ и $b_{i\gamma'}$) между фазами проводили аппроксимацию концентрационных профилей с помощью формулы, известной из теории фазовых переходов [9, 10]:

$$C(x) = A \operatorname{th}((x - x_0)/2b) + B, \quad (1)$$

где b — ширина переходного слоя, x_0 определяет положение границы, а для сферических частиц их размер $d = 2x_0$, A , B — подгоночные коэффициенты. Для каждой из обнаруженных пяти соседних частиц определяли размер частицы d по концентрационным профилям для Ni, Al, Cr (второй и третий столбец табл. 2). Отметим, что из-за большей величины коэффициентов диффузии i -тых

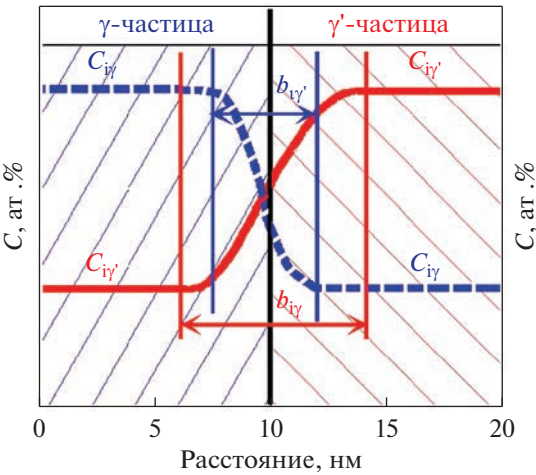


Рис. 4. Схема распределения атомов различных химических элементов в переходном слое между соседними частицами γ - и γ' -фаз в направлении, перпендикулярном межфазной границе.

Таблица 2. Ширина переходного слоя (b_i , нм) между контактирующими частицами γ - и γ' -фаз

Пер. слой	Размер частиц, d , нм		Расположение частиц	Ширина переходного слоя, b_i , нм											
	γ	γ'		B	Al	Si	Ti	Cr	Co	Nb	Mo	Fe	W	C	
1	8	>10	γ внутри γ'	8.5	6.5	6.5	7.0	6.5	6.5	6.5	6.5	—	—	—	
2	>10	>10	Рядом	—	4.0	—	4.5	3.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	—	
3	>10	7	γ' внутри γ	—	2.5	—	2.5	3.0	2.5	2.0	2.0	—	—	—	
4	>10	5.5	γ' внутри γ	—	3.5	—	4.0	4.0	3.5	—	3.0	3.5	—	—	
5	>10	>10	Рядом	—	4.0	—	5.0	4.0	3.5	3.0	3.0	5.5		8.0	

элементов в γ -фазе, чем в γ' -фазе (см. ниже), $b_{i\gamma} < b_{i\gamma'}$. Концентрационные профили (1) проводились так, чтобы они выходили на значение концентрации элементов внутри частицы, даже если вблизи границы наблюдалось некоторое увеличение. В случае, когда одна частица находилась внутри другой, значение b_i определяли справа и слева от внутренней частицы и усредняли. Полученные результаты измерения $b_{i\gamma}$ и $b_{i\gamma'}$ представлены в табл. 2.

Ошибка измерения величины b_i составляла $\sim \pm 0.2$ нм. Она зависела от величины $d_{\max}$ [2] и от условий измерения, в частности, от перпендикулярности цилиндрической области, выбранной для построения концентрационных профилей, межфазной поверхности (рис. 3 из работы [2]).

ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставим полученные результаты с литературными данными. В работе [11] методом АЗТ высокого разрешения изучали широко используемый высокопрочный дисковый сплав RR1000. О наличии внутри крупных частиц γ' -фазы ультрадисперсных скоплений γ -образующих элементов не сообщается. Однородно распределенные скопления легирующих элементов, наблюдались в другом известном промышленном дисковом сплаве средней прочности N18. Скопления размерами ~ 5 нм были обнаружены внутри частиц γ' -фазы в работах [12–14]. Каждое скопление содержит 35 ат. % Cr и 29 ат. % Co, тогда как в γ -фазе содержится меньше этих атомов (~ 26 ат. % Cr и ~ 25 ат. % Co).

Сверхструктурные рефлексy от этих скоплений отсутствовали. Это означает, что в данных скоплениях произошло фазовое превращение (разупорядочивание) $L1_2 \rightarrow$ ГЦК. Обсуждались возможные причины появления таких скоплений, но к определенным выводам авторы [12–14] не пришли. О строчках из скоплений γ -образующих элементов в этих работах не сообщается.

В работах [15, 16] были изучены монокристаллы сплава MD2 в исходном состоянии и после испытаний на ползучесть. Монокристаллы были

вырезаны так, чтобы их продольная ось была параллельна направлению $\langle 110 \rangle_{\gamma, \gamma'}$. Испытания на ползучесть проводили при температурах 775–850°C и напряжениях 625–700 МПа. На кривых ползучести наблюдались все три стадии: неустановившаяся ползучесть, установившаяся ползучесть и ускоренная ползучесть. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) показано, что в этих условиях на первой стадии ползучести внутри частиц γ' -фазы появляются микродвойники (пластины двухатомной или трехатомной толщины с разупорядоченной ГЦК-решеткой, лежащие в плоскости $(111)_{\gamma, \gamma'}$ и повернутые на 60° вокруг направления $[111]_{\gamma, \gamma'}$, перпендикулярного этой плоскости). Название “микродвойники” употреблено из-за минимально возможной толщины и двойниковой ориентации таких пластин относительно содержащей их частицы γ' -фазы. На второй стадии ползучести микродвойники росли в направлениях своей дли-

Таблица 3. Диффузионная длина различных элементов в объеме γ -фазы ЖНС (ℓ_i , нм, γ) и в объеме γ' -фазы ЖНС (ℓ_i , нм, γ') при $T = 600^\circ\text{C}$, $t = 1$ мин и ширина переходного слоя между контактирующими частицами (b_i , нм)

Элемент	ℓ_i , нм, γ	ℓ_i , нм, γ'	b_i , нм
C	34000	—	8.0
B	—	—	8.5
Al	180	—	2.5–6.5
Si	—	—	6.5
Ti	170	14	2.5–7.0
Cr	170	—	3.0–6.5
Co	74	—	2.5–6.5
Nb	450	2.2	2.0–6.5
Mo	73	1.4	2.0–6.5
W	26	—	3.0
Fe	—	—	3.5–5.5

ны и ширины. Вклад микродвойникования в суммарную деформацию ползучести $\epsilon = 10\text{--}13\%$ в конце второй стадии составлял $64\text{--}96\%$.

Механизмы микродвойникования γ' -фазы высоколегированных ЖНС рассмотрены в [16]. Этот процесс имеет место и в моно-, и в поликристаллических материалах. Деформация γ' -фазы микродвойникованием осуществляется перемещением под действием приведенного касательного напряжения в плоскостях $\{111\}_{\gamma\gamma'}$ сложной конфигурации, включающей сам микродвойник, два внутренних дефекта упаковки (ДУ) с противоположной ориентацией антифазных доменов, плоскую антифазную границу (АФГ) и внешний ДУ. Границами между микродвойником и окружающей его частицей γ' -фазы являются плоские АФГ. Микродвойник, образовавшийся внутри частицы γ' -фазы в одном зерне, в процессе деформации ползучести переходит в соседнюю частицу γ' -фазы той же ориентации, затем в другую частицу γ' -фазы, доходит до границы зерна и либо тормозится, либо инициирует появление микродвойника в соседнем зерне.

Важные детали микродвойникования применительно к серийному дисковому сплаву ME3 (René 104) изучены в работах [17, 18]. Было показано, что для зарождения в упорядоченной кристаллической структуре лидирующей двойнивающей частичной сверхдислокации Шокли типа $\{211\}_{\gamma}$ требуется одновременный поворот двух атомов Al и двух атомов Ni на 60° с образованием разупорядоченной ГЦК-решетки. Для осуществления такого поворота нужно преодолеть высокий энергетический барьер (~ 300 мДж/м²). Но этот барьер будет значительно меньше, если в повороте будут участвовать не атомы Al и Ni фазы Ni₃Al с кристаллической решеткой $L1_2$, а находящиеся в той же решетке γ' -фазы атомы γ -образующих элементов Cr, Co, Mo и др. Указанные элементы могут поступить из расположенного рядом ДУ, окаймленного частичными сверхдислокациями типа Шокли $\frac{a}{6}[\bar{2}11]_{\gamma}$ и $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]_{\gamma}$, составляющими полные парные сверхдислокации $\frac{a}{2}[\bar{1}10]_{\gamma}$ в плоскостях $(111)_{\gamma}$. Возможность диффузионного обогащения ДУ в кристаллической решетке $L1_2$ γ -образующими элементами обусловлена тем, что растворимость этих элементов внутри ДУ отличается от их растворимости в остальном объеме упорядоченной γ' -фазы. Сегрегации такого типа внутри ДУ γ' -фазы имеют такую же природу, как и известные сегрегации Сузуки внутри ДУ в решетке ГЦК [19].

В работе [17] методом АЗТ на границах микродвойников внутри частиц γ' -фазы наблюдались

строчки из кластеров Cr и Co размером ~ 4 нм, очень похожие на те, которые представлены на рис. 1, 2 настоящей работы. Таким образом, строчки из кластеров γ -образующих элементов с разупорядоченной ГЦК-решеткой создаются сложным механизмом, включающим не только деформацию, но и диффузию. О наблюдении внутри частиц γ' -фазы однородно распределенных кластеров γ -образующих элементов в работах [17, 18] не сообщается.

В работе [18], как и в ряде других работ, где исследовали структуру деформированных высоколегированных ЖНС, показано, что в условиях ползучести при сравнительно низких температурах $650\text{--}850^\circ\text{C}$ и достаточно высоких напряжениях $650\text{--}750$ МПа основной вклад в деформацию ползучести вносит не деформация γ -фазы, как это имеет место в менее легированных ЖНС, а деформация γ' -фазы. Главным механизмом деформации γ' -фазы является скольжение парных дислокаций, разделенных ДУ [19]. В отличие от этого, в случае деформирования γ' -фазы наиболее существенный вклад в общую деформацию ползучести (до 90%) вносит микродвойникование [16–18].

Интересно, что в одном и том же диске из сплава ME3 (René 104) при одних и тех же условиях испытаний ($\sigma = 724$ МПа, $T = 677^\circ\text{C}$) сопротивление ползучести образцов, вырезанных из обода, оказалось значительно выше, чем в случае образцов, вырезанных из ступицы [20]. Более высокая жаропрочность материала обода связана с тем, что скорость закалочного охлаждения материала в более тонком ободке была выше, чем в материале более толстой ступицы. Исследования методами ПЭМ и РЭМ показали, что повышенная скорость закалочного охлаждения уменьшила размер субмикроскопических частиц γ' -фазы с ~ 0.3 до ~ 0.18 мкм, увеличила плотность распределения этих частиц в объеме сплава и уменьшила ширину прослоек γ -фазы, т.е. расстояния между частицами γ' -фазы. Это привело к изменению механизма деформации. Если в ступице основным механизмом деформации ползучести была деформация широких прослоек γ -фазы, осуществляемая движением дислокаций, то в ободке основным механизмом деформации ползучести было микродвойникование более дисперсных частиц γ' -фазы. Высокое сопротивление ползучести материала обода связано с тем, что для начала микродвойникования в дисперсных частицах γ' -фазы требуются более высокие напряжения, чем для скольжения дислокаций в более крупных частицах γ -фазы.

В работе [2] в одном и том же материале (сплав BV751П) впервые обнаружены как строчки из кластеров γ -образующих элементов, так и одно-

родно распределенные кластеры. Причиной появления тех и других кластеров, очевидно, является избыточное содержание атомов γ -образующих элементов (Cr, Mo, Co) в сплаве ВВ751П. Критерий $\bar{M}_d$ (среднее значение верхнего уровня энергии валентных электронов для всех легирующих элементов сплава) этого сплава равен 0.986, а у сплава N18 $\bar{M}_d = 0.960$ эВ [3]. Согласно [21] при $\bar{M}_d \geq 0.915$ эВ избыточные γ -образующие элементы в равновесном состоянии должны находиться в σ -фазе. На самом деле об экспериментальных наблюдениях частиц σ -фазы в известных нам источниках не сообщается. В соответствии с [3] сплавы ВВ751П и N18 относятся к 5 группе сплавов со средним содержанием γ - и γ' -образующих элементов. В сплаве ВВ751П содержится 33.8 мас. % γ -образующих элементов и 13.8 мас. % γ' -образующих элементов, в сплаве N18 — 31.2 мас. % γ -образующих элементов и 14.3 мас. % γ' -образующих элементов.

Наиболее вероятной причиной появления наблюдавшихся в настоящей работе строчек из кластеров атомов γ -образующих элементов Cr, Co, Mo размером 1–5 нм внутри сравнительно более крупных частиц γ' -фазы является микродвойникование и сегрегация γ -образующих элементов внутри однослойных и двухслойных плоских микродвойников. В цитированных выше работах [18, 20] микродвойникование было результатом деформации ползучести. В настоящей работе микродвойникование могло произойти под действием термических напряжений, порожденных интенсивным струйным закалочным охлаждением газообразным гелием под давлением. Сама по себе деформация, вызванная различием температур по сечению заготовки в процессе закалочного охлаждения, невелика ($\epsilon < 0.3\%$ [22]) из-за малой величины коэффициента термического расширения для металлов. Однако из-за высокого градиента температур по сечению заготовки и низкой теплопроводности сплава при температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$ величина растягивающих напряжений на поверхности заготовки достигает ~ 1000 МПа [23]. Поскольку такие напряжения выше $\sigma_{0.2}$ материала при этих температурах, в материале сплава в процессе закалочного охлаждения возможна деформация ползучести с существенно более высокой степенью, чем обусловленная только термическим расширением из-за разности температур по сечению заготовки.

В процессе закалочного охлаждения и последующего старения избыточные атомы γ -образующих элементов стремятся покинуть положения $\alpha \{1/2 \ 1/2 \ 0\}_\gamma$ в упорядоченной кристаллической решетке $L1_2$ и диффундируют в равновесные для них положения $\beta \{0 \ 0 \ 0\}_\gamma$. В процессе дальнейшей

диффузии эти атомы образуют кластеры, в которых происходит фазовый переход $L1_2 \rightarrow \text{ГЦК}$. Интересно, что образование внутри частиц γ' -фазы однородно распределенных неупорядоченных частиц γ -фазы размером 10 нм, содержащих, в основном, атомы Ni, вызвало не разупрочнение, а упрочнение. Такое явление имело место в результате увеличения длительности старения с 96 ч до 300 ч при 700°C тройного сплава, содержащего (в мас. %) 79% Ni, 11.9% Al, 9.1% Ti. Твердость сплава в этом случае увеличилась с 280 до 330 HV [24].

Наличие строчек из кластеров γ -образующих элементов внутри частиц γ' -фазы, наблюдавшихся в настоящей работе и объясняемых микродвойникованием, свидетельствует о том, что высокотемпературная деформация сплава ВВ751П, как и других высокопрочных ЖНС последних поколений, происходит преимущественно не за счет деформации матрицы (высоколегированной γ -фазы), а путем деформации γ' -фазы.

Проанализируем полученные результаты по ширине межфазных границ с учетом общих закономерностей диффузии, индивидуальных особенностей морфологии контактирующих частиц и условий измерения.

В табл. 3 для различных элементов, указанных в табл. 2, представлены рассчитанные по литературным данным значения диффузионной длины $\ell_i = \sqrt{(2D_i t)}$, если гетеродиффузия происходит при довольно низкой температуре ($T = 600^\circ\text{C}$) в течение сравнительно короткого времени ($t = 1$ мин). Здесь $D_i = D_{0i} \exp(-Q_i/RT)$ — коэффициент диффузии i -го элемента в ЖНС, Q_i — энергия активации диффузии i -го элемента в ЖНС, D_{0i} — соответствующий предэкспоненциальный множитель, $R = 8.3144$ Дж/(моль К). Значения Q_i и D_{0i} для Cr, Ti, Mo, W взяты из [25–27]; для Al — из [27]; для V, Nb — из [28]. Литературные данные о значениях Q_i и D_{0i} в ЖНС для B, Si и Fe не были обнаружены.

Анализ табл. 3 показывает, что для всех элементов диффузионная длина ℓ_i даже при низкой температуре и за короткое время ($T = 600^\circ\text{C}$, $t = 1$ мин) значительно больше значений экспериментальной ширины переходного слоя b_i . Этот факт позволяет установить, что переходный слой между контактирующими фазами является практически равновесным, т.е. он был сформирован в материале сплава в процессе ГИП (температура ГИП была выше сольвуса) и последующей термической обработки.

Распад пересыщенного γ -твердого раствора (ПТР) с образованием частиц γ' -фазы начинается в процессе закалочного охлаждения и продолжается во время старения. Пока пересыщение ПТР достаточно велико, частицы γ' -фазы зарождаются

и растут независимо друг от друга за счет диффузии γ' -образующих легирующих элементов через γ -матрицу (стадия роста) [29]. Основной движущей силой укрупнения частиц γ' -фазы на стадии роста является разность термодинамических потенциалов ПТР и суммарной свободной энергии равновесного γ -твердого раствора и частиц γ' -фазы. Окончание этого процесса характеризуется постоянством объемной доли γ' -фазы и достижением равновесной концентрации γ -твердого раствора. Последующие изменения размера выделений происходят путем их коагуляции за счет уменьшения энергии межфазной поверхности. Для никелевых жаропрочных сплавов эта величина равна ~ 0.5 энергии АФГ. Кинетика укрупнения частиц γ' -фазы на стадии коагуляции значительно более медленная, чем на стадии роста. Заметное влияние на кинетику укрупнения частиц γ' -фазы оказывают объемная доля γ' -фазы, величина межфазных напряжений (определяемая мисфитом) и некоторые другие факторы [29].

Ширина переходного слоя, b_i , между соседними когерентными частицами γ - и γ' -фазы зависит от того, находится ли данная частица на стадии роста или на стадии коагуляции. На стадии роста выделений b_i существенно больше, чем на стадии коагуляции. В то же время для каждого переходного слоя, данные о котором содержатся в табл. 2, соотношения между величинами b_i соответствуют соотношениям между диффузионными длинами для тех же элементов (табл. 3), т.е. определяются коэффициентами диффузии. Самыми большими являются величины b_i и ℓ_{ii} для В и С, самыми низкими — для Мо, Nb и W. Близкие значения ℓ_i для Al, Ti, Cr соответствуют близким между собой значениям b_i для тех же элементов. Это означает, что диффузионные процессы для каждого изученного переходного слоя нужно рассматривать индивидуально, в зависимости от природы частиц (принадлежит ли более дисперсная из двух соседних частиц к γ -фазе или к γ' -фазе), от размера частиц и от условий наблюдения частиц.

Сравним значения b_i для нескольких соседних слоев (табл. 2). В случае переходных слоев 2 и 5 обе близлежащие частицы имеют размеры > 10 нм. Видно, что разница в значениях b_i одних и тех же элементов в данном случае не превышает ошибки измерения. Сравнение переходного слоя 1 со слоями 2 и 5 показывает, что b_i одинаковых элементов в случае слоя 1 в 2–3 раза больше, чем для слоев 2 и 5. Этот факт можно объяснить тем, что более мелкая частица γ -фазы в слое 1 в процессе коагуляции растворяется быстрее, что приводит к росту b_i . Аналогично объясняется более высокое значение b_i при сравнении слоев 3 и 4: более дисперсная частица γ' -фазы (слой 4) при коагуляции

растворяется быстрее. Сравнение слоев 1, 3 и 4 показывает, что частицы γ -фазы растворяются быстрее, чем частицы γ' -фазы. Это связано с тем, что коэффициенты диффузии одних и тех же элементов и, соответственно, значения диффузионной длины ℓ_i , в γ -фазе значительно больше, чем в γ' -фазе. В ГЦК-решетке γ -фазы диффузия осуществляется путем случайных перескоков вакансий в любой узел решетки в первой координационной сфере. В упорядоченной структуре $L1_2$, как и в случае других упорядоченных фаз и интерметаллидов, перескоки вакансий должны соответствовать положениям атомов в определенных узлах решетки. Они не являются случайными, что резко замедляет диффузию и уменьшает соответствующую величину b_i .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Томографический атомно-зондовый анализ гранулируемого жаропрочного никелевого сплава ВВ751П позволил осуществить характеризацию кластеров и переходных слоев наноструктуры:

1. Внутри частиц γ' -фазы были обнаружены строчки из кластеров γ -образующих элементов (Cr, Co, Mo), имеющих размеры 2–5 нм, содержащие от шестисот до десяти тысяч атомов, и такие же кластеры, расположенные между строчками. Наличие указанных кластеров объясняется тем, что сплав ВВ751П содержит избыточное количество атомов Cr, Co, Mo по отношению к их пределу растворимости. По этой причине γ' -фаза в этом сплаве нестабильна, и фазовый переход $L1_2 \rightarrow$ ГЦК в кластерах понижает свободную энергию сплава.

2. Наиболее вероятной причиной появления наблюдавшихся строчек из кластеров γ -образующих элементов внутри крупных частиц γ' -фазы является микродвойникование, вызванное высокими закалочными напряжениями в процессе интенсивного струйного закалочного охлаждения заготовки. Наличие микродвойникования свидетельствует о том, что высокотемпературная деформация сплава ВВ751П, как и ряда других высокопрочных ЖНС, происходит преимущественно не за счет деформации матрицы (высоколегированной γ -фазы), а путем деформации частиц γ' -фазы.

3. Сопоставление ширины переходного слоя b_i между соседними частицами γ - и γ' -фаз, измеренной для различных легирующих элементов, с диффузионной длиной этих элементов при разных температурах и выдержках показало, что переходный слой между частицами является почти равновесным.

4. Сравнение значений ширины переходного слоя b_i для пяти переходных слоев между частица-

ми γ - и γ' -фаз показало, что чем мельче частица, тем быстрее она растворяется при коагуляции, тем шире переходный слой. Из-за того, что коэффициенты диффузии одних и тех же элементов в γ -фазе значительно больше, чем в γ' -фазе, частицы γ -фазы при коагуляции растворяются быстрее, чем частицы γ' -фазы. Это приводит к увеличению ширины переходного слоя b_i в случае коагуляции частиц γ -фазы внутри частиц γ' -фазы по сравнению с величиной b_i при растворении частиц γ' -фазы внутри частиц γ -фазы.

Томографические атомно-зондовые исследования выполнены в Центре коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иноземцев А.А., Черкашнев Н.Н., Черкашнев Г.В. Сотрудничество АО “ОДК-Авиадвигатель” и ОАО “ВИЛС” в создании новых авиационных двигателей // *Технология легких сплавов*. 2021. № 2. С. 48–52.
2. Рогожкин С.В., Бер Л.Б., Никитин А.А., Хомич А.А., Разницын О.А., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Карашаев М.М., Залужный А.Г. Исследование гранулируемого жаропрочного никелевого сплава методом атомно-зондовой томографии // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 1. С. 60–71.
3. Бер Л.Б., Рогожкин С.В., Хомич А.А. Распределение легирующих элементов между частицами γ - и γ' -фаз в жаропрочном никелевом сплаве // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 2. С. 177–191.
4. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Разницын О.А., Кириллов С.Е. Прототип атомного зонда с лазерным испарением // *Приборы и техника эксперимента*. 2017. № 3. С. 129–134. <https://doi.org/10.7868/S0032816217020227>
5. Алеев А.А., Рогожкин С.В., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Разницын О.А., Никитин А.А., Искандаров Н.А., Корчуганова О.А., Кириллов С.Е. Программный комплекс по восстановлению, обработке и анализу томографических атомно-зондовых данных “КВАНТМ-3D” V1.0.0. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018661876, рег. 20.09.2018.
6. Miller M.K. Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level. Kluwer Academic, N.Y., 2000. P. 239.
7. Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Никитин А.А., Хомич А.А., Хорошилов В.В., Богачев А.А., Лукьянчук А.А., Разницын О.А., Шутков А.С., Кулевова Т.В., Федин П.А., Залужный А.Г. Сегрегация легирующих элементов на малоугловые границы в ферритно-мартенситных сталях при облучении ионами // *Перспективные материалы*. 2020. №5. С. 38–50. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-5-38-50>
8. Rogozhkin S.V., Iskandarov N.A., Nikitin A.A., Khomich A.A., Khoroshilov V.V., Bogachev A.A., Lukyan-
chuk A.A., Raznitsyn O.A., Shutov A.S., Kulevoy T.V., Fedin P.A., Zaluzhnyi A.G. Segregation of Alloying Elements on Small-Angle Grain Boundaries in Ferritic-Martensitic Steels under Ion Irradiation // *Inorganic Mater.: Applied Research*. 2020. V. 11. № 5. P. 1103–1109. <https://doi.org/10.1134/S2075113320050275>
9. Паташинский А.З., Шумило Б.И. Теория релаксации метастабильных состояний // *Журн. теоретич. и экспериментальной физики*. 1979. Т. 77. С. 1417–1431.
10. Devyatko Y.N., Rogozhkin S.V., Fedotov B.A. Theory of the kinetics of nucleation in adsorbing layer: the approach based on the relaxation of order parameter field // *Surface Science*. 1996. V. 345. P. 138–154.
11. Bagot P.A.J., Silk O.B.W., Douglas J.O., Pedrazzini S., Crudden D.J., Martin T.L., Hardy M.C., Moody M.P., Reed R.C. An Atom Probe Tomography study of site preference and partitioning in a nickel-based superalloy // *Acta Materialia*. 2017. V. 125. P. 156–165.
12. Auburtin P., Wang T., Cockcroft S.L., Mitchell A. Freckle formation in superalloys // *Metall. Mater. Trans. B*. 2000. V. 31. P. 801–811.
13. Cadel E., Lemarchand D., Chamberland S., Blavette D. Atom Probe tomography investigation of the microstructure of superalloys N18 // *Acta Materialia*. 2002. V. 50. P. 957–962.
14. Lemarchand D., Chamberland S., Cadel E., Blavette D. Investigation of grain-boundary structure-segregation relationship in an N18 nickel-based superalloy // *Phil. Mag. A*. 2002. V. 82. P. 1651–1669.
15. Mottura A., Miller M.K., Reed R.C. Atom probe tomography analysis of possible rhenium clustering in nickel-based superalloys // *Superalloys*. 2008. P. 891–900.
16. Barba D., Pedrazzini S., Vilalte-Clemente A., Wilkinson A.J., Moody M.P., Bagot P.A.G., Jerusalem A., Reed R.C. On the composition of microtwins in a single crystal nickel-based superalloy // *Scripta Mater*. 2017. V. 127. P. 37–40.
17. Barba D., Alabort E., Pedrazzini S., Collinz D.M., Wilkinson A.J., Bagot P.A.G., Moody M.P., Atkinson C., Jerusalem A., Reed R.C. On the microtwinning mechanism in a single crystal superalloy // *Acta Mater*. 2017. V. 135. P. 314–329.
18. Unocic R.R., Sarosi P.M., Viswanathan G.B., Mills M.G., Whitt D.A. The Creep deformation mechanisms of nickel base superalloy René 104 // *Microscopic Microanalysis*. 2005. V. 11 (Supply 2). P. 1874–1875.
19. Штрель М.А. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. Учебник. М.: МИСИС, 1997. 527 с.
20. Unocic R.R., Kovarik L., Shen C., Sarosi P.M., Wang Y., Li J., Ghosh S., Mills M.G. Deformation mechanisms in Ni-base disk superalloys at higher temperatures // *Superalloys*. 2008. P. 377–385.
21. Morinaga M., Yucava N., Adachi H., Ezaki H. New PHACOMP and its application to alloy design // *Superalloys*. 1984. (Fifth International Symposium). AIME, 1984. P. 523–532.

22. Штремель М.А. Разрушение. Книга 1. Разрушение материала. Монография. М.: МИСиС. 2014. 670 с. Книга 2. Разрушение структур. Монография. М.: МИСиС, 2015. 976 с.
23. Бер Л.Б. Температурно-временные диаграммы распада γ -твердого раствора в гранулируемых жаропрочных никелевых сплавах ЭП741НП и ВВ751П, их построение и использование при закатке заготовок дисков // Технология легких сплавов. 2017. № 4. С. 5–15.
24. Tian V.H., Sano T., Nemoto M. Hardening of ordered γ -Ni₃(Al,Ti) by precipitation of disordered γ // Scripta Met. 1986. V. 20. № 6. P. 933–936.
25. Smithells Metals Reference Book. 8th Edition. Eds W.F. Gale, T.C. Totemeier. N.Y., 2004. 2080 p.
26. Burachunsky V., Cahoon J.R. A theory for solute impurity diffusion, which considers engel-brewer valences, balancing the fermi energy levels of solvent and solute, and differences in zero point energy // Met. Mater. Trans. A. 1997. V. 28. P. 563–582.
27. Епишин А.И., Линк Т., Нольце Г., Светлов И.Л., Бокштейн Б.С., Родин А.О., Нойман Р.С., Одер Г. Диффузионные процессы в многокомпонентной системе никелевый жаропрочный сплав–никель // ФММ. 2014. Т. 115. № 1. С. 23–31.
28. Moniruzzaman Md., Fukaya H., Murata Y., Tanaka K., Iruji H. Diffusion of Al and Al-Substituting Elements in Ni₃Al at Elevated Temperatures // Mater. Trans. 2012. V. 53. № 12. P. 2111–2118.
29. Чуистов К.В. Старение металлических сплавов. Киев: Академперіодика, 2003. 567 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 548.735.6

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПОВОРОТ ПРИ МАРТЕНСИТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ В СПЛАВАХ С ТЕРМОУПРУГИМ И НЕТЕРМОУПРУГИМ МАРТЕНСИТОМ

© 2023 г. В. М. Гундырев^а, *, В. И. Зельдович^а, **

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

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

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

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Показано, что применение кристаллографической теории мартенситного превращения вместо феноменологической теории позволяет получить в кристаллографическом анализе реальное представление о механизме мартенситного превращения, а также рассчитать помимо прежних характеристик, новую важную характеристику — релаксационный поворот кристаллитов мартенсита для получения инвариантной плоскости. Показано, что угол релаксационного поворота наиболее сильно зависит от кристаллографических систем исходной и конечной фаз, а также от параметров решеток этих фаз. Было обнаружено, что размытие текстурных пиков мартенсита, определяемое как половина интегральной ширины текстурного максимума, зависит прямо пропорционально от угла релаксационного поворота кристаллов мартенсита.

Ключевые слова: мартенситное превращение, термоупругий и нетермоупругий мартенсит, кристаллографическая теория мартенситного превращения, релаксационный поворот, текстура мартенсита

DOI: 10.31857/S0015323022100278, **EDN:** VHTBJD

ВВЕДЕНИЕ

В феноменологической теории мартенситного превращения (ФТМП) деформация формы записывается как произведение трех матриц:

$$P_1 = RPB, \quad (1)$$

где B — чистая деформация решетки аустенита для получения решетки мартенсита, P — деформация мартенсита при инвариантной решетке, R — поворот мартенситной пластины. Деформация B (деформация Бейна) связана лишь с параметрами решеток, а P и R определяются из требования наличия инвариантной плоскости. При разработке феноменологической теории авторы [1] исходили из того, что однородная деформация решетки при мартенситном превращении является “нечистой” деформацией (“impure” distortion), которую можно разложить на “чистую” деформацию (“pure” distortion) и вращение. (Согласно [1], “чистая” деформация характеризуется существованием, по крайней мере, одного набора фиксированных в теле ортогональных осей, которые не вращаются при данной деформации. Они называются главными осями деформации. В случае “нечистой” деформации такого набора осей не существует. “Нечистая” деформация всегда может быть представлена как

результат объединения “чистой” деформации с вращением образца как твердого тела.)

Согласно феноменологической теории, примененной к сплаву с двойникованным мартенситом, угол поворота равен $\sim 10^\circ$ [1, 2]. Такой большой поворот можно объяснить тем, что реальная деформация решетки происходит сдвигом, а в расчетной схеме по феноменологической теории используется деформация Бейна. Если в качестве B брать нечистую деформацию, т.е. содержащую, помимо чистой деформации, также вращение, то угол поворота будет в несколько раз меньше [3]. Недостатком ФТМП является отсутствие информации о реальном механизме деформации решетки аустенита. Чтобы описание мартенситного превращения было реалистичным, нужно подобрать такую деформацию решетки аустенита, при которой угол дополнительного поворота будет минимальным. Очевидно, деформация решетки при мартенситном превращении должна включать сдвиговый механизм, так как при сдвиге помимо чистой деформации решетки происходит нужное вращение.

В нашей работе [3] была предложена кристаллографическая теория мартенситного превращения (КТМП), в которой использован другой ва-

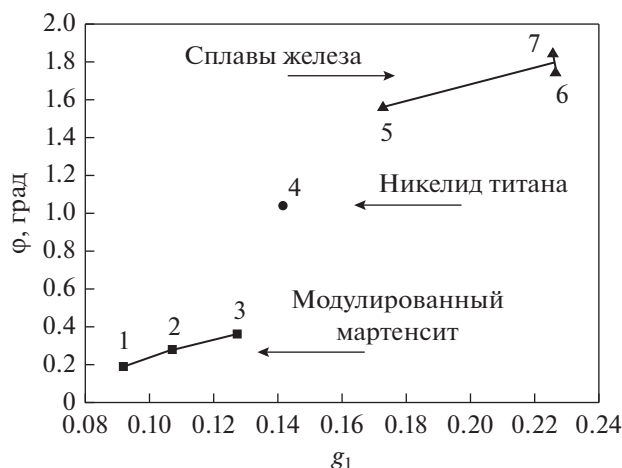


Рис. 1. Зависимость угла релаксационного поворота φ от макросдвига g_1 . Цифры указывают номер сплава из табл. 1.

риант деформации решетки аустенита до параметров мартенсита, приближенный к реальному механизму превращения. Он состоит из сдвига Γ_1 и, соответственно, другой чистой деформации B_1 . Сдвиг Γ_1 совпадает с первым сдвигом из двухсдвигового механизма образования мартенсита Курдюмова–Закса [4]. При расчете по КТМП угол поворота φ получается почти в 6 раз меньше, чем при расчете по ФТМП, а именно $\varphi = 1.75^\circ$. Данный поворот мы назвали релаксационным. Деформация формы в этом случае записывается в виде произведения четырех матриц:

$$P_1 = R_1 P B_1 \Gamma_1. \quad (2)$$

Матрица Γ_1 описывает деформацию аустенита путем сдвига обычно по плоскости двойникования в направлении двойникования. Так в сплавах с исходной решеткой ГЦК (сплавы Fe–31% Ni, Fe–1.75% C и сталь 37ХНЗА) сдвиг Γ_1 происходит по плоскости (111) в направлении $[11\bar{2}]$ (первый Курдюмовский сдвиг). В сплавах с исходной решеткой $B2$ (сплавы $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ и $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$) и исходной решеткой $L2_1$ (сплавы $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$ и $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$) сдвиг Γ_1 происходит по плоскости (112) в направлении $[\bar{1}\bar{1}1]$ за исключением никелида титана. В нем сдвиг Γ_1 происходит по той же плоскости, но в противоположном направлении, а именно $[11\bar{1}]$. Система сдвига (112) $[\bar{1}\bar{1}1]$ совпадает с системой двойникования в ОЦК кристаллах. В неупорядоченном состоянии данные сплавы также имеют ОЦК-структуру.

Матрица B_1 описывает недостающую чистую деформацию аустенита до получения параметров решетки мартенсита. Одна из главных осей данной деформации совпадает с направлением сдвига Γ_1 , другая главная ось деформации совпадает с

нормалью к плоскости сдвига Γ_1 , третья главная ось перпендикулярна первым двум.

Матрица P описывает деформацию мартенсита при инвариантной решетке до достижения такой деформации мартенсита, при которой будут выполняться следующие условия: $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, $\varepsilon_3 < \varepsilon_2$, $\varepsilon_2 = 1$, где $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ — главные оси деформации формы P_1 . Деформация мартенсита (P) осуществляется либо двойникованием, либо скольжением по легким системам двойникования (скольжения), имеющим максимальный фактор Шмида среди эквивалентных вариантов по отношению к главным осям деформации решетки B_1 .

Матрица R_1 описывает релаксационный поворот кристалла мартенсита до получения инвариантной плоскости в усредненной решетке кристалла мартенсита. Инвариантная плоскость мартенсита совпадает с исходной плоскостью в аустените. Угол релаксационного поворота является важной характеристикой мартенсита, как будет показано ниже. Он в несколько раз меньше, чем угол при повороте R , так как поворот R в формуле (1) включает в себя помимо релаксационного поворота также вращательную компоненту сдвига Γ_1 .

Цель настоящей работы — установить факторы, от которых зависит угол релаксационного поворота (φ) в сплавах с термоупругим и нетермоупругим мартенситом, а также установить зависимость рассеяния текстуры мартенсита от величины этого угла. Для этого предполагается провести сравнительный анализ всех ранее полученных результатов расчета по КТМП мартенситных превращений в разных сплавах и опубликованных в работах [3, 5–8].

РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 1 представлены отдельные результаты кристаллографического анализа на основе КТМП в семи сплавах, взятые из работ [3, 5–8]. По данным таблицы построена зависимость угла релаксационного поворота пластины мартенсита (φ) от величины сдвига g_1 при деформации формы P_1 относительно инвариантной плоскости (рис. 1). Из табл. 1 и рис. 1 видно, что в сплавах с мартенситным переходом $\gamma \rightarrow \alpha$ величина сдвига g_1 в ~2 раза больше, а угла поворота φ в ~6–7 раз больше, чем в сплавах с мартенситным переходом $B2 \rightarrow B2_t$. (Индекс “т” означает тетрагональность). Величина сдвига и угла поворота для никелида титана, имеющего мартенситный переход $B2 \rightarrow B19'$, занимает промежуточное положение.

Также видно, что для первых трех сплавов с ростом тетрагональности решетки матрицы мартенсита (c/a) наблюдается рост величины сдвига (g_1) и увеличение угла релаксационного поворота

Таблица 1. Значения сдвигов и углов релаксационного поворота для сплавов с термоупругим (сплавы 1–4) и не-термоупругим (сплавы 5–7) мартенситным превращением

№ сплава	1 [5]	2 [5]	3 [8]	4 [6]	5 [3]	6 [3]	7 [3, 7]
Сплав	Ni ₅₁ Mn ₂₄ Ga ₂₅	Ni ₆₃ Al ₃₇	Ni ₄₇ Mn ₄₂ In ₁₁	Ti ₄₉ Ni ₅₁	Fe–1.75C	Fe–31Ni	37ХН3А
Переход	$B2^* \rightarrow B2_T^*$	$B2 \rightarrow B2_T$	$B2^* \rightarrow B2_T^*$	$B2 \rightarrow B19'$	$\gamma \rightarrow \alpha_T$	$\gamma \rightarrow \alpha$	$\gamma \rightarrow \alpha$
c/a	1.145	1.175	1.205		1.077	1.000	1.000
ρ	0.722	0.692	0.709	0.883	0.166	0.185	0.189
	–0.066	–0.081	–0.090	0.403	0.808	0.782	0.788
	0.689	0.717	0.699	–0.238	0.565	0.595	0.586
s	–0.753	–0.729	–0.753	–0.470	–0.184	–0.209	–0.214
	–0.063	–0.076	–0.084	0.502	0.758	0.709	0.720
	0.655	0.680	0.653	–0.726	–0.626	–0.673	–0.665
g	0.092	0.111	0.126	0.070	0.221	0.272	0.276
g_1	0.092	0.107	0.127	0.141	0.172	0.226	0.225
u	–0.030	–0.000	–0.181	0.921	0.548	0.470	0.480
	0.122	0.422	0.071	–0.331	0.533	0.385	0.415
	–0.992	–0.907	–0.981	0.206	0.644	0.795	0.733
ϕ , град	0.19	0.28	0.36	1.04	1.56	1.75	1.85

ρ – Инвариантная плоскость, s – направление сдвига по инвариантной плоскости при деформации формы (P_1), g_1 – величина сдвига при деформации формы (P_1) относительно инвариантной плоскости, g – величина сдвига при сдвиговой деформации (Γ_1) решетки аустенита, u – направление оси релаксационного поворота пластины мартенсита на угол ϕ в системе координат исходной решетки. $B2$ – объемно-центрированная кубическая решетка исходной фазы, $B2_T$ – объемно-центрированная тетрагональная решетка матрицы мартенсита. * Без учета сортности атомов. Данное допущение не влияет на приведенные расчеты.

(ϕ). Для последних трех сплавов (сплавов железа) с ростом тетрагональности c/a наблюдается, наоборот, уменьшение величины сдвига (g_1) и уменьшение угла релаксационного поворота (ϕ). Таким образом, величина угла релаксационного поворота зависит главным образом от типа решетки исходной и конечной фаз, а также зависит от величины сдвига g_1 при деформации формы P_1 .

Рассеяние текстуры мартенсита

Если бы мартенситные кристаллы (пластины) были абсолютно жесткие, то при релаксационном повороте в твердом теле возникли бы пустоты. Размеры пустот были бы тем больше, чем больше угол поворота. В реальности мартенситные пластины упруго изгибаются, препятствуя возникновению пустот. Изгиб пластин приводит к изгибу кристаллографических плоскостей, что вызовет рассеяние текстурных максимумов. Чем больше угол релаксационного поворота, тем больше изгиб плоскостей и рассеяние текстуры мартенситных пиков.

Рассеяние текстуры было исследовано по полюсным фигурам и по рефлексам на лауэграммах. На рис. 2 представлен фрагмент полюсной фигуры $B19'$ -мартенсита для сплава Ti₄₉Ni₅₁. Эллипсоидная форма линий вокруг текстурных максимумов обусловлена наложением отражений от двух эквивалентных ориентировок мартенсита. Чтобы

исключить влияние второго отражения, измерения нужно проводить в поперечном направлении, в данном случае рассеяние текстуры определялось в сечении АВ. Для измерения рассеяния текстуры мартенсита в стали 37ХН3А использовали фрагменты полюсных фигур, приведенные в работе [7]. В работе [9] представлены достаточно четкие лауэграммы мартенсита 14М, полученные на закаленном сплаве Ni₆₃Al₃₇, что возможно лишь при небольшом размытии текстуры мартенсита.

На рис. 3 представлен фрагмент лауэграммы, полученной с одного зерна в образце закаленного

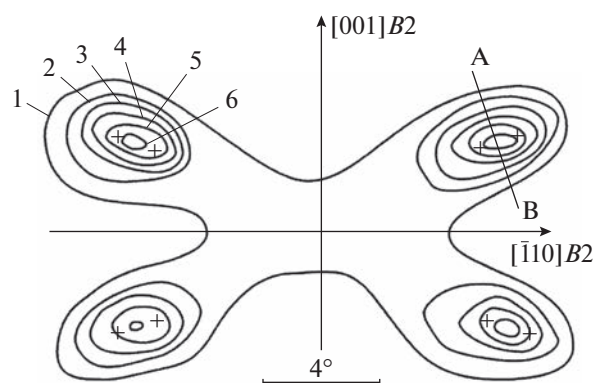


Рис. 2. Распределение полюсов (111) $B19'$ -мартенсита на месте полюса (110) $B2$ -фазы, сплав Ti₄₉Ni₅₁ [6].

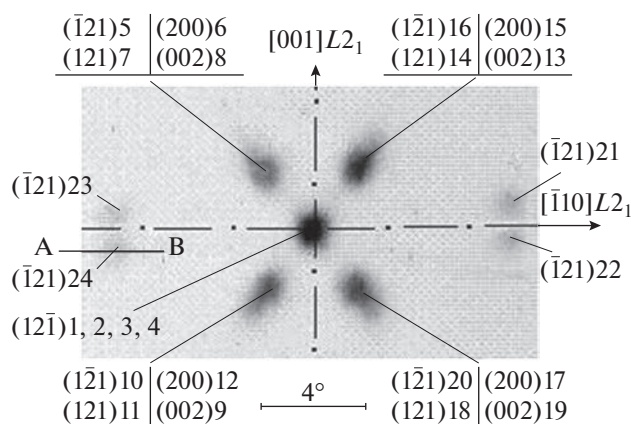


Рис. 3. Рентгеновский снимок текстурных максимумов мартенсита, полученных в окрестностях полюса (220) $L2_1$. Цифры после индексов соответствуют номерам эквивалентных ориентировок. Сплав $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ [8].

сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$. Для определения рассеяния текстуры измеряли ширину B текстурного пика на половине его высоты (рис. 4). Измерения проводили на рефлексах, содержащих отражение только одной ориентировки. Для определения инструментального уширения b текстурных пиков использовали сечение рефлекса (220) $L2_1$ -аустенита сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$. Для этого проводили съемку при температуре 70°C. Сечение рефлекса (220) $L2_1$ показано на рис. 5. Инструментальное уширение текстурных пиков исследованных сплавов принято одним и тем же, так как условия съемки были близкими. Рассеяние текстуры, определяемое как половина интегральной ширины текстурного максимума, находили по формуле:

$$\delta \approx \frac{\sqrt{(1.14B - 1.125b)}\sqrt{(1.14B)^2 - (1.125b)^2}}{2}. \quad (3)$$

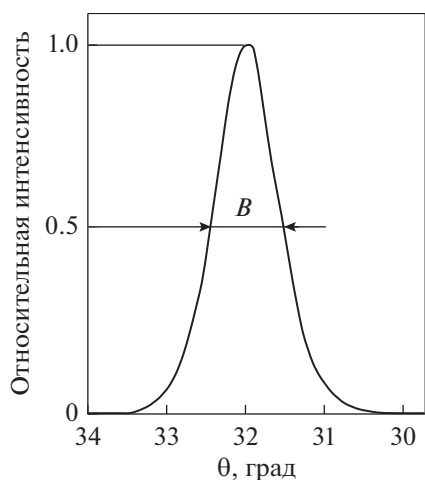


Рис. 4. Профиль рефлекса (121)24, записанный на дифрактометре. Сплав $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

Формула (3) получена из формулы:

$$\beta_{\text{и}} \approx \sqrt{(B_{\text{и}} - b_{\text{и}})}\sqrt{(B_{\text{и}}^2 - b_{\text{и}}^2)}, \quad (4)$$

взятой из [10]. Здесь $B_{\text{и}}$ и $b_{\text{и}}$ — интегральные ширины пиков на рис. 4 и 5, определяемые по формуле: $B_{\text{и}} = \int_{\theta_2}^{\theta_1} I(\theta)d(\theta)$. Принято $\delta = \beta_{\text{и}}/2$. После подстановки экспериментально найденных соотношений $B_{\text{и}} \approx 1.14B$ и $b_{\text{и}} \approx 1.125b$ в формулу (4) получаем формулу (3).

Полученные результаты расчетов представлены в табл. 2 и на рис. 6. На рис. 6 видно, что наблюдается прямолинейная связь с коэффициентом пропорциональности, равным 1, между углом ϕ релаксационного поворота, рассчитанному по КТМП, и экспериментально определенной величиной рассеяния текстуры δ . Предполагается, что погрешность расчетов δ не превышает $\pm 10\%$.

Угол релаксационного поворота при мартенситном превращении в никелиде титана, как видно из табл. 1, в несколько раз больше, чем в сплавах Гейслера, но меньше, чем в сплавах железа. Соответственно, упругие напряжения, возникающие при релаксационном повороте в никелиде титана будут значительно больше, чем в сплавах Гейслера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученная зависимость угла рассеяния текстуры δ от угла релаксационного поворота ϕ представляет интерес по трем причинам. Во-первых, она позволяет количественно определить рассеяние текстуры мартенсита с помощью КТМП. Значит, появился еще один параметр (δ), кото-

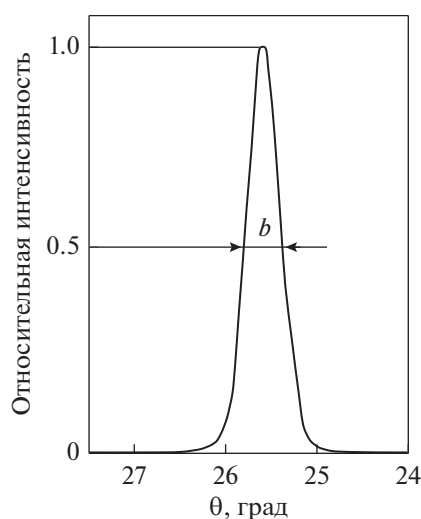


Рис. 5. Профиль рефлекса (220) $L2_1$ кристалла аустенита сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, записанный на дифрактометре.

рый может быть рассчитан с помощью КТМП. Во-вторых, установленная прямолинейная связь между рассчитанным по КТМП углом φ и экспериментально определенной величиной рассеяния текстуры мартенсита δ является подтверждением того, что КТМП правильно описывает механизм мартенситного превращения. В-третьих, совпадение угла δ с углом φ с точностью до $\pm 10\%$ для конкретного сплава будет означать, что расчеты по КТМП для данного сплава были выполнены правильно.

До сих пор проверку расчетов по КТМП осуществляли путем сравнения расчетных ориентационных соотношений с экспериментально полученными. При этом последние должны быть определены с погрешностью не более 0.5 град, отклонение расчетных ориентировок от экспериментально определенных должно быть также не более 0.5 град. Сравнение угла δ с углом φ является еще одной возможностью экспериментальной проверки расчетов по КТМП.

Погрешность расчета угла φ зависит от точности определения параметров решеток аустенита и мартенсита и при определении параметров с точностью 0.0001 нм не превышает 0.01 град. Намного больше погрешность в измерении угла δ . Чтобы получить значение δ с погрешностью не более $\pm 10\%$ на сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, мы поступили следующим образом. Как видно на рис. 3, одиночные рефлексы 21, 22, 23 и 24 имеют одинаковое размытие во всех направлениях. Отсюда можно сделать вывод, что рассеяние текстуры мартенсита сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ одинаково во всех направлениях. Если определять рассеяние текстуры непосредственно на данном рисунке, то точность определения будет недостаточна из-за слабой интенсивности данных отражений на лауэграмме. Поэтому на дифрактометре ДРОН была проведена запись для рефлекса $(\bar{1}21)_{24}$ изменения интенсивности отражения в зависимости от угла θ , которая представлена на рис. 4. Как видим, получился хорошей интенсивности пик, на котором можно точно измерить ширину B (рис. 4). Учитывая прямолинейную зависимость интенсивности отражения от полюсной плотности, данный пик является одновременно функцией распределения полюсной плотности. Для определения инструментального уширения b нагреваем образец непосредственно на ДРОНе до 70°C , переводим материал в аустенитное состояние и записываем профиль рефлекса (220) аустенита (рис. 5). Один образец, одна установка образца, одинаковые условия съемки позволяют максимально точно определить инструментальное уширение b . По формуле (3) с использованием полученных значений B и b удается рассчитать угол δ с погрешностью не более $\pm 10\%$.

Таблица 2. Исходные данные и рассчитанные значения δ для исследованных сплавов

	$\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$	$\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$	37ХН3А
B , град	0.95	2.14	3.31
b , град	0.48	0.48	0.48
δ , град	0.33	1.06	1.74

Прежде чем рассматривать мартенситное превращение в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, сделаем небольшое отступление. Обычно за элементарные ячейки мартенсита в сплавах Гейслера принимаются длиннопериодные ячейки 6М, 10М, 14М, в частности, в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ это ячейка 6М [8]. В таких ячейках в направлении оси C наблюдается чередование широких областей (матрица) и узких областей (двойник). Мартенситное превращение описывается как деформация прообраза до параметров элементарной длиннопериодной ячейки, дополненная перетасовочными смещениями плоскостей, перпендикулярных оси C , для получения модулированной структуры.

Однако, если узкие области рассматривать как двойники, возникающие при деформации мартенсита при инвариантной решетке P , то в этом случае элементарной ячейкой мартенсита является ячейка матрицы мартенсита так же, как это имеет место в сплавах железа или сплаве никелида титана. Размеры ячейки матрицы мартенсита в сплавах Гейслера очень маленькие. Поэтому дифракция рентгеновских лучей позволяет получить лишь усредненную ячейку мартенсита, состоящую из матрицы и двойника. Такой усредненной ячейкой мартенсита сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ является ячейка 6М. Из параметров ячейки 6М можно рассчитать параметры элементарной

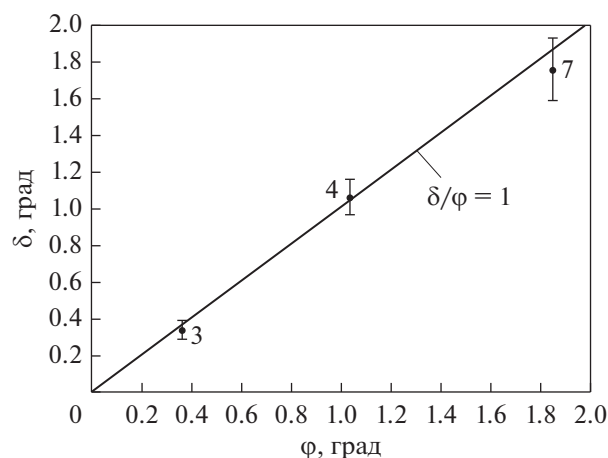


Рис. 6. Зависимость рассеяния текстуры мартенсита δ от величины угла релаксационного поворота φ . Цифры указывают номер сплава из табл. 1.

ячейки матрицы мартенсита, как это сделано в работе [5]. Была получена ячейка типа $B2_T$. Аналогичные расчеты были выполнены для модулированной структуры 14М сплавов $Ni_{63}Al_{37}$ и $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$. Элементарная ячейка решетки матрицы мартенсита оказалась того же типа $B2_T$. Далее, зная параметры решетки матрицы мартенсита и параметры исходной фазы, с помощью КТМП рассчитываются параметры мартенситного превращения, в том числе и релаксационный поворот [5].

Предположение, что модулированная структура возникает в результате появления двухслойных двойников при деформации мартенсита сдвигом P , оказалось правильным, так как имеется точное совпадение расчетных полюсов с экспериментально наблюдаемыми на полюсной фигуре [8]. Следовательно, результаты расчетов по КТМП являются верными и соответствуют реальному механизму мартенситного превращения. Это также подтверждается совпадением угла релаксационного поворота с экспериментально определенной величиной рассеяния текстуры.

Сдвиг P при деформации мартенсита, как указывалось, происходит путем образования очень тонких двойников, содержащих лишь два слоя атомов, такие двойники мы называем двухслойными двойниками. Вероятно, энергетические затраты на их образование требуются небольшие, так же, как и на их устранение при обратном мартенситном превращении, поэтому получается небольшой температурный гистерезис мартенситного превращения в сплаве Гейслера, всего несколько градус.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружена сильная зависимость угла релаксационного поворота от типа решеток исходной и конечной фаз. Для мартенситного перехода ГЦК $\rightarrow$ ОЦК угол ϕ получается 1.75–1.85 град. Для мартенситного перехода $B2 \rightarrow B2_T$ имеем ϕ , равный 0.19–0.36 град в зависимости от тетрагональности матрицы мартенсита $B2_T$. Для мартенситного перехода $B2 \rightarrow B19'$ получаем ϕ , равный 1.04 град. Кроме того, наблюдается зависимость

угла релаксационного поворота от величины сдвига g_1 при деформации формы P_1 .

2. Установлена зависимость между углом релаксационного поворота мартенситных кристаллов и величиной рассеяния текстуры мартенсита. Величина рассеяния равна рассчитанному по КТМП углу релаксационного поворота.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам “Структура” Г.р. № 122021000033-2 и “Давление” Г.р. № 122021000032-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wechsler M.S., Lieberman D.S., Read T.A.* On the Theory of the Formation of Martensite // Trans. AIME. 1953. V. 197. P. 1503–1515.
2. *Wayman C.M.* Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations. N.Y.–London, 1964. 193 p.
3. *Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М.* Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплавах железа // ФММ. 2020. Т. 121. № 11. С. 1142–1161.
4. *Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
5. *Гундырев В.М., Зельдович В.И.* Кристаллографический анализ и механизм термоупругого мартенситного превращения в сплавах Гейслера с семислойной структурой мартенсита // ФММ. 2022. Т. 123. № 1. С. 27–34.
6. *Гундырев В.М., Зельдович В.И.* Кристаллографический анализ мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ в никелиде титана // Изв. РАН. Сер. физическая. 2012. Т. 76. № 1. С. 24–28.
7. *Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М.* Кристаллографический анализ мартенситного превращения в среднеуглеродистой стали с пакетным мартенситом // ФММ. 2016. Т. 117. № 10. С. 1052–1062.
8. *Гундырев В.М., Калетина Ю.В.* Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплаве Гейслера $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1193–1199.
9. *Murakami Y., Otsuka K., Hanada S., Watanabe S.* Self-accommodation and morphology of 14M (7R) martensites in an Ni–37.0 at % Al alloy // Mater. Sci. Eng. A. 1994. V. 189. P. 191–199.
10. *Тейлор А.* Рентгеновская металлография. М.: Металлургия, 1965. 663 с.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.71'3:539.219.3:539.4

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДИФФУЗИИ АТОМОВ НА ГРАНИЦЕ КОМПОЗИТА Al/Cu НА ЕГО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА

© 2023 г. П. В. Полякова^{а, *}, Ю. А. Баимова^{а, б}

^аИнститут проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, Уфа, 450001 Россия

^бУфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450067 Россия

*e-mail: polina.polyakowa@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.11.2022 г.

После доработки 07.12.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Композиты с алюминиевой матрицей являются актуальным объектом для исследований, поскольку подобные материалы превосходят традиционные по своим механическим характеристикам и могут быть использованы в различных областях промышленности. В настоящей работе методом молекулярной динамики исследована взаимная диффузия на границе перемешивания Al/Cu под действием сжатия, комбинированного со сдвигом. Проведены молекулярно-динамические испытания полученного композита на растяжение после комбинированного сжатия до разных степеней деформации. Схема деформирования, используемая в настоящей работе, представляет собой упрощение сценария, ранее экспериментально реализованного для получения композитов Al/Cu. Показано, что сжатие в сочетании с деформацией сдвига является эффективным способом получения композитной структуры. Установлено, что в процессе обработки атомы Cu диффундируют в блок Al легче, чем атомы Al диффундируют в блок Cu. Испытания на растяжение после комбинированного сжатия показывают, что разрушение происходит в алюминиевой части композита, следовательно, граница перемешивания атомов Al и Cu прочнее, чем чистая алюминиевая часть.

Ключевые слова: композит, молекулярная динамика, алюминий, медь, сдвиговая деформация, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323022601611, **EDN:** CLYCPS

ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы обладают комплексом свойств и особенностей, отличающих их от традиционных конструкционных материалов, что позволяет улучшить существующие конструкции самого различного назначения.

Композиты на основе алюминия (Al) являются хорошо известными материалами с превосходными свойствами, такими как малый удельный вес и высокая коррозионная стойкость [1–5]. Прочностные свойства чистого алюминия довольно низкие, однако это можно исправить, если армировать алюминий более прочными фазами. Упрочнение алюминия другим металлом приводит к значительному улучшению его механических свойств, в результате чего такой материал можно использовать в качестве замены чистого алюминия в промышленности [6, 7]. Одним из таких металлов, который может способствовать упрочнению алюминия, является медь (Cu). Согласно диаграмме состояния, имеет место образование интерметаллидных фаз

Al₂Cu, AlCu, Al₃Cu₄, Al₂Cu₃ и Al₄Cu₉. Кроме того, медь обладает высокой электро- и теплопроводностью, а также пластичностью [8]. На сегодняшний день обсуждаются различные методы изготовления подобных композитов, например, сварка взрывом, диффузионная сварка, вакуумное горячее прессование, экструзия [9–17]. Однако существующие методы их получения имеют свои преимущества и недостатки. Необходим поиск методов, которые включают использование простых и экономичных инструментов, меньшее время обработки поверхности, универсальность.

В последние пять лет получил развитие новый подход к получению композитных материалов — твердофазное соединение тонких дисков из алюминия и других металлов посредством сдвиговой деформации на наковальнях Бриджмена [18–23]. Кручением под квазигидростатическим давлением (КГД) получены композиты на основе различных систем: Al/Cu [18, 19, 24, 25], Al/Nb [20], Al/Mg [22, 23] и Al/Ti [28–31]. Обработка методом КГД может значительно увеличить диффузию в

структуре при сжатии за счет наличия высокой плотности вакансий, дислокаций и границ зерен [32]. Это приводит к образованию интерметаллических фаз и упрочнению материала.

В экспериментах подобные особенности структурных и фазовых превращений не всегда возможно исследовать в деталях. Однако это можно сделать с помощью методов компьютерного моделирования. Метод молекулярной динамики (МД) — это мощный инструмент для изучения процессов на атомистическом уровне, что позволяет отслеживать различные структурные и фазовые превращения при деформации или отжиге [33–35], в частности, проследить за перемешиванием атомов в системе и образованием интерметаллидов. Ранее методы МД применяли для исследования механических свойств композитов различного состава [36–38], изучения атомного перемешивания в композитных системах [39–43].

Целью данной работы является изучение процесса взаимной диффузии атомов Al и Cu под действием деформационной обработки, аналогичной КГД. Такой обработкой является одноосное сжатие, перпендикулярное границе перемешивания атомов, в комбинации с деформацией сдвига в плоскости границы. Для исследования прочности и механизмов разрушения полученной композитной структуры проводится моделирование одноосного растяжения, перпендикулярно границе перемешивания атомов.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В качестве начальной структуры для моделирования выбран кубический образец размерами $10 \times 10 \times 10 \text{ нм}^3$, содержащий 76404 атома. Атомная структура Al/Cu представляет собой монокристалл, состоящий из двух слоев (верхняя часть кристалла — Cu, нижняя — Al). Расстояние между двумя слоями принимается равным среднему значению параметров решетки обоих металлов $(a_{\text{Al}} + a_{\text{Cu}})/2 = 3.8 \text{ \AA}$. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях. Поскольку приложены периодические граничные условия, верхняя поверхность образца аналогична границе между двумя материалами — композит состоит из бесконечного количества периодически повторяющихся слоев. Начальная структура релаксируется при 300 К.

Исследование проводится с использованием свободно распространяемого программного па-

кета LAMMPS и межатомного потенциала EAM для Al/Cu [44]. В системе поддерживается постоянная температура 300 К при помощи термостата Носе–Хувера. Используется алгоритм Верле с шагом интегрирования 2 фс. Визуализация данных моделирования и структурный анализ выполняются с использованием программы OVITO.

Для получения композитной структуры Al/Cu применяется одноосное сжатие, перпендикулярное границе перемешивания атомов (вдоль оси z), в сочетании с деформацией сдвига в плоскости границы перемешивания (xy). Далее в тексте этот тип обработки будет называться комбинированное сжатие. Подобная деформационная обработка может рассматриваться как аналог КГД [19–23]. Поскольку в эксперименте при КГД на бойках и, соответственно, на образце реализуется температура около 300 К (с локальным разогревом, который в данной работе не учитывается, поскольку точных данных по температурам из эксперимента получить невозможно) [19–23], в данной работе принята температура сжатия 300 К. Скорость деформации сжатия $\dot{\epsilon}_{zz} = 6.2 \times 10^{-8} \text{ пс}^{-1}$ и скорость сдвиговой деформации $\dot{\epsilon}_{xy} = 6.2 \times 10^{-7} \text{ пс}^{-1}$. Для простоты в дальнейшем деформация сжатия (compression) вдоль zz будет обозначаться как $\epsilon_{\text{ср}}$.

Для исследования механических свойств полученных композитов проводится одноосное растяжение перпендикулярно границе перемешивания атомов после комбинированного сжатия до разных степеней деформации, $\epsilon_{\text{ср}} = (0.042; 0.1; 0.16)$. Таким образом, структуры композитов, полученных после сжатия до разных структурных состояний, являются исходными для испытаний на растяжение без дополнительной релаксации или изменений. Временное сопротивление разрыву ($\sigma_{\text{УТФ}}$) и модуль Юнга (E) для всех композитов нормированы относительно временного сопротивления разрыву (σ_0) и модуля Юнга (E_0) исходного недеформированного образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена кривая напряжение-деформация в процессе одноосного сжатия перпендикулярно границе перемешивания атомов, в комбинации с деформацией сдвига в плоскости границы. Эффективное напряжение рассчитывали, по формуле (1):

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2] + 3(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2)}, \quad (1)$$

где σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , σ_{xy} , σ_{xz} , σ_{yz} — шесть компонент напряжений, записанные в процессе сжатия.

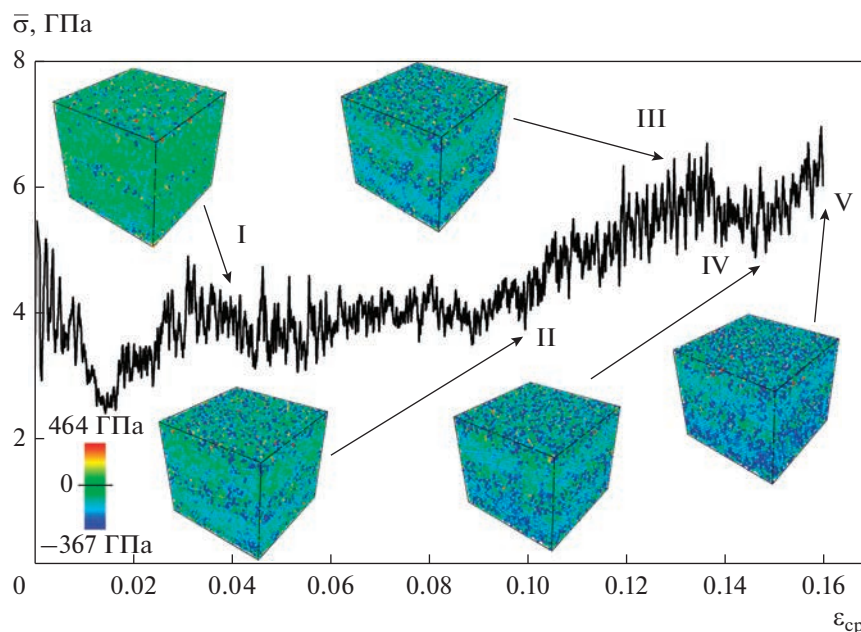


Рис. 1. Кривая напряжение–деформация в процессе деформационной обработки. Поатомное распределение напряжений σ_{zz} при: $\epsilon_{cp} = 0.042$ (I), $\epsilon_{cp} = 0.1$ (II), $\epsilon_{cp} = 0.13$ (III), $\epsilon_{cp} = 0.15$ (IV), $\epsilon_{cp} = 0.16$ (V).

На вставках на рис. 1 также представлено поатомное распределение напряжений σ_{zz} в структуре, при разных степенях деформации сжатия (точки I–V). Точки I–V выбраны в качестве репрезентативных в соответствии с ходом кривой.

В процессе сжатия картина поатомного распределения напряжений практически не меняется до степени деформации $\epsilon_{cp} = 0.04$, большинство атомов демонстрируют малые, в сравнении со всем диапазоном, напряжения, колеблющиеся вблизи нуля (зеленый цвет, интервал напряжений от -40 до 92 ГПа), однако на границе между металлами атомы имеют весь градиент напряжений от положительных до отрицательных. С увеличением деформации сжатия количество синих атомов (т.е. атомов, находящихся в области сжатия) увеличивается. До степени деформации сжатия $\epsilon_{cp} = 0.13$ такие атомы в основном сосредоточены на границе между металлами, однако затем отрицательные значения напряжения преобладают по всей структуре.

Для исследования структуры в процессе сжатия проводится анализ ближайших соседей атомов (CNA) и дислокационный анализ. Большинство дислокаций при сжатии сосредоточено в верхней части композита (в меди). Следует отметить, что программа OVITO не определяет тип кристаллической решетки на границе между металлами и не позволяет провести дислокационный анализ граничной области, что объясняется большим сжатием.

На рис. 2 представлены положения атомов при различных степенях сжатия: голубым и розовым – для $\epsilon_{cp} = 0.00$, желтым и фиолетовым – для $\epsilon_{cp} = 0.01$, черным и темно-синим – для $\epsilon_{cp} = 0.04$, оранжевым и голубым – для $\epsilon_{cp} = 0.08$, зеленым и красным – для $\epsilon_{cp} = 0.16$. Блок Си на рисунке смещен вправо для лучшей визуализации перемешивания атомов. Представлена только часть моделируемой ячейки вблизи границы раздела. Положения атомов при $0.01 < \epsilon_{cp} < 0.04$ и $0.08 < \epsilon_{cp} < 0.16$ не представлены, поскольку в этом интервале происходит постепенное движение атомов: атомы Al движутся к Си части образца и наоборот.

Видно, что активное перемешивание атомов начинается уже при степени деформации сжатия $\epsilon_{cp} = 0.01$. На начальной стадии сжатия атомы Al активнее движутся в левой части образца (фиолетовые и черные точки), тогда как атомы Си движутся в правой части (желтые и синие точки). До $\epsilon_{cp} = 0.04$ наиболее активно ведут себя атомы Al, после же тенденция меняется, в результате чего при больших степенях сжатия атомы Си смещаются глубже в блок Al.

Процесс взаимодиффузии атомов в процессе сжатия можно описать изменением среднего и максимального расстояния, пройденного атомами по сравнению с начальным положением границы, что представлено на рис. 3. Значение Δz_{max} (глубина диффузии) определяется как координата z атома, прошедшего максимальную глубину из одной части образца в другую через границу раздела (относительно начального положения

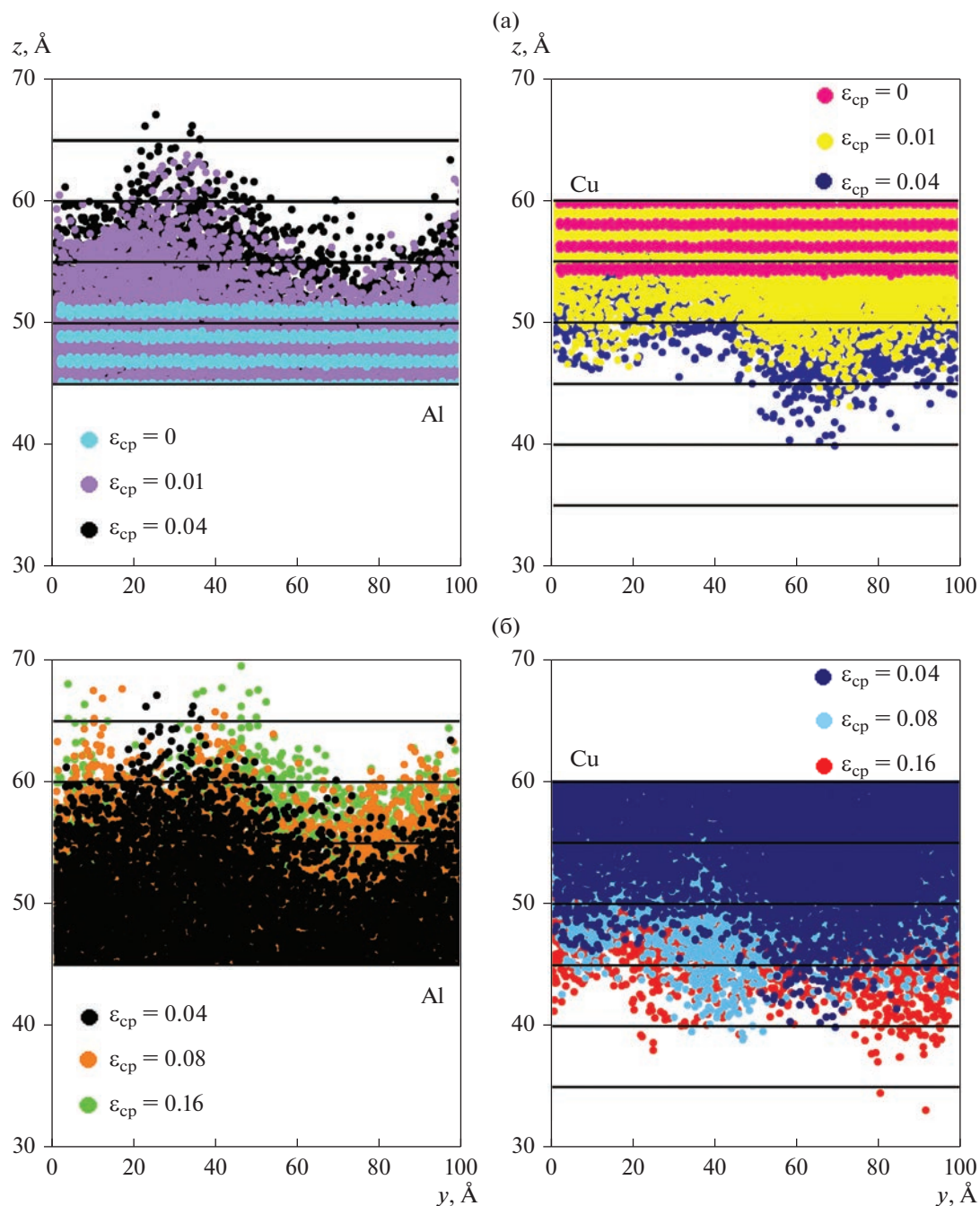


Рис. 2. Изменение атомных позиций на границе Al/Cu. Разные цвета соответствуют разным степеням деформации.

границы) в разные моменты времени. Значение $\Delta z_{ср}$ определяется как среднее всех координат атомов, движущихся из одной части кристалла вдоль оси z , прошедших через границу раздела двух металлов (относительно начального положения границы). Таким образом, чтобы получить среднее значение, вычисляли длину пути, пройденного всеми атомами меди (алюминия) через границу раздела в область алюминия (меди), данные суммировали и затем были разделены на ко-

личество атомов, прошедших через границу. Численные данные показаны точками. Аппроксимирующие кривые показаны сплошными линиями.

Глубина диффузии при сжатии для Al/Cu логарифмически увеличивается с увеличением сжимающей деформации (также можно провести параллель с увеличением времени деформирования): $\Delta z_{max} = b \ln(\epsilon_{ср})$, где b — это наклон кривой ($b_{Al} = 1.9 \text{ Å/пс}$, $b_{Cu} = 3.2 \text{ Å/пс}$). Точки на графике на рис. 3 — расчетные данные, сплошные линии —

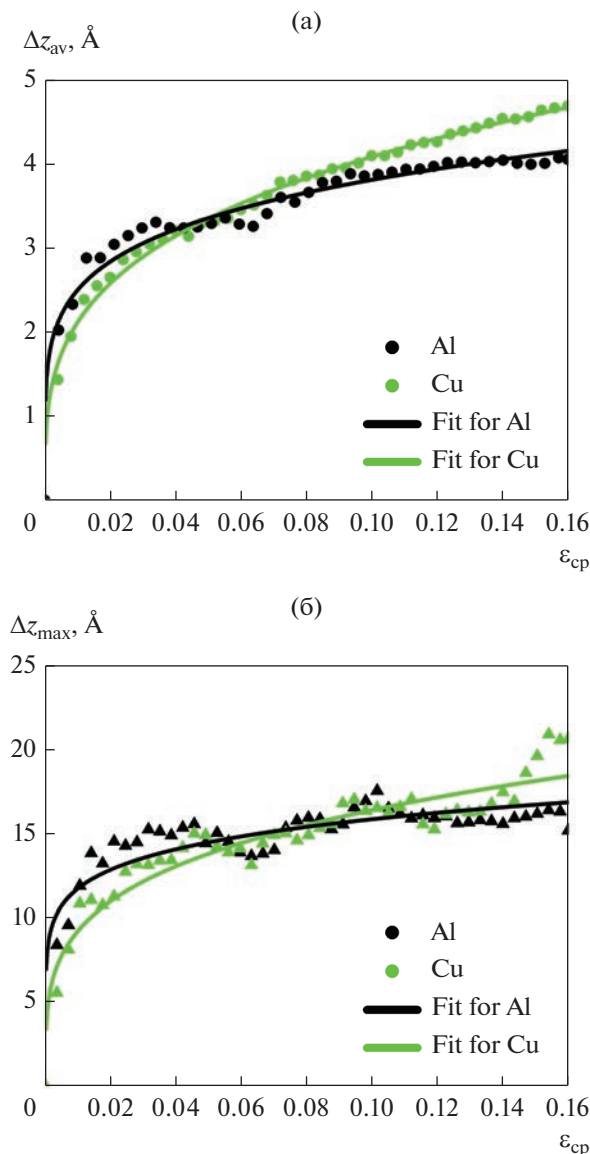


Рис. 3. Глубина диффузии (Δz) атомов Al и Cu в зависимости от деформации сжатия: (а) среднее значение, (б) максимальное.

аппроксимация. В данном примере описаны кривые на рис. 3б, однако кривые зависимости средней глубины диффузии аппроксимируются аналогичной зависимостью. Наиболее активное перемешивание атомов происходит до $\epsilon_{cp} < 0.04$. Атомы Al активнее проникают в блок Cu, чем атомы Cu в блок Al ($b_{Al} < b_{Cu}$ почти в два раза). После $\epsilon_{cp} = 0.04$ ход кривых близкий (наблюдается симметричная диффузия Al и Cu), скорость диффузии замедляется, и глубина диффузии приближается к ее максимальному значению. Однако средняя глубина диффузии для Cu больше, следовательно, атомы Cu лучше диффундируют в блок Al. Это можно объяснить тем, что радиус атомов Al больше, чем атомов Cu ($r_{Al} = 1.43 \text{ \AA}$, $r_{Cu} = 1.27 \text{ \AA}$).

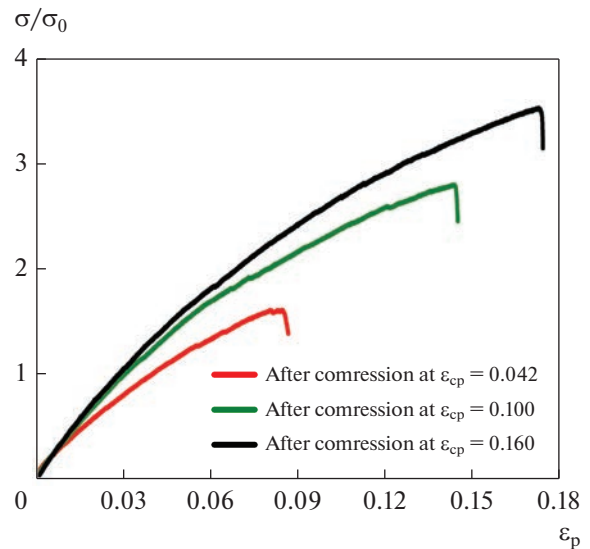


Рис. 4. Кривые напряжение-деформация в процессе одноосного растяжения нормально границе перемешивания атомов после комбинированного сжатия до разных степеней деформации: $\epsilon_{cp} = 0.042$ (I), $\epsilon_{cp} = 0.1$ (II), $\epsilon_{cp} = 0.16$ (III).

К сожалению, используемая для анализа структуры программа OVITO не позволяет в данном случае идентифицировать отдельные фазы, возникающие в процессе сжатия. Одна из причин — высокие приложенные сжимающие и сдвиговые деформации, что мешает анализу фаз на границе. Подобный анализ возможно было бы провести с помощью метода Монте-Карло, который ранее неоднократно использовали для различных бинарных систем и анализа перемешивания атомов и формирования сегрегаций в бинарных системах [45–48].

На рис. 4 представлены кривые напряжение-деформация в процессе одноосного растяжения нормально границе перемешивания атомов после комбинированного сжатия до разных степеней деформации: $\epsilon_{cp} = 0.042$ (I), $\epsilon_{cp} = 0.1$ (II), $\epsilon_{cp} = 0.16$ (V) (см. точки, отмеченные на рис. 1). Рассчитанные методом молекулярной динамики значения относительного временного сопротивления разрыву σ_{UTS}/σ_0 , деформации разрушения ϵ_p и модуля Юнга E/E_0 после растяжения для все трех структур представлены в табл. 1.

Растяжение начинается с упругой деформации (до $\epsilon_{cp} = 0.03$). После сжатия структуры до $\epsilon_{cp} = 0.042$ в процессе последующего растяжения происходит образование поры на границе перемешивания атомов, из чего можно сделать вывод, что данной степени сжатия было недостаточно для получения прочной композитной структуры. После сжатия до $\epsilon_{cp} = 0.1$ и $\epsilon_{cp} = 0.16$ разрушение в процессе последующего растяжения происходит

Таблица 1. Модуль Юнга (E/E_0), критические значения деформации (ϵ_F) и напряжения (σ_{UTS}/σ_0) для композита Al/Cu при растяжении после комбинированного сжатия до разных степеней деформации

Структура	ϵ_F	σ_{UTS}/σ_0	E/E_0
I ($\epsilon_{cp} = 0.042$)	0.084	0.7	0.89
II ($\epsilon_{cp} = 0.1$)	0.14	2.8	1.48
III ($\epsilon_{cp} = 0.16$)	0.17	3.54	1.60

в алюминиевой части композита. Таким образом, граница, где произошло перемешивание атомов, прочнее чем в части чистого металла. Чем выше приложенная деформация сдвига (сжатия), тем выше прочность композитной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На атомистическом уровне методом МД исследовано формирование композита Al/Cu в процессе одноосного сжатия комбинированного с деформацией сдвига. Настоящая работа представляет собой упрощение сценария, экспериментально реализованного ранее для получения композитов Al/металл методом КГД [13–17].

Установлено, что глубина диффузии атомов Al и Cu зависит от степени приложенной деформации. Наблюдается логарифмическая зависимость между глубиной диффузии и приложенной деформацией. Показано, что до степени деформации $\epsilon_{cp} = 0.04$ активнее ведут себя атомы Al, после чего тенденция меняется и при больших степенях сжатия атомы Cu проходят глубже в блок Al.

Из испытаний на растяжение установлено, что после достижения критического уровня сжатия, значительного упрочнения пограничной области не наблюдается. Однако, чем выше приложенная деформация сдвига, тем выше прочность композитной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oliveira N.A., von Ranke P.J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect // Phys. Rep. 2010. V. 489. P. 89–153.
2. Zhang J., Song B., Wei Q., Bourell D., Shi Y. A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends // J. Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35. P. 270–284.
3. Imran M., Khan A.R.A. Characterization of Al-7075 metal matrix composites: a review // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. P. 3347–3356.
4. Xu T., Yang Y., Peng X., Song J., Pan F. Overview of advancement and development trend on magnesium alloy // J. Magn. All. 2019. V. 7. P. 536–544.
5. Hirsch J., Al-Samman T. Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications // Acta Mater. 2013. V. 61(3). P. 818–843.
6. Lacaze J., Tierce S., Lafont M.-C., Thebault Y., P'eb'ere N., Mankowski G., Blanc C., Robidou H., Vaumousse D., Daloz D. Study of the microstructure resulting from brazed aluminium materials used in heat exchangers // Mater. Sci. Eng.: A. 2005. V. 413–414. P. 317–321.
7. Kala H., Mer K.K.S., Kumar S. A review on mechanical and tribological behaviors of stir cast aluminum matrix composites // Procedia Mater. Sci. 2014. V. 6. P. 1951–1960.
8. Mai T.A., Spowage A.C. Characterisation of dissimilar joints in laser welding of steel-kovar, copper–steel and copper–aluminium // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 374. P. 224–233.
9. Mishra R.S., Mahoney M.W., McFadden S.X., Mara N.A., Mukherjee A.K. High strain rate superplasticity in a friction stir processed 7075 Al alloy // Scr. Mater. 1999. V. 42. P. 163–168.
10. Wei X.Z., Zhou Q., Xu K.W., Huang P., Wang F., Lu T.J. Enhanced hardness via interface alloying in nanoscale Cu/Al multilayers // Mater. Sci. Eng.: A. 2018. V. 726. P. 274–281.
11. Fronczek D.M., Chulist R., Litynska-Dobrzynska L., Kac S., Schell N., Kania Z., Szulc Z., Wojewoda-Budka J. Microstructure and kinetics of intermetallic phase growth of three-layered Al1050/AZ31/Al1050 clads prepared by explosive welding combined with subsequent annealing // Mater. Design. 2017. V. 130. P. 120–130.
12. Rahmatabadi D., Tayyebi M., Hashemi R., Faraji G. Microstructure and mechanical properties of Al/Cu/Mg laminated composite sheets produced by the ARB process // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2018. V. 25. P. 564–572.
13. Shayanpoor A.A., Ashtiani H.R.R. Microstructural and mechanical investigations of powder reinforced interface layer of hot extruded Al/Cu bimetallic composite rods // J. Manuf. Process. 2022. V. 77. P. 313–328.
14. Shakouri S., Eghbali B. Characterization of Microstructure and Mechanical Properties of Multilayer Al/Cu/Mg/Ni Composite Produced through Accumulative Roll Bonding // Phys. Metals Metallogr. 2019. V. 120. P. 796–805.
15. Volkov A.Y., Kalonov A.A., Komkova D.A., Glukhov A.V. Structure and Properties of Cu/Mg Composites Produced by Hydrostatic Extrusion // Phys. Met. Metal. 2018. V. 119. P. 946–955.
16. Brodova I.G., Volkov A.Y., Shirinkina I.G., Kalonov A.A., Yablonskikh T.I., Astaf'ev V.V., Elokhina L.V. Evolution of the Structure and Properties of Al/Cu/Mg Ternary Composites during Thermomechanical Treatment // Phys. Met. Metal. 2018. V. 119. P. 1210–1216.
17. Grigoreva T.F., Petrova S.A., Kovaleva S.A., Dudina D.V., Batraev I.S., Kiseleva T.Yu., Zholudev S.I., Vosmerikov S.V.,

- Devyatkina E.T., Udalova T.A., Polyakov S.N., Lyakhov N.Z.* Mechanochemical Synthesis of Cu–Al Alloyed Powders and Their Consolidation by Spark Plasma Sintering // *Phys. Met. Metal.* 2021. V. 122. P. 681–687.
18. *Rodak K., Rzychoń T., Mikuszewski T., Chmiela B., Sozańska M., Boczek S.* Ultrafine-grained microstructures of Al–Cu alloys with hypoeutectic and hypereutectic composition produced by extrusion combined with reversible torsion // *Microsc. Microanal.* 2022. V. 28. P. 953–960.
 19. *Mulyukov R.R., Korznikova G.F., Nazarov K.S., Khisamov R.K., Sergeev S.N., Shayakhmetov R.U., Khalikova G.R., Korznikova E.A.* Annealing-induced phase transformations and hardness evolution in Al–Cu–Al composites obtained by high-pressure torsion // *Acta Mech.* 2021. V. 232. P. 1815–1828.
 20. *Korznikova G., Korznikova E., Nazarov K., Shayakhmetov R., Khisamov R., Khalikova G., Mulyukov R.* Structure and mechanical behavior of Al–Nb hybrids obtained by high-pressure-torsion-induced diffusion bonding and subsequent annealing // *Adv. Eng. Mater.* 2020. V. 23. P. 2000757.
 21. *Korznikova G., Kabirov R., Nazarov K., Khisamov R., Shayakhmetov R., Korznikova E., Khalikova G., Mulyukov R.* Influence of constrained high-pressure torsion on microstructure and mechanical properties of an aluminum-based metal matrix composite // *JOM.* 2020. V. 72. P. 2898–2911.
 22. *Korznikova G.F., Nazarov K.S., Khisamov R.K., Sergeev S.N., Shayakhmetov R.U., Khalikova G.R., Baimova J.A., Glezer A.M., Mulyukov R.R.* Intermetallic growth kinetics and microstructure evolution in Al–Cu–Al metal-matrix composite processed by high pressure torsion // *Mater. Lett.* 2019. V. 253. P. 412–415.
 23. *Korznikova G., Korznikova E., Khalikova G., Nazarov K., Khisamov R., Sergeev S., Shayakhmetov R., Mulyukov R.* Al based layered in situ metal-matrix composites fabricated by constrained high pressure torsion // *Lett. Mater.* 2021. V. 11. P. 533–543.
 24. *Rogachev S.O., Khatkevich V.M., Sundeev R.V.* High strength in layered metal composites obtained by high-pressure torsion // *Mater. Lett.* 2021. V. 303. P. 130567.
 25. *Han J.-K., Han D.K., Liang G.Y., Jang J.-I., Langdon T.G., Kawasaki M.* Direct bonding of aluminum–copper metals through high-pressure torsion processing // *Adv. Eng. Mat.* 2018. V. 20. P. 1800642.
 26. *Kulagin R., Beygelzimer Y., Ivanisenko Y., Mazilkin A., Straumal B., Hahn H.* Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion // *Mater. Lett.* 2018. V. 222. P. 172–175.
 27. *Kawasaki M., Han J.-K., Lee D.-H., Jang J.-I., Langdon T.G.* Fabrication of nanocomposites through diffusion bonding under high-pressure torsion // *J. Mater. Res.* 2018. V. 33. P. 2700–2710.
 28. *Kawasaki M., Jang J.-I.* Micro-mechanical response of an Al–Mg hybrid system synthesized by high-pressure torsion // *Materials.* 2017. V. 10. P. 596.
 29. *Cao M., Wang C.-J., Deng K.-K., Nie K.-B., Liang W., Wu Y.-C.* Effect of interface on mechanical properties and formability of Ti/Al/Ti laminated composites // *J. Mater. Res. Technol.* 2021. V. 14. P. 1655–1669.
 30. *Bartkowska A., Bazarnik P., Huang Y., Lewandowska M., Langdon T.G.* Using high-pressure torsion to fabricate an Al–Ti hybrid system with exceptional mechanical properties // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2021. V. 799. P. 140114.
 31. *Bazarnik P., Bartkowska A., Huang Y., Szlczak K., Adamczyk-Cieslak B., Sort J., Lewandowska M., Langdon T.G.* Fabrication of hybrid nanocrystalline Al–Ti alloys by mechanical bonding through high-pressure torsion // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2022. V. 833. P. 142549.
 32. *Nazarov A.A., Mulyukov R.R.* Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology // CRC Press, Boca Raton. 2002. P. 22–1–22–41.
 33. *Karkina L.E., Karkin I.N., Gornostyrev Y.N.* Grain Boundary Sliding along Special Asymmetric Grain Boundaries in the Al Bicrystals: Atomistic Molecular Dynamics Simulation. // *Phys. Metals Metallogr.* 2021. V. 122. P. 1103–1111.
 34. *Karkin I.N., Karkina L.E., Gornostyrev Y.N., Korzhavyi A.P.* Kinetics of Early Decomposition Stages in Diluted BCC Fe–Cu–Ni–Al Alloy: MC + MD Simulation. // *Phys. Solid State.* 2019. V. 61. P. 601–608.
 35. *Karkina L.E., Karkin I.N., Kuznetsov A.R., Razumov I.K., Korzhavyi P.A., Gornostyrev Yu.N.* Solute–grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling. // *Comput. Mater. Sci.* 2016. V. 112. P. 18–26.
 36. *Ding S., Wang X.* Strain rate and temperature effects on the mechanical properties of TiN/VN composite: Molecular dynamics study // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 814. P. 152151.
 37. *Su M., Deng Q., An M., Liu L., Chen L.* Role of amorphous layer and interfaces on the tensile behaviors of triple-phase Ti/Ni nanolaminates: A molecular dynamic study // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 868. P. 159282.
 38. *Han X., Liu P., Sun D., Wang Q.* Molecular dynamics simulations of the tensile responses and fracture mechanisms of Ti₂AlN/TiAl composite // *Theor. Appl. Fract. Mech.* 2019. V. 101. P. 217–223.
 39. *Polyakova P.V., Baimova J.A.* Molecular dynamics simulation of diffusion in Mg–Al system under pressure // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1008. P. 012052.
 40. *Polyakova P.V., Shcherbinin S.A., Baimova J.A.* Molecular dynamics investigation of atomic mixing and mechanical properties of Al/Ti interface // *Lett. Mater.* 2021. V. 11. P. 561–565.
 41. *Polyakova P.V., Pukhacheva J.A., Shcherbinin S.A., Baimova J.A., Mulyukov R.R.* Fabrication of magnesium–aluminum composites under high-pressure torsion: Atomistic simulation // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 6801.
 42. *Poletaev G.M., Rakitin R.Y.* Influence of Ni–Al interphase boundary orientation on the interdiffusion rate at temperatures above aluminum melting point: a molec-

- ular dynamics study // *Mater. Phys. Mech.* 2022. V. 48. P. 452–458.
43. *Poletaev G.M., Bebikhov Y.V., Semenov A.S., Starostenkov M.D.* Self-diffusion in melts of Ni–Al and Ti–Al systems: molecular dynamics study // *Lett. Mater.* V. 11. P. 438–441.
44. *Cai J., Ye Y.Y.* Simple analytical embedded-atom-potential model including a long-range force for fcc metals and their alloys // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 8398–8410.
45. *Karkin I.N., Karkina L.E., Korzhavyi P.A., Gornostyrev Yu.N.* Monte Carlo simulation of the kinetics of decomposition and the formation of precipitates at grain boundaries of the general type in dilute BCC Fe–Cu alloys // *Phys. Solid State.* 2017. V. 59. P. 106–113.
46. *Karkin I.N., Karkina L.E., Kuznetsov A.R., Petrik M.V., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A.* Segregation of Mg to generic tilt grain boundaries in Al: Monte Carlo modeling // *Mater. Phys. Mech.* 2015. V. 24. P. 201–210.
47. *Shmakov I.G., Razumov I.K., Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A.* Decomposition kinetics in Fe–Cu dilute alloys. Monte Carlo simulation using concentration-dependent interactions // *JETP Letters.* 2016. V. 103. P. 112–116.
48. *Luo S.Y., Li J.H., Cui Y.Y., Dai Y., Liu B.X.* Monte Carlo simulations to study the forming ability and atomic configuration of the Cu–Al amorphous alloys // *Intermetallics.* 2012. V. 25. P. 109–114.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.71'721:534.6

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛОС МАКРОЛОКАЛИЗОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ УДАРНОМ ИНДЕНТИРОВАНИИ СПЛАВА Al–6Mg

© 2023 г. А. А. Шибков^а, *, А. Е. Золотов^а, А. А. Денисов^а, М. Ф. Гасанов^а

^аТамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, ул. Интернациональная, 33, Тамбов, 392036 Россия

*e-mail: shibkovaleks@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 14.02.2023 г.

Зарождение и рост полос макролокализованной деформации, инициированных ударным индентированием деформируемых образцов алюминий-магниевого сплава, исследовали методом акустической эмиссии и высокоскоростной видеосъемкой с временным разрешением до 50 мкс. Установлено, что удар индентора вызывает развитие макроскачка пластической деформации амплитудой ~1–3%, обусловленного зарождением и распространением ~10 деформационных полос на поверхности сплава, демонстрирующего эффект Портевена–Ле Шателье. Показано, что полосы макролокализованной деформации представляют опасный вид эрозионного повреждения, который может вызвать внезапное разрушение сплава.

Ключевые слова: индентирование, удар, эффект Портевена–Ле Шателье, полосы деформации, алюминий-магниевый сплав

DOI: 10.31857/S0015323022601982, **EDN:** VIMYEG

ВВЕДЕНИЕ

Образование и распространение полос макролокализованной деформации принято связывать с зубом текучести (полосы Чернова–Людерса) и прерывистой деформацией металлов [1]. Последняя проявляется в повторяющихся скачках напряжения (эффект Портевена–Ле Шателье (ПЛШ) [2]) или пластической деформации (эффект Савара–Массона [3]) при растяжении (сжатии) с заданной скоростью деформирования $\dot{\epsilon}_0$ или нагружения $\dot{\sigma}_0$ соответственно, а также в условиях лестничной ползучести [4]. Эти пластические неустойчивости характерны для многих промышленных сплавов, в частности, алюминиевых сплавов, используемых в авиакосмической отрасли, автопроме, химическом машиностроении и судостроении, особенно для сплавов на основе системы Al–Mg. В ходе металлообработки и эксплуатации эти сплавы подвергаются различного рода интенсивным воздействиям: ударным нагрузкам, действию агрессивной среды, высокоэнергетическому лазерному воздействию (при лазерной обработке, сварке и т.д.). Для прогнозирования надежности и долговечности изделий и конструкций из сплавов системы Al–Mg в условиях действия интенсивных механических нагрузок, внешних физических полей и химически агрессивных сред необходимо исследовать механизмы влияния этих факторов на образование полос деформации, ди-

намика которых в конечном счете приводит к разрушению материала конструкции.

Исследования влияния внешних воздействий, таких как импульсное лазерное излучение и химически агрессивная среда, на прерывистую деформацию промышленных алюминиевых сплавов начаты в работах [5, 6]. Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния ударного индентирования на формирование и динамику полос деформации и разрушение алюминий-магниевого сплава.

МЕТОДИКА

Образцы промышленного алюминий-магниевого сплава АМг6 (Al–6.15 мас. % Mg–0.65 мас. % Mn–0.25 мас. % Si–0.21 мас. % Fe) в форме двухсторонних лопаток с размером рабочей части $6 \times 3 \times 0.5$ мм вырезались из холоднокатаного листа вдоль направления прокатки. Затем образцы отжигали при 450°C в течение 2-х часов и закаливали на воздухе для получения рекристаллизованной структуры, описанной в работе [7], со средним размером зерна ~10 мкм. При комнатной температуре отожженные образцы демонстрируют ступенчатые кривые нагружения, характерные для эффекта Савара–Массона. На рис. 1 показана типичная кривая растяжения со скоростью роста

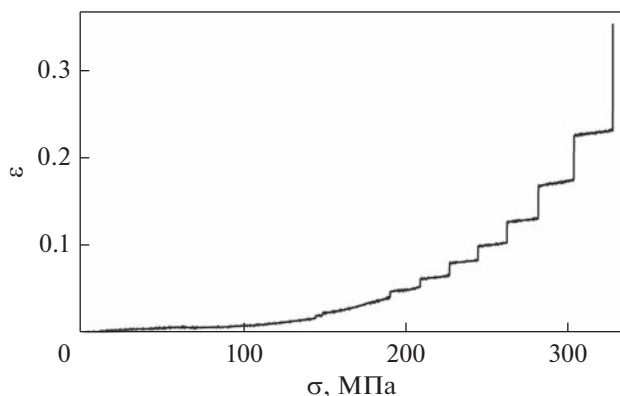


Рис. 1. Кривая нагружения со скоростью $\dot{\sigma}_0 = 0.2$ МПа/с образца сплава АМгб.

приложенного напряжения $\dot{\sigma}_0 = 0.2$ МПа/с образца сплава АМгб.

Растяжение образцов проводили в испытательной машине с рычажным типом приложения нагрузки, описанной в [8]. В ходе растяжения образцы подвергались динамическому (ударному) индентированию при разном уровне приложенного напряжения в интервале 210–300 МПа. При определенных условиях удар индентора провоцировал развитие вынужденного (преждевременного) скачка деформации на кривой растяжения, зарождение в зоне отпечатка и распространение полос макролокализованной деформации. Для исследования динамики полос использовали метод акустической эмиссии (АЭ) и видеосъемку поверхности образца со скоростью от 2000 до 20000 кадр/с скоростной цифровой камерой FASTCAM Mini UX50/100 “Photron”. Данные видеосъемки обрабатывали путем программного вычитания последовательных цифровых изображений [8]. Скорость индентора измеряли по данным боковой видеосъемки со скоростью 10000 кадр/с камерой VS-FAST/G6 (НПО “Видеоскан”). Акустический канал включает датчик акустической эмиссии Zetlab BC 601 и предусилитель АЕР5 (Vallen-Systeme), регистрирующий сигнал АЭ в полосе частот от ~30 до ~600 кГц. В качестве индентора использовали пирамиду Виккерса.

Схема экспериментального устройства, представленная на рис. 2, включает образец 1, растягиваемый со скоростью роста напряжения $\dot{\sigma}_0 = \text{const}$, акустический датчик 2, укрепленный на нижней лопатке образца, предусилитель сигнала АЭ 3, индентор Виккерса 4, приводимый в движение взрывом компактного заряда взрывчатого вещества (ВВ) 5, установленного в стальном цилиндре 6. Индентор подвешивали на тонкой металлической ленте 7.

Взрыв заряда ВВ инициировали импульсом инфракрасного волоконного лазера 8 (YLP-1-

100-50-50-НС-RG, длина волны излучения 1064 нм, номинальная энергия в импульсе 1 мДж, частота следования импульсов 50 кГц, длительность импульса 120 нс) с плотность потока излучения в фокусе до $\sim 10^6$ Вт/см². Силовой отклик регистрировали тензодатчиком 9 (Zemec H3-C3-100 kg-3B), а деформационный отклик — лазерным триангуляционным датчиком положения 10 (Riftec, чувствительность 1.5 мкм в полосе частот до 2 кГц), который измеряет дистанцию между базой и поверхностью зеркала 11, укрепленного на подвижном штоке машины. Одновременно проводили съемку видеокамерой 12 поверхности, противоположной ударному воздействию. Регистрируемые сигналы датчика АЭ, датчика усилия, датчика положения и сигнал видеокамеры подавались на коммутатор 13, затем на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) 14 и компьютер 15. Для инициирования взрыва заряда ВВ лазерным излучением использовали режим “свободной” генерации в течение 1 мс. Время генерации задавалось прямоугольным импульсом напряжения длительностью 1 мс в режиме внешнего управления лазера блоком 16 на рис. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Ступенчатая кривая растяжения сплава АМгб демонстрирует вполне определенную корреляцию между амплитудой ступени (деформационного скачка) и последующим плато, а именно, с ростом приложенного напряжения растет амплитуда скачка $\Delta \epsilon_m$ и протяженность плато $\Delta \sigma$ между скачками (рис. 1) и, соответственно, — длительность плато $\Delta t_p = \Delta \sigma / \dot{\sigma}_0$, так что

$$\Delta \sigma = C \Delta \epsilon_m^n, \quad (1)$$

где C и n — постоянные, зависящие от марки сплава. Зависимость (1) характерна для алюминий-магневых сплавов с содержанием Mg от 2 до 6%. Для сплава АМгб, деформируемого со скоростью нагружения $\dot{\sigma}_0 = 0.2$ МПа/с при $T = 300$ К, $C = 45$ МПа, $n = 0.273$ [5]. В работе [5] эмпирически установлено, что последняя треть плато наиболее чувствительна к импульсному лазерному ИК-излучению. Как будет показано в данной работе, ударное индентирование поверхности деформируемого образца сплава АМгб производит эффект качественно подобный тому, что наблюдается при лазерном воздействии. Для его количественного исследования выбиралось плато между скачками большой амплитуды, например, между 5-м и 6-м (рис. 1) длительностью $\Delta t_p = t_6 - t_5 \approx 50$ с. Деформируемый образец по достижению данного плато подвергали ударному индентированию в центр рабочей части образца примерно через $\Delta t \approx 30$ с после начала плато и измеряли форму и амплитуду вынужденного скачка $\Delta \epsilon_i$, силовой и акустиче-

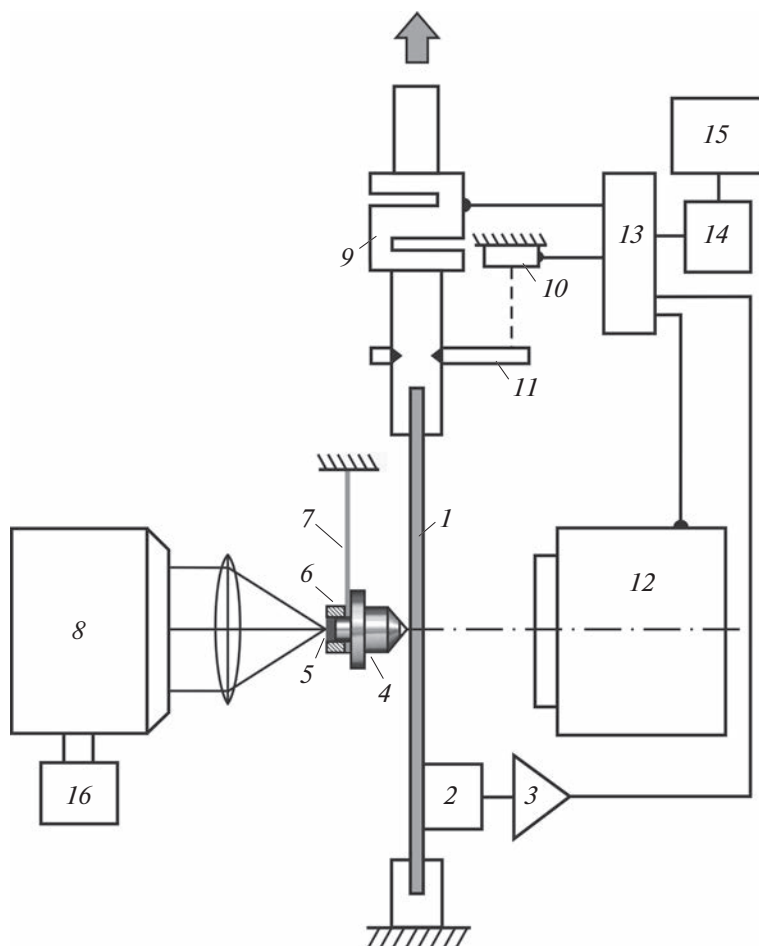


Рис. 2. Схема экспериментального устройства: 1 – образец; 2 – пьезодатчик; 3 – предусилитель; 4 – индентор; 5 – заряд ВВ; 6 – стальной цилиндр; 7 – легкий подвес; 8 – импульсный ИК-лазер; 9 – тензодатчик; 10 – лазерный датчик положения; 11 – зеркало; 12 – высокоскоростная камера; 13 – коммутатор; 14 – АЦП; 15 – компьютер; 16 – блок внешнего управления лазером.

ский отклики и исследовали динамику и морфологию полос, образованных в результате удара индентора и последующего развития деформационного скачка.

На рис. 3 представлена синхронная запись сигналов датчиков деформации, акустической эмиссии и усилия, вызванных ударом индентора Викерса. Как видно, удар индентора вызывает развитие деформационного скачка амплитудой около 3% (кривая 1 на рис. 3), который сопровождается всплесками сигналов АЭ (кривая 2) и скачками напряжения (кривая 3). Амплитуда первого всплеска АЭ, вызванного ударом индентора, значительно превышает амплитуды последующих сигналов АЭ. Данные видеосъемки со скоростью 2000 кадр/с показывают, что на фронте деформационного скачка всплески АЭ связаны с формированием деформационных полос, причем каждому всплеску АЭ соответствует процесс формирования полосы деформации (амплитуда сигнала приходится на начальную стадию развития завер-

шенной полосы) и скачок разгрузки системы машина-образец. Подобная корреляция силового и/или акустического откликов с динамикой деформационных полос подробно описана в [9].

Для изучения динамики первичной полосы, инициированной ударным воздействием, и ее корреляции с последующими полосами, скорость съемки увеличили до 20000 кадр/с. Из данных видеосъемки следует, что на противоположной от индентора поверхности в центре рабочей части образца сначала появляется метка (показана стрелкой на рис. 4), из которой затем “вырастает” две сопряженные полосы деформации под углами $\pm 30^\circ$ относительно поперечного сечения, а локальная область их пересечения находится напротив отпечатка. Затем начинается падение напряжения в силовом отклике (см. рис. 4, кривая 2), что согласуется с выводами работы [9]. Из формы акустического сигнала видно, что максимум сигнала соответствует моменту появления метки (кадр 152), а старт сигнала – предыдущему кадру

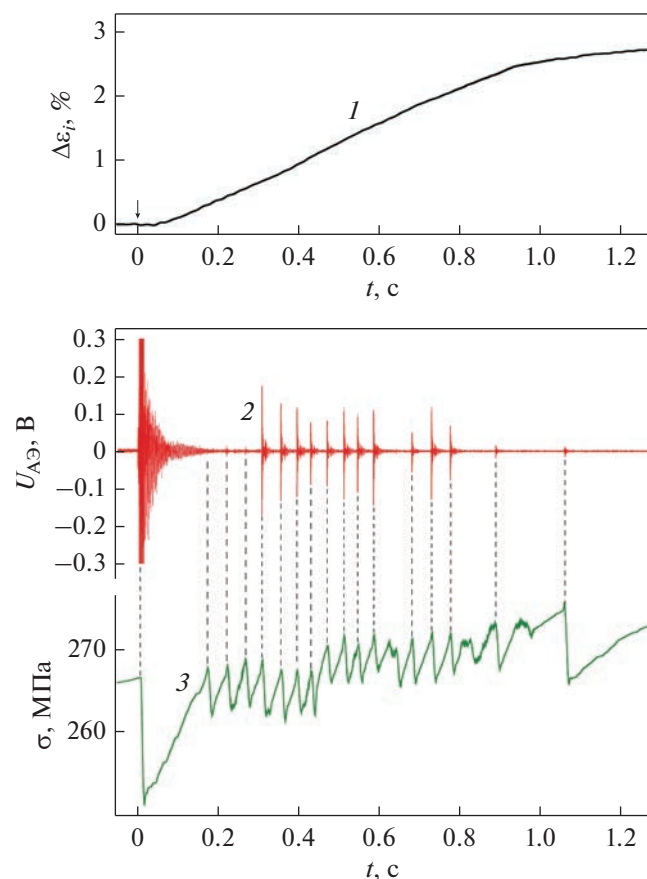


Рис. 3. Синхронная запись датчиков деформации — 1, акустической эмиссии — 2, и усилия — 3, после удара индентора Виккерса о поверхность деформируемого образца сплава АМгб. Стрелкой отмечен момент удара.

(кадр 151), на котором метка еще отсутствует. Согласно [9], амплитуда сигнала АЭ соответствует моменту выхода зародышевой полосы на противоположную поверхность. Из полученных данных скоростной съемки и измерения сигнала АЭ следует, что крестообразная метка образуется в результате выхода на противоположную от индентора поверхность вершин сопряженных полос деформации, генерируемых ударом индентора, а начало удара детектируется стартом сигнала АЭ, что дает верхнюю оценку времени распространения полосы $\Delta t = 50$ мкс и нижнюю оценку скорости ее вершины $v_t \approx w/\Delta t \sim 10$ м/с, где $w = 0.5$ мм — толщина образца.

Отметим, что полосы распространяются в плоскости максимальных касательных напряжений, составляющей угол $\beta \approx 56^\circ\text{--}63^\circ$ с осью растяжения [9, 10] (для изотропного пластически деформируемого материала этот угол соответствует условию $\operatorname{tg}\beta = \sqrt{2}$, откуда $\beta = 54^\circ 44'$ [11]). Развитие магистральной (сдвиговой) трещины всегда происходит по одной из сопряженных полос де-

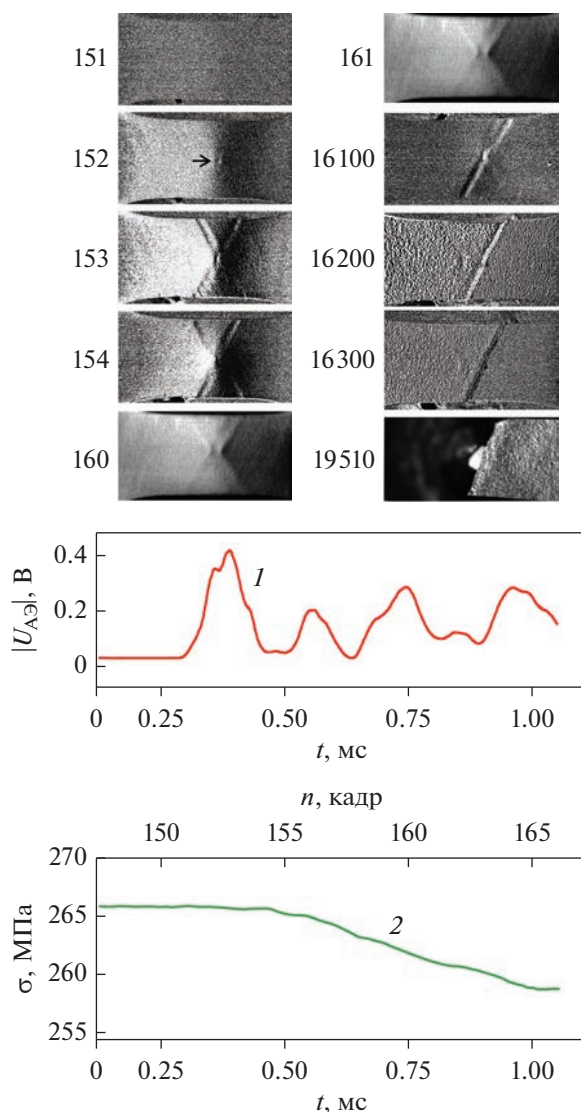


Рис. 4. Временные зависимости модуля акустического сигнала $|U_{AЭ}(t)|$ — 1, и скачка разгрузки $\sigma(t)$ — 2, при ударе индентора в ходе одноосного растяжения образца сплава АМгб. На вставке — видеокдры формирования пересекающихся сопряженных полос от момента удара до разрушения образца по одной из полос. Стрелкой отмечена метка, образованная при выходе вершины полосы на противоположную от индентора поверхность образца. Кадры 151–154, 16100–16300 получены с помощью компьютерной обработки изображений, остальные кадры — без компьютерной обработки.

формации, генерируемых ударом индентора (см. рис. 4, кадр 19510).

Формирование деформационных полос, инициированных ударным воздействием, при деформации, соответствующей прерывистому участку кривой растяжения, наблюдается только в случае индентирования в ходе последней трети каждого плато, начиная со 2–3-го плато, т.е. выше $\sigma \approx 210\text{--}220$ МПа $\approx (1.3\text{--}1.4)\sigma_y$, где $\sigma_y \approx 160$ МПа —

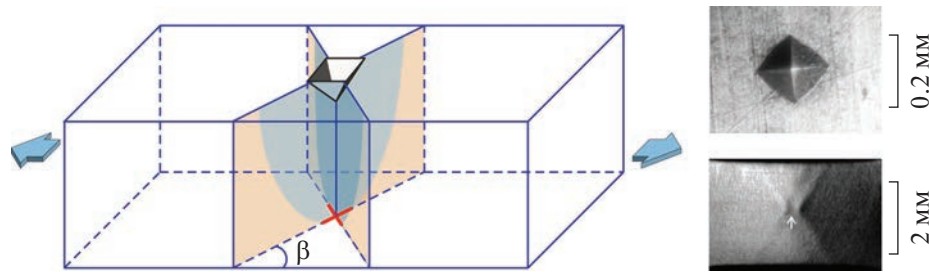


Рис. 5. Схема формирования сопряженных зародышевых полос под индентором. β ($\approx 60^\circ$) — угол между плоскостью максимальных касательных напряжений и осью растяжения. На вставке — отпечаток индентора после удара (сверху) и крестообразная структура сопряженных полос деформации на противоположной поверхности плоского образца (снизу). Стрелкой показана локальная впадина в области пересечения полос.

условный предел текучести сплава АМгб. Это означает, что для зарождения и распространения полос необходимо превысить некоторый критический уровень внутренних напряжений в материале, которые растут на плато после очередного скачка, вызывающего их быструю релаксацию.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных результатов можно предложить следующую схему образования деформационных полос. При ударном индентировании образца, деформируемого одноосным растяжением, вершина индентора как концентратор напряжения генерирует две сопряженные полосы (рис. 5). До выхода на противоположную от индентора поверхность в объеме материала границы полос имеют параболическую форму [9]. При выходе вершины одной из полос на противоположную поверхность, контролируемую видеокамерой, сначала образуется метка в виде отрезка, а затем, при выходе вершины сопряженной полосы, — крестообразная метка (см. рис. 4 и вставку на рис. 5). При такой схеме полосообразования метка находится в точности напротив вершины индентора, что соответствует данным наблюдений. В результате конкуренции сопряженных полос одна из них будет преобладать и станет триггером развития макроскопического деформационного скачка на кривой растяжения за счет генерирования вторичных полос по каскадному механизму, описанному в [10].

Полученные результаты свидетельствуют об участии полос макролокализованной деформации в формировании структуры пластической зоны под индентором в условиях контактного удара. При статическом индентировании изотропного материала пластическая зона округлой формы (близкой к полуэллипсоидной) размером, сопоставимым с размером отпечатка, как предполагается, располагается за зоной гидростатического сжатия, находящейся непосредственно под вершиной индентора [12]. При ударном индентировании деформируемого

сплава, демонстрирующего эффект ПЛШ, локальная область под индентором генерирует две полосы деформации в сопряженных направлениях максимальных касательных напряжений, которые пересекают все поперечное сечение образца. Их источники находятся в области пика касательных напряжений приблизительно на расстоянии порядка глубины отпечатка под индентором.

Анализ самосогласованных сдвигов в пересекающихся сопряженных полосах по схеме креста, проведенный в работе [13], в контексте изучения механизма пластической деформации в шейке показал, что в области пересечения полос формируется локальная зона всестороннего растяжения, и создаются условия для зарождения трещины нормального отрыва как начальной стадии разрушения. Такой механизм позволяет объяснить образование локальной впадины (мезоскопической шейки) в области пересечения полос (см. стрелка на вставке рис. 5) и последующее развитие магистральной трещины по одной из сопряженных полос (рис. 4).

Оценим по порядку величины основные характеристики ударного индентирования: среднюю скорость деформации $\dot{\epsilon}_{\text{imp}}$, скорость роста напряжения $\dot{\sigma}_{\text{imp}}$ и время τ_0 контактного взаимодействия. При упругом соударении индентора с плоским образцом считается, что соотношение между контактной силой P и сближением h остается при ударе таким же, как и в статическом случае. При индентировании призматическими или коническими инденторами эта зависимость квадратичная [12]:

$$P(t) = kh^2(t), \quad (2)$$

где k — параметр, зависящий от свойств материала и геометрии индентора, а временная зависимость сближения $h(t)$ есть решение уравнения динамики:

$$m\ddot{h} = -kh^2. \quad (3)$$

После первого интегрирования можно найти скорость внедрения индентора:

$$v(t) = \left[v_0^2 - 2kh^3(t)/3m \right]^{1/2}. \quad (4)$$

Сближение h достигает максимального значения h_0 в момент времени $t = \tau_0$, когда скорость сближения равна нулю; отсюда

$$h_0 = (3mv_0^2/2k)^{1/3} = (3W/k)^{1/3}, \quad (5)$$

где $W = mv^2/2$ — кинетическая энергия индентора перед контактном ударом. Для вычисления продолжительности внедрения индентора при ударе τ_0 интегрируем выражение (4) от начала удара до максимального сближения:

$$\tau_0 = \int_0^{h_0} (v_0^2 - 2kh^3/3m)^{-1/2} dh. \quad (6)$$

Для интегрирования удобно ввести безразмерную переменную $x = h/h_0$, тогда

$$\tau_0 = \frac{h_0}{v_0} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^3}}, \quad (7)$$

и, вычисляя интеграл через гамма-функцию, получим:

$$\tau_0 = \frac{h_0 \sqrt{\pi} \Gamma(4/3)}{v_0 \Gamma(5/6)} \approx 1.40218 h_0 / v_0. \quad (8)$$

Исключая постоянную k из формул (2) и (4), получим соотношение между кинетической энергией индентора и максимальной силой удара:

$$P_m = kh_0^2 = 3W/h_0. \quad (9)$$

Сравним полученные формулы с литературными данными. В [14] на основе теоретических и экспериментальных исследований по упругопластическому удару жесткого индентора с углом при вершине от 50° до 150° о пластически деформируемое полупространство получены оценки времени τ_0 и максимальной силы P_m удара:

$$\tau_0 = 1.42 h_{pl} / v_0; \quad (10)$$

$$P_m = 1.34 m v_0^2 / h_{pl} = 2.68 W / h_{pl}. \quad (11)$$

Эти оценки хорошо согласуются с полученными формулами (8) и (9), если положить максимальное сближение равным глубине пластического отпечатка, т.е. $h_0 \approx h_{pl}$.

Для количественных оценок примем, что согласно данным боковой съемки, начальная скорость индентора $v_0 \approx 1$ м/с, поэтому $W = mv_0^2/2 = 2$ мДж, где $m = 4$ г — масса индентора; характерное время сближения $\tau_0 \approx 50$ мкс по данным видеосъемки и измерений сигнала АЭ, а типичное значение диаго-

нали отпечатка после ударного контакта $d \approx 200$ мкм. Учитывая, что глубина отпечатка связана с его диагональю $h_{pl} = d/2\sqrt{2} \tan(\alpha/2) \approx d/7 \approx 30$ мкм, где $\alpha = 136^\circ$, получим из формул (10) и (11) оценку времени сближения при ударе $\tau_0 \approx 42$ мкс, которая хорошо согласуется с экспериментом (≈ 50 мкс), и оценку максимальной силы удара $P_m \approx 180$ Н.

Оценим теперь средние значения динамической твердости HV_d , скорости нагружения $\dot{\sigma}_{imp} = \bar{P}/S\tau_0$, где $S = d^2/2 \sin(\alpha/2)$ — условная площадь боковой поверхности отпечатка, и скорости деформации $\dot{\epsilon}_{imp} = \langle h^{-1} dh/dt \rangle \approx v_0/h_0$. Среднее значение силы можно вычислить, используя связь P и h по формуле (2) как $\bar{P} = h_0^{-1} \int_0^{h_0} P(h) dh = kh_0^2/3 = P_m/3$. Тогда, учитывая полученные выше значения $v_0 \sim 1$ м/с, $\tau_0 \approx 42$ мкс, $P_m = 180$ Н, $d \approx 200$ мкм, $h_0 \approx 30$ мкм, получим значение динамической твердости $HV_d = 1.854 \bar{P}/d^2 \approx 2.8$ ГПа, которая в 3.5 раза превышает статическую твердость $HV_{st} \approx 800$ МПа, а также среднюю скорость нагружения $\dot{\sigma}_{imp} \approx 6.6 \times 10^4$ ГПа/с и среднюю скорость деформации $\dot{\epsilon}_{imp} \approx 3 \times 10^4$ с $^{-1}$.

Применительно к этой области скоростей деформации и нагружения в [15] предложена модель инкубационного времени, основанная на концепции “дислокационного голодания” в условиях высокоскоростной одноосной деформации (см. также [16]) и эрозионного разрушения [17]. Подход, развитый в работах [15–17] может быть применен и в рассматриваемом случае, представляющем пример высокоскоростной локальной деформации с динамическими характеристиками, значительно превышающими статические.

Сравним энергетические характеристики ударного индентирования с другими видами локального воздействия: а) минимальная плотность потока энергии, сообщенной материалу при ударном индентировании, $F = W/S_p \tau_0 \approx 3 \times 10^5$ Вт/см 2 , где $S_p = d^2/2$ — площадь проекции конечного отпечатка, сопоставима с плотностью потока лазерного излучения при импульсном лазерном “уколе” поверхности сплава АМгб, вызывающем образование полос деформации [5]; б) энергия удара индентора сравнима с энергией абразивной частицы размером около 0.3 мм и плотностью ~ 3 г/см 2 , летящей со скоростью 250 м/с (900 км/ч), типичной, например, для вулканического пепла [18] в условиях контактного взаимодействия с обшивкой летательного аппарата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально установлено, что эрозионное повреждение поверхности сплава, демонстрирующего эффект ПЛШ, сопровождается зарождением и распространением полос макролокализованной деформации, которые негативно влияют на механические свойства материала и могут вызвать его внезапное разрушение. Единичный акт эрозионного воздействия моделировался ударным индентированием алмазной пирамидой Виккерса поверхности алюминий-магниевого сплава АМг6. Динамику деформационных полос исследовали высокоскоростной видеосъемкой с разрешением до 50 мкс и методом акустической эмиссии.

Установлено, что помимо пластического отпечатка ударное индентирование образца, деформируемого в условиях одноосного растяжения, вызывает развитие макроскачка деформации на кривой нагружения за счет формирования и распространения ~10 деформационных полос на фронте скачка длительностью ~0.5–0.8 с. В первые десятки мкс под индентором зарождаются и распространяются через сечение образца две полосы макролокализованной деформации в сопряженных направлениях максимальных касательных напряжений. Затем, после контактного удара, границы этих полос генерируют вторичные полосы, которые вызывают развитие деформационного скачка амплитудой ~3%. Магистральная трещина, как установлено, всегда распространяется по одной из сопряженных полос, зародившихся под индентором. Оценки скорости деформации $\dot{\epsilon}_{\text{imp}} \sim 3 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ и скорости роста напряжения $\dot{\sigma}_{\text{imp}} \sim 6.6 \times 10^4 \text{ ГПа/с}$ при контактном ударе позволяют отнести это явление к динамическим эффектам макропластической деформации, которые характеризуются динамическим зубом текучести, дислокационным “голоданием” и другими инерционными факторами динамики дефектов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00692) на оборудовании Центра коллективного пользования ТГУ им. Г.Р. Державина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белл Дж. Ф. Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. М.: Наука, 1984. Ч. 2. 432 с.
2. Portevin A., Le Chatelier F. Sur un phenomene observe lors de l'essai de traction d'alliages en cours de transformation // C.R. Acad. Sci. Paris. 1923. V. 176. P. 507–510.
3. Savart F. Recherches sur les vibrations longitudinales // Ann. Chim. Phys. 1837. V. 65. P. 337–402.

4. Andrade E.N. da C. On the viscous flow in metals and allied phenomena // Proc. Roy. Soc. A. 1910. V. 84. P. 1–12.
5. Шибков А.А., Золотов А.Е., Гасанов М.Ф., Желтов М.А., Проскуряков К.А. Влияние импульсного лазерного ИК-излучения на динамику и морфологию деформационных полос в алюминий-магниевом сплаве // ФТТ. 2018. Т. 60. № 9. С. 1632–1640.
6. Шибков А.А., Денисов А.А., Золотов А.Е., Кочегаров С.С. Влияние агрессивной среды на прерывистую деформацию алюминий-магниевого сплава АМг6 // ФТТ. 2017. Т. 59. № 1. С. 96–102.
7. Шибков А.А., Мазилкин А.А., Протасова С.Г., Михлик Д.В., Золотов А.Е., Желтов М.А., Шуклинов А.В. Влияние выделений вторичной фазы на скачкообразную деформацию алюминиево-магниевого сплава АМг6 // Деформация и разрушения материалов. 2008. № 6. С. 12–17.
8. Шибков А.А., Желтов М.А., Лебедкин М.А., Скворцов В.В., Кольцов Р.Ю., Шуклинов А.В. Комплекс in situ методов исследования скачкообразной пластической деформации металлов // Заводская лаборатория. 2005. № 7. Т. 71. С. 20–27.
9. Shibkov A.A., Zheltov M.A., Gasanov M.F., Zolotov A.E., Denisov A.A., Lebyodkin M.A. Dynamics of deformation band formation investigated by high-speed techniques during creep in an AlMg alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 772. P. 138777.
10. Shibkov A.A., Gasanov M.F., Zheltov M.A., Zolotov A.E., Ivogin V.I. Intermittent plasticity associated with the spatio-temporal dynamics of deformation bands during creep tests in an AlMg polycrystal // Int. J. Plast. 2016. V. 86. P. 37–55.
11. Хилл Р. Математическая теория пластичности. М.: Гостехиздат, 1956. 369 с.
12. Колесников Ю.В., Морозов Е.М. Механика контактного разрушения. М.: ЛКИ, 2012. 11 с.
13. Деревягина Л.С., Панин В.Е., Гордиенко А.И. Самоорганизация пластических сдвигов в макрополосах локализованной деформации в шейки высокопрочных поликристаллов и ее роль в разрушении материала при одноосном растяжении // Физ. мезомех. 2007. Т. 10. № 4. С. 59–71.
14. Батыев Г.С., Голубков Ю.В., Ефремов А.К., Малинин Н.И. Инженерные методы исследования ударных процессов. М.: Машиностроение, 1977. 240 с.
15. Selyutina N., Borodin E.N., Petrov Y., Mayer A.E. The definition of characteristic times of plastic relaxation by dislocation slip and grain boundary sliding in copper and nickel // Int. J. Plast. 2016. V. 82. P. 97–111.
16. Селютина Н.С., Петров Ю.В. Прогнозирование динамического предела текучести металлов с помощью двух структурно-временных параметров // ФТТ. 2018. Т. 60. № 2. С. 240–244.
17. Евстифеев А.Д., Петров Ю.В., Казаринов Н.А., Валиев Р.Р. Исследование прочности титанового сплава Ti–6Al–4V в условиях ударных и импульсных воздействий // ФТТ. 2018. Т. 60. № 12. С. 2320–2324.
18. Prata F., Rose B. Volcanic Ash Hazards to Aviation/ in The encyclopedia of volcanoes, 2nd ed. Academic Press, 2015. Ch. 52. 911 p.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 621.791:539.4

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiN НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТАЛИ С МОНОЛИТНОЙ

© 2023 г. А. Н. Черепанов^а, В. О. Дроздов^{а, *}, А. А. Филиппов^а

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

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

Поступила в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 22.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Экспериментально исследовано формирование кристаллической структуры и свойств сварного соединения пористой пластины из нержавеющей стали с монолитной пластиной большей толщины с использованием наномодифицирующих добавок. Установлено, что для получения качественного соединения пластин встык необходимо сквозное проплавление торцевого слоя монолитной пластины. При этом ось лазерного луча смещается от границы стыка пластин на некоторое расстояние, необходимое для компенсации металла в процессе плавления пористой пластины. Применение наномодифицирующих добавок повышает дисперсность структуры шва, что, в свою очередь, положительно сказывается на механических характеристиках получаемого соединения. Результаты испытаний прочности на разрыв показали, что разрушение наномодифицированных образцов, в отличие от немодифицированных, происходило только по основному пористому металлу. Среднее значение предела прочности составляло 89.5 МПа.

Ключевые слова: лазерная сварка, пористый металл, наномодифицирование, нанопорошок, кристаллическая структура, прочность на растяжение

DOI: 10.31857/S0015323022600848, **EDN:** VHTNIT

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрастающее внимание уделяется новому классу материалов — пористым металлам. Это обусловлено, прежде всего, их легкостью и высокой удельной прочностью. Они представляют большой интерес для применения в авиа- и ракетостроении, транспортном машиностроении, в судостроении и др. Однако они не нашли широкого применения в промышленном производстве. В частности, это связано с проблемой их соединения в единую конструкцию, в том числе, в сочетании с монолитными металлами [1–8]. Эффективным способом получения неразъемного соединения пористых металлов является лазерная сварка, которая характеризуется узким швом, малой деформацией свариваемых деталей, высокой скоростью процесса, экологичностью и др.

В работах [9–13] показана высокая эффективность применения нового способа повышения свойств сварных соединений как сплошных, так и пористых металлов с помощью наномодифицирования. Способ основан на введении в зону сварки небольшого количества (<0.1% по массе) специально подготовленных тугоплавких нано-

частиц (TiN, TiCN, SiC и др.) размером менее 100 нм. В процессе охлаждения расплава частицы становятся дополнительными центрами кристаллизации и существенно изменяют структуру металла, повышая ее дисперсность, улучшая морфологию зерна, в результате чего повышаются механические свойства металла. В предыдущей работе [12] исследовалась возможность прочного неразъемного соединения пористых пластин одинаковой толщины (из нержавеющей стали и титана) с использованием соответствующих компактных вставок и наносодержащих порошковых композиций с помощью лазерного луча. Было показано, что применение компактной вставки и нанопорошкового модификатора позволяет получать прочные соединения с заданной морфологией сварочного шва.

Многие изделия часто имеют модульную конструкцию, состоящую из пористых деталей и различного рода корпусов и вспомогательных монолитных изделий (фланцы, муфты и др.), имеющих различные относительные размеры. Сварка, как правило, используется для соединения и сборки этих конструкций.

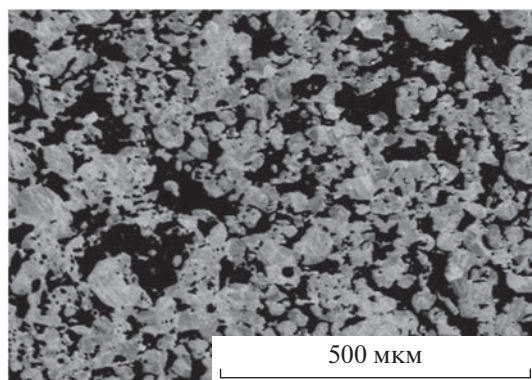


Рис. 1. Микрофотография пористой структуры пластины.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование влияния специально подготовленных тугоплавких нанопорошков и режимов лазерной сварки на структуру и механические характеристики неразъемного лазерного соединения пористой стальной пластины с монолитной большей толщины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для выполнения экспериментальных работ использовали пористые и монолитные (не пористые) пластины из нержавеющей стали марки AISI 304. Пористые пластины китайского производства были изготовлены прессованием с последующим спеканием стального порошка (рис. 1). Как видно из рис. 1, поры имеют неправильную форму с широким разбросом размера (от 40 до 150 мкм). Значение средней пористости $\sim 32\%$.

Размер пористых пластин составлял $(50 \times 20 \times 2)$ мм, размер монолитных — $(50 \times 20 \times 3)$ мм. Подготовка пластин включала зачистку свариваемых

участков с помощью наждачной бумаги, мойку горячей водой, сушку и обработку ацетоном. Сварку проводили встык с помощью CO_2 — лазера непрерывного действия с длиной волны 10.6 мкм и фокальным пятном диаметром 0.2 мм. В качестве нанопорошковой (НП) добавки использовали наносодержащий композиционный порошок Ti + TiN (рис. 2а), получаемый обработкой смеси наночастиц TiN с порошком Ti в плазменной струе [14]. Порошок Ti + TiN в виде клеевой суспензии, приготовленной на основе клея БФ-2, наносился на поверхность пластин в зоне свариваемых торцов. Размер частиц нанопорошка TiN составлял 30–60 нм (рис. 2б).

Анализ структуры сварных соединений выполняли на сканирующем конфокальном микроскопе Zeiss Evo MA15 (Germany). Прочность сварных соединений измеряли на универсальной машине Zwick/Roell Z100. Сварку пластин проводили при различных значениях мощности излучения 0.7–1.8 кВт и скоростях сварки 0.8–1.5 м/мин. Экспериментально было установлено, что рациональный режим сварки, необходимый для “кинжального” сквозного проплавления монолитной пластины, обеспечивается при мощности луча 1.8 кВт и скорости 1.0 м/мин.

При сварке лазерный луч направлялся перпендикулярно поверхности толстой монолитной пластины, на некотором расстоянии l_f от плоскости стыка (рис. 3) с целью компенсации металла, проникающего в пористую пластину в зоне сварки.

Для предварительной оценки значения величины l_f использовалась известная формула распространения температурной волны от цилиндрического источника тепла $l_f \cong \sqrt{\pi a t}$ [15], где a — температуропроводность металла, $t = d_f / v$ — характерное время воздействия лазерного луча, d_f — диаметр фокального пятна, v — скорость сварки. Так, напри-

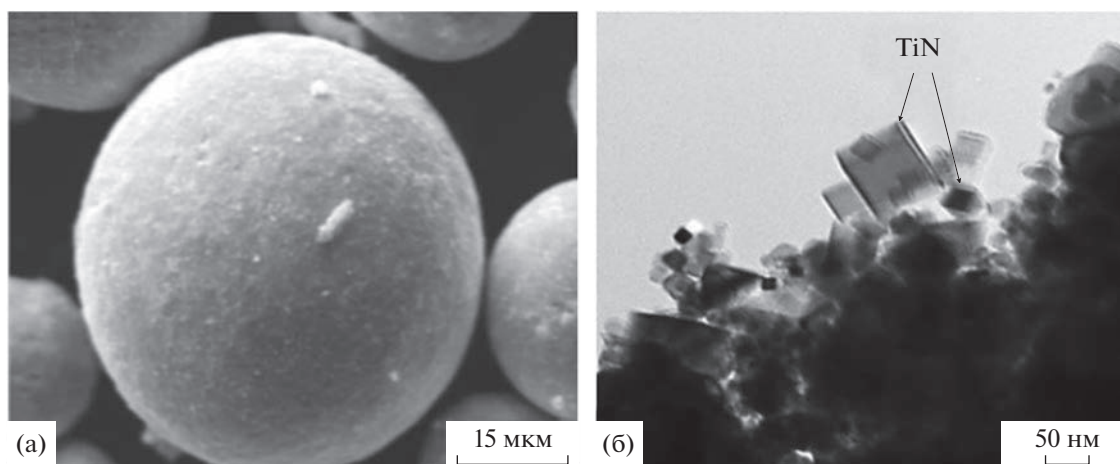


Рис. 2. Микрофотографии наносодержащих композиционных частиц Ti + TiN (а) и наночастиц порошка TiN (б).

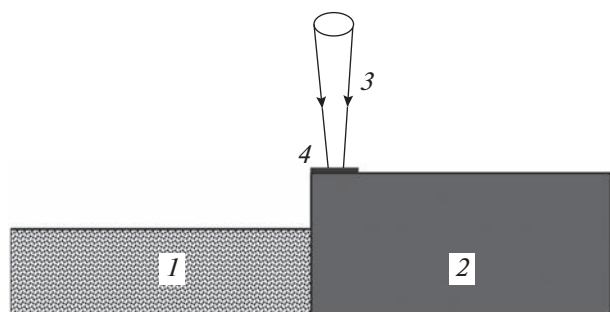


Рис. 3. Схема сварки разнотолщинных пластин: 1 – пористая пластина; 2 – монолитная (непористая) пластина; 3 – луч лазера; 4 – слой наносодеждающей композиции.

мер, для нержавеющей стали при среднем значении $a = 4.7 \text{ м}^2/\text{с}$ в твердой фазе [16] и $d_f = 0.2 \text{ мм}$, $v = 1 \text{ м/с}$ величина $l_f = 0.42 \text{ мм}$. Поскольку соотношение толщин пластин толстой и тонкой составляет не больше 1.5, дополнительная обработка торцевых частей не требуется. При соотношении более 2-х раз необходимо создание соответствующего скоса на свариваемой торцевой части монолитной пластины.

ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ СВАРНОГО ШВА

На рис. 4 представлены фотографии общего вида сварных соединений пластин стали, полученных при различных смещениях центра фокального пятна от границы стыка свариваемых пластин (l_f), устанавливаемого компьютерной системой управления лазерным лучом. Как видно из фотографий, все соединения имеют в верхней области шва плавные монотонные переходы от толстой пластины к тонкой в зоне сварки. При этом пластины на рис. 3а и 3в характеризуются вогнутой поверхностью сварного шва, что, вероятно, связано с близким расположением фокального пятна к границе стыка и обусловленной этим малой массой проплавленного слоя монолитного металла.

Поверхности шва у пластин на рис. 3б, 3г имеют выпуклую (валикообразную) морфологию. Нетрудно видеть, что соединение пористой пластины (рис. 4б), произошло в основном за счет пайки (1) (кроме узкой зоны проплавления в верхней зоне шва (2)). Очевидно, это обусловлено излишне большим смещением лазерного луча от границы стыка. Глубина проникновения расплава в по-

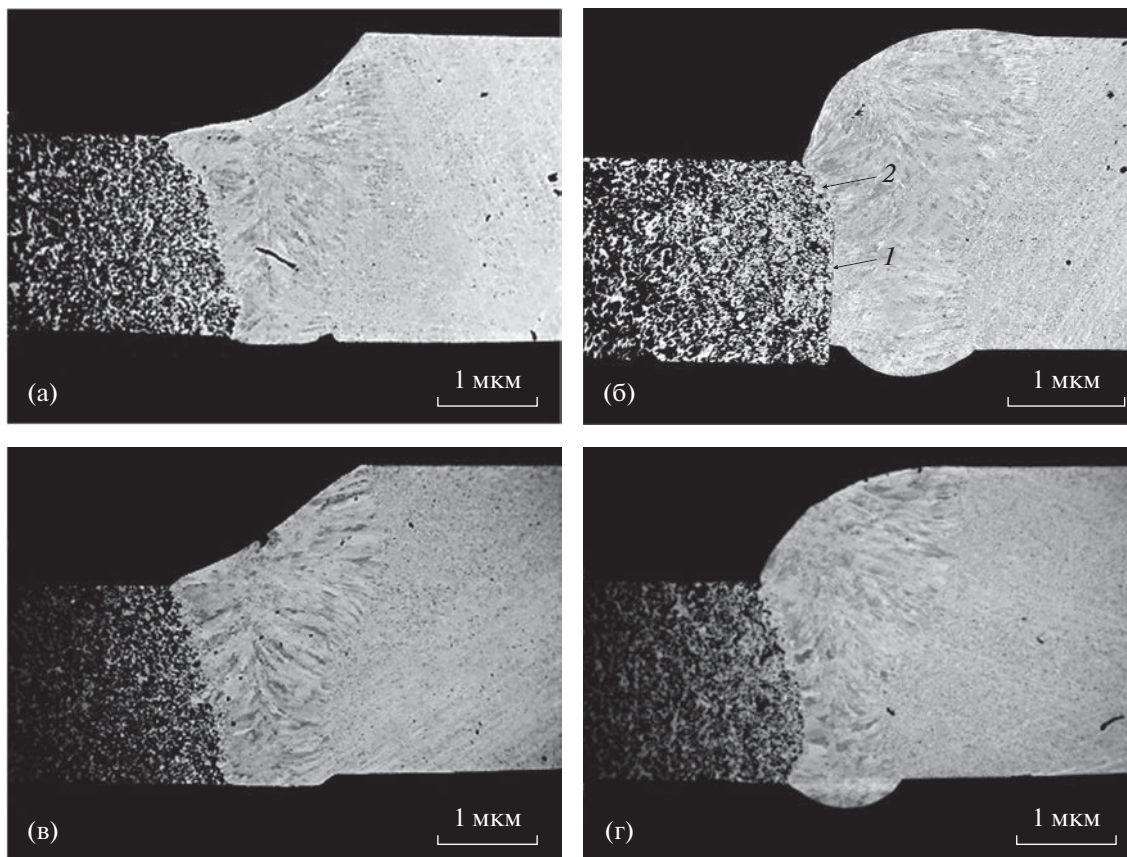


Рис. 4. Общий вид сварных соединений пористой стали с монолитной при скорости сварки $v = 1.0 \text{ м/мин}$, мощности $W = 1.8 \text{ кВт}$: а – $l_f = 0.3 \text{ мм}$, б – $l_f = 0.46 \text{ мм}$, в – $l_f = 0.34 \text{ мм}$, г – $l_f = 0.37 \text{ мм}$; а – с НП, б – без НП, в – без НП, г – с НП.

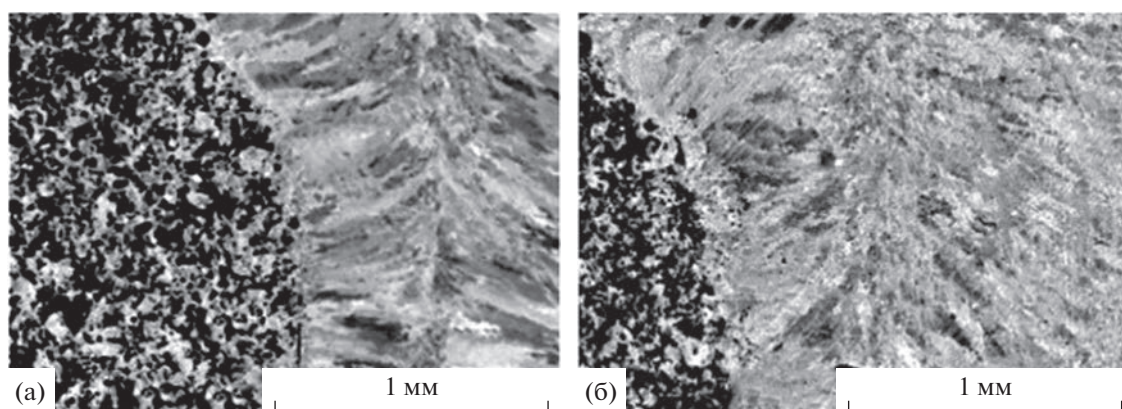


Рис. 5. Микроструктура сварного шва при сварке разнотолщинных пластин пористой стали с монолитной: а – без НП ($l_f = 0.34$ мм, образец рис. 4в); б – с НП ($l_f = 0.3$ мм, образец рис. 4а).

ристый материал в случае соединения с проплавлением составляет ~ 0.17 мм внизу шва и до 0.6 мм в верхней его части.

Следовательно, допустимым положением фокального пятна для получения качественного сварного соединения можно считать расстояние от плоскости стыка $0.3 < l_f < 0.4$ мм. При значениях $l_f < 0.3$ мм возможно формирование немонотонной вогнутой поверхности шва с глубоким провалом и соответственно с резким снижением прочности соединения, аналогично случаю сварки пористых пластин с использованием промежуточной вставки без “прибыльной” части [12]. При $l_f > 0.4$, напротив, возможно формирование выпуклой (валиковой) морфологии поверхности шва без расплавления либо с частичным плавлением пористого материала и образованием соединения сваркой – пайкой (рис. 4б), что слабее по прочности соединения с плавлением свариваемых материалов. Режимы пайки однородных металлов, пористого с монолитным, мы рассматриваем здесь как не рациональные, а сварные соединения не качественные. Такие режимы целесообразны, например, при сварке разнородных металлов с целью недопущения образования хрупких химических соединений.

МИКРОСТРУКТУРА ШВА И ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ НА РАЗРЫВ

Исследование структуры сварного шва и способов воздействия на основные механизмы ее формирования имеет важное значение, поскольку ее дисперсность и морфология во многом определяют механические и эксплуатационные свойства. На рис. 5 представлены фотографии микроструктуры сварных соединений, не модифицированного (рис. 5а) и модифицированного (рис. 5б), опытных образцов. Нетрудно видеть, что применение наномодифицирующей добавки

оказывает существенное влияние на морфологию и дисперсность зерна в сварном шве. При обычной сварке (без НП) структура имеет грубое дендритное строение в виде столбчатых кристаллов, растущих от периферии вплоть до центра шва (рис. 5а). Применение нанопорошкового модификатора значительно уменьшает размер столбчатых дендритов в периферийной области шва и формирует смешенную столбчато-глобулярную структуру в центральной зоне (рис. 5б, 6).

Повышение дисперсности дендритного зерна, согласно закону Петча–Холла, оказывает положительное влияние на механические характеристики затвердевшего металла. На рис. 7 представлены средние значения временного сопротивления разрыву, полученные по результатам испытаний серий из 3-х образцов.

Видно, что предел прочности модифицированного сварного соединения ($\sigma_B = 89.5$ МПа, $l_f =$

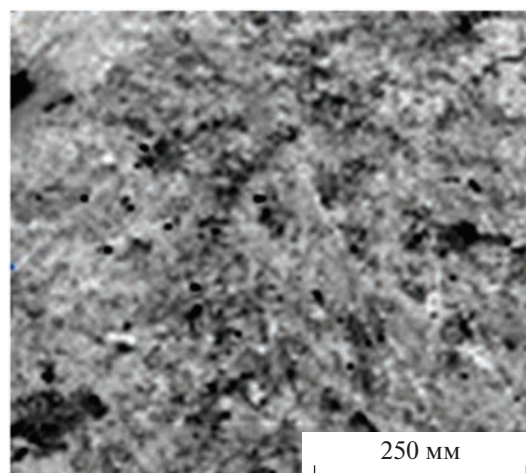


Рис. 6. Фрагмент структуры центральной зоны шва образца, показанного на рис. 4а.

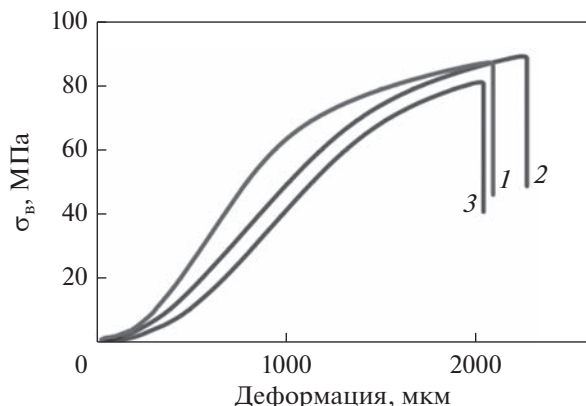


Рис. 7. Временное сопротивление разрыву: 1 – пористой пластины; 2, 3 – сварных соединений пористой пластины с монолитной с использованием НП (2) и без НП (3).

= 0.3 мм) практически совпадает с прочностью пористой пластины (88.0 МПа). Прочность соединения без модифицирующей добавки ($\sigma_B = 81.0$ МПа, $l_f = 0.34$ мм) меньше значения предела прочности пористого металла. Разрушение металла происходило в основном в зоне термического влияния со стороны пористой пластины (рис. 8, верхний образец), либо по исходной пористой пластине, что возможно связано с дефектами в исходном пористом материале. Модифицированные образцы разрушались только по основному пористому металлу (рис. 8, нижний образец), что указывает на более высокие значения прочности металла в зоне сварного шва.

ВЫВОДЫ

1. Качественное лазерное соединение встык пористой стальной пластины с монолитной пластиной большей толщины получено сквозным проплавлением торцевого слоя толстой пластины при смещении оси лазерного луча от границы стыка на некоторое расстояние, необходимое для компенсации вещества, проникающего в пористую пластину в зоне сварки.

2. Применение модифицирующих добавок изменяет морфологию зерен и повышает дисперсность структуры в сварном шве, что благоприятно влияет на прочность сварного соединения.

3. Показано, что разрушение модифицированных образцов при испытании на разрыв происходило только по основному пористому металлу, тогда как немодифицированные разрушались как по основному пористому металлу, так и в области шва со стороны пористой пластины (при $\sigma_B < 88.0$ МПа).

Результаты исследований получены при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий

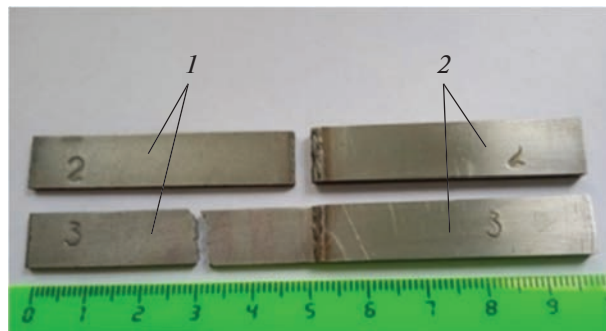


Рис. 8. Фотографии образцов после испытаний на разрыв. Верхний образец не модифицированный; нижний – модифицированный; 1 – пористые пластины, 2 – монолитные пластины.

наук на 2021–2023 гг. (проект – 121030500137-5) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Механика” (Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hammel E., Ighodaro O.L.-R., Okoli O.I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 10. P. 15351–15370.
2. Федоров С.А., Митин А.В. Лазерная сварка фильтров из пористых сетчатых материалов // *Сварочное производство.* 1992. № 6. С. 13–14.
3. Гаврилов Г.Н., Хренов В.А., Беляев Е.С. Исследования структуры и свойств лазерных сварных соединений коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т и пористого прокатного проката из карбонильного порошка никеля // *Технология металлов.* 2010. № 10. С. 30–35.
4. Голубенко Ю.В. Механизм и кинетика образования соединений разнотолщинных элементов при сварке лучом лазера // *Сварочное производство.* 2011. № 12. С. 29–31.
5. Bezginov R.O., Krektuleva R.A., Mishin M.A., Cherepanov O.I., Cherepanov R.O. Numerical and Experimental Study of the Weld Joints Formation in Welding Foam Materials // *International Conference on Physical Mesomechanics of Multilevel Systems.* 2014. AIP Conf. Proc. 2014. V. 1623. P. 63–66.
6. Еськов Б.Б., Лагунов Д.В., Лагунов В.С. Пористые материалы. Воронеж: Наука, 1995. 362 с.
7. Новиков Ю.М., Александров Л.Г., Богданов А.А. Проницаемые структуры на основе комбинированного пористого сетчатого металла и сварочная технология производства изделий из них для двигательных установок космических летательных аппаратов // *Вестник НПО им. С.А. Лавочкина.* 2019. № 3. С. 35–45.
8. Biffi C.A., Casati R., Previtali B., Tuissi A. Microstructure and mechanical properties of laser welded beads

- realized for joining CuZn open cellular foams // *Materials Letters*. 2016. V. 181. P. 132–135.
9. Wang K., Jiang H.Y., Jia Y.W., Zhou H., Wang Q.D., Ye B., Ding W.J. Nanoparticle-inhibited growth of primary aluminum in Al–10Si alloys // *Acta Mater.* 2016. V. 103. P. 252–263.
10. Оришич А.М., Черепанов А.Н., Шанеев В.П., Пугачева Н.Б. Наномодифицирование сварных соединений при лазерной сварке сплавов. Новосибирск: Сибирское научное издание, 2014. 252 с.
11. Ташев П., Алексиев Н., Манолов В., Черепанов А.Н. Наномодифицирование в процессах сварки и наплавки // *Исследования наукограда*. 2017. № 1(19). С. 16–21.
12. Cherepanov A.N., Drozdov V.O., Mali V.I., Malikov A.G. Studying the Laser Welding of Porous Metals with the Application of Compact Inserts and Nanopowders // *Phys. Met. Metal.* 2021. V. 122. № 3. P. 301–306.
13. Еремин Е.Н. Применение наночастиц тугоплавких соединений для повышения качества сварных соединений из жаропрочных сплавов // *Омский научный вестник*. 2009. № 3. С. 63–67.
14. Drozdov V.O., Chesnokov A.E., Cherepanov A.N., Smirnov A.V. Investigation of the formation of nanostructured composite powders in a plasma jet // *Thermophysics and Aeromechanics*. 2019. V. 26. № 5. P. 739–744.
15. Карслоу Г.С., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Пер. с англ. М.: Наука, 1964. 488 с.
16. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. М.: Атомиздат, 1968. 484 с.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.389.2

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И УПРОЧНЕНИЕ СПЛАВА Al–7.1% Zn–2.8% Mg–1.4% Ni–1.1% Fe, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЛИТЬЯ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ КРИСТАЛЛИЗАТОР

© 2023 г. Н. А. Белов^а, *, В. Н. Тимофеев^б, С. О. Черкасов^а, М. М. Мотков^б, А. Ф. Мусин^а

^аНИТУ “МИСиС”, кафедра обработки металлов давлением, Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^бСибирский федеральный университет, кафедра электротехники, просп. Свободный, 79/10, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: nikolay-belov@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 22.02.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

С использованием расчетных (Thermo-Calc) и экспериментальных (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ) методов изучено влияние деформационно-термической обработки на структуру и упрочнение сплава Al–7.1% Zn–2.8% Mg–1.4% Ni–1.1% Fe, полученного методом литья в электромагнитный кристаллизатор (ЭМК). Показано, что при скорости охлаждения более 1000 К/с все количество железа, вдвое превышающие его содержание в марочном сплаве AZ6NF (ГОСТ 4784–2019), связано в эвтектические включения фазы Al₃FeNi субмикронного размера. Сочетание высокой твердости (более 190 HV) и деформационной пластичности свидетельствует о перспективности технологии ЭМК к данному сплаву.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, 7XXX серия, фазовый состав, микроструктура, электромагнитный кристаллизатор

DOI: 10.31857/S0015323022601106, **EDN:** VHXIBF

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы являются одними из самых распространенных конструкционных материалов. Это обусловлено как наибольшим содержанием алюминия в земной коре среди всех металлов, так и возможностью достижения наиболее сбалансированного комплекса основных эксплуатационных и технологических свойств [1–4]. Однако существует проблема, связанная с необходимостью значительного повышения прочностных свойств алюминиевых сплавов (в частности, в виде деформированных полуфабрикатов) при достаточно высокой концентрации железа (более 1%). Это обусловлено тем, что этот элемент присутствует в технических марках первичного алюминия (ГОСТ 11069–2001) [5] и особенно во вторичном сырье [6], используемых при получении сплавов.

Добавки цинка и магния, а также меди в марочных сплавах, позволяют достигнуть высоких прочностных характеристик (временного сопротивления до 700 МПа), что реализовано в марочных деформируемых сплавах 7XXX серии: типа B95/B96 или 7075/7150 [5, 7–12]. Недостатком этих сплавов является строгое требование к чистоте по примесям, прежде всего железа, что не

позволяет готовить такие сплавы из дешевых шихтовых материалов. С другой стороны, известно, что при повышенных скоростях охлаждения происходит диспергирование литой структуры, в том числе Fe-содержащих фаз [3]. Это может положительно сказаться на механических свойствах конечных деформированных полуфабрикатов. В работах ВИЛСа, проведенных в 1970–1990 гг. под руководством Добаткина, были предложены составы сплавов на базе системы Al–Zn–Mg–Cu, дополнительно легированные никелем, кобальтом и железом применительно к технологии RS/PM (быстрое затвердевание с последующими операциями порошковой металлургии) [13]. Несмотря на повышение прочностных свойств по сравнению с марочными сплавами (временное сопротивление достигало более 800 МПа), данный подход не получил развития ввиду сложности исполнения и высокой стоимости полуфабрикатов.

В качестве альтернативы технологии RS/PM в ООО “НПЦ Магнитной гидродинамики” была разработана, изготовлена, запатентована и введена в эксплуатацию опытно-промышленная установка для получения алюминиевых сплавов пу-

Таблица 1. Составы марочного (AZ6NF) и экспериментального (AZ6NF-2) сплавов

Сплав		Концентрация, мас. %				
		Zn	Mg	Ni	Fe	Si
AZ6NF1	ГОСТ 4784–2019	6.2–7.4	2.0–3.0	0.5–0.7	0.4–0.6	<0.1
AZ6NF-2	Расчет	7.1	2.8	1.4	1.1	<0.1
	Факт	7.09	2.75	1.35	1.11	<0.01

тем литья в электромагнитный кристаллизатор (ЭМК) [14–18]. Технология ЭМК, зарегистрированная под торговой маркой ElmaCast™, обеспечивает скорости охлаждения литой заготовки, сопоставимые со скоростями при технологии RS/PM (более 1000 К/с). В частности, сравнительный анализ электропроводности и прочности волоочной проволоки из сплава 01417, полученной по технологии RS/PM и технологии ElmaCast™, показал близкие значения [19]. Метод ЭМК был также успешно опробован при изготовлении экспериментальных алюминиевых сплавов, в частности, с добавками железа, кальция и циркония [20–23]. Это дало основание предположить, что применение метода ЭМК к высокопрочным деформируемым алюминиевым сплавам 7XXX серии с повышенным содержанием железа является перспективным.

Среди сплавов 7XXX серии следует выделить новый марочный сплав AZ6NF системы Al–Zn–Mg–Ni–Fe, который содержит железо в качестве легирующего компонента в количестве 0.4–0.6% [5]. Состав этого сплава, показавшего высокие механические свойства в различных полуфабрикатах (σ_b более 600 МПа), был обоснован в работах [24–28]. Ввиду повышенной скорости охлаждения при использовании технологии ElmaCast предполагали, что концентрация железа может быть существенно повышена по сравнению с марочным составом, как минимум, вдвое.

Исходя из вышесказанного, была определена цель данной работы, которая состояла в изучении влияния деформационно-термической обработки на структуру и упрочнение сплава типа AZ6NF с повышенным содержанием железа, полученного методом литья в электромагнитный кристаллизатор.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служил экспериментальный сплав AZ6NF-2, в котором концентрации цинка и магния соответствовали составу марочного сплава AZ6NF, а концентрации никеля и железа были увеличены примерно в 2 раза (табл. 1). Сплав AZ6NF-2 был получен методом ЭМК в производственных условиях ООО “НПЦ Магнитной гидродинамики” [18].

В качестве шихтовых материалов были использованы: а) чистые металлы – алюминий А85 (ГОСТ 11069–74), цинк Ц0 (ГОСТ 3640–79), магний Мг90 (ГОСТ 804–72); б) лигатуры – Al–10% Fe и Al–20% Ni.

Исходя из проведенной работы по подбору режимов литья экспериментального сплава AZ6NF-2, для дальнейшего проведения исследований была выбрана бухта непрерывно-литой заготовки диаметром 14 мм, которая имеет наиболее стабильный диаметр прутка и качественную поверхность по всей длине бухты. Из длиномерной заготовки диаметром 14 мм (рис. 1а) был вырезан пруток длиной 500 мм (рис. 1б), который и был объектом исследования, как в литом состоянии, так и после различных режимов деформационно-термической обработки, приведенных в табл. 2.

Горячую прокатку проводили на двухвалковом стане МИСиС, а холодную – на вальцах ВЭМ-3М. Предварительно исходный пруток осадил на гидравлическом прессе до толщины 10.5 мм для стабильного захвата в двухвалковом стане. Внешний вид горячекатаной и холоднокатаной полос, полученных из исходного прутка, приведен на рис. 1.

Отжиг образцов проводили в муфельной электропечи SNOL 8,2, старение в сушильном шкафу СНОЛЗ,5.3,5.3,5/3,5-И1М согласно режимам, приведенным в табл. 2. Твердость по Виккерсу определяли с помощью твердомера DUROLINE

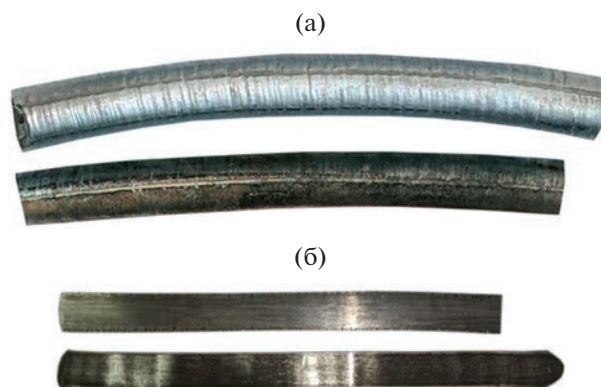


Рис. 1. Внешний вид исходной прутковой заготовки (литой и термообработанной) сплава AZ6NF-2 (а) и полученных из нее полос (б).

Таблица 2. Режимы деформационно-термической обработки сплава AZ6NF-2, полученного методом ЭМК

Обозначение режима	Описание режима
F14	Исходный литой ЭМК пруток диаметром 14 мм
F14-450	Пруток F14, отожженный по режиму 450°C, 3 ч с последующей закалкой в воду
F14-500	Пруток F14, отожженный по режиму 450°C, 3 ч + 500°C, 3 ч с последующей закалкой в воду
F14-100...R14...200	Пруток F14-450, состаренный при 100...200°C ¹
HR2	Пруток F14, прокатанный при 450°C в полосу, толщиной 2 мм
CR0.5	Полоса HR2, прокатанная при 25°C в полосу, толщиной 0.5 мм
HR2-450	Полоса HR2, закаленная в воду с 450°C (выдержка 1 ч)
CR0.5-450	Полоса CR2, закаленная в воду с 450°C (выдержка 1 ч)
HR2-100...HR2-200	Полоса HR2-450, состаренная при 100...200°C ¹
CR0.5-100...CR2-200	Полоса CR0.5-450, состаренная при 100...200°C ¹

¹ Многоступенчатое старение: 100°C, 3 ч + 125°C, 3 ч + 150°C, 3 ч + 175°C, 3 ч + 200°C, 3 ч.

Таблица 3. Расчетные температуры фазовых превращений¹ в сплаве AZ6NF-2

Название (обозначение)	Фазовое превращение ¹	T, °C
Ликвидус (T _L)	L → Al ₉ FeNi	642
Начало кристаллизации (Al) (T _(Al))	L → (Al) + Al ₉ FeNi	625
Равновесный солидус (T _S)	Исчезновения жидкости (Al) + Al ₉ FeNi	559
Неравновесный солидус (T _{NS})	(Al) + Al ₉ FeNi + T(Al ₂ Mg ₃ Zn ₃)	482
Сольвус (T _{SS})	Выделение фазы T(Al ₂ Mg ₃ Zn ₃) из (Al)	443

МН-6 согласно ГОСТ 2999–75 при нагрузке 1 кгс и времени выдержки 10 с.

Микроструктуру образцов экспериментальных сплавов изучали с помощью оптического микроскопа Olympus GX51 (ОМ) и сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 (СЭМ). Микроскоп TESCAN, укомплектованный энергодисперсионной приставкой-микроанализатором производства Oxford Instruments и программным обеспечением AZtec, также использовали для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

Для изучения продуктов распада (Al) после старения были приготовлены фольги методом ионного утонения на установке PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на микроскопе JEM 2100 при напряжении 160 кВ.

Для расчета фазового состава использовали программу Thermo-Calc (база данных TTAL5) [29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для первоначальной оценки фазового состава экспериментального сплава использовали результаты расчета. Как видно из рис. 2а, на кото-

ром дана проекция ликвидуса Al–Zn–Mg–Ni–Fe при 7.1% Zn и 2.8% Mg, сплав AZ6NF–2 попадает в заэвтектическую область, а именно, на стыке областей первичной кристаллизации фаз Al₃Fe и Al₉FeNi. Из этого следует, что в равновесных условиях его кристаллизация должна начаться с образования фазы Al₉FeNi (возможно образование незначительного количества первичных кристаллов Al₃Fe). Согласно расчету, температура ликвидуса составляет 642°C (табл. 3). Однако высокая скорость охлаждения, реализуемая в методе ЭМК, приводит к расширению области первичной кристаллизации (Al) (штриховая линия на рис. 2а). Поэтому литая структура сплава AZ6NF-2 доэвтектическая, при этом размер дендритной ячейки составляет ~5 мкм, а все количество железа связано в эвтектические включения фазы Al₉FeNi субмикронного размера (рис. 3а, 3б).

Известно, что в сплавах 7xxx серии в процессе кристаллизации происходит перераспределение цинка и магния между (Al) и эвтектикой, содержащей эти элементы [28]. Согласно данным МРСА концентрация Zn в (Al) составляет 5.2, Mg – 2.3 мас. %, что составляет соответственно 73 и 82% от концентраций этих элементов в сплаве (см. табл. 1). Расчет неравновесной кристаллизации по модели Sheil–Gulliver показывает, что

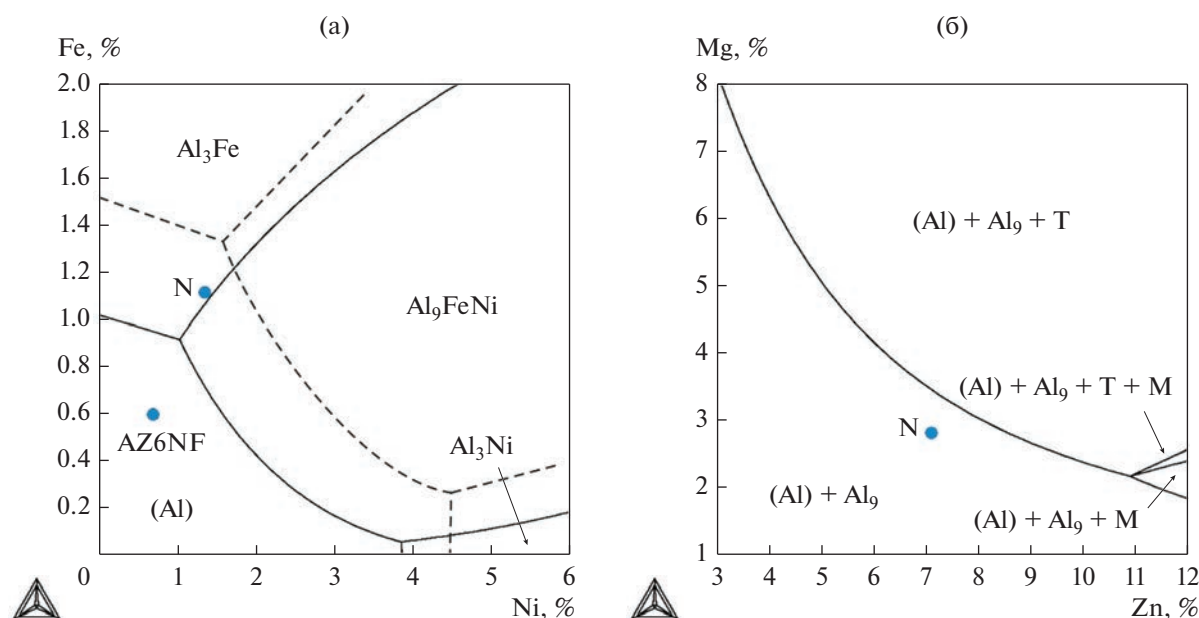


Рис. 2. Положение экспериментального сплава AZ6NF-2 (N) на диаграмме Al–Zn–Mg–Fe–Ni: а – поверхность ликвидуса при 7.1% Zn и 2.8% Mg; б – изотермическое сечение системы при 1.4% Ni, 1.1% Fe и 450°C.

формирование фазы $T(Al_2Mg_3Zn_3)$, обогащенной цинком и магнием, происходит при 480°C (рис. 4).

Нагрев при 450°C в течение 3 ч приводит к полному растворению Zn и Mg в (Al). Это согласуется с изотермическим разрезом системы Al–Zn–Mg–Fe–Ni, рассчитанным при 1.4% Ni, 1.1% Fe и 450°C (рис. 16), поскольку точка, отвечающая составу экспериментального сплава, попадает в фазовую область (Al) + Al_9FeNi . При этом морфология эвтектических включений фазы Al_9FeNi меняется незначительно (рис. 3в, 3г). Поскольку данная фазовая область существует в широком температурном диапазоне, а именно, между температурами сольвуса (443°C) и равновесного солидуса (559°C) (см. табл. 3), то была также проведена термообработка по 2-ступенчатому режиму: 450°C, 3 ч + 500°C, 3 ч.

Как видно из рис. 3д, 3е, такой режим привел к сфероидизации частиц Al_9FeNi . Согласно предыдущим работам по сплавам системы Al–Zn–Mg–Fe–Ni [24, 25], именно такая структура позволяет

обеспечить высокую деформационную пластичность. Прокатка прутка, термообработанного по режиму F14–500 (см. табл. 2), подтвердила эту закономерность и применительно к экспериментальному сплаву, содержащему более 1% Fe. Видимых дефектов на полученных полосах, как на горячекатаной, так и холоднокатаной, обнаружено не было (см. рис. 16).

В процессе деформации произошло формирование структуры, характерной для композитов: равномерно распределенные в алюминиевой матрице глобулярные частицы фазы Al_9FeNi субмикронного размера. Существенного различия в структуре горячекатаной (рис. 5а, 5б) и холоднокатаной (рис. 5в, 5г) полос выявлено не было. Как следует из табл. 4, доля частиц этой Fe-содержащей фазы составляет около 8 мас. %.

Для оценки степени упрочнения после упрочняющей термообработки были построены зависимости твердости исходного прутка и канатных лент от температуры старения. Предварительно

Таблица 4. Расчетный фазовый состав сплава AZ6NF-2

$T, ^\circ\text{C}$	Массовые доли фаз, мас. %			Концентрация в (Al), мас. %			
	(Al)	Al_9FeNi	$MgZn_2$	Zn	Mg	Fe	Ni
450	92.23	7.77	0	7.70	3.00	<0.01	<0.01
200	82.07	7.79	10.15	0.69	0.71	<0.01	<0.01

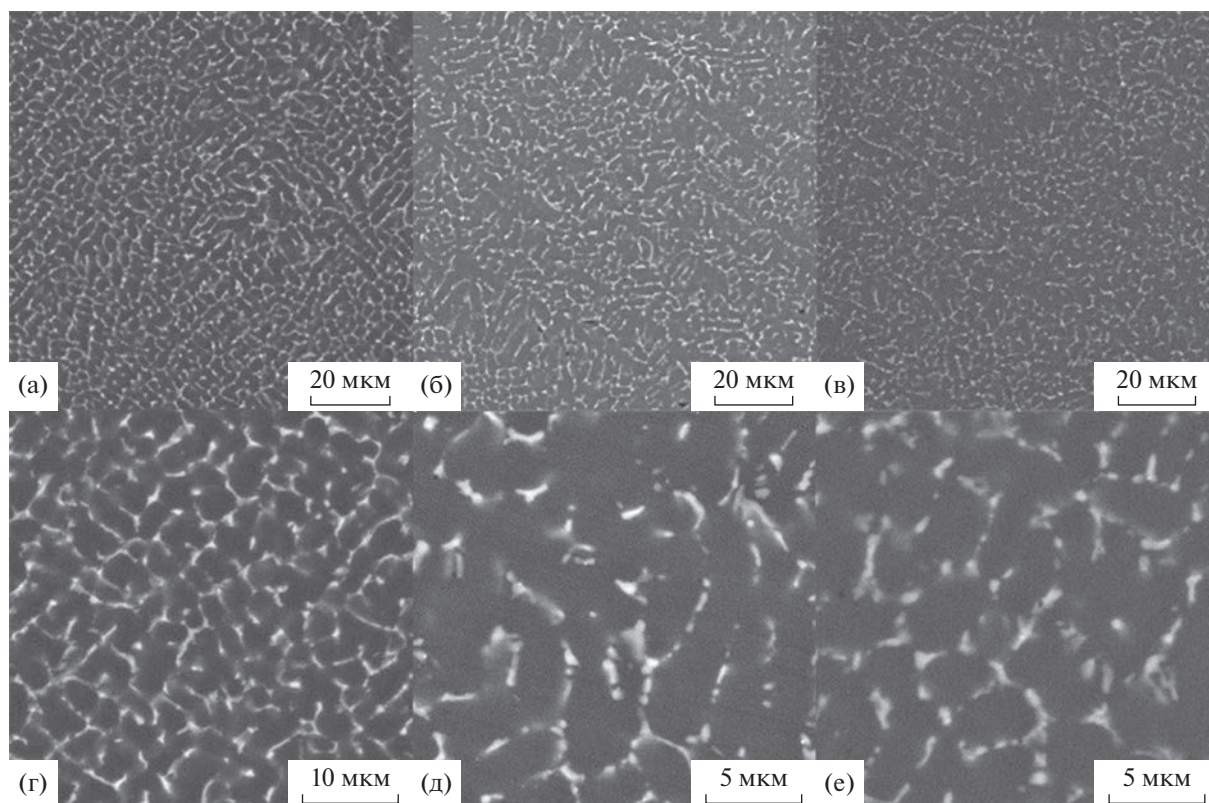


Рис. 3. Структуры сплава AZ6NF-2 в литом состоянии (а, г) и после отжига по режимам 450°C, 3 ч (б, д) и 450°C, 3 ч + 500°C, 3 ч (в, е) с последующей закалкой в воду, СЭМ.

образцы были подвергнуты обработке на твердый раствор при 450°C и 1-часовой выдержке с последующей закалкой в воду.

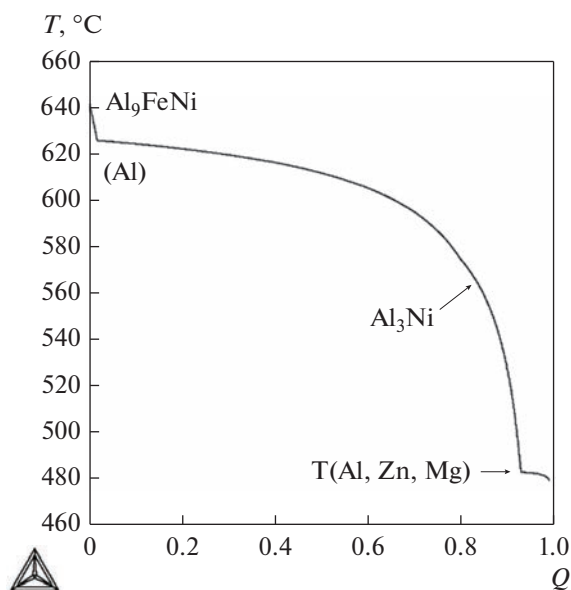


Рис. 4. Расчетная кривая неравновесная кристаллизация по модели Scheil–Gulliver (зависимость суммарной доли твердых фаз Q от температуры).

В свежезакаленном состоянии твердость составила менее 100 HV, а после недельного вылеживания при комнатной температуре 140–150 HV, что свидетельствует о значительном эффекте естественного старения. Такое упрочнение свойственно сплавам типа AZ6NF как в виде отливок, так и в виде деформированных полуфабрикатов (в частности, листов), что было показано ранее [26, 27].

Как видно из рис. 6, максимум твердости (около 190 HV) в прутке достигается при 125°C, а в полосах – при 150°C. Изучение продуктов распада методом ПЭМ выявляет частицы размером менее 10 нм (рис. 7а), количество которых, согласно расчету (с учетом экспериментальных данных по идентификации фаз), составляет ~10 мас. % (табл. 4).

Следует отметить высокую однородность наночастиц. В частности, отсутствуют зернограничные цепочки вторичных выделений, которые характерны для тройных сплавов системы Al–Zn–Mg с таким же высоким содержанием цинка и магния [28]. Как было показано ранее, наличие глобулярных частиц эвтектического происхождения способствует повышению равномерности распределения продуктов распада (Al) при старении. Именно эта особенность была одной из ключевых при конструировании состава сплава AZ6NF [28].

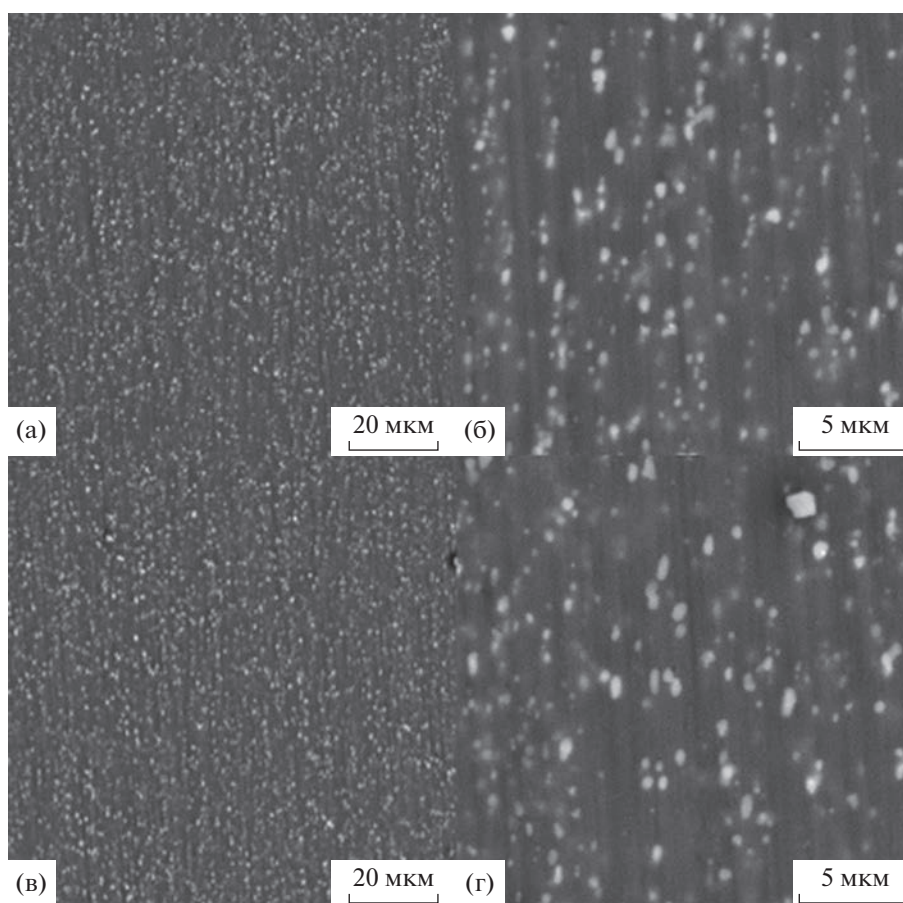


Рис. 5. Структуры горячекатаной (а, б) и холоднокатаной (в, г) полос сплава AZ6NF-2 в исходном состоянии, СЭМ.

Как видно из рис. 7б, в процессе деформационной обработки частицы Al_9FeNi приобрели практически глобулярную форму при размере менее 1 мкм. Таким образом, можно считать, что метод ЭМК позволяет усилить влияние эвтектических включений на формирование однородного распределения вторичных выделений.

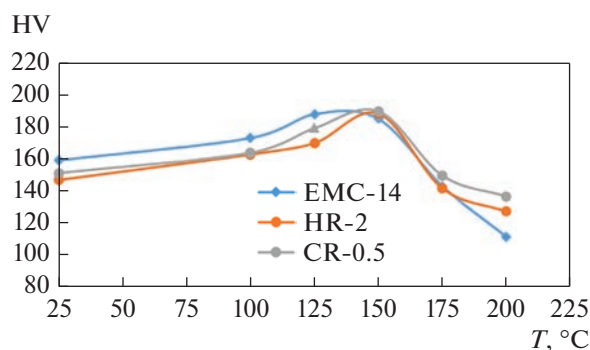


Рис. 6. Зависимости твердости ЭМК-прутка и катаных полос сплава AZ6NF-2 от температуры старения, 100 (см. табл. 2).

Согласно данным микродифракции и соответствующим темнопольным изображениям, выделения на пике старения соответствуют фазе $\eta(MgZn_2)$ (рис. 7в, 7г), что хорошо согласуется с предшествующими результатами, полученными на сплавах типа AZ6NF. При повышении температуры наблюдается разупрочнение, как следует из работ [24–27], это обусловлено укрупнением вторичных выделений.

По совокупности полученных результатов можно заключить, что сочетание высокой твердости и деформационной пластичности предполагает достижение высоких механических свойств. Это свидетельствует о перспективности технологии ЭМК к сплавам типа AZ6NF, содержащим более 1% Fe.

ВЫВОДЫ

С использованием расчетных (Thermo-Calc) и экспериментальных (СЭМ, МРСА, ПЭМ) методов изучены фазовый состав и структура сплава Al–7% Zn–2.8% Mg–1.4% Ni–1.1% Fe (типа AZ6NF), полученного методом литья в электромагнитный кристаллизатор (ЭМК) в виде длинномерной заготовки диаметром 14 мм.

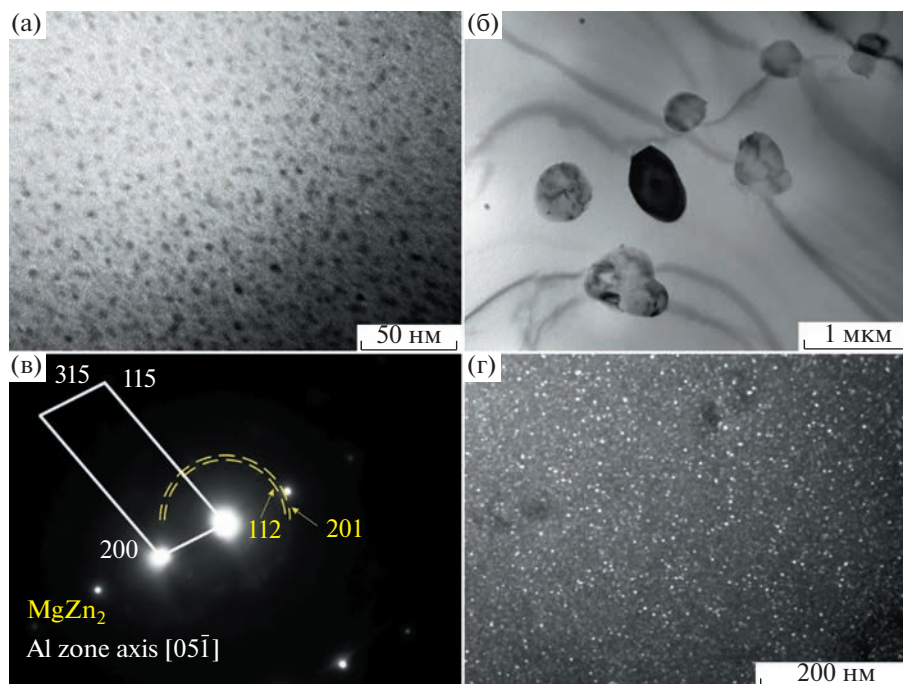


Рис. 7. Вторичные выделения η' (MgZn_2) (а, г) и эвтектические частицы Al_9FeNi (б) в сплаве AZ6NF-2 в состоянии CR0.5-100 (см. табл. 2), ПЭМ: а, б – светопольные изображения, в – микродифракция, г – темнопольное изображение.

Показано, что метод ЭМК благодаря высокой скорости кристаллизации (более 10^3 К/с) позволяет получить в литом состоянии высокодисперсную структуру, в которой размер дендритной ячейки составляет ~ 5 мкм, а все количество железа связано в эвтектические включения фазы Al_9FeNi субмикронного размера.

Нагрев по режиму 450°C , 3 ч + 500°C , 3 ч приводит к сфероидизации частиц Al_9FeNi и полному растворению цинка и магния в алюминиевом твердом растворе. Такая структура обеспечивает высокую деформационную пластичность при горячей и холодной прокатке, позволяя получать полосы толщиной до 0.5 мм включительно.

В процессе деформации происходит формирование структуры, характерной для композитов: равномерно распределенные в алюминиевой матрице глобулярные частицы фазы Al_9FeNi субмикронного размера.

Изучено влияние температуры старения (после закалки) на твердость экспериментального сплава. Показано, что максимум твердости (~ 190 HV) наблюдается при 150°C для прутка и при 125°C для полос, что обусловлено формированием вторичных выделений, содержащих включения Zn и Mg, размером около 50 нм.

Сочетание высокой твердости и деформационной пластичности предполагает достижение высоких механических свойств, что свидетель-

ствует о перспективности технологии ЭМК к сплавам типа AZ6NF, содержащим более 1% Fe.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00128 <https://rscf.ru/project/22-19-00128/>, ФГАУВО Сибирский федеральный университет).

Нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hatch J.E.* Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. Ohio: American Society for Metals. 1984. P. 424.
2. *Polmear I., StJohn D., Nie J.F., Qian M.* Physical metallurgy of aluminium alloys. In: Light Alloys, 5th ed. Elsevier, London, 2017. P. 31–107.
3. *Glazoff M., Khvan A., Zolotarevsky V., Belov N., Dinsdale A.* Casting Aluminum Alloys. 2nd Edition: Their Physical and Mechanical Metallurgy. Elsevier, 2018. P. 608.
4. *Mondolfo L.F.* Aluminium Alloys: Structure and Properties. Butterworths: London, UK, 1976. P. 806–841.
5. ГОСТ 4784–2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. М.: Стандартинформ, 2019-09-01.
6. *Mansurov J.U., Rakhmonov Y.N.* Analysis of the phase composition and the structure of aluminum alloys with increased content of impurities // Non-ferrous Metals. 2018. V. 45(2). P. 37–42.
7. *Zhang M., Liu T., He C., Ding J., Liu E., Shi C., Li J., Zhao N.* Evolution of microstructure and properties of

- Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr alloy during aging treatment // JALCOM. 2016. V. 658. P. 946–951.
8. Yang W., Ji S., Zhang Q., Wang M. Investigation of mechanical and corrosion properties of an Al–Zn–Mg–Cu alloy under various ageing conditions and inter-face analysis of η' precipitate // Mater. Des. 2015. V. 85. P. 752–761.
 9. Zhu Q., Cao L., Wu X., Zou Y., Couper M. J. Effect of Ag on age-hardening response of Al–Zn–Mg–Cu alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 754. P. 265–268.
 10. Ghosh A., Ghosh M., Kalsar R. Influence of homogenization time on evolution of eutectic phases, dispersoid behaviour and crystallographic texture for Al–Zn–Mg–Cu–Ag alloy // JALCOM. 2019. V. 802. P. 276–289.
 11. Вахромов Р.О., Ткаченко Е.А., Попова О.И. Влияние основных легирующих компонентов, микродобавок и примесей на свойства кованых сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu // Цветные металлы. 2013. № 5. С. 61–65.
 12. Ohira T., Kishi T. Effect of iron content on fracture toughness and crack-ing processes in high strength Al–Zn–Mg–Cu alloy // Mater. Sci. Eng. 1986. V. 78. Is. 1. P. 9–19.
 13. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстро-закристаллизованные алюминиевые сплавы. М.: ВИЛС, 1995. 341 с.
 14. Авдулов А.А., Усынина Г.П., Сергеев Н.В., Гудков И.С. Отличительные особенности структуры и свойств длинномерных слитков малого сечения из алюминиевых сплавов, отлитых в электромагнитный кристаллизатор // Цветные металлы. 2017. № 7. С. 73–77.
 15. Pervukhin M.V., Timofeev V.N., Usynina G.P., Sergeev N.V., Motkov M.M., Gudkov I.S. Mathematical modeling of MHD processes in the casting of aluminum alloys in electromagnetic mold // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 643. P. 012063.
 16. Sidelnikov S., Voroshilov D., Motkov M., Timofeev V., Konstantinov I., Dovzhenko N., Vojtěch D., Šerák J., Eckert O., Kubatík T., Barta Č., Barta Č. & Tagiev E. High strength Al–Zn–Mg–Cu–Ni–Si alloy with improved casting properties // Mater. Sci. Techn. 2003. V. 19. P. 757–761.
 17. Sidelnikov S.B., Voroshilov D.S., Motkov M.M., Timofeev V.N., Konstantinov I.L., Dovzhenko N.N., Lopatina E.S., Bepalov V.M., Sokolov R.E., Mansurov Yu., Voroshilova M.V. Investigation structure and properties of wire from the alloy of AL-REM system obtained with the application of casting in the electromagnetic mold, combined rolling-extruding, and drawing // Intern. J. Advanced Manufact. Technol. 2021. T. 114. C. 2633–2649.
 18. Патент РФ № 2745520, опублик. 25.03.2021, бюл. № 9 (“Способ непрерывного литья слитка и установка для его осуществления”).
 19. Короткова Н.О., Белов Н.А., Тимофеев В.Н., Мотков М.М., Черкасов С.О. Влияние режима термической обработки на структуру и свойства проводникового алюминиевого сплава Al–7% РЗМ, полученного литьем в электромагнитном кристаллизаторе // ФММ. 2020. Т. 121. № 2. С. 200–206.
 20. Belov N., Akopyan T., Korotkova N., Murashkin M., Timofeev V., Fortuna A. Structure and Properties of Heat Resistant Ca and Zr Containing Wire Aluminum Alloy Manufactured by Electromagnetic Casting // Metals. 2021. V. 122. № 7. P. 725–730.
 21. Belov N.A., Akopyan T.K., Korotkova N.O., Shurkin P.K., Timofeev V.N., Raznitsyn O.A., Sviridova T.A. Structure and Heat Resistance of High Strength Al–3.3% Cu–2.5% Mn–0.5% Zr (wt %) Conductive Wire Alloy Manufactured by Electromagnetic Casting. // J. Alloys Compounds. 2021. V. 891. P. 161948.
 22. Короткова Н.О., Черкасов С.О., Тимофеев В.Н., Аксенов А.А. Структура и свойства проводникового сплава Al–1% Ca–0.5% Fe–0.25% Si–0.5% Zr, полученного литьем в электромагнитный кристаллизатор // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 776–782.
 23. Belov N.A., Korotkova N.O., Akopyan T.K., Timofeev V.N. Structure and Properties of Al–0.6% Zr–0.4% Fe–0.4% Si (wt %) Wire Alloy Manufactured by Electromagnetic Casting // JOM. 2020. V. 72(4). С. 1561–1570.
 24. Белов Н.А. Экономнолегированные высокопрочные алюминиевые сплавы: Принципы оптимизации фазового состава // Металловедение и термич. обр. металлов. М. 2011. Т. 53. № 9–10. С. 420–427.
 25. Akopyan T.K., Belov N.A. Approaches to the design of the new high-strength casting aluminum alloys of 7xxx series with high iron content // Non-ferrous Metals. 2016. M. 1. P. 20–27.
 26. Belov N.A., Alabin A.N. Use of multicomponent phase diagrams for designing high strength casting aluminum alloys // Mater. Sci. Forum. Trans Tech Publications Ltd. 2014. V. 794. P. 909–914.
 27. Акоюн Т.К., Белов Н.А., Алабин А.Н., Злобин Г.С. Расчетно-экспериментальное исследование старения литейных высокопрочных алюминиевых сплавов системы Al–Zn–Mg–(Cu)–Ni–Fe // Металлы. 2014. № 1. С. 70–76.
 28. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: Издательский Дом МИСиС, 2010. 511 с.
 29. ThermoCalc: сайт. – URL: www.thermocalc.com (дата обращения: 11.08.2022). – Текст: электронный.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 532.612

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

© 2023 г. Р. Х. Дадашев^{a, c}, Д. З. Элимханов^{a, b, *}, З. Л. Хазбулатов^{a, b}

^aЧеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, ул. А. Шерипова, 32, Грозный, 364024 Россия

^bАкадемия наук Чеченской Республики, ул. В. Алиева, 19а, Грозный, 364051 Россия

^cКомплексный научно-исследовательский институт им. Х. И. Ибрагимова РАН,
ул. В. Алиева, 21а, Грозный, 364051 Россия

*e-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2022 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

Проведен сравнительный анализ полуэмпирических методов прогноза, поверхностного натяжения (ПН) тройных систем, базирующихся на моделях Колера, Бонье, Тупа. Расчеты концентрационной зависимости ПН проведены в системах индий–олово–свинец и индий–олово–галлий. Тройная система индий–олово–свинец характеризуется тем, что изотермы избыточного ПН всех боковых двойных расплавов имеют симметричную форму относительно эквимоллярного состава, такие системы называют симметричными. В тройной системе индий–олово–галлий изотермы избыточного ПН боковых двойных систем индий–галлий и олово–галлий характеризуются ярко выраженной асимметрией относительно эквимоллярного состава, такие системы называют асимметричными. Показано, что метод, основанный на модели Колера, достаточно точно описывает концентрационную зависимость поверхностного натяжения симметричных тройных систем. При этом этот метод не прогнозирует концентрационную зависимость поверхностного натяжения асимметричных систем. Выявлено, что концентрационную зависимость ПН асимметричных трехкомпонентных систем с сильной асимметрией изотерм избыточного ПН двух боковых двойных систем, независимо от степени сложности изотерм ПН, в пределах суммарной погрешности эксперимента, могут прогнозировать модели Бонье и Тупа.

Ключевые слова: прогноз поверхностного натяжения, многокомпонентные системы, эквимоллярный состав, модели Бонье, Тупа

DOI: 10.31857/S0015323022601866, EDN: VIBXVH

ВВЕДЕНИЕ

Свойства поверхности существенно отличаются от свойств объемной фазы, что, возможно, является одной из основных причин формирования уникальных свойств у наноматериалов, отличительной особенностью которых является наличие огромной площади поверхности и доминирование свойств поверхности над свойствами объемной фазы. Поэтому исследование свойств поверхностного слоя систем различной природы, в их числе и жидких фаз, имеет научное и практическое значение.

В отличие от твердых тел, у жидкостей наиболее точно измеряемым свойством поверхности является поверхностное натяжение (ПН). Фундаментальные термодинамические уравнения, полученные для избыточных величин сначала Гиббсом [1], а затем в методе слоя конечной толщины

голландскими физиками Гугенгеймом, Адамом [2] и Русановым [3], позволяют найти важные физико-химические свойства поверхностного слоя, если известна зависимость ПН от температуры и состава сплава.

К настоящему времени разработаны надежные методы и приборы [4–7] для экспериментального изучения ПН чистых металлов и двухкомпонентных расплавов, что позволило получить надежные экспериментальные данные по ПН чистых веществ и бинарных расплавов. На этом фоне заметно отстает как теоретическое, так и экспериментальное изучение ПН многокомпонентных систем. В широкой области концентрации в настоящее время экспериментально изучены температурная и концентрационная зависимость ПН более сорока тройных и нескольких четырехкомпонентных систем.

Критический анализ литературных источников показывает, что в последнее время заметно снизилось количество работ, посвященных экспериментальному изучению зависимости ПН многокомпонентных систем от состава и температуры. Экспериментальные исследования ПН, проведенные в последние годы, посвящены в основном измерению поверхностного натяжения отдельных сплавов технического назначения и контактного угла смачивания ими твердых поверхностей [8–12]. Обусловлена такая ситуация, прежде всего многократным увеличением объема и трудоемкости экспериментального исследования концентрационной зависимости ПН многокомпонентных систем. Такая практическая направленность экспериментальных исследований, несмотря на важность и актуальность, не способствует успешному развитию теории поверхностных явлений. И это при том, что существующие к настоящему времени теоретические уравнения изотерм поверхностного натяжения многокомпонентных систем во многих случаях даже качественно не описывают концентрационную зависимость поверхностного натяжения, а в более общие уравнения входят физические величины, экспериментальное определение которых встречает огромные трудности.

В условиях отсутствия достоверных экспериментальных данных и строгих теоретических уравнений для описания концентрационной зависимости ПН многокомпонентных систем возрастает значение и роль полуэмпирических методов прогноза поверхностного натяжения этих систем на базе уже имеющихся экспериментальных данных. Как будет показано ниже, при разработке методов прогнозирования ПН многокомпонентных систем можно опираться на физико-химические свойства как чистых металлов, так и расплавов боковых двойных систем. Развитию подобных методов способствуют и то, что к настоящему времени накоплено достаточно большое количество надежных экспериментальных данных по ПН и плотности чистых веществ и подавляющего большинства бинарных расплавов [13–15].

Полуэмпирические методы прогноза объемных свойств многокомпонентных растворов по данным о боковых двойных системах разрабатываются и успешно применяются для оценки избыточной энthalпии смешения, избыточного термодинамического потенциала Гиббса, коэффициентов термодинамической активности компонентов, молярных объемов и т.д. [16–18]. Представляет научный и практический интерес разработка и апробация подобных методов для прогноза концентрационной зависимости ПН многокомпонентных систем.

ОСОБЕННОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Как отмечено выше, к настоящему времени в широкой области составов экспериментально изучена концентрационная зависимость ПН и плотности около сорока тройных и нескольких систем с большим числом компонентов. Критический обзор этих результатов дает основание для вывода о том, что с увеличением числа компонентов в расплаве наблюдается тенденция к сглаживанию особенностей на концентрационной зависимости ПН [19]. Действительно, анализ результатов исследований концентрационной зависимости ПН и молярных объемов трех и четырехкомпонентных систем показывает, что экстремумы (максимум, минимум или точка перегиба) на изотермах поверхностного натяжения боковых двойных систем проявляются на изотермической поверхности ПН тройных систем в виде “складки” или “впадины”. С увеличением содержания в расплаве компонентов, не составляющих двойную систему, эти особенности постепенно сглаживаются и при определенной концентрации этих компонентов исчезают [19]. При этом качественно новые особенности, не прогнозируемые изотермами ПН боковых двойных расплавов, ни в одной из экспериментально исследованной многокомпонентной системе не обнаружены.

Эти выводы легли в основу разработанного авторами [20, 21] полуэмпирического метода прогноза ПН многокомпонентных систем по свойствам чистых металлов и боковых двойных систем. В основе разработанного метода лежит выражение, полученное Колером для объемных свойств. Расчеты концентрационной зависимости ПН тройных и четверных систем, проведенные по этому методу, показали достаточно высокую точность и надежность разработанного метода. Однако основным недостатком, сдерживающим широкое применение предложенного метода, является то, что до настоящего времени не определены критерии, которые могли бы предварительно определить класс многокомпонентных систем, для которых этот метод дает достоверные результаты. Поэтому остановимся подробнее на этих методах.

Как отмечено в [19], полуэмпирические выражения, полученные для прогноза избыточных величин растворов, не могут быть использованы непосредственно для определения концентрационной зависимости поверхностного натяжения многокомпонентных растворов, потому что значения избыточных величин для чистых компонентов равны нулю, а ПН чистых веществ не может равняться нулю. Для решения этой проблемы в работе [20] условно было введено понятие “из-

быточное поверхностное натяжение”, которое определяется выражением:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_{\text{ид}}, \quad (1)$$

где σ и $\sigma_{\text{ид}}$ — поверхностное натяжение реальных и идеальных растворов.

В качестве уравнения изотерм ПН идеального раствора можно использовать любое известное выражение, вплоть до аддитивной функции [19]. Главными требованиями, предъявляемыми к этой функции, являются: непрерывность во всем концентрационном интервале, математическая простота и отсутствие в ней неизвестных или трудно определяемых физических величин. В работах [20, 21] для этих целей было использовано уравнение, полученное авторами [22] для трехкомпонентных систем. Это уравнение удовлетворяет перечисленным выше требованиям и записывается в следующем виде:

$$\sigma_{\text{ид}} = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \times \ln \left[x_1 + x_2 \exp\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{RT} \omega\right) + x_3 \exp\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{RT} \omega\right) \right], \quad (2)$$

где $\omega = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \omega_i$ — усредненная по всем компонентам молярная площадь, σ_i — поверхностное натяжение чистых компонент, x_i — молярные доли i -го компонента.

Следует отметить, что существует множество приближенных методов расчета избыточных объемных свойств многокомпонентных растворов по данным о боковых двойных системах. Введение понятия избыточного поверхностного натяжения позволяет разработать на основе этих моделей методы расчета поверхностного натяжения многокомпонентных растворов.

В работах [19, 20] ограничились использованием для этих целей полуэмпирического выражения, полученного на базе модели Колера. Анализ результатов, полученных для четверной системы индий—олово—свинец—висмут и 16 тройных металлических систем, показал, что если в расплавах ртуть—свинец—висмут и железо—марганец—кремний, со сложной изотермической поверхностью ПН, предложенный метод только качественно описывает концентрационную зависимость ПН, то в системах с гладкими изотермами ПН вычисленные изотермы совпадают с экспериментальными в пределах суммарной погрешности измерения ПН. Под суммарной ошибкой измерения ПН подразумевается сумма погрешностей измерения ПН двойных и тройных расплавов, если эти измерения проведены разными авторами. Как правило, при расчетах ПН тройных систем исследователь сталкивается с ситуацией, когда значения ПН боковых двойных и тройных расплавов полу-

чены разными авторами, а зачастую, разными методами, что существенно повышает погрешности прогнозирования. Поэтому целесообразно сравнивать погрешности прогнозирования с суммарной ошибкой измерения ПН.

Однако, несмотря на определенные успехи, использование разработанного авторами [20] полуэмпирического метода прогноза для практических расчетов заметно тормозится из-за отсутствия критериев предварительной оценки степени точности и достоверности результатов, которые могут быть получены при прогнозировании свойств новой системы. Исследователь заранее не может оценить, насколько точно этот метод позволит найти концентрационную зависимость ПН той или иной многокомпонентной системы. От успешного решения этой проблемы зависит возможность использования этого метода в практической деятельности. В связи с этим нами были продолжены исследования, направленные на усовершенствование имеющихся и разработку новых методов прогноза концентрационной зависимости ПН многокомпонентных систем [19–21, 23, 24]. Были проведены расчеты ПН экспериментально изученных тройных систем.

Результаты расчетов ПН показали, что метод прогноза ПН, основанный на модели Колера, в пределах суммарной ошибки эксперимента, описывает экспериментальные данные большинства изученных систем. Однако, как показали экспериментальные исследования и теоретические расчеты, проведенные нами [25], этот метод даже качественно не описывает концентрационную зависимость ПН тройных растворов диоксан 1,4—ацетон—вода, хотя согласно полученным экспериментальным данным, концентрационная зависимость ПН этой системы характеризуется гладкой кривой без экстремумов. Анализ причин расхождения вычисленных значений от экспериментальных показал, что отличительной особенностью концентрационной зависимости ПН этой системы является наличие сильной асимметрии относительно среднего состава на кривых изотерм избыточного ПН двух боковых двойных систем ацетон—вода и диоксан 1,4—вода. Исходя из этих результатов, нами сделано предположение о том, что метод прогноза ПН, основанный на модели Колера, не описывает концентрационную зависимость ПН систем, у которых наблюдается сильная асимметрия изотерм избыточного ПН боковых двойных систем. Согласно выдвинутой гипотезе критерием предварительной оценки достоверности результатов, полученных рассматриваемым методом прогноза, могут быть изотермы избыточного ПН боковых двойных систем.

Таким образом, сравнение вычисленных значений ПН с экспериментальными данными показали, что одним из основных критериев пред-

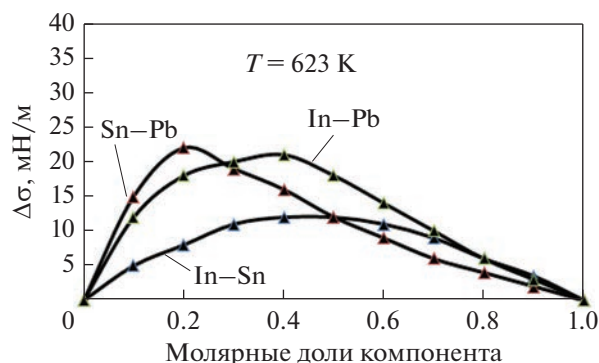


Рис. 1. Избыточное поверхностное натяжение расплавов индий—олово, индий—свинец и олово—свинец.

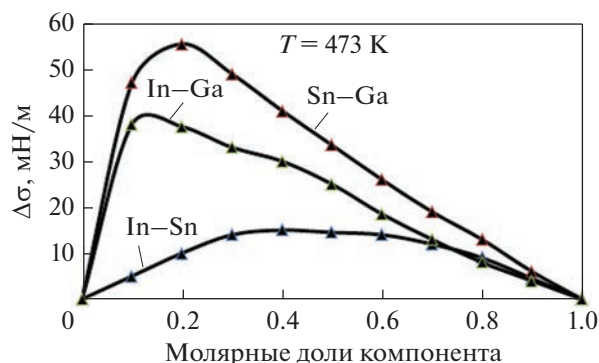


Рис. 2. Избыточное поверхностное натяжение расплавов индий—олово, индий—галлий и олово—галлий.

варительной оценки достоверности результатов прогнозирования свойств многокомпонентных растворов могут выступать изотермы избыточного ПН боковых двойных систем, а именно: при наличии сильной асимметрии на этих изотермах полуэмпирический метод прогноза ПН, основанный на модели Колера, может привести к большим погрешностям определения изотерм ПН. Однако этот вывод был сделан на основании результатов вычислений ПН только одной тройной системы, что диктует необходимость продолжения этих исследований на других, экспериментально изученных тройных системах.

Следует отметить, что кривые изотерм избыточной энтальпии смешения, избыточного термодинамического потенциала Гиббса и молярных объемов двойных систем, как правило, симметричны или очень близки к симметричным относительно эквимоллярного состава. В отличие от них изотермы избыточного ПН большинства двойных систем имеют асимметричный вид относительно эквимоллярного состава. Как подчеркнуто выше, именно сильная асимметричность изотерм избыточного ПН может оказать существенное влияние на точность прогноза ПН многокомпонентных систем.

В связи с изложенным выше, нами проведены расчеты концентрационной зависимости ПН тройных систем индий—олово—галлий и индий—олово—свинец, поверхностное натяжение и плотность которых экспериментально изучены авторами [19, 26].

Необходимые для таких расчетов данные по концентрационной зависимости избыточного поверхностного натяжения в боковых двойных системах вычислены по выражениям (1) и (2), используя имеющиеся экспериментальные данные по ПН боковых двойных систем. В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены некоторые из полученных изотерм избыточного ПН. Если изотермы избыточного ПН в двойных системах индий—

олово [27], индий—свинец [28] и олово—свинец [28] рис. 1 близки к симметричным, то изотермы избыточного ПН в двойных системах олово—галлий и индий—галлий [29] (рис. 2) имеют явно выраженный асимметричный вид. Согласно сделанному нами выводу, метод прогноза, основанный на модели Колера, может описать концентрационную зависимость ПН тройной системы индий—олово—свинец, так как изотермы избыточного ПН всех трех боковых двойных систем симметричны. При этом обсуждаемый метод дает большие погрешности при описании концентрационной зависимости ПН тройной системы индий—олово—галлий, так как изотермы избыточного ПН в боковых двойных системах имеют заметные отклонения от симметричности.

Для проверки выдвинутой гипотезы нами вычислены изотермы ПН этих систем по наиболее распространенным полуэмпирическим методам Колера [30], Бонье [31] и Тупа [32].

Модель Колера:

$$\Delta\sigma = [\Delta\sigma_{12}]_{x_2} (x_1 + x_2)^2 + [\Delta\sigma_{23}]_{x_3} (x_2 + x_3)^2 + [\Delta\sigma_{13}]_{x_3} (x_1 + x_3)^2. \quad (3)$$

Модель Бонье:

$$\Delta\sigma = \left[\frac{x_1}{1-x_2} \Delta\sigma_{12} + \frac{x_3}{1-x_2} \Delta\sigma_{23} \right]_{x_2} + [\Delta\sigma_{13}]_{x_3} (1-x_2). \quad (4)$$

Модель Тупа:

$$\Delta\sigma = \left[\frac{x_1}{1-x_2} \Delta\sigma_{12} + \frac{x_3}{1-x_2} \Delta\sigma_{23} \right]_{x_2} + [\Delta\sigma_{13}]_{x_3} (1-x_2)^2, \quad (5)$$

где $\Delta\sigma$ — избыточное поверхностное натяжение тройного расплава; $\Delta\sigma_{ij}$ — избыточное поверх-

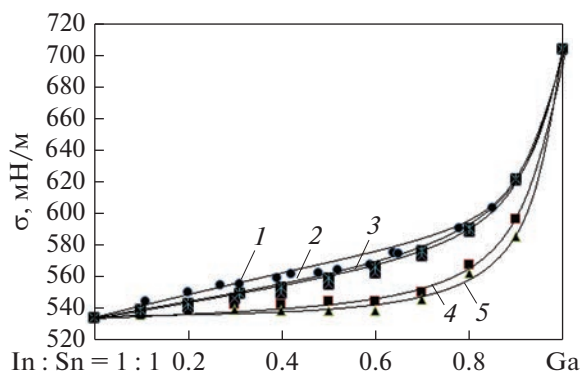


Рис. 3. Поверхностное натяжение расплавов индий-олово-галлий $\text{In} : \text{Sn} = 1 : 1$ при $T = 473 \text{ K}$: 1 – экспериментальные данные; 2 – метод Бонье; 3 – метод Тупа; 4 – метод Колера идеальное; 5 – метод Колера аддитивное.

ностное натяжение соответствующего расплава боковой двойной системы, x_i -молярные доли компонента в тройной системе.

Для облегчения дальнейшего изложения нам представляется целесообразным ввести некоторые понятия. Тройные системы, у которых хотя бы две боковые двойные системы характеризуются симметричными кривыми изотерм избыточного ПН, предложено называть симметричными, а тройные системы, у которых хотя бы две боковые двойные системы характеризуются сильной асимметрией кривых изотерм избыточного ПН – асимметричными тройными системами.

Следует отметить, что введенные понятия “симметричные и асимметричные тройные системы” отличаются от используемых в литературе понятий “симметричные и асимметричные методы прогноза”. Методы прогноза свойств тройных систем подразделяются также на симметричные и асимметричные. При этом, согласно мнению автора [33], в симметричных моделях все компоненты системы являются равнозначными, а “в асимметричных моделях результаты расчетов зависят от принятого расположения компонентов относительно лучевого разреза, вдоль которого ведется расчет” [33].

В связи с изложенным в работе представлены результаты расчетов ПН систем индий-олово-свинец и индий-олово-галлий по методам прогноза ПН, которые базируются на моделях Колера, Бонье и Тупа. Концентрационная и температурная зависимости ПН и плотности расплавов индий-олово-галлий и индий-олово-свинец методом максимального давления в капле была изучена авторами [19, 25].

Выбор этих систем в качестве объектов исследования не является случайным. Эти системы отличаются друг от друга видом кривых изотерм из-

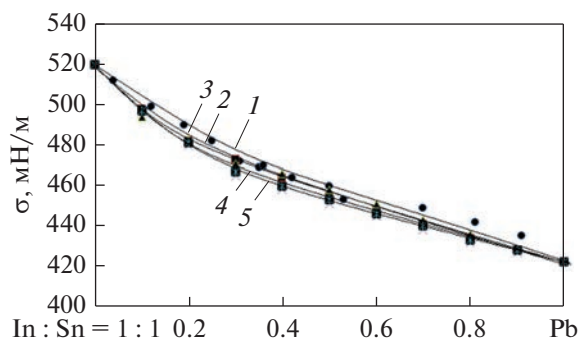


Рис. 4. Поверхностное натяжение расплавов индий-олово-свинец $\text{In} : \text{Sn} = 1 : 1$ при $T = 473 \text{ K}$: 1 – экспериментальные данные; 2 – метод Бонье; 3 – метод Тупа; 4 – метод Колера идеальное; 5 – метод Колера аддитивное.

быточного поверхностного натяжения в боковых двойных системах. Изотермы избыточного ПН в боковых двойных системах индий-свинец и олово-свинец близки к симметричным относительно эквимолярного состава, а в расплавах индий-галлий, олово-галлий изотермы избыточного ПН характеризуются сильной асимметрией. Следовательно, тройную систему индий-олово-свинец следует отнести к симметричным, а система индий-олово-галлий является асимметричной.

Полученные результаты представлены на рис. 3, 4. Для наглядности на рисунках представлены изотермы ПН по лучевым сечениям концентрационного треугольника. Как видно из рисунков, вычисленные по методу Колера изотермы ПН в пределах погрешности эксперимента (1%) совпадают с экспериментальными в симметричной тройной системе индий-олово-свинец, и качественно передают концентрационную зависимость ПН тройной системы индий-олово-галлий, которая характеризуется небольшими отклонениями изотерм ПН от симметричности.

Расчеты ПН тройных систем проводились нами как с использованием в качестве уравнения изотерм ПН идеального раствора аддитивной функции, так и теоретического выражения (2). Как видно из рис. 3, 4, результаты, полученные при использовании теоретического уравнения (2), ближе к экспериментальным данным, чем значения ПН, полученные в предположении аддитивности концентрационной зависимости ПН.

Как отмечено выше, в качестве уравнения изотерм ПН идеального раствора можно использовать любое известное выражение, вплоть до аддитивной функции [19]. Однако результаты проведенных расчетов показали, что на практике предпочтительнее использование для этих целей уравнения (2). Обусловлено это тем, что это уравнение имеет ясный физический смысл, и его использование повышает точность прогнозирования

ния концентрационной зависимости ПН тройных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа результатов проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

По форме изотерм избыточного поверхностного натяжения боковых двойных расплавов тройные системы можно разбить на две группы. Это — симметричные и асимметричные тройные системы.

Критерием предварительной оценки достоверности результатов прогнозирования свойств многокомпонентных растворов могут выступать изотермы избыточного ПН боковых двойных систем. Метод, основанный на модели Колера, в пределах суммарной погрешности измерения ПН прогнозирует как простые, так и сложные (с особенностями в виде минимума, максимума) изотермы поверхностного натяжения тройных расплавов, у которых изотермы избыточного ПН боковых двойных систем симметричны относительно эквимольного состава (симметричные). Однако при наличии сильной асимметрии на изотермах избыточного ПН двух боковых двойных систем (асимметричные тройные системы) результаты расчетов могут даже качественно отличаться от экспериментальных данных. Если асимметрия на изотермах избыточного поверхностного натяжения наблюдается только в одной боковой двойной системе, то метод Колера, качественно описывает экспериментальные изотермы ПН.

Концентрационную зависимость поверхностного натяжения асимметричных трехкомпонентных систем (с сильной асимметрией изотерм избыточного ПН двух боковых двойных систем) с достаточной точностью прогнозируют методы, основанные на моделях Бонье и Тупа. В изученной нами асимметричной тройной системе индий—олово—галлий вычисленные значения ПН в пределах суммарной погрешности эксперимента совпадают с экспериментальными.

При определении избыточного поверхностного натяжения в выражении (1) в качестве уравнения изотерм поверхностного натяжения идеального раствора предпочтительнее использовать выражение (2), так как оно имеет ясный физический смысл и его использование при проведении расчетов повышает точность получаемых результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 582 с.
2. Гуггенгейм Е.А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Л.: ГНТИ хим. лит.-ры, 1941. 188 с.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления Л.: Химия, 1967. 388 с.
4. Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Горчханов В.Г., Дадашев Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Таова Т.М. Прибор для совместного измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидкометаллических систем с участием компонентов с высокой упругостью пара // Изв. РАН. Сер. физическая. 2012. Т. 76. № 13. С. 33–36.
5. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х., Хоконов Х.Б., Дышекова Ф.Ф., Кясова О.Х., Лесев В.Н., Таова Т.М. Внедрение в научные исследования и учебную практику новых изобретений и патентов. Ч. 2. Приборы и методы для измерения поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов // Изв. Кабардино-Балкарского государственного ун-та. 2019. Т. 9. № 3. С. 66–76.
6. Алчагиров Б.Б., Альбердиева Д.Х., Дадашев Р.Х., Хибиев А.Х., Элимханов Д.З. Прибор для изучения влияния газовой атмосферы на поверхностное натяжение металлов и сплавов // Вестник Академии наук Чеченской Республики. 2016. № 4(33). С. 10–15.
7. Патент на изобретение RU 2511277 C2, МПК G01N 13/02 (2006.01) Прибор для совместного измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидкометаллических систем с участием компонентов с высокой упругостью насыщенного пара металлов и сплавов 2012115798/28; заявлено 19.04.2012; опубликовано 10.04.2014 Бюл. № 10 / Алчагиров Б.Б., Альбердиева Д.Х., Архестов Р.Х., Горчханов В.Г., Дадашев Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Таова Т.М.; заявитель КБГУ им. Х.М. Бербекова. 11 с.
8. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Созаев В.А. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия М.: Наука, 2016. 208 с.
9. Камболов Д.А., Кашежеев А.З., Кутуев Р.А., Понезеев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х. Политермы плотности и поверхностного натяжения расплава цинк—алюминий—молибден—магний // Изв. РАН. Сер. физическая. 2014. Т. 78. № 8. С. 1016–1018.
10. Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понезеев М.Х., Созаев В.А., Хасцаев Б.Д. Политермы углов смачивания цинком и сербской бронзой вольфрам—кобальтовых подложек // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 12. С. 62–65.
11. Moser Z., Gasior W., Bukat K., Pstrus J., Kisiel R., Sitek J., Ishida K., Ohnuma I. Pb-Free Solders: Part III. Wettability Testing of Sn—Ag—Cu—Bi Alloys with Sb // JPE-DAV. 2007. P. 433–438.
12. Fima P. Surface tension and density of liquid Sn—Ag—Cu alloys // Intern. J. Mater. Research. 2012. V. 103. № 12. P. 1455–1461.
13. Еременко В.Н., Василиу М.Н. Классификация жидких металлических систем по типам изотерм поверхностного натяжения // Укр. хим. журн. 1972. Т. 38. № 2. С. 118–121.
14. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы): справочник. М.: Металлургия, 1981. 208 с.

15. *Попель С.И.* Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
16. *Gao S., Jiao K., Zhang J.* Review of viscosity prediction models of liquid pure metals and alloys // *Philosoph. Magazine.* 2019. V. 99. P. 853–868.
17. *Belashchenko D.K.* Computer simulation of liquid metals // *Usp. Fiz. Nauk, Russian Academy Sci.* 2013. V. 56. № 12. P. 1176–12163.
18. *Laffitte M., Bros J.-P., Bergman C.* Enthalpies de formation des alliages ternaires liquides etain-gallium-indium Bull // *SOC. Chim. Belges.* 1972. V. 81. P. 163–169.
19. *Дадашев Р.Х.* Термодинамика поверхностных явлений. М: Физматлит, 2007. 278 с.
20. *Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Саввин В.С.* Прогноз поверхностного натяжения многокомпонентных систем // *Поверхностные свойства расплавов.* Киев: Наукова думка. 1982. С. 7–11.
21. *Дадашев Р.Х.* Прогнозирование физико-химических свойств многокомпонентных металлических расплавов // *Расплавы.* 1994. № 6. С. 72–84.
22. *Офицеров А.А., Жуховицкий А.А., Пугачевич П.П.* Поверхностное натяжение тройных идеальных металлических растворов // *Изв. Вузов. Черная металлургия.* 1966. № 9. С. 5–10.
23. *Дадашев Р.Х., Хоконов Х.Б., Ибрагимов Х.И., Элимханов Д.З., Кутуев Р.А.* Поверхностное натяжение и молярные объемы тройных расплавов щелочных металлов / *Материалы Всероссийской научной конференции. Комплексный научно-исследовательский институт РАН.* 2003. С. 105–114.
24. *Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З.* Сравнительный анализ методов прогноза поверхностного натяжения многокомпонентных металлических расплавов // *Вестник Академии наук Чеченской Республики.* 2021. № 1(52). С. 23–28.
25. *Джамбулатов Р.С., Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З.* Теоретические модели для прогноза поверхностного натяжения растворов диоксан 1.4-ацетон-вода // *Вестник Академии наук Чеченской Республики.* 2015. № 1(26). С. 5–8.
26. *Dadashev R.Kh., Kutuev R.A., Elimkhanov D.Z., Bichueva Z.I.* Surface tension of indium-tin-gallium melts // *Russian J. Phys. Chem. A.* 2007. T. 81. № 11. С. 1734–1737.
27. *Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.М.* Поверхностные свойства расплавов индий–олово и таллий–висмут // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* 1984. № 1. С. 121–122.
28. *Ибрагимов Х.И., Паскачева Б.Х.* Теплофизические свойства металлических и полимерных расплавов. М.: Интермет Инжиниринг, 2006. 287 с.
29. *Алчагиров Б.Б.* Поверхностные свойства щелочных металлов и бинарных металлических систем диссертация доктора физико-математических наук. Кабардино-Балкарский госуниверситет. Нальчик, 1992. 275 с.
30. *Kohler F.* Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // *Monatsch. Chem.* 1965. P. 1228–1251.
31. *Boinnier E., Caboz R.* The estimation of free energy of mixing certain ternary liquid metals alloys // *Compt. Rend.* 1960. V. 250. P. 527–529.
32. *Toop G.* Predicting ternary activities using binary data // *Trans. Metal. Soc. AIME.* 1965. V. 233. P. 850–854.
33. *Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г.* Физическая химия. Гетерогенные системы: Учебное пособие. 2-е изд., стер. СПб.: Изд. “Лань”, 2015. 192 с.