

Том 124, Номер 5

ISSN 0015-3230

Май 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 5, 2023

Электрические и магнитные свойства

Фазовые переходы фрустрированной четырехвершинной модели Поттса на гексагональной решетке в магнитном поле

М. К. Рамазанов, А. К. Муртазаев, М. А. Магомедов, М. К. Мазагаева 339

Применение активированного измельчения порошков при изготовлении магнитов Nd–Fe–B методом PLP

О. А. Головня, К. А. Кручинина, А. В. Протасов, Д. А. Колодкин, А. В. Шитов, Л. А. Сташкова, А. В. Огурцов, Д. В. Таранов 347

Влияние формы спин-туннельного элемента на зависимость его магнитосопротивления

В. В. Амеличев, Д. В. Васильев, П. А. Поляков, Д. В. Костюк, П. А. Беляков, С. И. Касаткин, О. П. Поляков, Ю. В. Казаков 357

Электронная структура и оптическая спектроскопия соединений ErNi_2Mn_x

Ю. В. Князев, А. В. Лукоянов, Ю. И. Кузьмин, Е. Г. Герасимов, Н. В. Мушников 363

Влияние частоты перемагничивания на динамический магнитный гистерезис для пластины из электротехнической стали

Н. Е. Миронюк, М. В. Саматов 369

Структура, фазовые превращения и диффузия

Субмонослойная структура $\text{Ni}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-Pb}$: атомная релаксация и колебательные свойства

С. Д. Борисова, Г. Г. Русина 377

Исследование структурных и энергетических свойств границ (210) и (130) в железе и сплаве Fe–Cr

Р. М. Мефтахутдинов, М. Ю. Тихончев, Д. А. Евсеев 384

Метастабильные твердые растворы, сформированные наночастицами металлов

В. Н. Володин, Ю. Ж. Тулеушев, Е. А. Жаканбаев, А. К. Калиева 392

Диффузионные характеристики кластеров собственных междоузельных атомов в ванадии: молекулярно-динамические данные

Д. Н. Демидов, А. Б. Сивак, П. А. Сивак 400

Влияние фрикционной обработки и низкотемпературной плазменной цементации на структуру и фазовый состав метастабильной аустенитной стали

Р. А. Саврай, П. А. Скорынина, А. В. Макаров, А. И. Меньшаков, В. С. Гавико 409

Влияние добавки бора в сплавах Cu–Al–Ni–B с термоупругим мартенситным превращением на структуру и механические свойства

А. Э. Свирид, Н. Н. Куранова, В. В. Макаров, В. Г. Пушин 417

Прочность и пластичность

О выделении $\{111\}_{\text{Al}}$ пластин Ω -фазы в сплаве Al–Cu–Mg

И. С. Зуйко, М. Р. Газизов, Р. О. Кайбышев

428

Влияние низкотемпературной термомеханической обработки на малоцикловую усталость Al–Cu–Mg–Ag-сплава

М. Р. Газизов, М. Ю. Газизова, И. С. Зуйко, Р. О. Кайбышев

434

Исследование остаточных напряжений в стальных пластинах, полученных методом прямого лазерного выращиваия на жесткой подложке

И. Д. Карпов, В. Т. Эм, С. А. Рылов, С. Ю. Иванов, Е. В. Земляков, К. Д. Бабкин

443

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.45

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ФРУСТРИРОВАННОЙ ЧЕТЫРЕХВЕРШИННОЙ МОДЕЛИ ПОТТСА НА ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2023 г. М. К. Рамазанов^{а, *}, А. К. Муртазаев^а, М. А. Магомедов^а, М. К. Мазагаева^а

^аИнститут физики ДФИЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003 Россия

*e-mail: sheikh77@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 14.02.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

Методом Монте-Карло проведено исследование влияния магнитного поля на фазовые переходы двумерной фрустрированной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на гексагональной решетке. Исследования проведены для широкого интервала изменения магнитного поля. Получены магнитные структуры основного состояния в рассмотренном интервале поля. Построена зависимость намагниченности от величины магнитного поля. Обнаружено, что внешнее магнитное поле приводит к появлению фазового перехода первого рода. Показано, что сильное магнитное поле снимает вырождение основного состояния и подавляет фазовый переход в системе.

Ключевые слова: модель Поттса, метод Монте-Карло, фазовый переход, магнитное поле

DOI: 10.31857/S0015323022601945, **EDN:** OKIAZB

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в физике конденсированного состояния наблюдается повышенный интерес к исследованию магнитных фазовых переходов (ФП), магнитных структур основного состояния, критических и термодинамических свойств фрустрированных спиновых систем. В магнитных спиновых системах фрустрации не позволяют системе одновременно минимизировать все ее локальные взаимодействия, что приводит к бесконечно вырожденному основному состоянию [1–3]. Спиновые системы с фрустрациями обладают богатой природой ФП и имеют особенности магнитного, термодинамического и критического поведения. Особый интерес имеет изучение влияния возмущений различной природы, таких как внешнее магнитное поле, немагнитные примеси, тепловые и квантовые флуктуации и др. на физические свойства магнитных спиновых систем с фрустрациями. Включение этих возмущающих факторов может привести к совершенно новому физическому поведению таких систем [4–8]. Причина такого поведения заключается в высокой чувствительности фрустрированных систем к внешним возмущающим факторам [9].

В данном исследовании мы изучаем влияние внешнего магнитного поля на характер ФП, магнитные и термодинамические свойства двумерной четырехвершинной модели Поттса на гексагональ-

ной решетке. При определенных значениях обменного антиферромагнитного взаимодействия вторых соседей эта модель становится фрустрированной [10]. Для модели Поттса с фрустрациями существует совсем немного надежно установленных фактов. Большинство имеющихся результатов получены для двумерной модели Поттса с числом состояний спина $q = 2$ и $q = 3$ [11–17]. Модель Поттса демонстрирует ФП первого или второго порядка, в зависимости от числа состояний спина q , пространственной размерности и геометрии решетки. Двумерная модель Поттса с числом состояний спина $q = 4$ довольно уникальна. Значение $q = 4$ является граничным для интервала $2 \leq q \leq 4$, где наблюдается ФП второго рода, и области значений $q > 4$, в котором ФП происходит как переход первого рода [18].

Интерес к этой модели обусловлен тем, что модель Поттса служит основой теоретического описания широкого круга физических свойств и магнитных явлений в физике конденсированных сред. К их числу относятся сложные анизотропные ферромагнетики кубической структуры, спиновые стекла, многокомпонентные сплавы и жидкие смеси [17]. На основе модели Поттса с различным числом состояний спина могут быть описаны структурные ФП во многих материалах. Работ, посвященных изучению влияния внешнего магнитного поля, как возмущающего фактора, на ФП, термодинамические и магнитные свой-

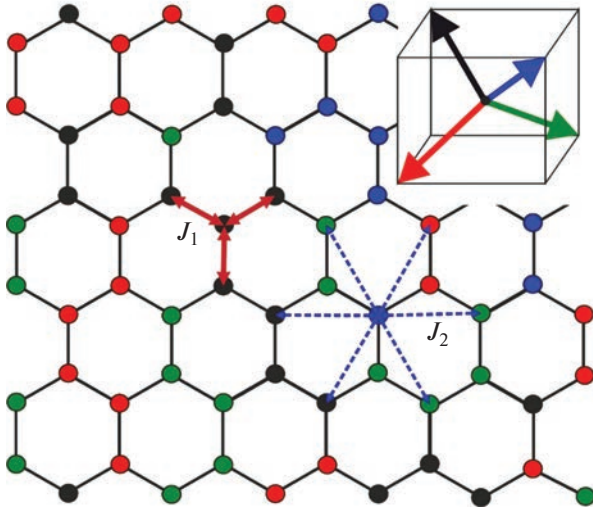


Рис. 1. Модель Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на гексагональной решетке. На вставке для каждого из четырех возможных направлений спина приведено соответствующее цветовое представление.

ства фрустрированной модели Поттса практически нет, и этот вопрос все еще остается открытым и малоизученным.

В связи с этим в данной работе нами предпринята попытка на основе метода Монте-Карло (МК) изучить влияние внешнего магнитного поля на ФП, магнитные и термодинамические свойства двумерной фрустрированной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на гексагональной решетке. Исследования проводятся на основе современных методов и идей, что позволит получить ответ на ряд вопросов, связанных с характером и природой ФП фрустрированных спиновых систем.

МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Гамильтониан модели Поттса с учетом взаимодействия первых и вторых соседей, а также внешнего магнитного поля имеет следующий вид:

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle, i \neq j} (S_i S_j) - J_2 \sum_{\langle i,k \rangle, i \neq k} (S_i S_k) - h \sum_{\langle i \rangle} S_i = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle, i \neq j} \cos \theta_{i,j} - J_2 \sum_{\langle i,k \rangle, i \neq k} \cos \theta_{i,k} - h \sum_{\langle i \rangle} S_i, \quad (1)$$

где J_1 и J_2 — параметры обменного ферро- ($J_1 > 0$) и антиферромагнитного ($J_2 < 0$) взаимодействия, соответственно, для ближайших и следующих за ближайшими соседей, $\theta_{i,j}$, $\theta_{i,k}$ — углы между взаимодействующими спинами $S_i - S_j$ и $S_i - S_k$, h — величина магнитного поля (h приводится в единицах $|J_1|$). В рассматриваемой модели в интервалах величины взаимодействия вторых соседей $0.0 \leq |J_2| \leq 0.2$ и $0.7 \leq |J_2| \leq 1.0$ наблюдается ФП первого рода, а в интервале $0.3 \leq |J_2| \leq 0.6$ наблюдается сильное вырождение основного состояния, и система становится фрустрированной [10]. В дан-

ной модели при $|J_2| = 1$ внешнее магнитное поле ($h = 1.5$) приводит к смене ФП первого рода на переход второго рода [19]. В данной работе мы исследуем случай, когда $|J_1| = 1$, $|J_2| = 0.5$, при котором рассматриваемая модель становится фрустрированной. Величину внешнего магнитного поля меняли в интервале $0.0 \leq h \leq 7.0$ с шагом 0.5. Магнитное поле направлено вдоль одного из направлений спина.

Схематическое описание исследуемой модели представлено на рис. 1. Как видно на рисунке, у каждого спина есть три ближайших (сплошные жирные линии красного цвета) и шесть следующих за ближайшими (пунктирные линии синего цвета) соседа. Спины, обозначенные кружками одного и того же цвета, имеют одинаковое направление. На вставке к рисунку для каждого из четырех возможных направлений спина приведено соответствующее цветовое представление.

Направления спинов заданы таким образом, что выполняется равенство:

$$\theta_{i,j} = \begin{cases} 0, & \text{если } S_i = S_j \\ 109.47^\circ, & \text{если } S_i \neq S_j \end{cases}, \quad (2)$$

$$\cos \theta_{i,j} = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j \\ -1/3, & \text{если } S_i \neq S_j \end{cases}.$$

Согласно условию (2) для двух спинов S_i и S_j энергия парного обменного взаимодействия $E_{i,j} = -J_1$, если $S_i = S_j$. В случае когда $S_i \neq S_j$, энергия $E_{i,j} = J_1/3$. Таким образом, энергия парного взаимодействия спинов равна одному значению при их одинаковом направлении, и принимает другое значение при несовпадении направлений спинов. Для модели Поттса с $q = 4$ в трехмерном пространстве такое возможно только при ориентации спинов, как показано на вставке рис. 1.

Спиновые системы с фрустрациями на основе микроскопических гамильтонианов успешно изучаются на основе метода МК [20–29]. В последнее время разработано много новых вариантов алгоритмов метода МК.

Репличный обменный алгоритм был использован нами в следующем виде:

1. Одновременно моделируются N реплик $X_1, X_2, \dots, X_N$ с температурами $T_1, T_2, \dots, T_N$.

2. После выполнения одного МК-шага/спин для всех реплик производится обмен данными между парой соседних реплик X_i и X_{i+1} в соответствии со схемой Метрополиса с вероятностью

$$w(X_i \rightarrow X_{i+1}) = \begin{cases} 1, & \text{при } \Delta \leq 0 \\ \exp(-\Delta), & \text{при } \Delta > 0 \end{cases},$$

где $\Delta = -(U_i - U_{i+1})(1/T_i - 1/T_{i+1})$, U_i и U_{i+1} — внутренние энергии реплик. Более подробно этот алгоритм описан в работе [19].

Алгоритм Ванга—Ландау позволяет получить магнитные структуры основного состояния системы. Данный алгоритм является реализацией метода энтропийного моделирования и позволяет вычислить функцию плотности состояний системы. Определив плотность состояний системы, можно рассчитать значения термодинамических параметров при любой температуре. В частности, внутреннюю энергию U , свободную энергию F , удельную теплоемкость C и энтропию S можно вычислить, используя следующие выражения:

$$U(T) = \frac{\sum_E E g(E) e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E) e^{-E/k_B T}} \equiv \langle E \rangle_T; \quad (3)$$

$$F(T) = -k_B T \ln \left(\sum_E g(E) e^{-E/k_B T} \right); \quad (4)$$

$$C = \left(\frac{(|J_1|/k_B T)^2}{N} \right) (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2); \quad (5)$$

$$S(T) = \frac{U(T) - F(T)}{T}, \quad (6)$$

где N — число частиц, T — температура (здесь и далее температура дана в единицах $|J_1|/k_B$). Более подробно этот алгоритм описан в работе [33].

Для анализа природы и характера ФП использовали гистограммный метод анализа данных [31, 32]. Расчеты проводили для систем с периодическими граничными условиями и линейными размерами $L \times L = N$, $L = 12-96$, где L — линейный размер решетки.

Проводить расчеты для систем с большими линейными размерами в данной модели нет необходимости. Это всего лишь увеличивает время счета и не влияет на получаемые результаты. Выбранные значения L в данной модели достаточны для получения физически верных результатов и оптимальны.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Примеры магнитных структур основного состояния для случая $|J_2| = 0.5$ при разных значениях магнитного поля представлены на рис. 2. Эти структуры получены путем анализа спиновых конфигураций для реплики с наименьшей температурой ($k_B T/|J_1| = 0.01$) и выбора среди них конфигурации с наименьшей энергией, достигнутой в ходе моделирования. Таких структур получено большое количество. Анализ этих структур показывает, что все они имеют однотипное упорядочение для данного значения поля. Здесь приведены только некоторые из возможных магнитных структур основного состояния, соответствующие определенному значению магнитного поля. На

этом рисунке спины, имеющие одинаковое направление, обозначены кружками одного и того же цвета. Магнитное поле направлено вдоль спина, обозначенного черным цветом. Как видно на рисунке, при отсутствии внешнего магнитного поля в данной модели в основном состоянии реализуется димерная структура, т.е. наблюдается магнитное состояние, при котором спины упорядочиваются попарно. При значении поля $h = 0.5$ в данной модели сохраняется димерное упорядочение, наблюдается увеличение числа кружков черного цвета и появляются области с частичным упорядочением спинов. Это связано с увеличением числа спинов, ориентированных вдоль внешнего поля. При значении поля $h = 1.0$ в системе наблюдается магнитное состояние, при котором спины выстраиваются в полосовую структуру (страйповое упорядочение). Дальнейший рост поля ($h \geq 1.5$) приводит к упорядочению всех спинов в системе вдоль направления внешнего магнитного поля. Анализ полученных магнитных структур показывает, что внесение внешнего магнитного поля приводит к изменению типа магнитного упорядочения.

Температурные зависимости энтропии S для различных значений магнитного поля при $L = 24$ приведены на рис. 3 (здесь и далее статистическая погрешность не превышает размеров символов, использованных для построения зависимостей). На рисунке видно, что с увеличением температуры энтропия для всех систем стремится к теоретически предсказанному значению $\ln 4$. Для значений поля $h = 0.0$, $h = 0.5$ и $h = 1.0$ при низких температурах, близких к абсолютному нулю, энтропия стремится к ненулевому значению (рис. 3а). Ненулевая остаточная энтропия является следствием вырождения основного состояния.

Величина остаточной энтропии показывает степень вырождения и зависит от магнитной структуры основного состояния. Наличие ненулевой остаточной энтропии при температурах близких к нулю характерно для систем с фрустрациями. При увеличении поля ($h \geq 1.5$) в низкотемпературной области энтропия начинает стремиться к нулю, но немного больше нуля. Это связано с погрешностью численного эксперимента. Такое поведение энтропии объясняется тем, что сильное магнитное поле приводит к установлению в системе полного порядка, снимает вырождение основного состояния и фрустрации.

Характерные температурные зависимости теплоемкости для системы с линейными размерами $L = 24$ в интервале магнитного поля $0.0 \leq h \leq 3.0$ представлены на рис. 4. Отметим, что для значений поля $h = 0.0$ и $h = 1.0$ на температурной зависимости теплоемкости наблюдаются куполообразные максимумы. Для значения поля $h = 0.5$ в критической области ($T_C = 0.181(1)$, где T_C — кри-

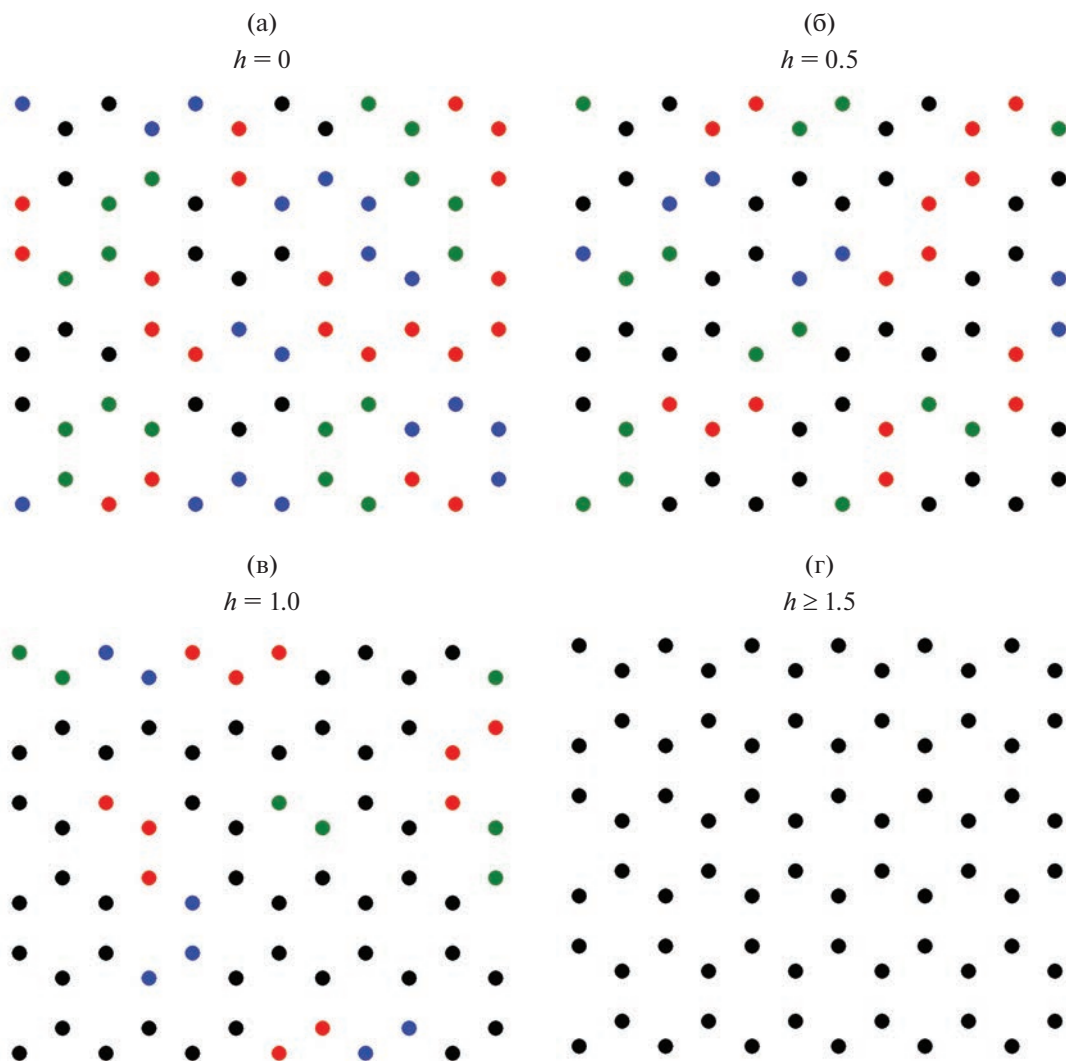


Рис. 2. Примеры магнитных структур основного состояния.

тическая температура (здесь и далее температура дана в единицах $|J_1|/k_B$) на фоне куполообразного максимума появляется острый пик, т.е. наблюдается расщепление теплоемкости. Такая картина температурной зависимости теплоемкости обычно наблюдается для фрустрированных спиновых систем [34, 35]. Аналогичное поведение теплоемкости было обнаружено в модели Изинга с фрустрациями на декорированных решетках [36, 37]. Можно предположить, что такое поведение теплоемкости связано с изменением структуры магнитного упорядочения и появлением частично упорядоченного магнитного состояния. В сильных магнитных полях отсутствуют ярко выраженные максимумы теплоемкости. Такое поведение теплоемкости свидетельствует о том, что сильное магнитное поле снимает вырождение в системе и приводит к подавлению ФП.

Намагниченность системы m вычисляли по формуле:

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i, \quad (7)$$

где S_i — трехкомпонентный единичный вектор $S_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$. Он может принимать одно из четырех направлений, представленных на вставке рис. 1.

Графики зависимости намагниченности m от температуры для разных значений магнитного поля представлены на рис. 5. При отсутствии внешнего магнитного поля в системе отсутствует порядок, и значение намагниченности близко к нулю. При включении поля в системе наблюдается частичное упорядочение, и намагниченность в низкотемпературной области имеет отличные от нуля значения. Это объясняется тем, что магнитное поле выстраивает спины вдоль своего направ-

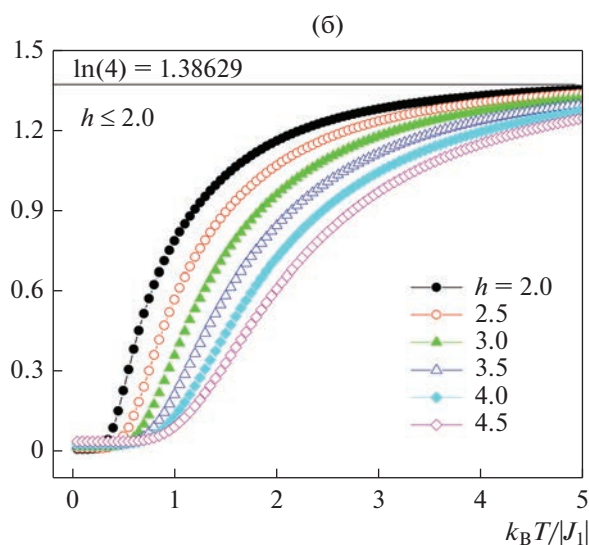
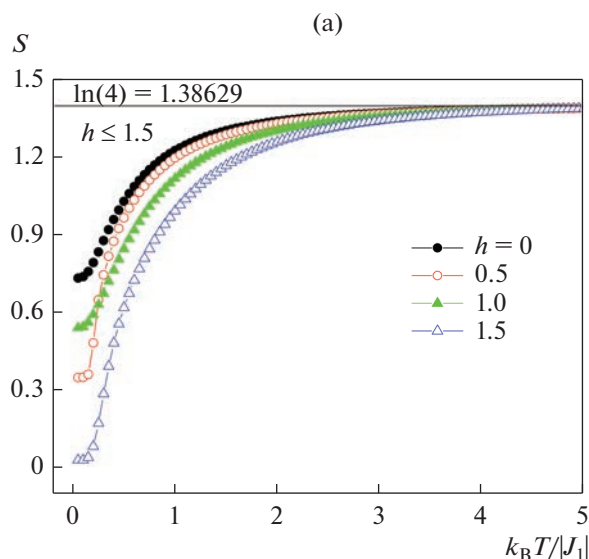


Рис. 3. Температурные зависимости энтропии S . Здесь и далее магнитное поле h приводится в единицах $|J_1|$.

ления, и в системе возникает только частичный порядок. С этим связан тот факт, что на температурной зависимости намагниченности для поля $h = 0.5$ отсутствует резкий спад в критической области, характерный для ФП первого рода. С ростом величины магнитного поля увеличивается число спинов, которые выстраиваются вдоль направления внешнего поля. Этим обусловлено то, что намагниченность в низкотемпературной области растет с увеличением поля. При значениях поля $h \geq 1.5$ в низкотемпературной области намагниченность $m = 1.0$. Это свидетельствует о том, что при высоких значениях поля все спины в системе выстраиваются вдоль направления внешнего поля, и система становится полностью упорядоченной. Плавный спад намагниченности и

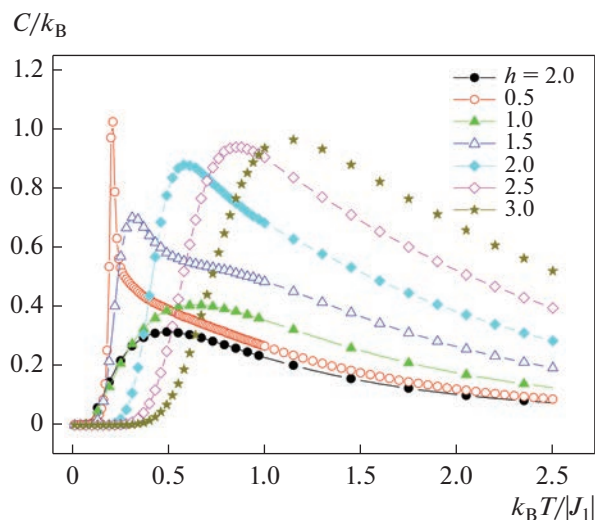


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости C/k_B .

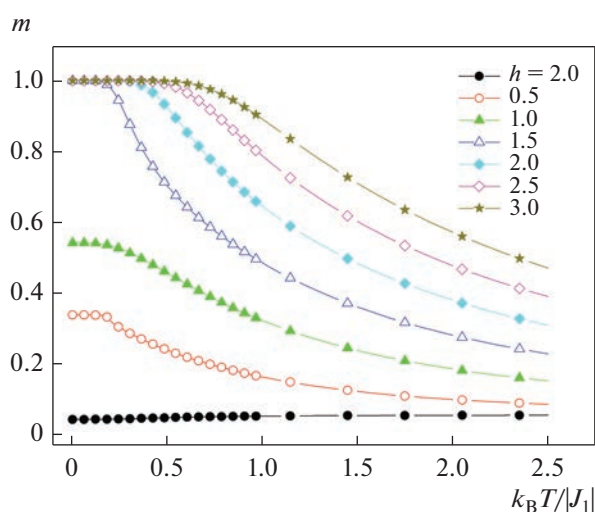


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности m .

кулолообразный максимум теплоемкости при высоких значениях поля свидетельствуют об отсутствии ФП в системе.

График зависимости намагниченности от магнитного поля в низкотемпературной области приведен на рис. 6. На рисунке мы наблюдаем ступенчатую зависимость намагниченности. При низких температурах с ростом поля мы наблюдаем плато намагниченности. В слабых магнитных полях направление спина, обозначенное черным цветом (вставка рис. 1), совпадает с направлением поля, а остальные спины направлены так, как изображены на вставке рис. 1. При увеличении магнитного поля растет число спинов, ориенти-

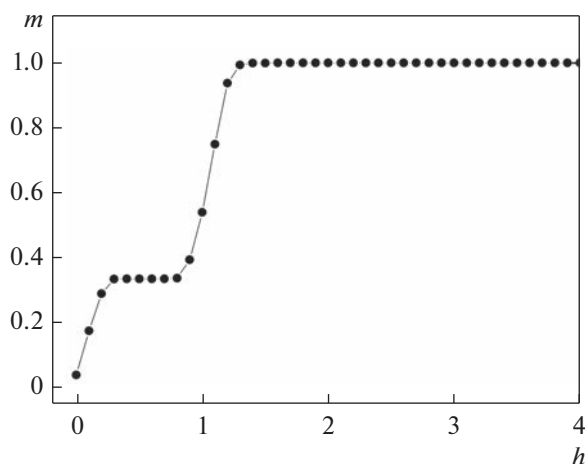


Рис. 6. Зависимость намагниченности m от магнитного поля h при температуре $k_B T/|J_1| = 0.01$.

рованных вдоль направления внешнего поля. При значении поля $h = 0.5$ в системе возникает частичное упорядочение (рис. 2). Это приводит к возникновению плато на графике полевой зависимости намагниченности. При значении поля $h = 1.5$, вдоль направления внешнего поля выстраиваются все спины, и система выходит на плато насыщения.

Для изучения рода ФП нами использован гистограммный метод анализа данных метода МК [31, 32]. Этот метод позволяет надежно определить род ФП, а методика определения рода ФП подробно описана в работе [27]. Результаты, полученные на основе гистограммного анализа данных, показывают, что в данной модели для значения поля $h = 0.5$ наблюдается ФП первого рода. Это продемонстрировано на рис. 7. Гистограммы распределения энергии для системы с линейными размерами $L = 24$ для значения $h = 0.5$ представлены на рис. 7а. Графики построены при температурах ниже и выше критической области, а также вблизи критической области ($T = 0.181$). На рисунке видно, что в зависимости вероятности $P(E)$ от энергии E для температур выше и ниже критической области наблюдается один максимум, а в критической области наблюдаются два хорошо выраженных максимума, которые свидетельствуют о ФП первого рода. Наличие двойного пика на гистограммах распределения энергии является достаточным условием для ФП первого рода. На рис. 7б представлены гистограммы распределения энергии для систем с линейными размерами $L = 24, 48$ и 60 . Как видно на рисунке, мы наблюдаем бимодальное распределение энергии для всех систем. С ростом линейных размеров системы расстояние между пиками уменьшается, но сами пики становятся более отчетливыми. Та-

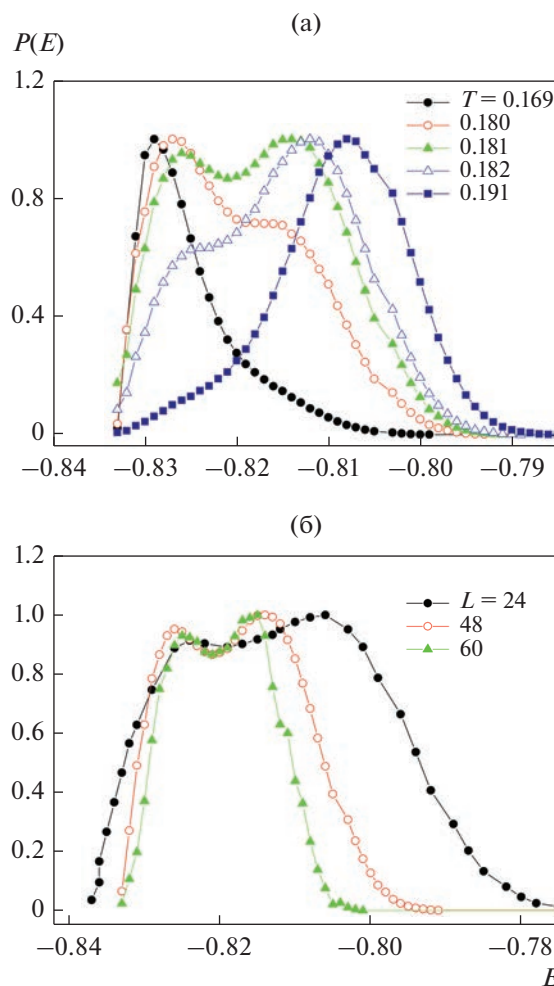


Рис. 7. Гистограммы распределения энергии при $h = 0.5$: а — для $L = 24$ при различных температурах; б — для $L = 24, 48$ и 60 при $T = 0.181$. Энергия E приведена в единицах $|J_1|$.

кое поведение свидетельствует в пользу ФП первого рода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния магнитного поля на фазовые переходы, магнитные и термодинамические свойства двумерной фрустрированной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на гексагональной решетке выполнено с использованием алгоритма Ванга—Ландау и репличного обменного алгоритма метода Монте-Карло.

На основе гистограммного метода проведен анализ характера фазовых переходов. Получены магнитные структуры основного состояния в широком интервале значений магнитного поля. Построена зависимость намагниченности от величины магнитного поля. Обнаружено, что для значения поля $h = 0.5$ наблюдается фазовый переход,

индуцированный внешним магнитным полем. Можно предположить, что это связано с изменением магнитной структуры модели под влиянием магнитного поля. Установлено, что переход в системе происходит как фазовый переход первого рода при критической температуре $T_c = 0.181(1)$. Показано, что в интервале $h \geq 1.5$ магнитное поле снимает вырождение основного состояния и фазовый переход в системе подавляется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dotsenko V.S.* Critical phenomena and quenched disorder // *Phys. Usp.* 1995. V. 38. P. 457–496.
2. *Korshunov S.E.* Phase transitions in two-dimensional systems with continuous degeneracy // *Phys. Usp.* 2006. V. 49. P. 225–262.
3. *Diep H.T.* Frustrated Spin Systems. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore. 2004. P. 624.
4. *Ramazanov M.K., Murtazaev A.K.* Phase transitions and critical characteristics in the layered antiferromagnetic Ising model with next-nearest-neighbor intralayer interactions // *JETP Lett.* 2015. V. 101. P. 714–718.
5. *Malakis A., Kalozoumis P., Tyraskis N.* Monte Carlo studies of the square Ising model with next-nearest-neighbor interactions // *Eur. Phys. J. B.* 2006. V. 50. P. 63–67.
6. *Сосин С.С., Прозорова Л.А., Смирнов А.И.* Новые магнитные состояния в кристаллах // *УФН.* 2005. Т. 175. С. 92–99.
7. *Kassan-Ogly F.A., Proshkin A.I.* Frustrations and Ordering in Magnetic Systems of Various Dimensions // *Phys. Solid State.* 2018. V. 60. P. 1090–1097.
8. *Kazuaki M., Yukiyasu O.* Dynamical scaling analysis of symmetry breaking for the antiferromagnetic triangular Heisenberg model in a uniform magnetic field // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 101. P. 184427–1–184427–7.
9. *Гехт Р.С.* Магнитные состояния и фазовые переходы во фрустрированных антиферромагнетиках с треугольной решеткой // *УФН.* 1989. Т. 159. С. 261–296.
10. *Муртазаев А.К., Мазагаева М.К., Рамазанов М.К., Магомедов М.А., Муртазаева А.А.* Фазовая диаграмма модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на гексагональной решетке // *ФТТ.* 2021. Т. 63. Вып. 5. С. 622–627.
11. *Schreiber N., Cohen R., Haber S.* Ferromagnetic Potts models with multisite interaction // *Phys. Rev. E.* 2018. V. 97. P. 032106.
12. *Foster D.P., Gérard C.* Critical behavior of the fully frustrated q -state Potts piled-up-domino model // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 014411.
13. *Puha I., Diep H.T.* Phase transition of Potts model on a frustrated 3D lattice // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. P. 5905.
14. *Nauenberg M., Scalapino D.J.* Singularities and Scaling Functions at the Potts-Model Multicritical Point // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 44. P. 837–840.
15. *Cardy J.L., Nauenberg M., Scalapino D.J.* Scaling theory of the Potts-model multicritical point // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 22. P. 2560–2568.
16. *Ramazanov M.K., Murtazaev A.K., Magomedov M.A.* Phase diagrams and ground-state structures of the Potts model on a triangular lattice // *Physica A.* 2019. V. 521. P. 543–550.
17. *Wu F.Y.* The Potts model // *Rev. Mod. Phys.* 1982. V. 54. P. 235–268.
18. *Feldmann H., Guttmann A.J., Jensen I., Shrock R., Tsai S.-H.* Study of the Potts model on the honeycomb and triangular lattices: Low-temperature series and partition function zeros // *J. Phys. A.* 1998. V. 31. P. 2287–2310.
19. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Мазагаева М.К.* Фазовые переходы и магнитные свойства модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на гексагональной решетке в слабых магнитных полях // *Письма в ЖЭТФ.* 2021. Т. 114. Вып. 11–12. С. 762–767.
20. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К.* Фазовые переходы и критические свойства в антиферромагнитной модели Гейзенберга на слоистой кубической решетке // *Письма в ЖЭТФ.* 2017. Т. 106. Вып. 2. С. 72–77.
21. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Мазагаева М.К.* Исследование фазовых переходов и термодинамических свойств модели Поттса с $q = 4$ на гексагональной решетке с взаимодействиями вторых ближайших соседей // *ФТТ.* 2020. Т. 62. Вып. 3. С. 442–446.
22. *Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Рамазанов М.К.* Фазовая диаграмма и структура основного состояния антиферромагнитной модели Изинга на объемно-центрированной кубической решетке // *Письма в ЖЭТФ.* 2018. Т. 107. Вып. 4. С. 265–269.
23. *Муртазаев А.К., Рамазанов М.К., Мазагаева М.К., Магомедов М.А.* Фазовая диаграмма антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на гексагональной решетке // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 5. С. 460–465.
24. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Мазагаева М.К., Муртазаева А.А.* Исследование влияния сильных магнитных полей на фазовые переходы фрустрированной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 3. С. 313–319.
25. *Gangat A.A., Kao Y.-J.* Phase boundary location with information-theoretic entropy in tensor renormalization group flows // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 100. P. 094430.
26. *Муртазаев А.К., Кассан-Оглы Ф.А., Рамазанов М.К., Муртазаев К.Ш.* Исследование фазовых переходов в антиферромагнитной модели Гейзенберга на объемно-центрированной кубической решетке методом Монте-Карло // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 4. С. 346–351.
27. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К.* Фазовая диаграмма антиферромагнитной модели Гейзенберга на кубической решетке // *Письма в ЖЭТФ.* 2019. Т. 109. Вып. 9. С. 610–614.
28. *Муртазаев А.К., Рамазанов М.К., Мазагаева М.К., Магомедов М.А.* Фазовые переходы и термодинамические свойства модели Поттса с числом состо-

- яний спина $q = 4$ на гексагональной решетке // ЖЭТФ. 2019. Т. 156. Вып. 3. С. 502–506.
29. Муртазаев А.К., Кассан-Оглы Ф.А., Рамазанов М.К., Муртазаев К.Ш. Исследование фазовых переходов в антиферромагнитной модели Гейзенберга на объемно-центрированной кубической решетке методом Монте-Карло // ФММ. 2020. Т. 121. № 4. С. 346–351.
 30. Mitsutake A., Sugita Y., Okamoto Y. Generalized-ensemble algorithms for molecular simulations of biopolymers // Biopolymers (Peptide Science). 2001. V. 60. P. 96–123.
 31. Wang F., Landau D.P. Determining the density of states for classical statistical models: a random walk algorithm to produce a flat histogram // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 056101-1–056101-16.
 32. Wang F., Landau D.P. Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 2050–2053.
 33. Курбанова Д.Р., Муртазаев А.К., Рамазанов М.К., Магомедов М.А. Фазовая диаграмма четырехвершинной модели Поттса с конкурирующими обменными взаимодействиями // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. Вып. 8. С. 505–511.
 34. Kassan-Ogly F.A., Filippov B.N., Murtazaev A.K., Ramazanov M.K., Badiev M.K. Influence of field on frustrations in low-dimensional magnets // J. Mag. Mag. Mater. 2012. V. 24. P. 3418–3421.
 35. Kassan-Ogly F.A., Murtazaev A.K., Zhuravlev A.K., Ramazanov M.K., Proshkin A.I. Ising model on a square lattice with second-neighbor and third-neighbor interactions // J. Mag. Mag. Mater. 2015. V. 384. P. 247–254.
 36. Proshkin A.I., Kassan-Ogly F.A. Frustration and Phase Transitions in Ising Model on Decorated Square Lattice // Phys. Met. Metal. 2019. V. 120. P. 1366–1372.
 37. Kassan-Ogly F.A., Proshkin A.I. Ising Model on Planar Decorated Lattices. Frustrations and Their Influence on Phase Transitions // Phys. Met. Metal. 2019. V. 120. P. 1359–1365.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ МАГНИТОВ Nd–Fe–B МЕТОДОМ PLP

© 2023 г. О. А. Головня^{a, b, *}, К. А. Кручинина^{a, b}, А. В. Протасов^{a, b}, Д. А. Колодкин^{a, b},
А. В. Шитов^a, Л. А. Сташкова^a, А. В. Огурцов^c, Д. В. Таранов^c

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

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

^cПОЗ-Прогресс, ул. Петрова 59, В. Пышма, Свердловская область, 624092 Россия

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

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 12.03.2023 г.

Выполнено детальное исследование гранулометрического состава порошков Nd–Fe–B, измельченных в вибрационной мельнице в течение различного времени как без добавки, так и с добавкой силоксана. Спеченные магниты изготавливали методом порошковой металлургии, исключаям прессование порошков. Установлена связь между распределением частиц по размерам в исходных порошках, микроструктурой спеченных магнитов и их магнитными гистерезисными свойствами. Продемонстрирована разница в методиках оценки размера частиц порошка. Показано, что распределения частиц порошка и зерен магнита бимодальны и описываются суперпозицией двух логнормальных распределений.

Ключевые слова: Nd–Fe–B, метод Фишера, распределения частиц по размерам, микроструктура, магнитные гистерезисные свойства

DOI: 10.31857/S0015323022602008, **EDN:** OKKOWW

ВВЕДЕНИЕ

Спеченные магниты на основе сплавов Nd–Fe–B в настоящее время являются основным материалом для разработки и производства высокоэффективных электрогенераторов и электродвигателей, применяемых в ветроэнергетике, автомобильной индустрии, машиностроении, в многочисленных устройствах оборонной промышленности, медицины, бытовой техники и пр. [1–3]. При изготовлении высококачественных спеченных магнитов Nd–Fe–B используются порошки со средним размером частиц D_p в интервале 2–5 мкм, обладающие комплексом специальных свойств. Для достижения высокой степени ориентации частиц в магнитном поле и обеспечения высоких значений остаточной индукции B_r спеченных магнитов необходимо, чтобы каждая частица порошка была монокристаллической, а распределение частиц по размерам должно укладываться в узкий диапазон. Изготовленный из такого порошка спеченный магнит будет иметь мелкозернистую микроструктуру с узким распределением размеров зерен D_g , что позволит обеспечить высокий уровень коэрцитивной силы H_c и прямоугольную кривую размагничивания [4–7].

Другой важной задачей при изготовлении магнитов Nd–Fe–B является минимизация воздействий окружающей среды (кислорода и избыточной влаги) на порошки. Это необходимо для предотвращения окисления избыточного неодима, участвующего в формировании обогащенных неодимом межзеренных прослоек, которые являются важнейшим условием достижения высокой H_c в спеченных магнитах [8–13]. В современных передовых технологиях изготовление порошков с вышеизложенным комплексом свойств осуществляется измельчением сплавов Nd–Fe–B в струйных мельницах с использованием азота, аргона [4–13] или гелия [14–16] в качестве рабочего газа. К сожалению, в России метод струйного измельчения порошков в инертных газах используется очень ограниченно [17–20], а наиболее часто применяется измельчение порошков в вибрационных мельницах [21–26]. В связи с этим оптимизация условий вибропомола порошка остается актуальной задачей.

Одним из способов повышения качества изготавливаемого порошка является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) при измельчении [27, 28]. Поверхностно-активные вещества способны снижать поверхностную энергию твердого тела, существенно понижая его прочность, благода-

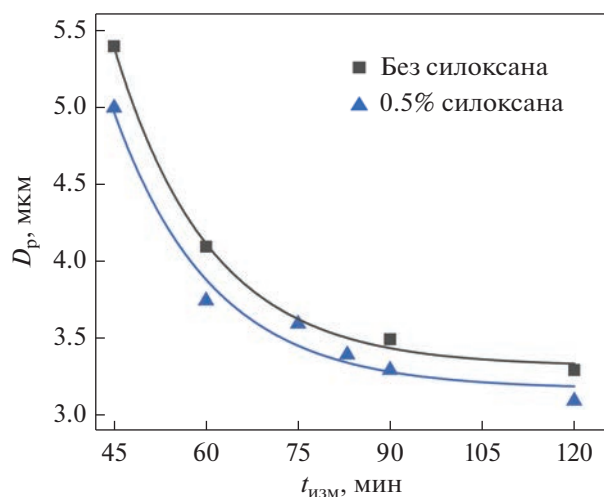


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц порошка от времени измельчения.

ря чему процесс измельчения проходит более интенсивно. В настоящей работе в качестве ПАВ использован силоксан. Выполнено детальное исследование гранулометрического состава порошков, измельченных в вибрационной мельнице в течение различного времени $t_{\text{изм}}$ как без добавки, так и с добавкой силоксана. Спеченные магниты изготавливали методом порошковой металлургии, исключаям прессование порошков, который в английской транскрипции получил название “pressless process (PLP)” [14–16, 27–32]. Установлена связь между распределением частиц по размерам в исходных порошках, микроструктурой спеченных магнитов и их магнитными гистерезисными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав 35.0Nd–63.48Fe–0.3Al–0.2Ti–1.02B (вес. %) был изготовлен на ООО “ПОЗ-Прогресс” выплавкой в индукционной печи и разливкой в стальную изложницу. Сплав предварительно гидрировали в течение 4 ч при температуре, не превышающей 250°C, и давлении водорода 2 атм. Гидрированный сплав перед вибрационным помолом измельчали в ступке до размера частиц менее 500 мкм. Кюветы мельницы заполняли ацетоном для защиты порошка от окисления. В качестве ПАВ использовали силоксан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Концентрация добавляемого в ацетон силоксана составляла 0.5 вес. % по отношению к весу загружаемого порошка Nd–Fe–B. После измельчения средний размер частиц порошка D_p определяли по методу Фишера на установке Fisher sub-sieve sizer 95 от Allied Fisher Scientific. Все операции по загрузке, выгрузке и сушке как гидрированного, так и измельченного порошка, осуществляли в

перчаточном боксе, заполненном азотом. Концентрация остаточного кислорода в боксе не превышала 0.5%.

Для спекания измельченные порошки загружали в цилиндрические контейнеры из ниобия (внутренние размеры контейнеров: высота 12.6 мм, диаметр 16 мм). Насыпная плотность порошка составляла 3 г/см³. Затем контейнеры с порошком переносили из перчаточного бокса в соленоид и текстуровали порошок в импульсном магнитном поле напряженностью 65 кЭ, прикладывая 5 чередующихся по полярности импульсов для увеличения подвижности частиц. Порошки спекали в вакуумной печи непосредственно в контейнерах. С целью удаления ПАВ с поверхности частиц проводили медленный нагрев порошков в вакууме до температуры не более 500°C со скоростью 10°C/мин. Спекание завершали изотермической выдержкой при 1090°C в течение часа. После спекания, все образцы были подвергнуты дополнительной термообработке: $T_1 = 900^\circ\text{C}$, 0.5 ч + $T_2 = 550^\circ\text{C}$, 0.5 ч.

Плотность спеченных магнитов определяли методом гидростатического взвешивания, предельные кривые размагничивания измеряли в замкнутой магнитной цепи на установке Permagraph. Наблюдение микроструктуры порошков и образцов спеченных магнитов выполнено на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200. Съемку порошков проводили в режиме вторичных электронов (SE), травленные шлифы спеченных образцов анализировали в режиме обратно отраженных электронов (BSE). Далее для выбранного режима измельчения проводили измерение размеров 500 частиц (или зерен в случае шлифов магнитов) на трех SE (BSE) изображениях. По полученным массивам размеров частиц строили гистограммы распределений частиц по размерам. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения PANalytical Empyrean, в Cu-K_α -излучении с шагом сканирования 0.013°. Рентгеновский фазовый анализ и расчет размеров областей когерентного рассеяния выполнен в программе HighScore Plus. Для расчета аппаратного уширения использовали стандартный порошок CeO_2 . Для оценки размера областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали метод Ритвельда, который позволяет оценивать размеры кристаллитов порядка 1–3 мкм.

1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1.1. Характеристики порошков

Результаты измерений среднего размера частиц D_p порошков, измельченных с добавкой и без добавки силоксана, от времени измельчения $t_{\text{изм}}$ приведены на рис. 1. Линии представляют собой аппроксимацию экспериментальных точек функцией экспоненциального затухания $y = y_0 + A \exp(-x/t)$.

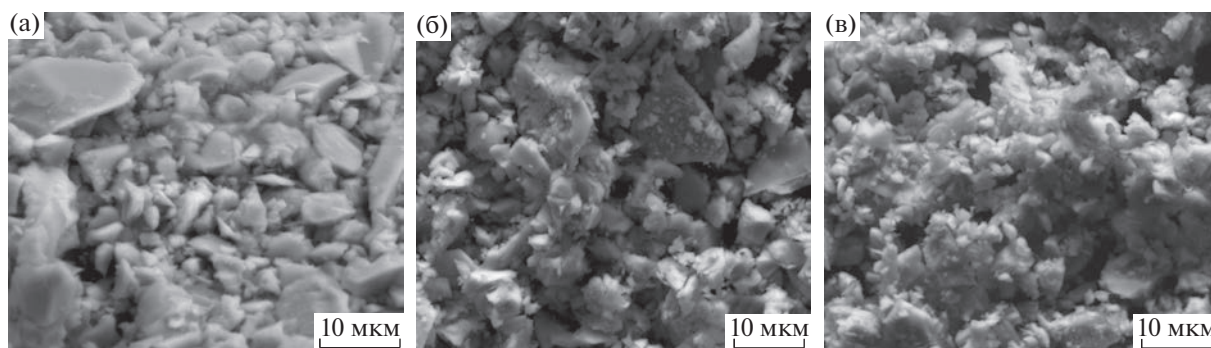


Рис. 2. Микроснимки порошков, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: (а) $t_{\text{изм}} = 45$ мин, 0.5% силоксана, $D_p = 5.3$ мкм; (б) $t_{\text{изм}} = 90$ мин, 0.5% силоксана, $D_p = 3.3$ мкм; (в) $t_{\text{изм}} = 120$ мин, без силоксана, $D_p = 3.65$ мкм.

С добавкой силоксана измельчение происходит интенсивнее, и при одинаковых значениях $t_{\text{изм}}$ значения D_p порошков, измельченных с введением 0.5% силоксана, на начальном этапе становятся меньше примерно на 0.5 мкм, а с увеличением времени измельчения разница становится примерно 0.25 мкм.

Электронно-микроскопические снимки порошков, измельченных с добавкой силоксана и без него, приведены на рис. 2. Отчетливо видно, что в обоих случаях происходит уменьшение размера частиц с увеличением времени измельчения. Также видно, что распределение частиц по размерам достаточно широкое, присутствуют как крупные, так и очень мелкие частицы.

Далее по массиву из 500 частиц были построены частотные гистограммы распределений частиц по размерам x (рис. 3, N – число частиц). Поскольку распределение частиц по размерам подчиняется логнормальному закону, была проведена аппроксимация гистограмм логнормальным распределением [33]:

$$y = \frac{A}{wx\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\left(\ln \frac{x}{x_c}\right)^2}{2w^2}}, \quad (1)$$

где при аппроксимации вычисляются следующие параметры: x_c – медиана распределения, w – логарифмическое стандартное отклонение, A – площадь под кривой распределения. Для таких распределений среднее значение и стандартное среднеквадратическое отклонение рассчитываются как

$$\mu = \exp\left(\ln(x_c) + \frac{1}{2}w^2\right), \quad (2)$$

$$\sigma = \exp\left(\ln(x_c) + \frac{1}{2}w^2\right) \sqrt{\exp(w^2) - 1}. \quad (3)$$

Нормализованные на площадь под гистограммой частотные распределения f частиц по размерам – плотности распределений – приведены на

рис. 4. Видно, что они отличаются только логарифмическим стандартным отклонением, смещение пиков практически не наблюдается. Наиболее вероятное значение размера соответствует моде распределения и составляет примерно 1 мкм.

Таким образом, наблюдается существенное отличие в результатах анализа размера частиц методом Фишера и по обработке электронно-микроскопических изображений. Причина заключается, во-первых, в отличии определяемых величин. При измерении размера частиц методом Фишера происходит измерение объемного среднего значения, а в методе анализа изображений оценка математического среднего значения размера исследованных частиц.

В табл. 1 приведены параметры распределения, полученные из массивов данных и графиков рис. 4, такие как средний размер частиц, логарифмическое стандартное отклонение w , среднемассовый диаметр x_{VM} и среднеобъемный диаметр x_{NV} .

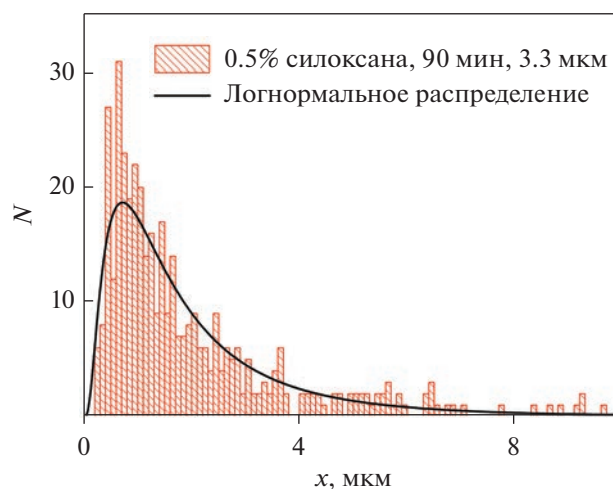


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам.

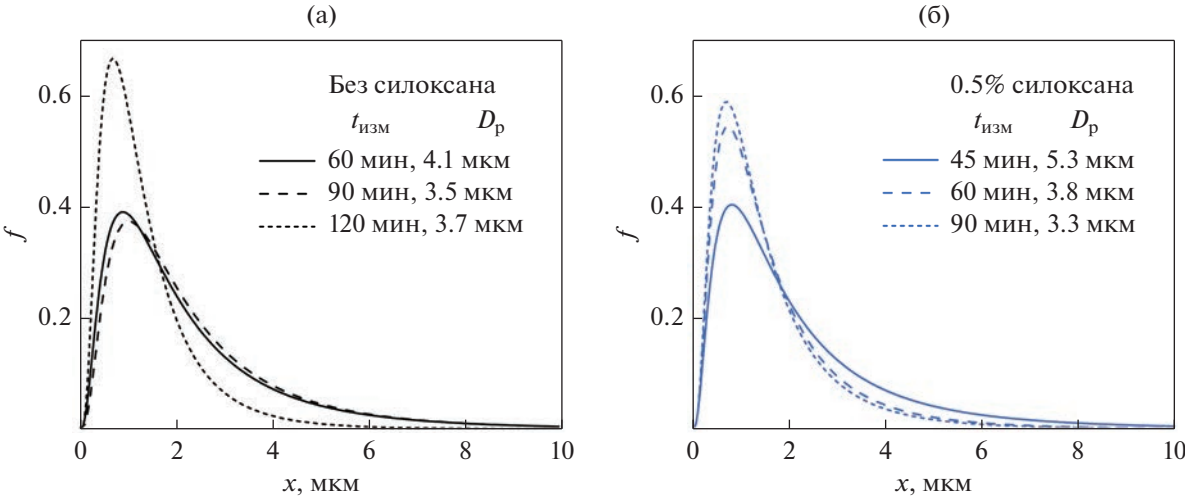


Рис. 4. Сравнение плотностей распределения частиц по размерам при измельчении без силоксана (а) и с силоксаном (б).

1.2. Оценка распределения частиц по объемам (массам) в зависимости от их размера

Для сравнения результатов измерения размера частиц методом Фишера и микроскопическим методом можно построить функцию объема частиц порошка от их размера. В предположении, что частицы порошка можно описать твердыми сферами, были построены зависимости объема V частиц порошка от их размера и нормированы на площадь под кривой функции объема. На рис. 5 приведены нормализованные функции объема V для разных длительностей измельчения без силоксана (рис. 5а) и с силоксаном (рис. 5б). При переходе к такой функции максимумы распределений смещаются (относительно рис. 4) в область более крупных частиц и соотносятся с измерениями по методу Фишера (рис. 1). Видно, что как с силоксаном, так и без него, при увеличении времени измельчения происходит смещение пика в область малых частиц, т.е. уменьшается сред-

ний размер частиц. Кроме того, распределения сужаются.

Зависимости размеров частиц порошка, определенных по методу Фишера (заполненные символы), и размеров частиц D_V (пустые символы), соответствующих максимумам функций их объема (рис. 5), от времени измельчения сопоставляются на рис. 6. Результаты по определению размера частиц порошка без добавки силоксана количественно не согласуются с данными, полученными из метода Фишера, однако качественно ход кривой для измельчений длительностью до 90 мин совпадает.

Отличия в количественных значениях могут присутствовать, потому что метод Фишера – калибровочный. В калибровочном методе для настройки прибора используются стандартные порошки, чаще всего правильной формы и с узким распределением частиц по размерам. Распределение частиц по размерам в реальных порошках может оказывать влияние на точность результатов измерений. Рассогласование хода зависимостей

Таблица 1. Параметры распределения

Время измельчения $t_{изм}$, мин	Содержание силоксана, %	Средний размер x_{av} , мкм	x_c , мкм	w , мкм	$x_{VM} = \frac{\sum x^4 dN}{\sum x^3 dN}$, мкм	$x_{NV} = \sqrt[3]{\frac{\sum x^3 dN}{\sum dN}}$, мкм
45	0.5	2.75	1.68 ± 0.05	0.84 ± 0.03	6.44	5.41
60	—	2.38	1.75 ± 0.04	0.81 ± 0.02	6.13	4.62
60	0.5	2.40	1.30 ± 0.04	0.75 ± 0.02	6.84	4.59
90	—	2.71	1.87 ± 0.05	0.77 ± 0.02	6.93	4.59
90	0.5	2.18	1.21 ± 0.03	0.73 ± 0.02	6.41	4.43
120	—	1.90	1.12 ± 0.02	0.67 ± 0.02	6.99	3.74

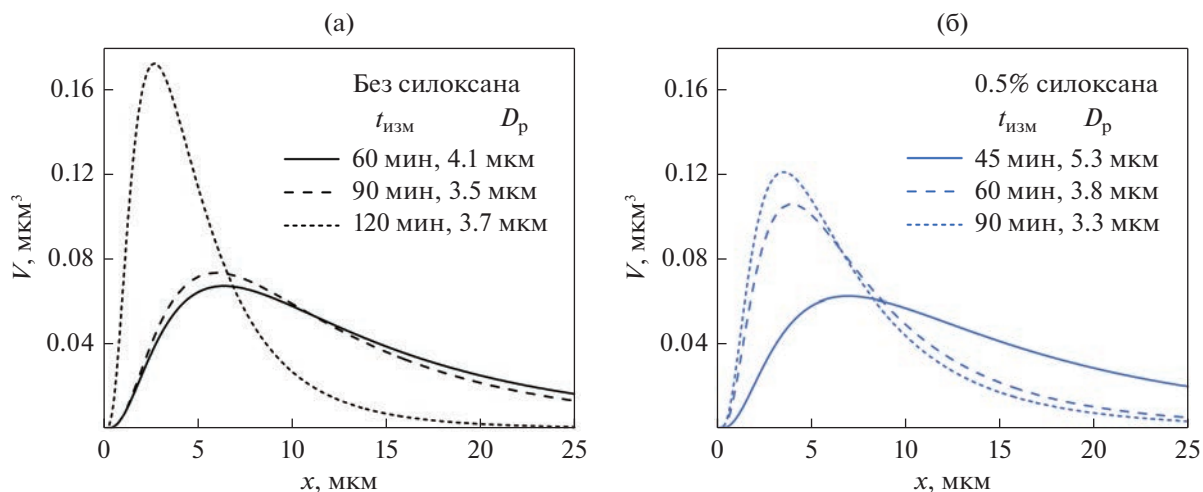


Рис. 5. Сравнение функции объема фракции заданного размера при измельчении без силиоксана (а) и с силиоксаном (б).

говорит о появлении дополнительных факторов, качественно отличающих распределения по размерам частиц исследуемых порошков от калибровочных порошков. Одним из таких факторов может быть появление новой фракции частиц, подчиняющейся новому распределению.

1.3. Оценка бимодальности распределений

Одно из свойств логнормального распределения (рис. 7а) состоит в том, что при переводе оси абсцисс в логарифмическую шкалу, форма распределения принимает вид нормального распределения (рис. 7б). Если при таком переходе появляется некорректность описания, то распределение имеет несколько мод, т.е. описывается несколькими логнормальными распределениями. Именно такая ситуация наблюдается на некоторых порошках, например, на рис. 7а показаны гистограмма и кривая распределения для порошка, полученного после 90 минут измельчения с 0.5% силиоксана. Левое крыло соответствующего гауссовского купола (рис. 7б) не описывает экспериментальную гистограмму.

Кроме того, на рис. 7 показано описание этого распределения с помощью одного и двух логнормальных распределений. Видно, что с введением второго распределения описание становится более корректным.

Для проверки гипотезы бимодальности было проведено рентгеноструктурное исследование порошков после измельчения в течение 60 мин без добавки силиоксана. Фрагмент дифрактограммы показан на рис. 8. Видно, что пики дифрактограммы асимметричны слева, что дает основания говорить о присутствии двух фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в образце. В табл. 2 приведены результаты фазового

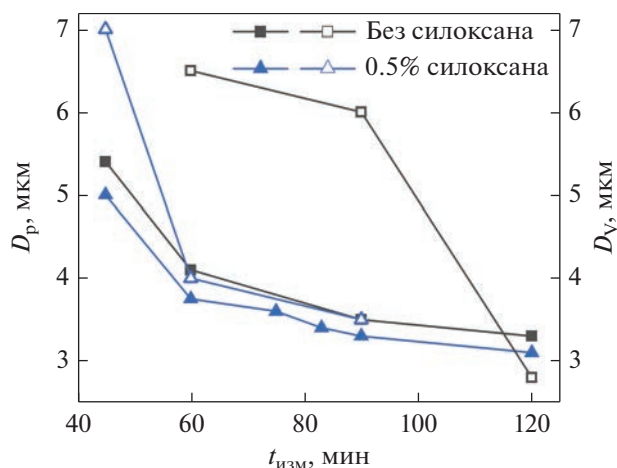


Рис. 6. Зависимость среднего размера частиц порошка от времени измельчения, полученная по методу Фишера (заполненные символы) и из функции объема (пустые символы).

анализа: фазовый состав, параметры решетки и размер областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз.

В порошке после измельчения присутствует две фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. У основной фазы, доля кото-

Таблица 2. Фазовый состав, параметры решетки, и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Фаза	Доля, вес. %	a , нм	c , нм	ОКР, мкм
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -1	82	8.801	12.205	2.8
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -2	11	8.838	12.270	0.1
α -Fe	1	2.866		
Nd	5	3.662	11.793	
NdO_2	1	5.469		

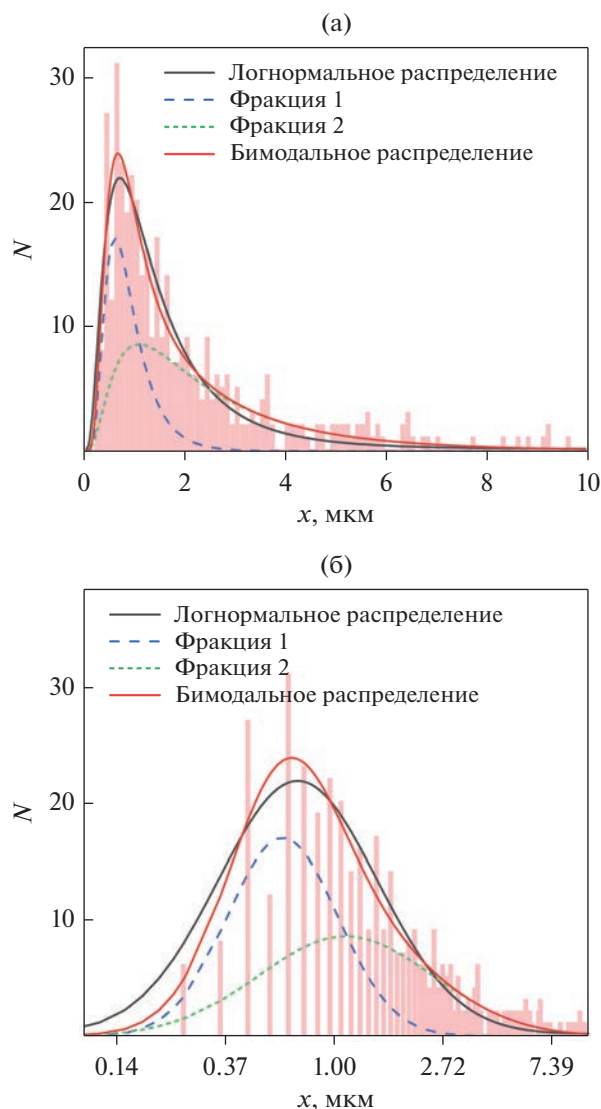


Рис. 7. Обработка гистограмм распределения частиц порошка по размерам: (а) обработка гистограммы одним и двумя логнормальными распределениями; (б) логнормальное распределение с логарифмической шкалой размера частиц.

рой достигает 82 об. %, размер ОКР составляет примерно 2.8 мкм, что коррелирует с размером частиц порошка. ОКР дополнительной фазы составляет примерно 0.1–0.5 мкм и, по-видимому, соответствует фракции мелких частиц. Величина ОКР дополнительной фазы определяется со значительной погрешностью, которая вызвана как малым количеством фазы, так и накопленными при размоле напряжениями.

Таким образом, в таких порошках можно проводить оценку присутствия двух фракций порошка, каждая из которых подчиняется своему логнормальному закону с разными средними размерами частиц. Площадь под каждым распределением будет соответствовать числу частиц N каждой фракции.

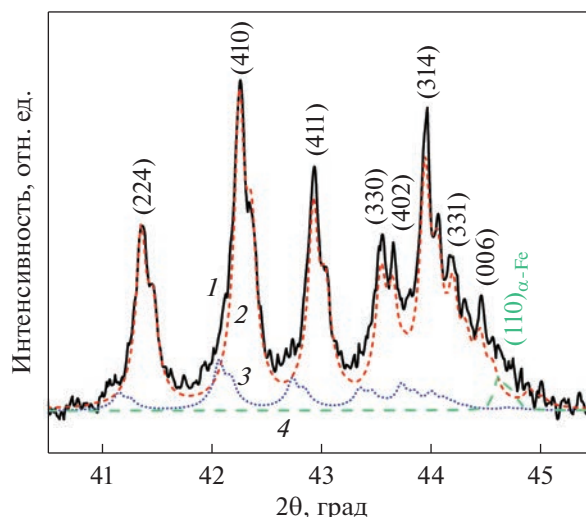


Рис. 8. Порошковая дифрактограмма сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после размола в вибрационной мельнице: 1 – эксперимент, 2 – расчет для основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 3 – расчет для дополнительной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 4 – расчет для фазы $\alpha\text{-Fe}$.

2. СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ

2.1. Исследование зеренной структуры

Электронно-микроскопическое изображение травленного шлифа магнита, спеченного из порошка, который измельчали 45 мин с добавкой 0.5% силоксана показано на рис. 9а. Гистограмма распределения зерен по размерам d_g этого магнита представлена на рис. 9б в логарифмической шкале, N_g – число зерен. Видно, что построенная гистограмма бимодальна и хорошо описывается двумя логнормальными распределениями. Такой вид распределения зерен по размерам говорит о присутствии двух фракций зерен в спеченном образце. Зависимости наиболее вероятных значений размеров (мод) этих фракций (d_{max1} и d_{max2}) и среднего размера зерна D_g от среднего размера частиц порошка по методу Фишера приведены на рис. 10а. С увеличением среднего размера частиц порошка происходит практически линейное увеличение среднего размера зерен спеченного магнита, коэффициент пропорциональности составляет 1.9. При этом размер d_{max2} фракции мелких зерен увеличивается более медленно. Площадь, ограниченная кривой распределения, представляет собой общее число зерен фракции. Отметим, что отношение мод практически не зависит от среднего размера частиц порошка и составляет примерно 2.

На рис. 10б приведена зависимость доли зерен фракции мелких частиц от среднего размера по методу Фишера. С уменьшением среднего размера частиц порошка происходит рост числа мелких зе-

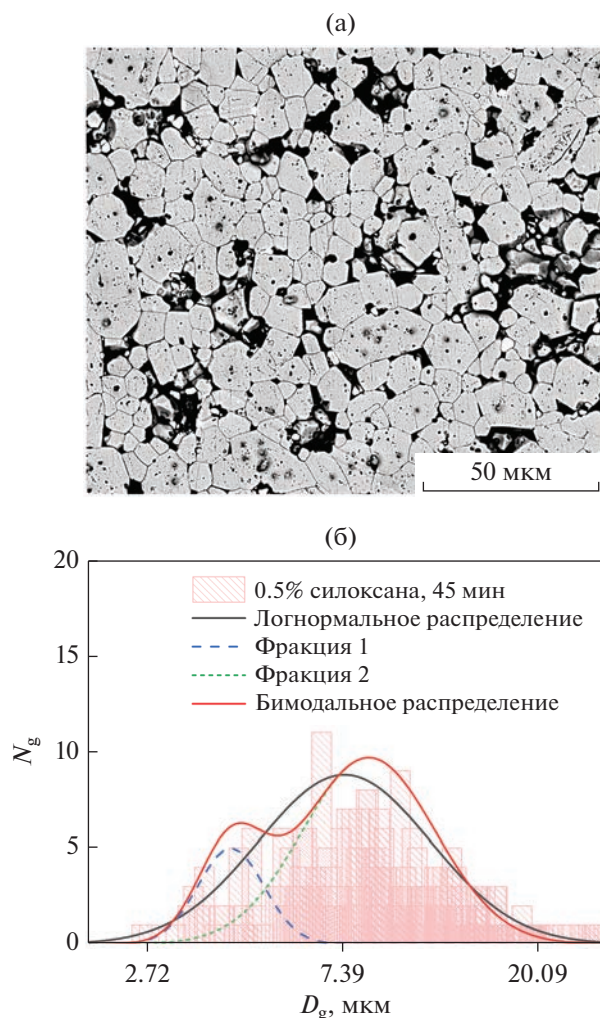


Рис. 9. Изображение образца, полученного с 0.5% силиоксана, измельчение 45 мин (а) и гистограмма распределения зерен по размерам в логарифмических координатах (б).

рен магнитов вплоть до среднего размера 3.5 мкм. При дальнейшем уменьшении размера частиц порошка происходит резкое уменьшение числа мелких зерен. Согласно наиболее распространенной модели спекания порошковых образцов в применении к магнитам Nd–Fe–B [34], процесс жидкофазного спекания (ЖФС) порошков состоит из последовательных стадий по мере повышения температуры:

(1) На первой стадии образование жидкости приводит к уплотнению частиц порошка под действием капиллярных сил, оказываемых жидкостью на частицы; этот начальный этап называется “перегруппировкой”. Стремясь к состоянию наименьшей свободной энергии, сначала жидкость будет заполнять меньшие капилляры. Когда ее станет недостаточно для заполнения всех пор, она будет

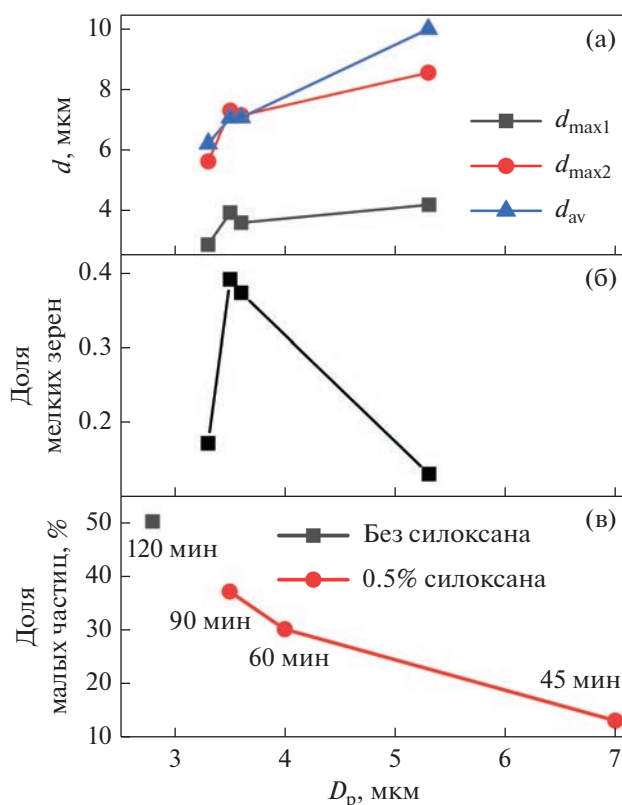


Рис. 10. Параметры измельчения от среднего размера частиц по методу Фишера: зависимость мод распределений фракций зерен магнита и среднего размера зерна (а), доля фракции мелких зерен (б), зависимость доли мелких частиц (в).

стягивать частицы вместе, приводя к перегруппировке частиц.

(2) При дальнейшем повышении температуры перегруппировка замедляется, а растворимость мелких частиц в окружающей жидкости и диффузия начинают определять скорость уплотнения. В процессе второго этапа ЖФС самые мелкие частицы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ растворяются в жидкости, однако по мере ее обогащения железом и бором, материал осаждается на более крупных зернах $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

(3) Третья, и последняя, стадия характеризуется ростом зерен, вся стадия управляется твердофазной диффузией и заканчивается после образования твердого каркаса.

Исходя из такой модели ЖФС, резкое уменьшение числа мелких зерен при уменьшении размера частиц порошка можно объяснить образованием очень большого числа мелких частиц порошка и их перегруппировкой и растворением на первом и втором этапах жидкофазного спекания. Другим распространенным объяснением считается эффект конгломерации мелких частиц порошка и дальнейшее их спекание в одну крупную частицу. Несмотря на недоказуемость обеих ги-

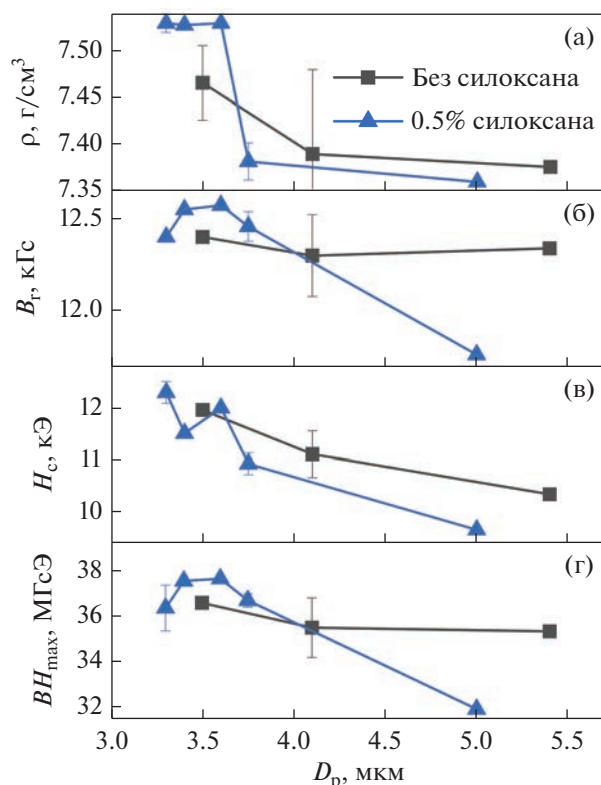


Рис. 11. Свойства спеченных магнитов.

потез без дополнительных исследований, авторам представляется вторая гипотеза менее вероятной, поскольку в рамках этой гипотезы изменяется ход стадий модели ЖФС, что противоречит его механизмам, управляемым минимизацией поверхностной энергии. На рис. 10в показана зависимость доли мелких частиц от среднего размера частиц порошка и видно, что с увеличением времени измельчения и уменьшением размера частиц действительно происходит практически линейный рост фракции мелких частиц порошка. Таким образом, по всей видимости, существуют некоторые критические размер частиц порошка и доля мелких частиц, при которых дальнейшее измельчение приводит к повышенному растворению мелких частиц.

Кроме того, при сравнении рис. 10в и 6 видно, что по достижении доли мелких частиц 50% от общего числа частиц зависимости размера от времени измельчения перестают согласовываться. По-видимому, в этом случае необходимо учитывать появление фракции мелких частиц.

2.2. Плотность и гистерезисные свойства магнитов

Зависимости плотности ρ , остаточной индукции B_r , коэрцитивной силы H_c и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ от средне-

го размера частиц порошка, определенного по методу Фишера, приведены на рис. 11. Напомним, что зависимость среднего размера зерен магнитов от среднего размера частиц практически линейна (см. рис. 10а). Отметим, что на графике зависимости с добавкой силиксана наблюдается резкое уменьшение плотности при увеличении размера частиц свыше 3.6 мкм. Поскольку на графике зависимости плотности магнитов без добавки этого не наблюдается, по-видимому, силиксан затрудняет процесс спекания. Остаточная индукция повторяет поведение плотности за исключением размера частиц порядка 3.3 мкм, где наблюдается ее снижение. Поскольку уменьшение плотности не зафиксировано, такое поведение должно объясняться понижением текстуры магнита при спекании. Коэрцитивная сила практически линейно увеличивается с уменьшением размера частиц. Такое поведение коэрцитивной силы может косвенно свидетельствовать о свойстве силиксана как антиоксиданта, потому что тонкий порошок более подвержен окислению, а оксиды приводят к резкому падению коэрцитивной силы магнитов. Значения $(BH)_{max}$ зависят от изменения обеих величин B_r и H_c . Поведение B_r повторяет поведение доли зерен мелкой фракции (рис. 10в). При уменьшении среднего размера частиц порошка по Фишеру ниже 3.5 мкм число мелких частиц превышает 30%, в процессе спекания эти частицы перегруппируются и растворяются (для уменьшения поверхностной энергии), что приводит к развороту крупных зерен относительно изначально текстурованного направления [35]. В результате наблюдается резкое уменьшение фракции мелких зерен и снижение остаточной индукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована разница в определении размера частиц порошка методом Фишера и микроскопическим методом. Показано качественное согласие результатов измерений этими методами, однако появление таких факторов, как присутствие в порошке двух фракций частиц, приводит к отличиям в рассчитанной величине размера частиц.

Показано, что силиксан способствует более интенсивному измельчению порошка, при этом препятствует образованию частиц более мелкой фракции в критических количествах, влияющих на точность определения размера частиц методом Фишера.

Распределения частиц порошка и зерен магнита по размерам бимодальны и описываются суперпозицией двух логнормальных распределений.

Существуют критические размер частиц порошка и доля мелкой фракции, при которых дальнейшее измельчение приводит к повышенному растворению частиц мелкой фракции при спекании и воз-

никновению вращательных моментов, действующих на более крупные частицы. Это сопровождается ухудшением текстуры и остаточной индукции спеченных магнитов.

Добавка силиксана способствует повышению плотности, остаточной индукции и коэрцитивной силы магнитов. Однако при этом затрудняет процесс спекания крупного порошка.

Линейная зависимость коэрцитивной силы от размера частиц порошка позволяет предположить, что силиксан частично действует как антиоксидант, т.е. защищает частицы от окисления.

Микроструктурные и рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugimoto S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 6.
2. Hono K., Sepehri-Amin H. Strategy for high-coercivity Nd-Fe-B magnets // Scripta Mater. 2012. V. 67. № 6. P. 530–535.
3. Dong Shengzhi, Chen Hongsheng, Li Wei, Han Rui. The status of Chinese permanent magnet industry and R&D activities // AIP ADVANCES. 2017. V. 7. P. 056237 (6 pages).
4. Nakamura H. The current and future status of rare earth permanent magnets // Scripta Mater. 2018. V. 154. P. 273–276.
5. Kaneko Y. Highest performance of Nd-Fe-B magnet over 55 MGOe // IEEE Trans. Mag. 2000. V. 36. P. 3275–3278.
6. Uestuener K., Katter M., Rodewald W. Dependence of the Mean Grain Size and Coercivity of Sintered Nd-Fe-B Magnets on the Initial Powder Particle Size // IEEE Trans. Mag. 2006. V. 10. P. 2897–2899.
7. Matsuura Y., Hoshijima J., Ishii R. Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 336. P. 88–92.
8. Hu Bo-Ping, Niu E., Zhao Yu-Gang, Chen Guo-An, Chen Zhi-An, Jin Guo-Shun, Zhang Jin, i Rao Xiao-Le, Wang Zhen-Xi. Study of sintered Nd-Fe-B magnet with high performance of H_{cj} (kOe) + $(BH)_{max}$ (MGOe) > 75 // AIP Advances. 2013. V. 3. P. 042136 (17 pages).
9. Mo W., Zhang L., Liu Q., Shan A., Wu J., Komuro M. Dependence of the crystal structure of the Nd-rich phase on oxygen content in an Nd-Fe-B sintered magnet // Scripta Mater. 2008. V. 59. № 2. P. 179–182.
10. Vial F., Joly F., Nevalainen E., Sagawa M., Hiraga K., Park K.T. Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. P. 1329–1334.
11. Shinba Y., Konno T.J., Ishikawa K., Hiraga K., Sagawa M. Transmission electron microscopy study on Nd-rich phase and grain boundary structure of Nd-Fe-B sintered magnets // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 5. P. 053504.
12. Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Shima T., Hono K. Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B based sintered magnet // Acta Mater. 2012. V. 60. № 3. P. 819–830.
13. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd-Fe-B sintered magnets // Acta Mater. 2016. V. 115. P. 269–277.
14. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Microstructure of Nd-Fe-B sintered magnets-structure of grain boundaries and interface // Nippon Kinzoku Gakkaishi / J. Japan Institute of Metals. 2017. V. 81. № 1. P. 2–10.
15. Sagawa M., Une Y. A new process for producing Nd-Fe-B sintered magnets with small grain size // Proc. 20th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications (Knossos"Crete, 2008). P. 103–105.
16. Li W.F., Ohkubo T., Hono K., Sagawa M. The origin of coercivity decrease in fine grained Nd-Fe-B sintered magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 1100–1105.
17. Sagawa M. Development and prospect of the Nd-Fe-B sintered magnets // Proc. of 21st Int. Workshop on REPM and their Applications (Bled, Slovenia, 2010). P. 183–410.
18. Попов А.Г., Кудреватых Н.В., Вяткин В.П., Василенко Д.Ю., Братушев Д.Ю., Пузанова Т.З., Герасимов Е.Г. Получение высокоэнергоемких постоянных магнитов из пластинчатых сплавов Nd-Fe-B // ФММ. 2010. Т. 109. № 3. С. 257–266.
19. Василенко Д.Ю., Шитов А.В., Власюга А.В., Попов А.Г., Кудреватых Н.В., Печищева Н.В. Микроструктура и свойства сплавов Nd-Fe-B, полученных методом “strip casting”, и изготовленных из них постоянных магнитов // Металловедение и термич. обр. металлов. 2014. Т. 613. № 11. С. 10–16.
20. Василенко Д.Ю., Шитов А.В., Братушев Д.Ю., Подкорытов К.И., Гавико В.С., Головня О.А., Попов А.Г. Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высокоэнергоемких магнитов (Nd,Dy)-Fe-B с низким содержанием кислорода // ФММ. 2021. Т. 122. № 12. С. 1261–1270.
21. Василенко Д.Ю., Шитов А.В., Власюга А.В., Попов А.Г., Гавико В.С., Братушев Д.Ю., Подкорытов К.И., Головня О.А. Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высококоэрцитивных магнитов (Nd,Dy)-Fe-B с концентрацией Dy до 10 вес. % и низким содержанием кислорода // ФММ. 2022. Т. 123. № 2. С. 158–168.
22. Богаткин А.Н., Тарасов Е.Н., Андреев С.В., Попов А.Г., Кудреватых Н.В. Совершенствование технологии получения постоянных магнитов из сплавов Nd-Fe-B // Металлы. 1996. № 2. P. 86–90.

23. *Menushenkov V.P., Savchenko A.G.* Annealing behavior of coercivity in (Nd,Dy)—Fe—B based sintered magnets // *Phys. Met. Metallogr.* 2001. V. 91. № Supplement 1. P. S249—S253.
24. *Menushenkov V.P., Savchenko A.G.* Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd—Fe—B sintered magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. V. 258—259. P. 558—560.
25. *Попов А.Г., Пузанова Т.З., Гавико В.С., Василенко Д.Ю., Вяткин В.П.* Особенности формирования высококоэрцитивного состояния в спеченных магнитах Nd—Fe—B—Ga при термодинамической обработке // *ФММ.* 2006. V. 101. № 6. С. 589—597.
26. *Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Мельников С.А., Паришин А.П., Валеев Р.А., Терешина И.С., Иванов С.И.* Влияние содержания неодима на свойства наноструктурированных материалов (NdPr)—Fe—B, полученных по бинарной технологии // *Перспективные материалы.* 2010. № 9.
27. *Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Ключева Н.Е., Скотничева К.* Роль добавок гидрида тербия в формировании микроструктуры и магнитных свойств спеченных магнитов системы Nd—Pr—Dy—Fe—B // *Физика и химия обр. материалов.* 2012. № 1. P. 70—73.
28. *Попов А.Г., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Гавико В.С., Шуныев К.Ю., Михайлова Т.Л., Васильковский В.О., Кулеш Н.А.* Влияние добавки стеарата цинка на свойства спеченных магнитов Nd—Fe—B // *ФММ.* 2013. V. 114. № 4. С. 314—324.
29. *Popov A.G., Gaviko V.S., Shchegoleva N.N., Golovnia O.A., Gorbunova T.I., Hadjipanayis G.C.* Effect of addition of esters of fatty acids on the microstructure and properties of sintered Nd—Fe—B magnets produced by PLP // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 226—231.
30. *Попов А.Г., Шитов А.В., Герасимов Е.Г., Василенко Д.Ю., Говорков М.Ю., Братушев Д.Ю., Вяткин В.П., Шуныев К.Ю., Михайлова Т.Л.* Получение спеченных магнитов Nd—Fe—B без процесса прессования порошков // *ФММ.* 2012. Т. 113. № 4. С. 352—362.
31. *Popov A.G., Golovnia O.A., Bykov V.A.* Pressless process in route of obtaining sintered Nd—Fe—B magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 226—231.
32. *Popov A.G., Golovnia O.A., Protasov A.V.* Enhanced method of magnetic powder alignment for production of PLP Nd—Fe—B magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 428. P. 424—430.
33. *Allen, T.* Particle Size Measurement. 1997.
34. *Davies B.E., Williams A.J., Harris I.R.* The use of contact dilatometry to assess the effect of rare-earth content on the sintering characteristics of NdFeB magnets // *Proc. 18th Int. Work. High Perform. Magnets Their Appl.* 2004. P. 103—105.
35. *Soundararajan B., Sofia D., Barletta D., Poletto M.* Review on modeling techniques for powder bed fusion processes based on physical principles // *Additive Manufacturing.* 2021. V. 47. P. 102336.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.621.2, 537.611.44, 537.622.4

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ СПИН-ТУННЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ЗАВИСИМОСТЬ ЕГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ

© 2023 г. В. В. Амеличев^а, Д. В. Васильев^{а, *}, П. А. Поляков^б, Д. В. Костюк^а, П. А. Беляков^а,
С. И. Касаткин^с, О. П. Поляков^{б, с}, Ю. В. Казаков^а

^аНаучно-производственный комплекс “Технологический центр”, площадь Шокина, 1, Зеленоград, 124498 Россия

^бМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут проблем управления им. В. А. Трапезникова РАН, Профсоюзная ул., 65, Москва, 117997 Россия

*e-mail: 29diman05@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование зависимости магнитосопротивления для двух спин-туннельных переходов (СТП) эллипсоидальной формы. Экспериментально подобран режим одностороннего однородного перемагничивания СТП эллипсоидальной формы с различным аспектным отношением. Это позволяет, несмотря на обратное неоднородное перемагничивание, вычислить магнитные параметры данных элементов, развив теорию Стонера–Вольфарта.

Ключевые слова: спин-туннельный переход, модель когерентного вращения, перемагничивание, магнитосопротивление

DOI: 10.31857/S0015323023600338, EDN: OLMLPO

ВВЕДЕНИЕ

Спин-туннельные магниторезистивные (СТМР) наноструктуры являются ключевыми элементами современных спинтронных устройств [1, 2]. На основе спин-туннельных переходов (СТП) разрабатываются энергонезависимая магниторезистивная память [3] и высокочувствительные преобразователи магнитного поля [4, 5] и тока [6]. Преобразователи магнитного поля оказали значительное влияние на развитие различных технологических областей, включая медицинскую технику, устройства неразрушающего контроля, навигационные и телеметрические системы [7].

Зависимость магнитосопротивления СТП в области малых магнитных полей, обусловленная перемагничиванием свободного слоя СТП [8], определяет рабочий диапазон и чувствительность преобразователей, для ячеек магниторезистивной памяти характеризует величину магнитных полей при переключении логических состояний ячейки и амплитуду сигнала. Вид данной зависимости обуславливается составом и толщиной слоев СТМР-наноструктуры, в том числе геометрической конфигурацией СТП.

Теоретической основой большинства работ, посвященных этой теме, является модель коге-

рентного вращения вектора намагниченности и механизм магнитного гистерезиса в гетерогенных сплавах [9, 10]. Однако эта модель хорошо работает для относительно небольших по размерам элементов, как правило, длина и ширина которых меньше 1 мкм [11]. В магнитных слоях элементов больших размеров могут возникать магнитные неоднородности и магнитные домены [12, 13], которые существенно меняют механизм перемагничивания слоев, вид гистерезисной кривой. В свою очередь, это влияет на чувствительность и линейность характеристик преобразователя магнитного поля на основе данных элементов. Для уменьшения влияния этих эффектов можно применить предварительное намагничивание магнитного слоя внешним магнитным полем и использование формы магнитного элемента, близкого к эллипсоиду. К сожалению, это не может в полной мере гарантировать того, что в процессе измерения не будут возникать искажения, связанные с указанными причинами. Отметим, что представленные в работе [7] теоретические исследования в рамках стандартной модели Стонера–Вольфарта прямоугольного СТП размером порядка 50 мкм на практике не будут соответствовать экспериментальным результатам, о чем, в частности, свидетельствуют результаты, представленные в работе [7].

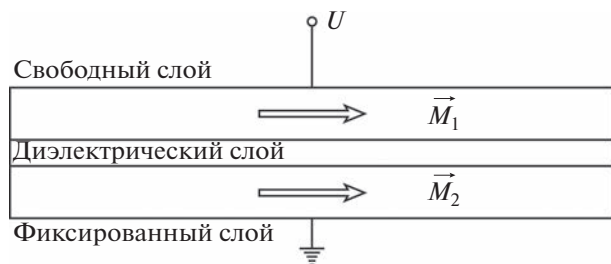


Рис. 1. Эскиз СТП.

В данной работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование влияния формы СТП на зависимость его магнитосопротивления. Для этого были изготовлены СТП в виде многослойных наноструктур эллипсоидальной формы и исследована зависимость их сопротивления туннельному току от напряженности внешнего магнитного поля. Показано, что теория Стонера–Вольфарта хорошо соответствует экспериментальным результатам при прямом намагничивании и дает значительную погрешность при обратном ходе намагничивания. Для этого случая проведена доработка модели.

СТРУКТУРА СТП И ЕГО ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

СТП можно рассматривать как структуру из двух ферромагнитных (ФМ) нанослоев, разделенных немагнитным диэлектрическим нанослоем (рис. 1).

Пусть свободный и фиксированный слои однородно намагничены, а их вектора намагниченности соответственно равны $\vec{M}_1$ и $\vec{M}_2$. Намагниченность свободного слоя $\vec{M}_1$ изменяет свою ориентацию под воздействием вектора напряженности внешнего магнитного поля $\vec{H}$. Намагниченность фиксированного слоя $\vec{M}_2$ закреплена и не меняет своей ориентации в пределах достаточно больших полей $\vec{H}$, не превышающих поле однонаправленной анизотропии [14]. При приложении между слоями напряжения U возникает туннельный ток, величина которого и, следовательно, сопротивление СТП R будут зависеть от взаимной ориентации векторов $\vec{M}_1$ и $\vec{M}_2$ (магнитосопротивление).

В настоящей работе исследована зависимость сопротивления R от напряженности внешнего магнитного поля для двух СТП эллипсоидальной формы (рис. 2). На одном элементе вектор $\vec{M}_2$ фиксированного слоя закреплен вдоль большей полуоси эллипсоида (рис. 2а), на другом — вдоль меньшей полуоси эллипсоида (рис. 2б). Ось легкого намагничивания (ОЛН) свободного слоя в обоих случаях направлена вдоль координатной оси X . Напряженность внешнего магнитного поля $\vec{H}$ изменяется вдоль оси X , изменяя ориентацию вектора намагниченности свободного слоя $\vec{M}_1$ относительно ОЛН и, соответственно, относительно координатной оси X . Магнитосопротивление R СТП зависит от угла α между векторами $\vec{M}_1$ и $\vec{M}_2$ согласно формуле [15]:

$$R(\alpha) = R(\alpha = 0) + \frac{1}{2}[R_{\max} - R_{\min}](1 - \cos \alpha). \quad (1)$$

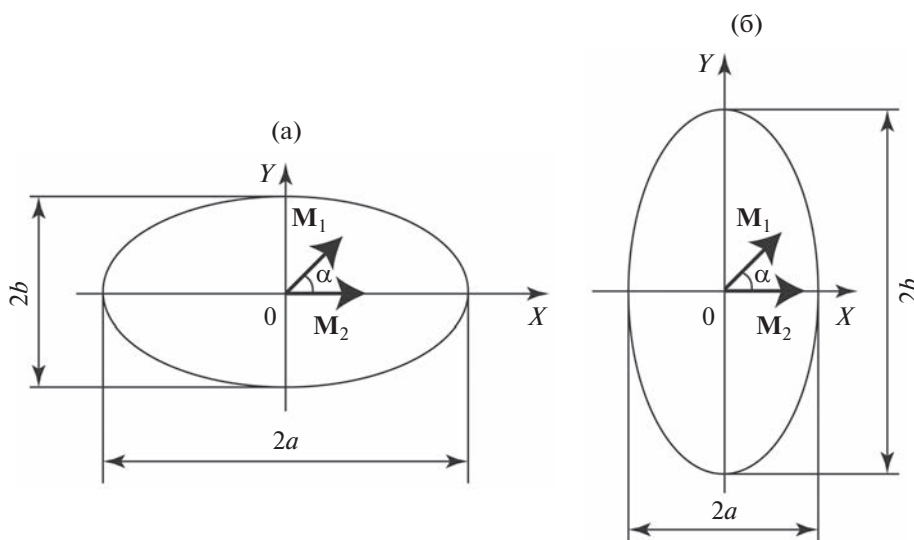


Рис. 2. Два СТП эллипсоидальной формы: а) вектор $\vec{M}_2$ закреплен вдоль большей полуоси эллипсоида (образец 1), б) вектор $\vec{M}_2$ закреплен вдоль меньшей полуоси эллипсоида (образец 2).

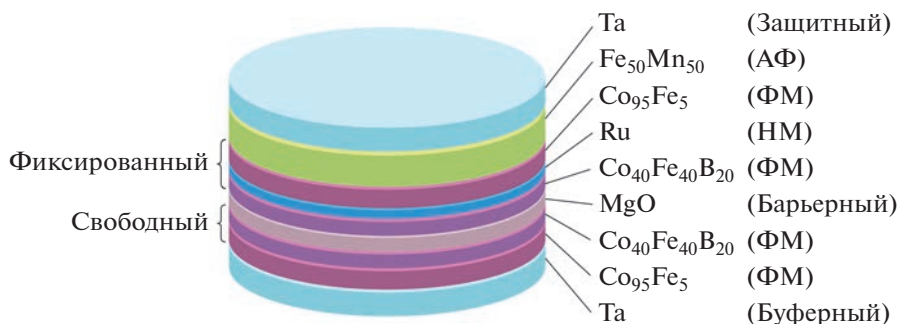


Рис. 3. Эскиз СТП на основе СТМР-наноструктуры Ta/Co₉₅Fe₅/Co₄₀Fe₄₀B₂₀/MgO/Co₄₀Fe₄₀B₂₀/Ru/Co₉₅Fe₅/Fe₅₀Mn₅₀/Ta. АФ — антиферромагнитный, НМ — немагнитный.

ТЕОРИЯ КВАЗИСТАТИЧЕСКОГО ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ СВОБОДНОГО СЛОЯ СТП

Рассмотрим теорию квазистатического когерентного перемагничивания свободных слоев СТП, показанных на рис. 1. Плотность свободной магнитной энергии в этом случае будет равна [16]:

$$w = K_u \sin^2 \alpha - H_x M_1 \cos \alpha - 2\pi(n_x - n_y) M_1^2 \sin^2 \alpha + 4\pi n_x M_2 M_1 \cos \alpha. \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое является плотностью энергии одноосной анизотропии. Второе слагаемое — плотность энергии взаимодействия внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ с вектором намагниченности $\mathbf{M}_1$, где $H_x = \pm H$ (знак “+” соответствует направлению напряженности внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ по оси X , нижний — против оси X). Величина K_u — константа одноосной анизотропии, n_x и n_y — размагничивающие коэффициенты вдоль осей X и Y . Последнее слагаемое в (2) является магнитостатической энергией взаимодействия фиксированного и свободного слоев.

Введем обозначения:

$$H_{an} = \frac{2K_u}{M}, \quad H_{an}^{ef} = H_{an} - 4\pi(n_x - n_y)M_1, \quad (3)$$

тогда выражение (2) можно записать в виде:

$$w = \frac{H_{an}^{ef} M_1}{2} \sin^2 \alpha - H_x M_1 \cos \alpha + 4\pi n_x M_2 M_1 \cos \alpha. \quad (4)$$

Равновесное значение вектора намагниченности $\mathbf{M}_1$ определяется минимумом плотности магнитной энергии (4), т.е. условиями:

$$\frac{\partial w}{\partial \alpha} = H_{an}^{ef} M_1 \sin \alpha \cos \alpha - (-H_x + 4\pi n_x M_2) M_1 \sin \alpha = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial \alpha^2} = H_{an}^{ef} M_1 \cos 2\alpha - (-H_x + 4\pi n_x M_2) M_1 \cos \alpha > 0. \quad (6)$$

Из условий (5) и (6) следует, что при изменении проекции вектора напряженности H_x внеш-

него магнитного поля на ось X от положительных до отрицательных значений в достаточно большом диапазоне полей:

$$\alpha = 0 \text{ при } H_x > -H_{an}^{ef} + 4\pi n_x M_2, \quad (7)$$

$$\alpha = \pi \text{ при } H_x < -H_{an}^{ef} + 4\pi n_x M_2. \quad (8)$$

При изменении проекции вектора напряженности H_x внешнего магнитного поля на ось X от отрицательных до положительных значений в достаточно большом диапазоне полей:

$$\alpha = \pi \text{ при } H_x < H_{an}^{ef} + 4\pi n_x M_2, \quad (9)$$

$$\alpha = 0 \text{ при } H_x > H_{an}^{ef} + 4\pi n_x M_2. \quad (10)$$

Из соотношений (7)–(10) следует, что при перемагничивании свободного слоя СТП возникает прямоугольная гистерезисная петля с шириной петли равной $2H_{an}^{ef}$, которая сдвинута относительно нулевого значения напряженности внешнего $H = 0$ в положительном направлении на величину $4\pi n_x M_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Для экспериментальных исследований были изготовлены СТП эллипсоидальной формы с различным аспектным отношением на основе многослойной наноструктуры Ta/Co₉₅Fe₅/Co₄₀Fe₄₀B₂₀/MgO/Co₄₀Fe₄₀B₂₀/Ru/Co₉₅Fe₅/Fe₅₀Mn₅₀/Ta [17, 18] (рис. 3). СТМР-наноструктура сформирована магнетронным напылением на слое оксида кремния кремниевой пластины, магнитные слои расположены между буферным и защитным слоями Ta. В результате серии фотолитографических циклов получены: требуемая геометрическая конфигурация СТП, контакты к верхнему и нижнему электродам и слой металлизации. Для увеличения СТМР-эффекта выполнена термомагнитная обработка в течение 45 мин при температуре 230°C, направление приложенного магнитного поля совпадало с направлением ОЛН.

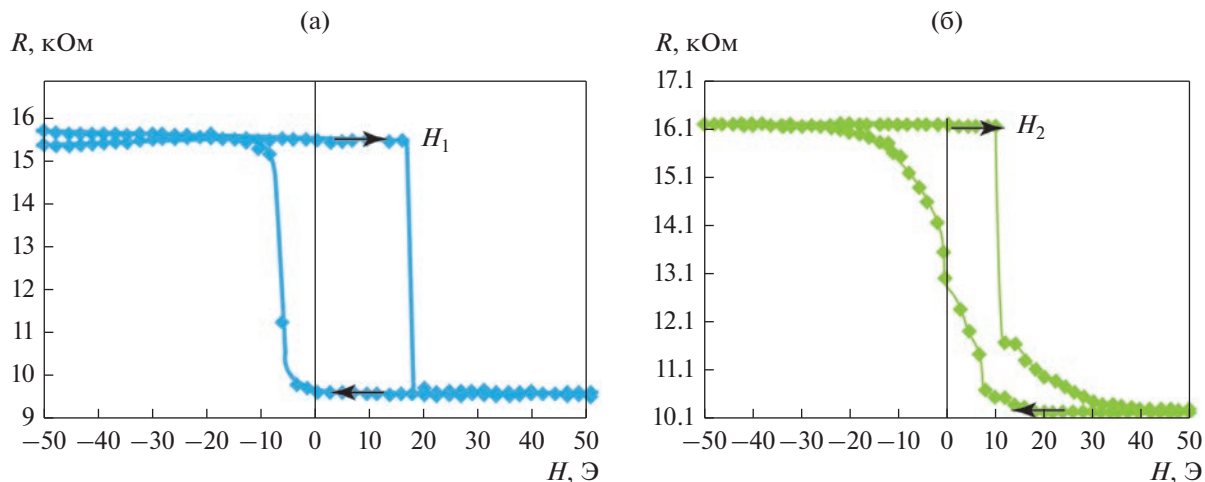


Рис. 4. Экспериментальные зависимости магнитосопротивления для образца 1 (а) и образца 2 (б).

Свободный слой СТП представлен пленками $\text{Co}_{95}\text{Fe}_5$ и $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, фиксированный – синтетическим антиферромагнетиком, где два ФМ-слоя $\text{Co}_{95}\text{Fe}_5$ и $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ разделены НМ пленкой Ru, в роли АФ-слоя выступает сплав $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$.

Экспериментально определено изменение магнитосопротивления СТП эллипсоидальной формы с различным аспектным отношением при перемагничивании их свободных слоев внешним магнитным полем, направленным вдоль ОЛН. Полуоси эллипсоида образца 1 на рис. 2а равны $a = 10$ мкм и $b = 5$ мкм, а полуоси эллипсоида образца 2 на рис. 2б противоположны $a = 5$ мкм, $b = 10$ мкм. Толщина свободного слоя обоих образцов 9.5 нм, фиксированного слоя – 7.5 нм. На рис. 4 представлены зависимости магнитосопротивления исследуемых образцов, измеренные при комнатной температуре ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Из рис. 4 видно, что при прямом ходе перемагничивания вдоль оси X, когда проекция напряженности внешнего магнитного поля H_x изменяется от отрицательных до положительных значений, гистерезисная кривая имеет прямоугольный вид. При обратном ходе перемагничивания гистерезисная кривая образца 2 не имеет прямоугольный вид, что говорит о неоднородном перемагничивании образца и, следовательно, о неполном соответствии с приведенной выше теорией когерентного вращения вектора намагниченности M_1 для этого случая. Из приведенных на рис. 4 экспериментальных данных находим, что перемагничивание свободных слоев образцов 1 и 2 при прямом ходе происходит соответственно при следующих значениях внешнего магнитного поля:

$$H_1 = 16.9 \text{ Э и } H_2 = 11.4 \text{ Э.} \quad (11)$$

В исследуемом случае средняя по толщине намагниченность свободного и фиксированного слоев практически совпадают, т.е.

$$M_1 = M_2 = M. \quad (12)$$

Состав магнитных слоев СТП близок к составу свободного и фиксированного слоев, указанному в работе [17]. Согласно оценкам этой работы средняя намагниченность свободного слоя равна:

$$M = 931 \text{ Гс.} \quad (13)$$

В соответствии с соотношениями (9), (10), (3) для значений (11) имеем:

$$H_1 = H_{an} - 4\pi(n_x - n_y)M_1 + 4\pi n_x M_2, \quad (14)$$

$$H_2 = H_{an} + 4\pi(n_x - n_y)M_1 + 4\pi n_y M_2, \quad (15)$$

где n_x и n_y размагничивающие коэффициенты образца 1. В рассматриваемом случае согласно (12) выражения (14) и (15) упрощаются и принимают вид:

$$H_1 = H_{an} + 4\pi n_y M, \quad (16)$$

$$H_2 = H_{an} + 4\pi n_x M. \quad (17)$$

Вычитая из (16) равенство (17), получим:

$$M = \frac{H_1 - H_2}{4\pi(n_y - n_x)}. \quad (18)$$

Аппроксимируя образец 1 эллипсоидом с полуосями $a = 10$ мкм, $b = 5$ мкм, $c = h/2 = 0.00475$ мкм (h – толщина слоя), для размагничивающих коэффициентов находим следующие значения:

$$n_x = 0.000236; \quad n_y = 0.000671. \quad (19)$$

Подставляя значения (11) и (19) в (18), для намагниченности находим:

$$M = 994 \text{ Гс}, \quad (20)$$

что близко к значению (13).

Для поля одноосной анизотропии из (16) с учетом (20) и (19) найдем:

$$H_{\text{ан}} = 8.5 \text{ Э}. \quad (21)$$

Полученное значение поля одноосной анизотропии соответствует значению, представленному в работе [17]. Также значение (21) подтверждается результатами измерений анизотропии по гистерезисной кривой вдоль направления ОЛН исходной СТМР-наноструктуры, сформированной на кремниевой пластине, из которой впоследствии были изготовлены исследуемые СТП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что кривые магнитосопротивления СТП различной формы позволяют определить намагниченность и поле одноосной анизотропии свободного слоя, используя теорию когерентного вращения вектора намагниченности. Однако сходимость экспериментальных и теоретических результатов исследований наблюдается лишь тогда, когда удается добиться однородного перемагничивания образца, что на практике для образцов исследованных размеров достигается в редких случаях. Как правило, образцы исследованных размеров перемагничиваются неоднородно, о чем свидетельствует искажение прямоугольной гистерезисной петли при обратном ходе перемагничивания. Принимая во внимание данный фактор, доработана теория когерентного вращения вектора намагниченности.

Уменьшение размеров СТП в дальнейшем позволит в значительной степени снизить отклонение теоретических значений магнитных параметров, вычисленных согласно теории когерентного вращения вектора намагниченности, от экспериментальных данных. Полученные теоретические данные могут быть использованы для создания теоретических моделей устройств с целью сокращения временных и производственных затрат при разработке и изготовлении ряда современных магнитополупроводниковых нано- и микросистем на основе СТМР-наноструктур, включая высокочувствительные преобразователи магнитного поля и электрического тока, а также ячейки радиационно-стойкой энергонезависимой памяти с произвольной выборкой.

Настоящая статья подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и нау-

ки Российской Федерации в рамках выполнения НИР, шифр FNRМ-2022-0010.

Нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фетисов Ю.К., Сугов А.С. Спинтроника: физические основы и устройства // РЭНСИТ. 2018. № 2. С. 133–146.
2. Zutic I, Fabian J, Das Sarma S. Spintronics: Fundamental and application // Rev. Modern Phys. 2004. V. 76. P. 323–410.
3. Dieny B., Goldfarb R.B., Lee K.-J. Introduction to magnetic random-access memory / Magnetics. 2017. 255 p.
4. Leitao D.C., Silva A.V., Paz E., Ferreira R., Cardoso S., Freitas P.P. Magnetoresistive nanosensors: controlling magnetism at the nanoscale // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 1–10.
5. Liou S.H., Yin X., Russek S.E. Heindl R., Silva F.C.S., Moreland J., Pappas D.P., Yuan L., Shen J. Picotesla magnetic sensors for low-frequency applications // IEEE Trans. Magn. 2011. V. 47 (10). P. 3740–3743.
6. Gao K.-Zh., Yin X., Yang Y., Ewing D., Rego P.J., Liou S.-H. MTJ based magnetic sensor for current measurement in grid // AIP Advances. 2020. V. 10. P. 015301-4.
7. Silva A.V., Leitao D.C., Valadeiro J., Amaral J., Freitas P.P., Cardoso S. Linearization strategies for high sensitivity magnetoresistive sensors. Eur // Phys. J. Appl. Phys. 2015. V. 72. P. 10601.
8. Наумова Л.И., Муляев М.А., Бебенин Н.Г., Чернышова Т.А., Проглядо В.В., Креницина Т.П., Банникова Н.С., Устинов В.В. Безгистерезисное перемагничивание спиновых клапанов с сильным и слабым межслойным взаимодействием // ФММ. 2014. Т. 115. № 4. С. 376–383.
9. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // IEEE Trans. Magn. 1991. V. 27. P. 3475–3518.
10. Бебенин Н.Г., Устинов В.В. Намагничивание и магнитосопротивление спинового клапана // ФММ. 2015. Т. 116. № 2. С. 179–183.
11. Bruckner F., Bergmair B., Brueckl H., Palmes P., Buder A., Satz A., Suess D. A device model framework for magnetoresistive sensors based on the Stoner-Wohlfarth model. J. Magn // Magn. Mater. 2015. V. 381, P. 344–349.
12. Shevtsov V.S., Kaminskaya T.P., Polyakov P.A., Kasatkin S.I., Amelichev V.V., Takhov V.S., Shevchenko A.B. Domain structure in thin FeNiCo films with in-plane anisotropy // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics 2021. V. 85(11). P. 1226–1229.
13. Li Yu., Xu K., Hu Sh., Suter J., Schreiber D., Ramuhalli P., Jonson B., McCloy J. Computational and experimental investigations of magnetic domain structures in patterned magnetic thin films // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. P. 305001.
14. Sang H, Du Y.W., Chien C.L. Exchange coupling in Fe₅₀Mn₅₀/Ni₈₁Fe₁₉ bilayer: Dependence on antiferro-

- magnetic layer thickness // J. Appl. Phys. 1999. V. 8(85). P. 4931–4933.
15. *Dieny B., Humbert P., Speriosu V.S., Gurney B.A., Baumgart P., Lefakis H.* Giant magnetoresistance of magnetically soft sandwiches: Dependence of temperature and layer thicknesses // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 806–814.
16. *Polyakov O., Amelichev V., Zhukov D., Vasilyev D., Kasatkin S., Polyakov P.* Development and research of a theoretical model of the magnetic tunnel junction // Sensors. 2021. V. 21(6). P. 2118.
17. *Amelichev V.V., Vasiliev D.V., Kostyuk D.V., Kazakov Yu.V., Kasatkin S.I., Polyakov O.P., Polyakov P.A., Shevtsov V.S.* Study of Spin-Tunnel Junction Magnetization Using Coherent Rotation of the Free Layer Magnetization Model // Russian Microelectronics. 2021. V. 50(6). P. 461–466.
18. *Lee Y.M., Hayakawa J., Ikeda S., Matsukura F., Ohno H.* Giant tunnel magnetoresistance and high annealing stability in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions with synthetic pinned layer // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 042506.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.958

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СОЕДИНЕНИЙ ErNi_2Mn_x

© 2023 г. Ю. В. Князев^{a, *}, А. В. Лукоянов^{a, b}, Ю. И. Кузьмин^a,
Е. Г. Герасимов^{a, b}, Н. В. Мушников^{a, b}

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

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

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

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

Выполнены исследования электронной структуры и оптических свойств нестехиометрических соединений ErNi_2Mn_x ($x = 0, 0.5, 1$). Спин-поляризованные расчеты полных и парциальных плотностей электронных состояний проведены в рамках метода DFT + U с поправкой на сильные электронные корреляции в 4f-оболочке Er в приближении твердых растворов $\text{ErNi}_{2-x}\text{Mn}_x$. Установлены особенности их трансформации при изменении содержания марганца. В широком диапазоне длин волн исследованы оптические свойства данных соединений. Вычисленные спектры межзонной оптической проводимости сопоставлены с экспериментально полученными зависимостями. Обсуждается природа квантового поглощения света. Определены плазменные и релаксационные частоты носителей тока.

Ключевые слова: электронная структура, оптические свойства, интерметаллические соединения

DOI: 10.31857/S0015323023600351, **EDN:** OLQYNU

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям интерметаллических соединений редкоземельных R и переходных T металлов определяется многообразием их физико-технических свойств, имеющих перспективу практического использования. Большое внимание уделяется изучению интерметаллидов RT_2 с кубической структурой типа MgCu_2 (фаза Лавеса $C15$, пространственная группа $Fd\bar{3}m$), в которых относительно простая кристаллическая решетка сочетается с уникальными магнитными характеристиками: гигантской магнитострикцией, большим магнетокалорическим эффектом и высокими значениями магнитной анизотропии [1–5]. К такому типу материалов относится бинарное соединение ErNi_2 , транспортные и магнитные свойства которого определяются взаимодействием различных по своей природе 3d- и 4f-электронных состояний [6–9]. В соединениях ErNi_2Mn_x нестехиометрическая кубическая структура типа MgCu_2 сохраняется в интервале концентраций марганца $0 < x < 1.5$, при этом атомы Mn частично локализованы как в позициях Er, так и в позициях Ni [10–12]. В соединениях ErNi_2Mn_x с более высокой концентрацией марганца формируется также кубическая структура $F43m$, содержание которой

с ростом x увеличивается. Параметр кристаллической решетки при добавлении марганца монотонно растет от 7.13 ($x = 0$) до 7.15 Å ($x = 1.25$). При этом электросопротивление соединений существенно повышается, в частности, при изменении x от 0 до 1.25 возрастает более чем в два раза. Магнитные свойства системы ErNi_2Mn_x исследовали в работах [10, 11, 13–15]. Показано, что увеличение содержания марганца приводит к резкому росту 3d–3d и 4f–3d-обменных взаимодействий, что приводит к повышению температуры Кюри T_C [11]. Максимальное значение $T_C = 48$ K достигается при $x = 0.5$, что существенно выше, чем в исходном бинарном соединении ($T_C = 7$ K). При введении марганца в соединение ErNi_2 возникает магнитный момент 3d-подрешетки, ориентированный противоположно магнитному моменту 4f-электронов. Это обстоятельство приводит к монотонному уменьшению результирующего магнитного момента с возрастанием x в системе ErNi_2Mn_x [15].

Добавление марганца к бинарному ErNi_2 , как показали рентгеновские фотоэмиссионные исследования [10], приводит к заметной модификации их электронной структуры вблизи уровня Ферми E_F . Наблюдается сильная гибридизация

валентных $3d$ -состояний марганца и никеля, приводящая к образованию в спектре максимума вблизи 1.7 эВ. С ростом концентрации Mn интенсивность данного максимума увеличивается, а плотность состояний на E_F возрастает. Отмечается прямая корреляция эволюции электронной структуры с изменением концентрационных зависимостей магнитных свойств. В частности, повышение T_C соединений, происходящее с ростом x , связывается с усилением Eг $5d$ –Mn/Ni $3d$ -обменного взаимодействия. Результаты первопринципных спин-поляризованных расчетов электронной структуры ErNi_2 , представленные в работе [16], выявили ряд особенностей локализации и гибридизации d - и f -состояний вблизи E_F . По-видимому, эти данные требуют определенного уточнения, поскольку $4f$ -зоны одной из спин-поляризованных систем электронов оказались расположенными непосредственно на уровне Ферми, что является весьма спорным. В настоящей работе для изучения электронных характеристик соединений ErNi_2Mn_x использован подход, сочетающий теоретические расчеты плотностей электронных состояний и экспериментальные исследования оптических свойств. Цель работы – определить степень соответствия вычислительной модели, учитывающей сильные корреляции в $4f$ -оболочке Eг, с наблюдаемыми спектрами межзонного оптического поглощения.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электронная структура сплавов ErNi_2Mn_x ($x = 0, 0.5, 1$) была теоретически рассчитана в пакете компьютерных программ QUANTUM ESPRESSO [17]. Вычисления выполняли на базе приближения обобщенной градиентной поправки (GGA) версии Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [18] для обменно-корреляционного потенциала и метода DFT + U [19]. Данный метод применяли для учета сильных электронных корреляций в $4f$ -оболочке ионов эрбия с параметрами прямого кулоновского $U = 4.9$ эВ и обменного (хундовского) взаимодействия $J_H = 0.7$ эВ. Эти значения ранее использованы в первопринципных расчетах интерметаллических соединений эрбия [20]. В вычислениях мы использовали стандартные псевдопотенциалы из библиотеки QUANTUM ESPRESSO и пакета псевдопотенциалов редкоземельных элементов [21]. Интегрирование в обратном пространстве производили по сетке $12 \times 12 \times 12$ k -точек. Вычисленный спиновый момент ионов эрбия составил $3.0 \mu_B$, что соответствует величине эффективного магнитного момента $9.6 \mu_B$. Значение магнитного момента ионов марганца в расчетах составило $2.7 \mu_B$, ионов никеля – до $0.3 \mu_B$. Используемый нами метод не позволяет производить расчеты с учетом частичного занятия атомами марганца позиций редкоземельного атома

Eг в нестехиометрических соединениях ErNi_2Mn_x . Поэтому вычисления проводили в приближении твердых растворов замещения типа $\text{ErNi}_{2-x}\text{Mn}_x$ в предположении, что атомы марганца занимают только позиции $3d$ -переходного металла. Такой подход позволяет качественно оценить влияние частичного замещения никеля марганцем на электронную структуру нестехиометрических соединений ErNi_2Mn_x .

Способ получения исследуемых в данной работе образцов, а также их аттестация подробно изложены в работе [10]. Оптические свойства соединений исследованы в интервале длин волн 0.22–16 мкм (энергетический диапазон $E = 0.078$ –5.64 эВ) при комнатной температуре. Эллипсометрическим методом определен ряд спектральных параметров, характеризующих оптический отклик среды: действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части комплексной диэлектрической проницаемости, оптическая проводимость $\sigma = \epsilon_2\omega/4\pi$, отражательная способность $R(E)$. Плоские зеркальные поверхности образцов были приготовлены полированием на алмазных пастах различной зернистости.

РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Полные плотности электронных состояний $N(E)$ соединений $\text{ErNi}_{2-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.5, 1$) для двух спиновых направлений представлены на рис. 1. Здесь же показано энергетическое распределение парциальных плотностей для $4f$ - и $5d$ -электронов Eг, а также $3d$ -электронов Ni и Mn. Во всех трех соединениях структура $N(E)$ в интервале $-4 < E_F < 1$ эВ определяется преимущественно $3d$ -зонами Ni, образующими в обеих спиновых проекциях почти идентичные по форме энергетические полосы. Вклад $5d$ -состояний Eг в $N(E)$ является слабым по величине и почти равномерно распределен в широком диапазоне энергий. Узкие интенсивные максимумы, расположенные в $\uparrow$ -зоне в интервале 6–8 эВ ниже E_F , связаны с $4f$ -состояниями Eг. Аналогичные пики в $\downarrow$ -зоне локализованы при энергиях ~ -5 и ~ 1.5 эВ соответственно ниже и выше E_F . Электронным состояниям Mn (рис. 1б, 1в) соответствуют энергетически протяженные полосы. Увеличение содержания марганца приводит к росту интенсивности этих полос, а также заметной трансформации контура кривой полной $N(E)$. С ростом уровня легирования глубокий минимум между двумя пиками вблизи 1.5 эВ становится менее выразительным, а плотность состояний на уровне Ферми существенно возрастает.

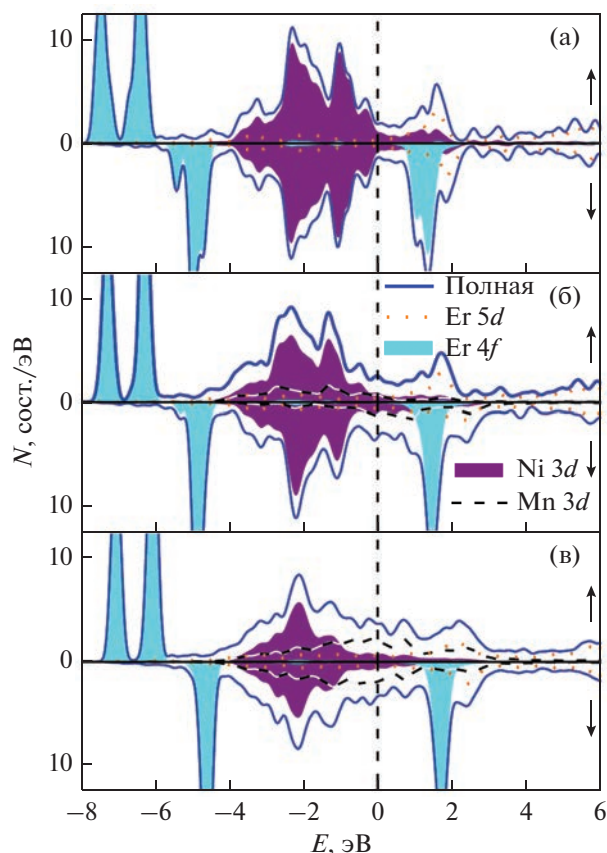


Рис. 1. Полные и парциальные плотности состояний соединений ErNi_2 (а), $\text{ErNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}$ (б) и ErNiMn (в).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Энергетические зависимости отражательной способности и обеих компонент диэлектрической проницаемости соединений представлены на рис. 2. В инфракрасном диапазоне при $E < 1$ эВ, где доминирует внутризонное (друдевское) поглощение света, наблюдается монотонный рост $|\epsilon|$, ϵ_2 и R , что типично для металлических материалов. В этом спектральном интервале трактовка оптических свойств, основанная на уравнении движения электронов в переменном электромагнитном поле [22], позволяет определить релаксационные γ и плазменные ω_p частоты электронов проводимости. Расчет показал, что частота релаксации, аддитивно учитывающая все типы рассеяния электронов при их взаимодействии с электромагнитной волной, возрастает с увеличением примеси Mn и принимает значения $\gamma = 2.9 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ (ErNi_2), $\gamma = 3.6 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ($\text{ErNi}_2\text{Mn}_{0.5}$) и $\gamma = 4.2 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ (ErNi_2Mn). Плазменная частота, характеризующая коллективные осцилляции электронов проводимости, с изменением концентрации марганца проявляет такую же тенденцию: $\omega_p = 5.6 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$ (ErNi_2), $\omega_p = 6.1 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\text{ErNi}_2\text{Mn}_{0.5}$), $\omega_p = 6.5 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$

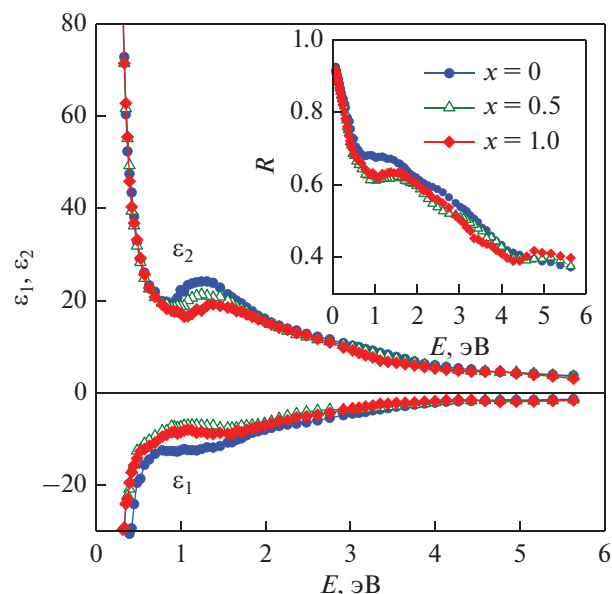


Рис. 2. Действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части комплексной диэлектрической проницаемости и отражательная способность R соединений ErNi_2Mn_x .

(ErNi_2Mn). Этот параметр, зависящий от строения электронного спектра и эффектов межэлектронного взаимодействия [22], пропорционален плотности состояний на поверхности Ферми $N(E_F)$. Соотношение $n = \omega_p^2 m / 4\pi e^2$ (m и e — масса и заряд электрона) позволяет рассчитать концентрации электронов проводимости для всех трех соединений, которые также растут с увеличением содержания марганца: $n = 6.4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (ErNi_2), $n = 7.0 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ($\text{ErNi}_2\text{Mn}_{0.5}$), $n = 7.4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (ErNi_2Mn). Такая тенденция изменения γ и ω_p коррелирует с расчетами электронной структуры данных материалов, показывающими существенное возрастание $N(E_F)$ в тройных сплавах по сравнению с бинарным (рис. 1). Значения плазменных и релаксационных частот, приведенные выше, использованы для выделения друдевского вклада $\sigma_D(E) = \omega_p^2 \gamma / 4\pi(\omega^2 + \gamma^2)$ в оптическую проводимость каждого соединения.

Энергетические зависимости оптической проводимости $\sigma(E)$ соединений представлены на рис. 3 (кривые смещены по оси ординат друг относительно друга на 10 единиц). В их спектральном профиле отчетливо проявились две области, которые соответствуют двум различным видам фотовозбуждения электронов — внутри- и межзонному поглощению света. В инфракрасной области при $E < 0.7$ эВ в спектрах $\sigma(E)$ всех сплавов с ростом энергии фотонов наблюдается монотонный спад, соответствующий поглощению друдевского типа ($\sigma \sim \omega^{-2}$). С ростом частоты электро-

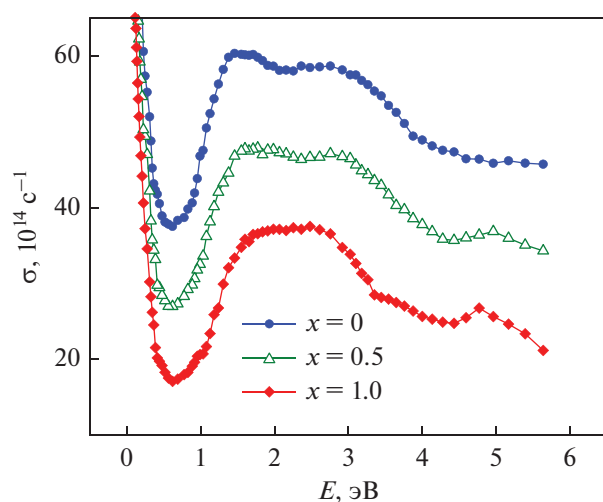


Рис. 3. Оптическая проводимость соединений ErNi_2Mn_x (кривые смещены по оси ординат друг относительно друга на 10 единиц).

магнитной волны начинает доминировать механизм межзонного поглощения света, связанный с переходами электронов из занятых состояний в свободные. При $E < 1.5$ эВ оба механизма дают заметные вклады в оптическую проводимость. Межзонное поглощение приводит к появлению в зависимостях $\sigma(E)$ ряда особенностей, вид которых индивидуален для конкретного материала и определяется его зонной структурой. Эксперимент показывает, что спектры оптической проводимости исследуемых соединений на фоне общего сходства обладают рядом различий. В бинарном ErNi_2 широкая полоса поглощения характеризуется двумя максимумами (вблизи 1.5 и 3 эВ). По мере возрастания количества Mn форма данной полосы трансформируется. При $x = 0.5$ указанные особенности становятся менее выразительными, а при $x = 1$ они сливаются в единый широкий максимум. Наблюдаемая модификация спектров $\sigma(E)$ в области интенсивного квантового поглощения света определяется изменением электронной структуры соединений при изменении содержания марганца.

Для понимания природы оптического поглощения исследуемых соединений представляет интерес сравнить экспериментальные спектры межзонной оптической проводимости $\sigma_{\text{мз}}(E) = \sigma(E) - \sigma_{\text{Д}}(E)$ с теоретическими зависимостями данной характеристики, рассчитанными из плотностей электронных состояний (рис. 1). Последние были определены в соответствии с методом, используемым в [23], и выражаются интегральными функциями на основе сверток парциальных $N(E)$ ниже и выше E_{F} . В вычислениях учитывали правила отбора, при которых указанные $N(E)$ должны соответствовать атомам одного типа, определенной

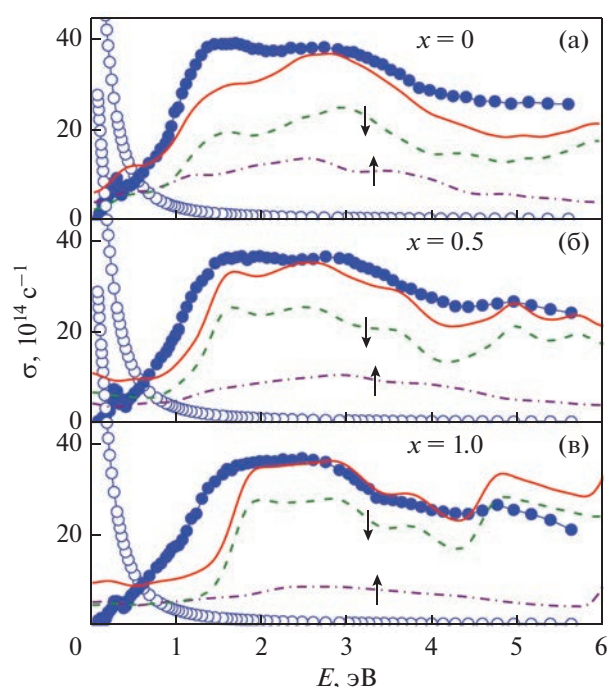


Рис. 4. Межзонный (закрашенные кружки) и внутризонный (пустые кружки) вклады в оптическую проводимость соединений ErNi_2Mn_x . Сплошная линия — расчет из плотностей состояний (в произвольных единицах). Штриховая и штрихпунктирная линии — вклады от двух спиновых подсистем.

проекции спина и их квантовые числа должны отличаться на ± 1 . При учете аддитивности вкладов от каждой системы спинов, полученные свертки просуммированы в соответствии с количеством атомов данного типа в элементарной ячейке. Поскольку расчеты $\sigma_{\text{мз}}(E)$ выполнены в предположении равной вероятности прямых и не прямых (с участием фононов) переходов, они носят качественный характер. Вычисленные зависимости представлены на рис. 4 совместно с экспериментальными кривыми. При их сопоставлении наблюдается довольно хорошее соответствие, однако сделанное приближение может приводить к тому, что ряд элементов тонкой структуры сравниваемых кривых не коррелируют друг с другом. Рисунок 4 показывает, что, как для бинарного, так и для тройных соединений рассчитанные спектры $\sigma_{\text{мз}}(E)$ воспроизводят основные структурные особенности эмпирических спектров. Характер их трансформации с ростом содержания марганца в общих чертах отвечает основным тенденциям, наблюдаемым в эксперименте: сужению интервала интенсивного поглощения и слиянию двух основных максимумов в единую полосу. В тройных сплавах прогнозируемые расчетом более слабые максимумы вблизи ~5 эВ также присутствуют в экспериментальных спектрах.

Природа возникновения интенсивных полос межзонного поглощения в данных соединениях, с учетом вычисленных $N(E)$, связана с происходящими в обеих спиновых системах переходами между гибридизированными зонами ниже и выше E_F . В бинарном ErNi_2 таковыми являются $\text{Ni } 3d_{\uparrow}$, $\text{Er } 5d_{\uparrow} \rightarrow \text{Ni } 3d_{\uparrow}$, $\text{Er } 5d_{\uparrow}$ и $\text{Ni } 3d_{\downarrow}$, $\text{Er } 5d_{\downarrow} \rightarrow \text{Ni } 3d_{\downarrow}$, $\text{Er } 5d_{\downarrow}, 4f_{\downarrow}$ -переходы. В тройных соединениях в данный процесс включаются также $\text{Mn } 3d$ -состояния, которые смешиваются с $\text{Ni } 3d$, $\text{Er } 5d$ и $\text{Er } 4f$ -зонами. Поскольку локализация узких $\text{Er } 4f_{\downarrow}$ зон в плотностях состояний всех трех сплавов выше E_F остается неизменной, то модификация формы $\sigma_{\text{мз}}(E)$ с ростом содержания Mn обусловлена изменением структуры $3d$ -зон Ni и Mn ниже E_F .

Рассчитанные вклады в межзонную оптическую проводимость от каждой из спин-поляризованных зон также представлены на рис. 4. Видно, что с ростом примеси марганца вклад в оптическое поглощение, связанный с переходами в $\downarrow$ -зоне, начинает существенно преобладать над вкладом от зоны с другой проекцией спина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены самосогласованные DFT + U расчеты электронной структуры интерметаллических соединений $\text{ErNi}_{2-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.5, 1$) с учетом электронных корреляций в $4f$ -оболочке Er. Показано, что увеличение содержания марганца приводит к существенным изменениям в плотностях электронных состояний вблизи уровня Ферми. Для всех соединений проведен расчет энергетических зависимостей оптической проводимости в области квантового поглощения света.

Исследования оптических свойств нестехиометрических соединений ErNi_2Mn_x ($x = 0, 0.5, 1$), проведенные эллипсометрическим методом, показали качественное соответствие полученных спектров межзонного поглощения с рассчитанной электронной структурой. Особенности экспериментальной частотной зависимости межзонной части оптической проводимости удовлетворительно воспроизводятся в рамках проведенных расчетов. Идентифицирована природа электронных состояний, формирующих спектры поглощения. Определены значения плазменных и релаксационных частот электронов проводимости.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Электрон” № 122021000039-4, тема “Магнит” № 122021000034-9) и Программы стратегического академического лидерства УрФУ “Приоритет-2030”. Результаты исследований, представленные в разделе “Расчеты электронной структуры”, получены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-72-10098 <https://rscf.ru/project/18-72-10098/>, ИФМ УрО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. № 6. P. 1479–1539.
2. Singh N.K., Suresh K.G., Nigam A.K., Malik S.K., Coelho A.A., Gama S. Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in RCO_2 -based Laves phase compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 317. № 1–2. P. 68–79.
3. Franco V., Blazquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramirez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 93. P. 112–232.
4. Singh N.K., Agarwal S., Suresh K.G., Nirmala R., Nigam A.K., Malik S.K. Anomalous magnetocaloric effect and magnetoresistance in $\text{Ho}(\text{Ni}, \text{Fe})_2$ compounds // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 1. P. 014452.
5. de Souza M.V. Investigation on the magnetocaloric effect in RNi_2 (R: Dy, Tb) melt-spun ribbon // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 412. P. 11–14.
6. von Ranke P.J., Nobrega E.P., de Oliveira I.G., Gomes A.M., Sarthour R.S. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect in the series RNi_2 (R = Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er). Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 18. P. 184406.
7. Pawar H., Aynyas M., Sanyal S.P. Thermoelectric properties of rare-earth based RENi_2 (RE = Dy, Ho and Er) Laves phase compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 468. P. 123–131.
8. Ćwik J., Koshkid'ko Y., Nenkov K., Tereshina E.A., Rogacki K. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of HoNi_2 and ErNi_2 compounds ordered at low temperatures // J. Alloys. Compds. 2018. V. 735. P. 1088–1095.
9. Plaza E.J.R., de Sousa V.S.R., Reis M.S., von Ranke P.J. A comparative study of the magnetocaloric effect in RNi_2 (R = Dy, Ho, Er) intermetallic compounds // J. Alloys Compd. 2010. V. 505. № 1. P. 357–361.
10. Balinski K., Kuznetsova T.V., Gerasimov E.G., Protasov A.V., Marchenkov V.V., Mushnikov N.V., Galakhov V.R., Mesilov V.V., Shamin S.N., Gaviko V.S., Senkovskiy B.V., Fijałkowski M., Schneider L., Šlebarski A., Chrobak A., Kuepper K. Electrical resistivity, magnetism and electronic structure of the intermetallic $3d/4f$ Laves phase compounds ErNi_2Mn_x // AIP Advances 2018. V. 8. № 1. P. 105225.
11. Mushnikov N.V., Gerasimov E.G., Terent'ev P.B., Gaviko V.S., Inishev A.A. Magnetic Properties of Nonstoichiometric $4f$ – $3d$ Intermetallics // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. № 13. P. 1347–1353.
12. Zhang Q.A., Dong Z.Q., Xie S.C. Crystal structures and hydrogenation-dehydrogenation characteristics of $\text{Er}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ // J. Alloys Compd. 2015. V. 626. P. 189–193.
13. Wang J.L., Marquina C., Ibarra M.R., Wu G.H. Structure and magnetic properties of RNi_2Mn compounds (R = Tb, Dy, Ho and Er) // Phys. Rev. B 2006. V. 73. № 9. P. 094436.
14. Wang J.L., Campbell S.J., Zeng R., Dou S.X., Kennedy S.J. Magnetic phase transition and Mössbauer spectroscopy of ErNi_2Mn_x compounds // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 7. P. 07E304.

15. *Инишев А.А., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Гави-ко В.С., Мушников Н.В.* Магнитокалорический эффект в нестехиометрических соединениях ErM_2Mn_x ($M = \text{Ni, Co, Fe}$) // ФММ. 2022. Т. 123. № 9. С. 929–934.
16. *Pawar H., Shugani M., Aynyas M., Sanyal S.P.* Localization effect of f-electron of heavier rare-earth atoms in RENi_2 ($\text{RE} = \text{Dy, Ho and Er}$) Laves phase compounds // *Comp. Condens. Matter* 2018. V. 16. P. e00316.
17. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Nardelli M.B., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio Jr. R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017. V. 29. № 46. P. 465901.
18. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
19. *Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I.* First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. V. 9. № 4. P. 767–808.
20. *Князев Ю.В., Лукоянов А.В., Кузьмин Ю.И., Мухачев Р.Д., Гунта С., Суреш К.Г.* Электронные состояния и оптические спектры соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 594–600.
21. *Topsakal M., Wentzcovitch R.M.* Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements ($\text{RE} = \text{La–Lu}$) // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 95. P. 263–270.
22. *Носков М.М.* Оптические свойства металлов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. 220 с.
23. *Князев Ю.В., Лукочанов А.В., Куз'мин Ю.И., Кучин А.Г., Некрасов И.А.* Electronic structure, magnetic and optical properties of the intermetallic compounds R_2Fe_{17} ($\text{R} = \text{Pr, Gd}$) // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 9. P. 094410.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.623;537.624

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ НА ДИНАМИЧЕСКИЙ МАГНИТНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ДЛЯ ПЛАСТИНЫ ИЗ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ

© 2023 г. Н. Е. МIRONIUK^a *, М. В. САМАТОВ^a

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

*e-mail: mironujk48@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.01.2023 г.

После доработки 31.03.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Экспериментально получены электродинамические, квазистатические петли магнитного гистерезиса и вид доменной текстуры монокристаллической пластины. С помощью математического моделирования показано изменение динамического магнитного гистерезиса (энергия магнитных потерь, приходящаяся на единицу объема образца за цикл перемагничивания) в зависимости от частоты магнитного поля. Эта зависимость обусловлена инерционностью намагниченности образца. С изменением частоты динамический магнитный гистерезис может существенно отличаться от гистерезиса при квазистатическом перемагничивании.

Ключевые слова: квазистатический и динамический магнитный гистерезис, электромагнитный гистерезис, домены, потери на вихревые токи, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0015323023600041, EDN: OKQHKP

ВВЕДЕНИЕ

В научно-технической литературе пока нет единой физической интерпретации составляющих электромагнитных (суммарных) потерь при динамическом перемагничивании трансформаторной стали. Некоторые авторы считают, что электромагнитные потери P при перемагничивании складываются только из потерь на вихревые токи P_v и магнитный гистерезис P_r [1–4]. Главное внимание уделяют расчету потерь на вихревые токи с учетом магнитной доменной структуры. Другие — к перечисленным потерям добавляют еще одну составляющую P_n , вызванную магнитным последствием, не связанным с вихревыми токами, а обусловленную наличием в ферромагнетике различных примесей, неоднородностей, дислокаций, перемещающихся в решетке под действием поля и таким образом влияющих на намагниченность [5]. Третьи авторы [6–8] являются сторонниками введения дополнительных (аномальных) потерь P_d , обусловленных проявлением магнитной вязкости, куда включают составляющую P_n . В работе [9] приводится дальнейшее развитие идеи учета магнитной вязкости. Из вышеизложенного в современном представлении следует, что потери за

цикл перемагничивания в общем случае можно представить в виде трех составляющих:

$$P = P_v + P_g + P_d. \quad (1)$$

В этой формуле P_g — квазистатический магнитный гистерезис (в научно-технической литературе общепринято, что за цикл перемагничивания в динамическом режиме магнитный гистерезис не зависит от частоты). Практически это легло в основу метода разделения магнитных потерь на потери от вихревых токов и магнитный гистерезис [10], если пренебречь третьим слагаемым P_d . У нас, как и у автора [11], возникли сомнения в том, что магнитный гистерезис, в частности, для электротехнической стали в динамическом режиме перемагничивания такой же, как и в квазистатическом случае. Ответ на этот вопрос поможет определиться с третьим слагаемым P_d в формуле (1).

ЦЕЛЬ СТАТЬИ

- Показать, что магнитный гистерезис в динамическом и квазистатическом режиме перемагничивания — это разные характеристики;
- аномальные дополнительные потери, связанные с магнитной вязкостью, являются прояв-

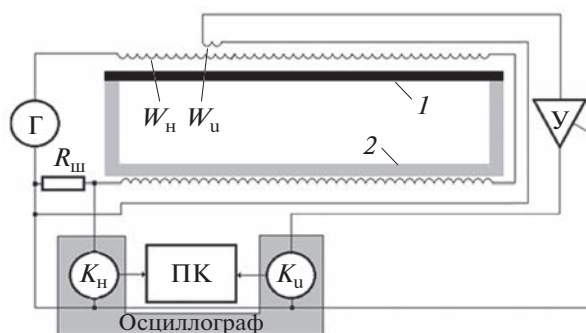


Рис. 1. Схема установки для снятия петель электромагнитного гистерезиса: 1 — образец; 2 — ярмо для замыкания магнитного потока; W_n , W_u — намагничивающая и измерительная обмотки; Г — источник питания (1–20000 Гц); У — усилитель; $R_{ш}$ — безреактивный шунт; K_n , K_u — каналы цифрового осциллографа; ПК — персональный компьютер.

лением инерционности намагниченности (дополнительным отставанием намагниченности от магнитного поля);

- электромагнитные или суммарные потери при перемагничивании практически складываются из потерь на *вихревые токи* и *динамический магнитный гистерезис*.

Для решения поставленных задач нам необходимо:

- снять семейство квазистатических и динамических петель гистерезиса при различных частотах перемагничивания;
- рассчитать потери на вихревые токи с учетом доменной структуры, потери на квазистатическое перемагничивание, усредненные по толщине образца;
- сравнить суммы этих двух составляющих с экспериментальными электромагнитными потерями при различных частотах, произвести анализ результатов исследования и сделать соответствующие выводы.

Если принять в качестве базовых две величины, а именно, расчетные потери на вихревые токи P_v и экспериментальные электромагнитные потери $P_{экс}$, то потери на магнитный гистерезис в динамическом режиме можно определить по формуле:

$$P_{гд} = P_{экс} - P_v. \quad (2)$$

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.

Петли магнитного гистерезиса снимали в диапазоне частот 2–200 Гц на установке, схема которой приведена на рис. 1. Исследования проводили на образце в виде прямоугольной полоски



Рис. 2. Доменная структура на поверхности образца.

кремнистого железа (3% Si), вырезанной из листового кристаллита, с размерами $120 \times 5.0 \times 0.29$ мм. Поверхность полоски практически совпадала с плоскостью (110), а ось длинной стороны — с осью [001].

Для повышения уровня полезного сигнала на низких частотах (менее 20 Гц) в схеме предусмотрен усилитель (У). Перед началом измерений образцы размагничивали на частоте 200 Гц. Снятие квазистатических петель гистерезиса осуществляли на частоте 2 Гц. Измерения проводили в режиме синусоидального поля. Осциллограммы напряжений заносили в ПК в формате Excel и после математической обработки преобразовывали в массивы данных поля и индукции для петель электромагнитного гистерезиса. В размагниченном состоянии по ширине образца наблюдали 7 доменов со 180-градусными границами рис. 2 (визуализацию доменов осуществляли с помощью ферромагнитного порошка), где белые участки — это сами полосовые домены, черные — блоховские границы между ними.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ.

Расчеты потерь на вихревые токи по формулам (3) основаны на результатах решения системы уравнений Максвелла для модели доменной структуры ферромагнетика с 180-градусными границами [1, 3] для ферромагнитного образца. Такая модель приведена на рис. 3. Начало координат лежит в центре одного из изображенных доменов в средней части полоски. Магнитное поле (H_z) направлено вдоль оси Z. Границы доменов, двигаясь с разной скоростью по толщине пластины при перемагничивании, изгибаются относительно равновесного положения, как изображено на рис. 3. Домены, индукция насыщения (B_s) которых ориентирована против поля, на рисунке окрашены в серый цвет. Границы доменов при действии переменного поля колеблются вдоль оси (Y) около своих равновесных положений, отмеченных штрихпунктирными линиями. Для построения математической модели образец по толщине условно разбит на $2N$ -слоев.

Это позволило воспроизвести частные петли магнитного гистерезиса для каждого слоя, а затем

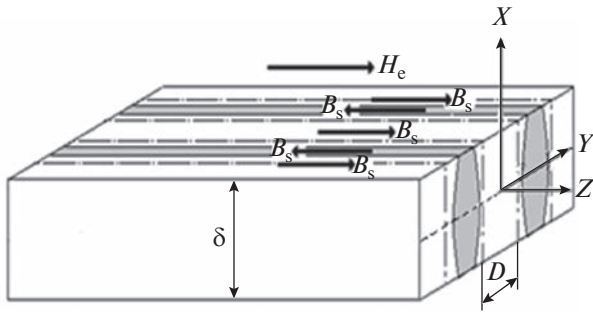


Рис. 3. Модель 180-градусной сквозной доменной структуры в ферромагнитной полосе при динамическом перемангничивании.

усреднить потери на гистерезис по толщине образца. Моделирование проводили при следующих допущениях.

1. Границы между доменами принимали бесконечно тонкими, при этом ширина полоски намного больше ширины доменов, что позволило пренебречь влиянием ее боковых поверхностей.

2. Амплитуды колебаний точек границ в слое для всех доменов одинаковые.

$$\begin{aligned}
 P_v(t) &= \frac{1}{\rho} \left(\frac{4B_s}{D\delta} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{J_{nl}^2(t)}{k_n^2 + p_l^2} \right) + \frac{2}{\rho\delta} \int_0^{0.5\delta} f^2(x,t) dx; \\
 \langle P_v \rangle &= \frac{1}{T} \int_0^T P_v(t) dt; \quad 0 \leq x \leq 0.5\delta; \\
 J_{nl}(t) &= \int_{-0.5\delta}^{0.5\delta} \frac{\partial y_0(x,t)}{\partial t} \times \\
 &\times \cos(0.5n\pi + y_0(x,t)k_n) \cos(p_l x) dx; \\
 f(x,t) &= -2 \frac{B_s}{D} \int_0^x \frac{\partial y_0(x,t)}{\partial t} dx; \\
 k_n &= \frac{n\pi}{D}; \quad p_l = (2l+1) \frac{\pi}{\delta}; \\
 y_0(x,t) &= Y_0(x) \sum_{k=0}^N a_k \sin((2k+1)[\omega t + \alpha(x)b_k]); \\
 Y_0(x) &= DC_1 \left[1 + C_2 \left(\frac{2x}{\delta} \right)^2 \right]; \\
 \alpha(x) &= C_3 \pi \left(\frac{2x}{\delta} \right)^2 \left[2 - \left(\frac{2x}{\delta} \right)^2 \right]; \\
 B(x,t) &= y_0(x,t) \frac{B_s}{D}; \quad \frac{\partial B(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial y_0(x,t)}{\partial t} \frac{B_s}{D}; \\
 \overline{\frac{\partial B(t)}{\partial t}} &= \frac{2}{\delta} \int_0^{\delta/2} \frac{\partial B(x,t)}{\partial t} dx;
 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned}
 B &= B(x,t); \quad \frac{\partial B}{\partial t} = \frac{\partial B(x,t)}{\partial t}; \\
 H_m &= f(B_m); \quad H = H(x,t); \\
 \frac{\partial B}{\partial t} &\geq 0 \\
 B_l &= \frac{(B_m + B)}{2}; \quad H_l = f(B_l); \\
 H &= \frac{(2H_l - H_m)}{2}; \\
 \frac{\partial B}{\partial t} &< 0 \\
 B_l &= \frac{(B_m - B)}{2}; \quad H_l = f(B_l); \\
 H &= \frac{(H_m - 2H_l)}{2}; \\
 P_g(x) &= \frac{1}{T} \int_0^T H \frac{\partial B}{\partial t} dt; \\
 P_{гд} &= C_4 P_g(x); \quad \overline{P_{гд}} = \frac{\delta}{2} \int_0^{\delta/2} P_g dx; \\
 H_l &= \sqrt{\frac{\mu_a}{4b} + \frac{|B_l(x)|}{b\mu_0}} - \frac{\mu_a}{2b}; \\
 H_m &= \sqrt{\frac{\mu_a}{4b} + \frac{B_m(x)}{b\mu_0}} - \frac{\mu_a}{2b}.
 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

В формулах (3) введены обозначения (в системе СИ): $\rho = 5 \times 10^{-7}$ Ом м, $B_s = 2$ Тл — соответственно удельное электросопротивление и магнитная индукция насыщения образца; T — период частоты внешнего магнитного поля; D, δ — соответственно средняя ширина доменов и толщина образца; $y_0(x,t)$ — положение точек границы домена в зависимости от координаты x и времени t ; ω — циклическая частота перемангничивания образца; C_1, C_2, C_3, a_k, b_k — безразмерные параметры, зависящие от режима перемангничивания образца, определяются в процессе решения при сопоставлении с экспериментальными данными осциллограмм магнитного поля и ЭДС в измерительной обмотке; P_v — потери на вихревые токи; $n = 1, 2-50$; $l = 1, 2-5$; $B(x,t)$ — индукция в каждом слое образца. Кроме того, были применены формулы Релея и Кондорского (4), позволяющие аппроксимировать семейство квазистатических петель магнитного гистерезиса [12, 13]. В уравнениях (4) введены обозначения: H_m, H и B_m, B — наибольшие и мгновенные значения соответственно магнитного поля и индукции, аппроксимируемых по формулам Релея; $P_g(x)$ — потери на квазистатический магнитный гистерезис (Дж/м³) в каждом слое; $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ (Гн/м), $P_{гд}$ — динамический магнитный гистерезис, C_4 — коэффициент, показывающий во

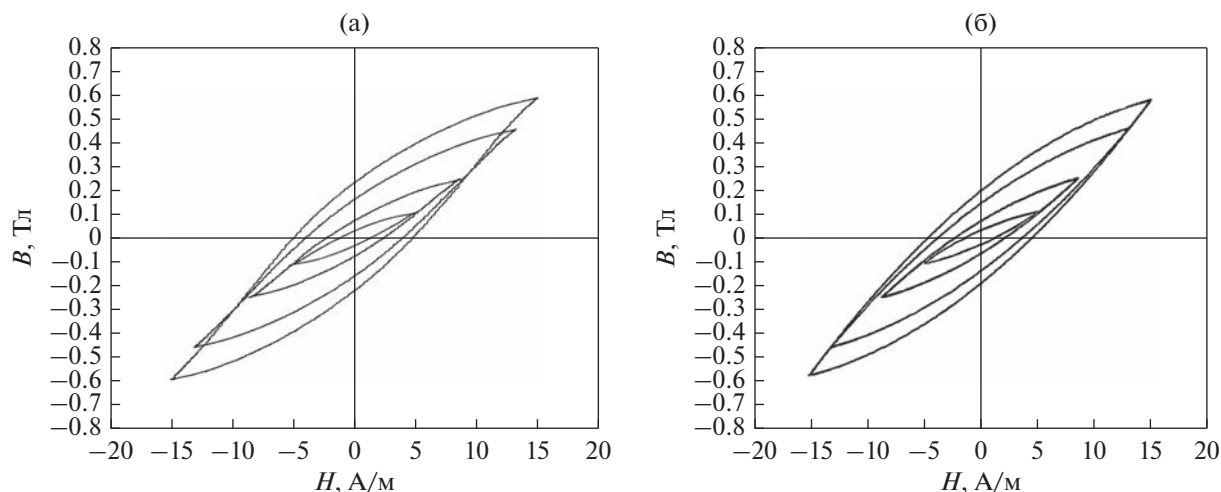


Рис. 4. Семейство экспериментальных петель электромагнитного гистерезиса (а); семейство моделируемых петель магнитного гистерезиса (б).

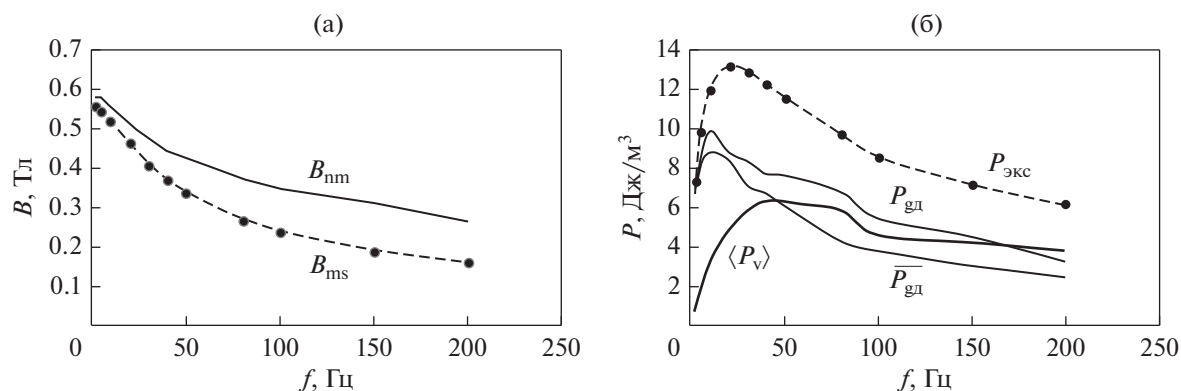


Рис. 5. Частотная зависимость параметров электромагнитного гистерезиса и его составляющих: точки — эксперимент, сплошные и штриховые линии — расчет.

сколько раз изменяются потери на магнитный гистерезис $P_g(x)$ в динамическом режиме; $\overline{P_{гд}}$ — усредненные по слоям образца значения потерь на магнитный гистерезис.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Семейства экспериментальных петель электромагнитного гистерезиса (а) и моделируемых петель динамического магнитного гистерезиса (б) на частоте 2 Гц приведены на рис. 4. Из приведенных графиков видно, что петли на этой частоте мало отличаются друг от друга. Это значит, что влиянием вихревых токов можно пренебречь и принять в качестве магнитоэлектростатического гистерезиса петли на рис. 4б.

На рис. 5 представлены экспериментально полученные графики зависимости максимума средней

индукции B_{ms} и электромагнитных потерь $P_{экc}$ от частоты магнитного поля с амплитудой $H_0 = 15$ А/м. Вид графика B_{ms} на рис. 5а достаточно убедительно объясняется экранирующим действием вихревых токов. Чем больше частота, тем на меньшую глубину намагничивается образец и, следовательно, тем сильнее снижается средняя индукция. Для графика $P_{экc}$ на рис. 5б такое объяснение неочевидно и, возможно, недостаточно. Первоначально будем исходить из общепринятой базовой версии, а именно, динамический магнитный гистерезис не зависит от частоты перемагничивания. Из этого следует, что при заданной амплитуде магнитного поля $H_0 = 15$ А/м максимальная индукция и потери на магнитный гистерезис на поверхности образца не изменятся и сохраняют свои значения, соответствующие квазистатическому перемагничиванию независимо от частоты поля. В табл. 1 приведены результаты моделирования для этой версии в диапазоне частот 5–200 Гц.

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные магнитные характеристики (магнитный гистерезис не зависит от частоты)

f^* , Гц	5	10	20	30	40	50	80	100	150	200
$P_{\text{экс}}^*$, Дж/м ³	9.89	12.0	13.2	12.9	12.3	11.6	9.8	8.6	7.2	6.1
$B_{\text{мс}}^*$, Тл	0.55	0.52	0.46	0.41	0.37	0.34	0.27	0.24	0.19	0.16
D_p , мм	1.52	1.60	1.50	1.44	1.28	1.30	1.30	1.30	1.35	Решения не суще- ствует
$\overline{P_{\text{гд}}}$, Дж/м ³	6.75	6.42	4.97	3.94	3.37	2.92	2.13	1.83	1.48	
$\langle P_v \rangle$, Дж/м ³	3.23	5.63	8.26	8.98	8.99	8.70	7.70	6.76	5.73	
$B_{\text{мп}}$, Тл						0.58				
$P_{\text{гд}}$, Дж/м ³						6.90				
C_4						1				
D^* , мм						0.714				

* — экспериментальные данные.

Для того чтобы кривые расчетного электромагнитного гистерезиса приблизить к кривым экспериментального снятых петель, потребовалось варьировать среднюю ширину доменов в пределах 1.28–1.6 мм до частоты 150 Гц включительно. На частоте 200 Гц никакой вариацией средней ширины доменов D_p приблизить расчетные петли электромагнитного гистерезиса к экспериментальным кривым не удалось.

Итак, предположение о независимости магнитного гистерезиса от частоты перемангничивания мы считаем неверным по двум причинам (табл. 1). Во-первых, средняя ширина доменов D^* , наблюдаемых в эксперименте, более чем в два раза меньше расчетной величины D_p . Во-вторых, уже при частоте 200 Гц решения задачи не существует.

На следующем этапе исследований в математической модели будем варьировать параметры магнитного гистерезиса для различных частот. Как и в случае магнитостатического перемангничивания, для описания магнитного гистерезиса применим формулы Релея и преобразования Кондорского [13], но с параметрами, отличными от магнитостатики. Считаем маловероятным, что в динамическом режиме перемангничивания функциональная связь между индукцией и магнитным полем для кривой петли магнитного гистерезиса внутри образца будет существенно отличаться от квадратичной зависимости. В нашем случае пластинка по техническим характеристикам, химическому составу и кристаллографической структуре аналогична образцу в работе [2] (взята из той же партии образцов), то это позволило нам оценить поверхностную индукцию $B_{\text{мп}}$, основываясь на экспериментальных результатах данной публикации. Следует отметить, что сохранение средней ширины доменов D_p^* независимо от частоты перемангничивания

удавалось достигать путем предварительной магнитной подготовки образца по методике, предложенной в работе [14]. Угол Q фазового сдвига в математической модели появляется при вариации параметров a_k и c_3 в системе уравнений (3), когда моделируемая форма производной магнитной индукции приближается к экспериментальной осциллограмме напряжения на измерительной обмотке. Очевидно, что при синусоидальном внешнем магнитном поле из-за нелинейности магнитной характеристики образца осциллограмма магнитной индукции будет несинусоидальной, и, напротив, при синусоидальной магнитной индукции осциллограмма магнитного поля несинусоидальная. В нашем случае, в отличие от [2], осциллограмма магнитной индукции несинусоидальная. Угол фазового сдвига Q на модели определяли по осциллограммам средней и поверхностной индукции при переходе их значений через нулевую отметку. На рис. 5 приведены графики индукции $B_{\text{мп}}$ и потери на магнитный гистерезис $P_{\text{гд}}$ в динамическом режиме перемангничивания на поверхности образца, а также потери на вихревые токи P_v и усредненные по толщине образца потери на магнитный гистерезис $\overline{P_{\text{гд}}}$. Если последние два графика не противоречат предположению о независимости магнитного гистерезиса от частоты, то о первых двух этого не скажешь. На рис. 5а видно, что поверхностная индукция $B_{\text{мп}}$ с ростом частоты снижается, хотя этого не должно быть, поскольку амплитуда внешнего поля поддерживалась неизменной. Потери на магнитный гистерезис $P_{\text{гд}}$ (рис. 5б) в поверхностном слое вначале растут, достигая максимального значения, а затем уменьшаются. Все это тоже противоречит логике о независимости магнитного гистерезиса от частоты перемангничивания. Для наглядности на рис. 6 приведены экспериментальные и расчетные петли электромагнитного, квазистатического и ди-

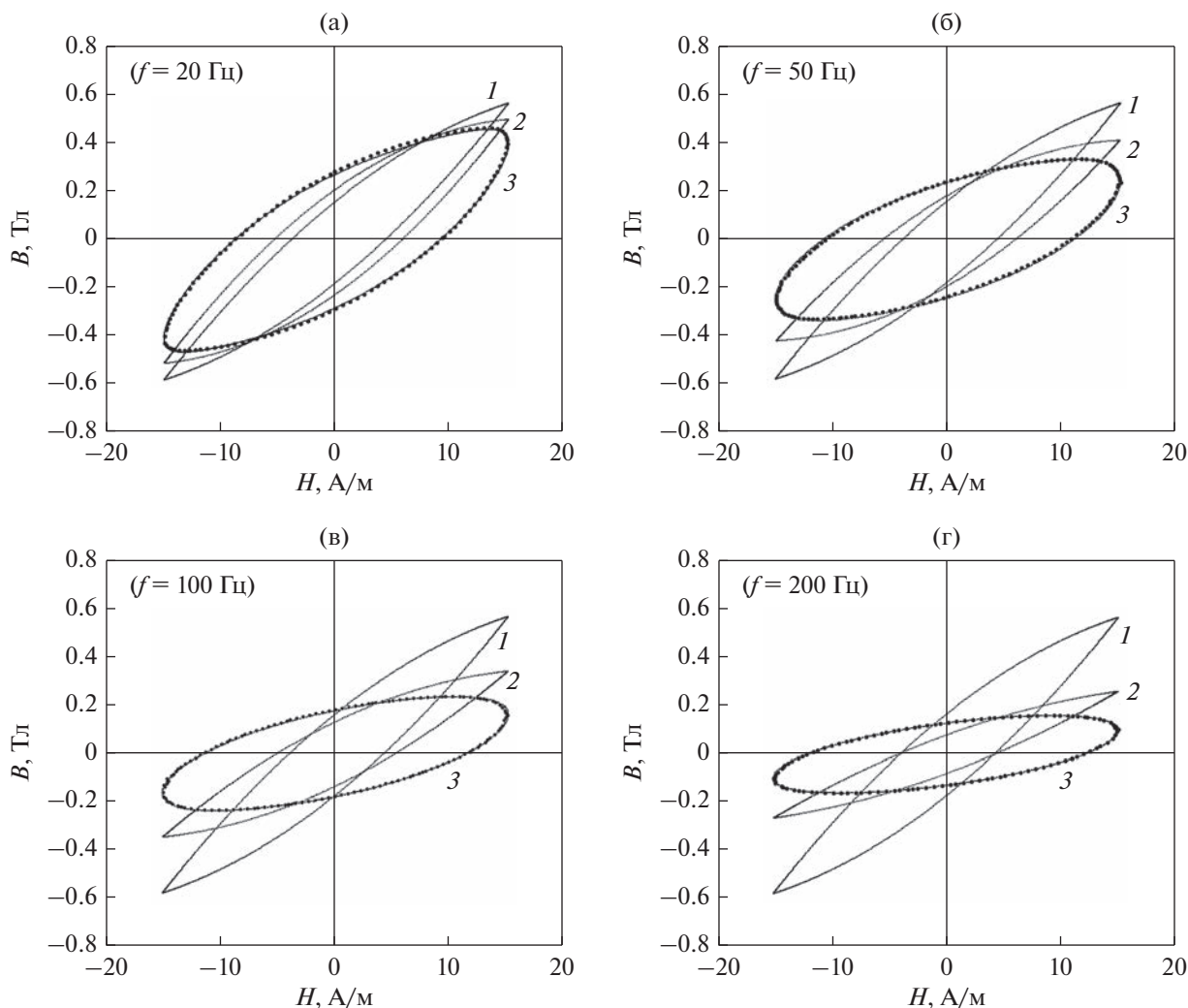


Рис. 6. Петли электромагнитного и магнитного гистерезиса при частотах перемагничивания 20, 50, 100, 200 Гц. 1 – квазистатический магнитный гистерезис; 2 – динамический магнитный гистерезис; 3 – электромагнитный гистерезис; эксперимент; сплошные кривые – расчет.

намического магнитного гистерезиса. Если бы магнитный гистерезис не зависел от частоты, то на поверхности образца петли динамического гистерезиса под индексом 2 на рис. 6 совпадали бы с петлями под индексом 1 на том же рисунке для всех частот перемагничивания.

Возникает вопрос – какова причина снижения индукции на поверхности образца, если экранирующее действие вихревых токов в этом слое физически отсутствует?

Ответ, очевидно, заключается в том, что намагниченность образца в силу инерционности обменного взаимодействия между магнитными моментами элементарных частиц отстает от магнитного поля и не успевает достичь своего максимума, соответствующего магнитостатике. И чем выше частота внешнего магнитного поля, тем меньше магнитная индукция на поверхности (из-

меняется магнитная проницаемость материала). На графиках рис. 5 видно, если максимум потерь для усредненного магнитного гистерезиса $\overline{P_{\text{вд}}}$ приходится на частоту 10 Гц, а потерь $P_{\text{в}}$ от вихревых токов – 40 Гц, то для электромагнитных потерь $P_{\text{экс}}$, представляющих сумму первых двух составляющих, точка перегиба приходится на частоту, близкую к 20 Гц. Отставание средней индукции от поверхностной (уменьшение угла Q) с ростом частоты перемагничивания (табл. 2) мы объясняем линейризацией магнитного гистерезиса, обусловленной инерционностью намагниченности, хотя в этом же направлении действуют и вихревые токи. Отличие заключается в том, что с ростом частоты перемагничивания последние, не влияя на магнитную проницаемость материала, изменяют магнитную проницаемость образца в целом.

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные магнитные характеристики (магнитный гистерезис зависит от частоты)

f^* , Гц	5	10	20	30	40	50	80	100	150	200
$P_{\text{экс}}^*$, Дж/м ³	9.89	12.0	13.2	12.9	12.3	11.6	9.8	8.6	7.2	6.2
$B_{\text{мс}}^*$, Тл	0.55	0.52	0.46	0.41	0.37	0.34	0.27	0.24	0.19	0.16
$P_{\text{гд}}$, Дж/м ³	8.29	9.21	9.67	8.57	7.4	6.41	6.51	5.65	5.45	3.23
Q , град	27	35	48	38	35	30	25	20	12	11
Q^{**} , град						37		7		0
$\overline{P_{\text{гд}}}$, Дж/м ³	8.07	8.74	8.4	7.15	6.26	5.55	4.06	3.07	2.15	1.5
$\langle P_v \rangle$, Дж/м ³	1.82	3.23	5.00	5.70	6.1	6.04	5.73	5.55	5.06	4.64
$B_{\text{мп}}$, Тл	0.58	0.55	0.51	0.47	0.44	0.42	0.37	0.35	0.31	0.26
C_4	1.20	1.33	1.40	1.24	1.07	0.93	0.94	0.82	0.79	0.47
$B_{\text{мп}}/B_{\text{мс}}^*$	1.06	1.06	1.10	1.16	1.19	1.25	1.38	1.45	1.62	1.64
D^* , мм	0.714									

Q – угол фазового сдвига между средней и поверхностной индукцией в образце.

Q^{**} – угол фазового сдвига, взятый из [2].

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что электромагнитные потери состоят из потерь от вихревых токов (электрическая природа) и потерь на магнитный гистерезис (магнитная природа). Последняя составляющая тоже зависит от частоты из-за инерционности намагниченности. С ростом частоты влияние инерционности только увеличивается, и составляющая потерь на магнитный гистерезис тоже изменяется и может быть сопоставима с потерями от вихревых токов или, возможно, больше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования о выявлении составляющих потерь при динамическом перемагничивании образца электротехнической стали показали следующее.

1. Потери складываются из потерь на вихревые токи и динамический магнитный гистерезис.

2. Магнитный гистерезис в динамическом и квазистатическом режимах перемагничивания — это различные характеристики, отличающиеся по своим параметрам.

3. Магнитный гистерезис в динамическом режиме перемагничивания зависит от частоты внешнего поля.

4. При заданном внешнем магнитном поле индукция на поверхности образца не остается постоянной, а снижается с ростом частоты. Потери

на магнитный гистерезис на поверхности вначале растут, а затем уменьшаются.

5. Потери от магнитной вязкости есть не что иное, как потери, обусловленные изменением магнитного гистерезиса при динамическом режиме в зависимости от частоты перемагничивания.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Магнит”, номер госрегистрации 122021000034-9).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаков С.В., Филиппов Б.Н. К теории электромагнитных потерь в монокристаллических ферромагнитных листах при наличии в них доменных структур // ФММ. 1974. Т. 38. Вып. 3. С. 471–478.
2. Драгошанский Ю.Н., Зайкова В.А., Тиунов В.Ф. Влияние изгиба 180° доменных границ на электромагнитные потери в монокристаллах кремнистого железа // ФММ. 1975. Т. 39. Вып. 3. С. 519–523.
3. Жаков С.В., Тиунов В.Ф., Филиппов Б.Н., Зайкова В.А., Драгошанский Ю.Н. О влиянии изгиба 180° доменных границ на мощность электромагнитных потерь в сплаве Fe–3% Si // ФММ. 1977. Т. 44. Вып. 5. С. 1185–1190.
4. Зайкова В.А., Старцева И.Е., Филиппов Б.Н. Доменная структура и магнитные свойства электротехнических сталей. М.: Наука, 1992. 270 с.
5. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: Иностранная литература, 1956. 784 с.
6. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.

7. *Сивенцев А.А., Кадочников А.И., Леонов В.В.* Динамическое перемагничивание магнитномягких материалов и доменная структура // *ФММ*. 1974. Т. 38. Вып. 3. С. 529–535.
8. *Дунаев Ф.Н.* Магнитная текстура и процессы перемагничивания ферромагнетиков. Свердловск: Изд-во Урал. гос. ун-та, 1978. 109 с.
9. *Кадочников А.И.* Динамические петли магнитного гистерезиса. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007. 287 с.
10. *Чечерников В.И.* Магнитные измерения. М.: Изд-во Московского ун-та, 1969. 387 с.
11. *Скулкина Н.А.* Распределение намагниченности и магнитные свойства кристаллических, аморфных и нанокристаллических магнитных материалов. Екатеринбург. Дис. на соискание уч. степени д. ф. м. н. 2008. 372 с.
12. *Вонсовский С.В., Шур Я.С.* Ферромагнетизм. М.—Л.: ОГИЗ, 1948. 816 с.
13. *Кадочников А.И., Миронюк Н.Е.* Область применимости формул Релея и преобразований Кондорского для описания петель гистерезиса электротехнических сталей // *Электротехника*. 1982. № 9. С. 14–16.
14. *Шур Я.С., Хан Е.Б., Зайкова В.А.* Доменная структура монокристаллов кремнистого железа в переменных магнитных полях // *ФММ*. 1971. Т. 31. Вып. 2. С. 286–293.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.2:539.216.2

СУБМОНОСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА Ni(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Pb: АТОМНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. С. Д. Борисова^а, *, Г. Г. Русина^а

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: svbor@ispms.ru

Поступила в редакцию 21.02.2023 г.

После доработки 09.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Обсуждаются результаты теоретического исследования структурных и динамических параметров поверхностных фаз (адсорбционной и фазы поверхностного сплава), формирующихся при адсорбции 0.33 монослоя Pb на Ni(111). Расчеты выполнялись с использованием межатомных потенциалов, получаемых в рамках метода внедренного атома. Анализ стабильности поверхностных фаз проводился на основе данных о равновесной атомной конфигурации, фононных спектрах, локальной плотности фононных состояний и поляризации локализованных колебательных мод. Показано, что из двух возможных поверхностных фаз, поверхностный сплав Pb–Ni обладает наибольшей динамической стабильностью.

Ключевые слова: двумерные поверхностные структуры, релаксация, динамика поверхности

DOI: 10.31857/S0015323023600284, **EDN:** OLAGDQ

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию начальной стадии роста и морфологии субмонослойных пленок тяжелых элементов IV группы на подложках из благородных и переходных металлов уделяется большое внимание как экспериментаторов [1–3], так и теоретиков [4–9]. Это позволяет проводить управляемый рост пленок и направленно модифицировать их свойства путем создания уникальных, невозможных в объемном состоянии, поверхностных биметаллических соединений. Именно от первых этапов роста зависят ориентация по отношению к подложке и кристаллическая структура пленки, что во многом определяет ее физико-химические свойства. Несмотря на отсутствие объемного аналога, такие бинарные металлические соединения атомарной толщины открывают новые возможности для получения, в том числе, сверхпроводящих свойств в низкоразмерных системах [9–11]. Не менее важным прикладным значением обладают биметаллические поверхностные соединения для каталитических реакций. Зачастую эти соединения имеют свойства, резко отличающиеся от свойств исходных металлов, что дает возможность создания новых катализаторов с повышенной избирательностью, активностью и стабильностью [5, 12]. К настоящему времени различными структурными методами установлено, что при субмонослойной адсорбции тяжелых элементов на металлическую поверхность (111)

формируются двумерные поверхностные фазы [1–4]. Это может быть либо адсорбированный слой (адслой), состоящий только из адатомов, либо поверхностный сплав. На стабильность таких поверхностных фаз большое влияние оказывают как структурные параметры поверхности, так и материал подложки. Например, в работе [2] было показано, что при адсорбции 0.33 монослоя (МС) Sn и Pb на плотноупакованную поверхность (111) Ag и Cu наиболее стабильной поверхностной фазой является поверхностный сплав со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. В обоих случаях адатомы занимали такие положения адсорбции, которые инициировали появление дефекта упаковки ABCBCA на интерфейсе. В то же время экспериментальные исследования показали, что при адсорбции 0.33 МС Pb на поверхность Ni(111), поверхностный сплав Pb–Ni со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ формируется только после высокотемпературного отжига (600–850 К). Однако в общем виде субмонослойная адсорбция Pb на поверхность Ni(111) приводит к появлению упорядоченных адсорбционных сверхструктур [1–4]. При этом дефект упаковки ABCBCA на интерфейсе отсутствует. Поэтому для описания условий стабильности поверхностной фазы помимо структурных факторов немалое значение имеет динамическое поведение всей системы. Определение формы фононных спектров и их анализ позволяют выявить наличие в законе дисперсии низкочастотной дисперсионной вет-

ви. Как правило, наличие низкочастотных продольных колебаний, определяемых трансляционными смещениями адатомов, оказывает значительное влияние на поверхностные процессы, зачастую являясь их прекурсорами.

Выбор материалов исследования обусловлен тем, что на сегодняшний момент низкоразмерная бинарная система Pb/Ni является одним из перспективных и технологически востребованных соединений, несмотря на отсутствие взаимной растворимости в объемном состоянии. В частности, у данной системы была обнаружена анизотропная сверхпроводимость, которая была инициирована эффектом близости при создании однослойного бинарного сплава Ni–Pb [10]. В сверхтонких пленках свинца на поверхностях ряда благородных и переходных металлов проявляются квантовые эффекты, которые имеют значение для квантовой электроники и спинтроники [7, 13].

Цель настоящей работы – описание структурных и динамических особенностей поверхностных фаз со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, проявляющихся в форме адслоя Pb на поверхности Ni(111) и поверхностного сплава Pb–Ni. В работе обсуждаются релаксация поверхности подложки, дисперсионные кривые, плотность распределения и поляризация локализованных колебательных состояний на адатомах и в слоях подложки.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет равновесной атомной структуры и фоновых спектров поверхностных фаз Ni(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Pb проводили с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия, полученных в EAM (embedded atom method) [14], который успешно используется для исследования структурных и колебательных свойств поверхностей с адатомами и адкластерами [15, 16]. Многочастичные взаимодействия в данном методе учитываются через функцию погружения F_i , заданную в точке r_i , которая определяется суперпозицией электронных плотностей всех остальных атомов, расположенных в узлах r_j .

Плотности $\rho_j^a(r_{ij})$ получаются из решения задачи для свободного атома в приближении функционала локальной плотности. Парные взаимодействия описываются потенциалом $\phi(r_{ij})$, который имеет вид экранированного кулоновского потенциала и для описания взаимодействия атомов разных элементов используется в форме, предложенной в работе [16].

Равновесную геометрию поверхностных структур определяли стандартным методом молекулярной динамики при температуре $T = 0$ К по миниму-

му полной энергии всей системы, точность расчета которой составляла 10^{-4} эВ. Расчетная ячейка содержала 1920 атомов (30 атомных слоев, содержащих по 64 атома в слое). При этом 10 нижних слоев являлись статическими. На систему накладывались периодические граничные условия в плоскости поверхности. Для демпфирования скоростей использовалась схема Верлета [17], с временным шагом $h = 1 \times 10^{-12}$ с. Вертикальная релаксация Δ_j соответствует изменению межплоскостных расстояний относительно их объемных значений. Знаки “–” и “+” означают сокращение и расширение соответствующих расстояний. Поверхность моделировалась тонкой пленкой (31 атомный слой (111) никеля), на противоположные стороны которой наносились адатомы Pb в сверхструктуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, соответствующей адсорбции в 0.33 МС. Собственные значения частот колебаний и векторов поляризации колебательных мод рассчитывали методом динамической матрицы. Локальные плотности колебательных состояний определяли проекцией этих собственных значений на атомы свинца или никеля в направлениях X , Y или Z .

В работе были исследованы две поверхностные фазы. В первом случае после релаксации адатомы Pb занимали 3-х центровые ГЦК-положения адсорбции и формировали слой из адатомов Pb. Во втором случае адатомы занимали 6-ти центровые положения, замещая каждый третий поверхностный атом подложки и формируя поверхностный сплав Pb–Ni. Для сверхструктуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ характерно 3-х кратное уменьшение двумерной зоны Бриллюэна (ЗБ) (1×1) и отражения симметричных точек в новые положения $\bar{M}' \leftarrow \bar{M}$, $1/2\bar{\Gamma}\bar{K}$; $\bar{K}' \leftarrow 2/3\bar{\Gamma}\bar{M}$; $\bar{\Gamma}' \leftarrow \bar{K}$, $\bar{\Gamma}$. Атомные смещения вдоль направлений $[1\bar{1}0]$, $[11\bar{2}]$, $[111]$ соответствуют X -, Y - и Z -поляризации.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА. ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе была определена равновесная геометрия поверхности пленки Ni(111) в отсутствии адатомов Pb. Отсчет атомных слоев ведется от поверхности вглубь пленки: первый слой – поверхностный Ni₁, второй слой – подповерхностный Ni₂ и т.д. Релаксация поверхности Ni(111) составила $\Delta_{12} = -0.6\%$, $\Delta_{23} = -0.3\%$, что находится в согласии с данными DFT (density functional theory) расчета $\Delta_{12} = -0.9\%$ и $\Delta_{23} = -0.01\%$ [18] и LEED (low electron energy diffraction) эксперимента $\Delta_{12} = -1.2\%$ [19].

На рис. 1а–1г приведены геометрические модели возможных адсорбционных поверхностных

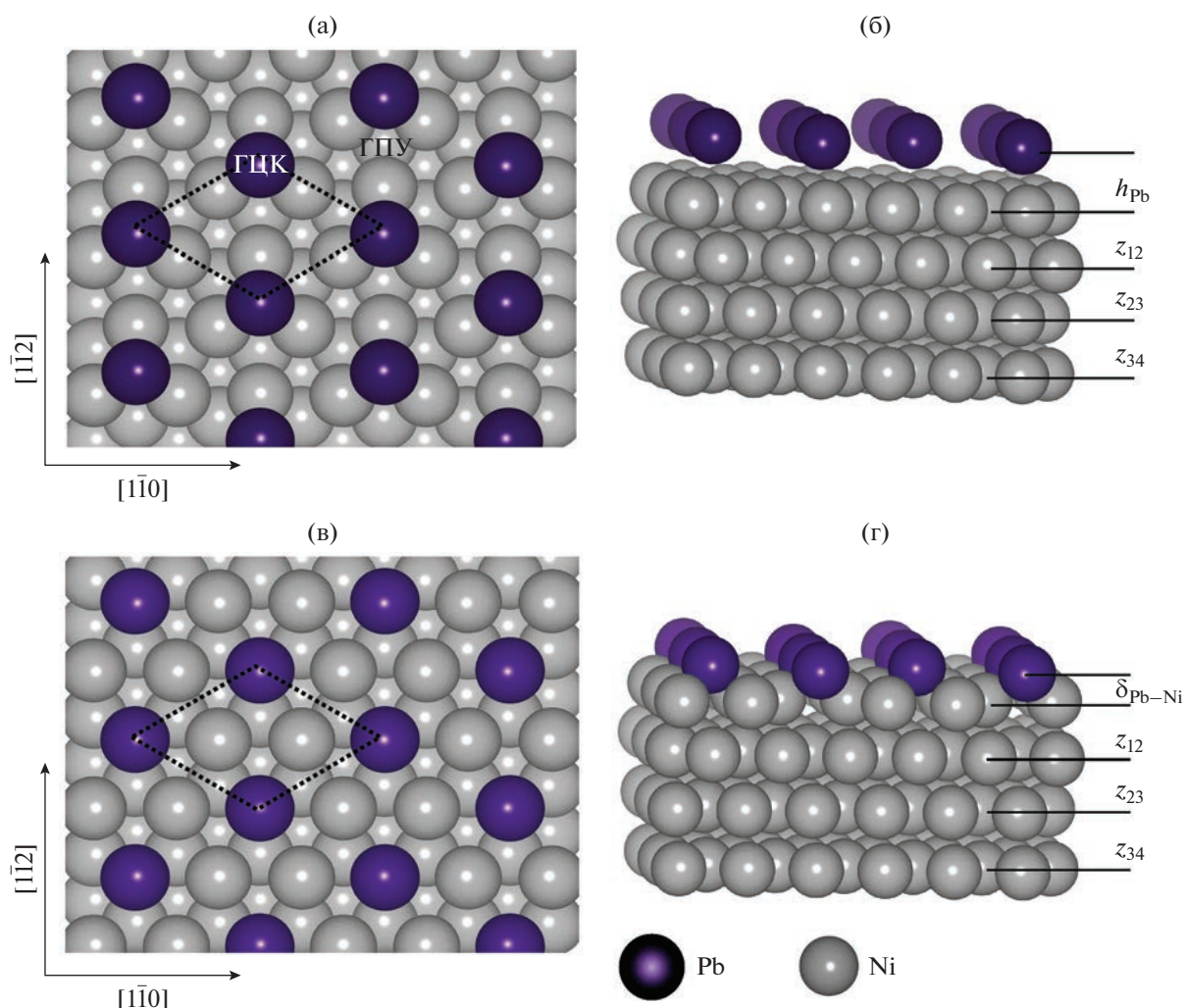


Рис. 1. Геометрические модели структуры Ni(111)– $3 \times \sqrt{3}$ – $R30^\circ$ –Pb (а) и (б) вид сверху и сбоку на адслой Pb (адатомы в ГЦК-положениях), (в) и (г) вид сверху и сбоку на поверхностный сплав Pb–Ni (адатомы в положениях замещения). h_{Pb} (Å) – расстояние от атома Pb до поверхности подложки; $\delta_{\text{Pb–Ni}}$ (Å) – величина коробления в плоскости поверхностного сплава Pb–Ni; z_{12} , z_{23} , z_{34} – межслоевые расстояния в пленке Ni(111).

фаз Ni(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Pb: 1) адатомы Pb находятся в 3-центровых ГЦК-положениях и формируют адслой Pb с ближайшим межатомным расстоянием Pb–Ni 2.77 Å; 2) адатомы Pb замещают каждый третий атом Ni в поверхностном слое подложки и формируют поверхностный сплав с межатомным расстоянием Pb–Ni 2.75 Å, что согласуется с экспериментальным значением 2.64 ± 0.16 Å [2].

В случае поверхностного сплава наибольшее коробление характерно для Pb–Ni₁-слоя. Это обусловлено положением адатомов Pb в поверхностном слое выше атомов Ni₁ из-за разницы атомных радиусов. Полученная величина коробления соответствует данным эксперимента и DFT расчета, что указывает на адекватное описание EAM потенциалами равновесной структуры

рассматриваемых поверхностных фаз. Также незначительное коробление ~ 0.002 Å обнаруживается в Ni₄-слое подложки вследствие 3%-ного сокращения первого межслоевого расстояния и разнонаправленного смещения атомов подложки, расположенных непосредственно под атомами Pb, и всех остальных атомов Ni. Также хорошее согласие с экспериментом наблюдается для межатомного расстояния Pb–Pb, которое составило 4.316 Å (эксперимент 4.32 Å) [1]. Для обеих поверхностных фаз оптимизация структуры проводилась одновременно для всей системы адатом–подложка. В табл. 1 приведены рассчитанные равновесные структурные параметры совместно с экспериментальными данными, полученными с использованием LEED и MEIS (medium–energy ion scattering) и DFT расчета из первых принципов.

Таблица 1. Структурные параметры: $Z_{ij}(\text{\AA})$ – межслоевые расстояния в пленке Ni(111); $\Delta_{ij}(\%)$ – вертикальная релаксация; $h_{\text{Pb}}(\text{\AA})$ – расстояние от адатома до поверхности подложки; $\delta_{\text{Pb-Ni}}(\text{\AA})$ – коробление в плоскости сплава Pb–Ni. Эксперимент – [1, 2]; DFT расчет – [4]

Адсорбционная пленка Ni(111)–($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°–Pb				
Метод	$Z_{12}; \Delta_{12}$	$Z_{23}; \Delta_{23}$	Z_{34}	h_{Pb}
EAM	2.02; –0.5	2.03; –0.2	2.03	2.36
MEIS [1]	1.97	–	–	2.55
DFT [4]	2.02	2.05	2.02	2.21
Поверхностный сплав Ni(111)–($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°–Pb				
Метод	$Z_{12}; \Delta_{12}$	$Z_{23}; \Delta_{23}$	Z_{34}	$\delta_{\text{Pb-Ni}}$
EAM	1.97; –3.0	2.03; –0.3	2.03	1.10
LEED [2]	2.00	2.04	2.00	0.73
DFT [4]	1.90	2.03	2.03	0.99

Как видно из табл. 1, адслой Pb не приводит к заметным структурным изменениям в поверхностных слоях подложки. Релаксационные сокращения первых двух межслоевых расстояний соответствуют значениям чистой поверхности Ni(111). Присутствие Pb проявляется лишь в незначительном $\sim 0.001 \text{ \AA}$ короблении Ni_3 слоя подложки и появлении в Ni_2 слое латеральных смещений атомов Ni на $\sim 0.01 \text{ \AA}$.

На рис. 2а, 2б приведены фоновые спектры и локальная плотность колебательных состояний (LDOS) для адслоя Ni(111)–($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°–Pb. Как можно видеть из рис. 2а в фоновом спектре все локализованные на адатомах Pb состояния расположены ниже дна проекции объемных колебаний никелевой подложки. Дипольно-активная мода совместных Z-поляризованных колебаний Pb и атомов с Ni_1 слоя имеет энергию $\sim 9.2 \text{ мэВ}$. Моды продольных колебаний адатомов, отражающие латеральное взаимодействие адатомов в плоскости адслоя, распространяются в области низких частот. Особенностью этих мод являются независимые и взаимно перпендикулярные X- и Y-смещения атомов Pb вдоль симметричных направлений $\bar{\Gamma}\bar{K}'$ и $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ двумерной ЗБ, вызванные переходом энергии растягивающей Z-моды подложки в трансляционную моду адсорбата посредством их гибридизации. Такие низкочастотные Z-колебания поверхностных атомов подложки отсутствуют в фоновом спектре чистой поверхности Ni(111) и инициированы адатомами Pb. В точке $\bar{K}'$

эти моды вырождены и имеют энергию 1.4 мэВ . Далее в направлениях $\bar{K}'\bar{M}'$ и $\bar{\Gamma}\bar{M}'$, они расщеплены на две X,Y-поляризованных моды и в точке $\bar{M}'$ между состояниями имеется выраженная энергетическая щель в 1.97 мэВ .

Однако энергия моды с $X > Y$ -поляризацией снижается до очень низкого значения в 0.23 мэВ . Анализ рассчитанных векторов поляризации показал, что в симметричной точке $\bar{M}'$, расположенной на границе двумерной ЗБ, для $Y > X$ -моды, с энергией 2.2 мэВ , в направлениях $\{112\}$ характерно связанное и упорядоченное смещение атомов Pb, объединенных в тройки. Самая низкочастотная $X > Y$ -мода определяется неупорядоченными индивидуальными смещениями атомов Pb, в которых наименьшую энергию имеет компонента смещений вдоль направления $[110]$. Наиболее наглядно локализация и поляризация колебаний адатомов Pb представляются локальной плотностью колебательных состояний (LDOS), приведенной на рис. 2б. Как видно в LDOS, локализованным на адатомах состояниям соответствуют три сильно выраженных пика. Два нижних соответствуют продольным колебаниям атомов Pb, на которые приходится $\sim 96\%$ локализации, и лишь 4% приходится на инициированные адсорбцией Z-колебания атомов подложки с Ni_1 -слоя. Для адслоя Ni(111)–($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°–Pb характерен низкочастотный сдвиг локализованных на адатомах продольных колебаний почти до нулевых значений. Для устойчивости адсорбционной структуры такой сдвиг продольных колебаний представляется критическим. При этом для данной структуры характерно достаточно высокое значение энергии вибрационных колебаний атомов Pb, направленных перпендикулярно поверхности Ni(111).

Что касается колебательных состояний подложки, то, как можно видеть на рис. 2а, 2б и в табл. 2, общая картина распределения колебательных состояний поверхности Ni(111) характеризуется энергетическим размытием рэлееской моды (PM) и ее высокочастотным сдвигом в точках $\bar{M}'$ и $\bar{\Gamma}'$ новой ЗБ на ~ 3.6 и $\sim 0.5 \text{ мэВ}$ соответственно. В тоже время увеличение энергетической области появления продольных колебательных состояний в фоновом спектре приводит к его расширению на $\sim 2.0 \text{ мэВ}$. В низкочастотной области при 1.4 и 9.2 мэВ появляются новые Z-поляризованные колебательные состояния, обусловленные взаимодействием с адатомами Pb и отсутствующие в фоновом спектре чистой поверхности Ni(111) [19].

Рассчитанный фоновый спектр и LDOS поверхностного сплава Ni(111)–($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°–Pb приведен на рис. 2в, 2г. Как и в предыдущем случае, колебательные состояния адатомов распро-

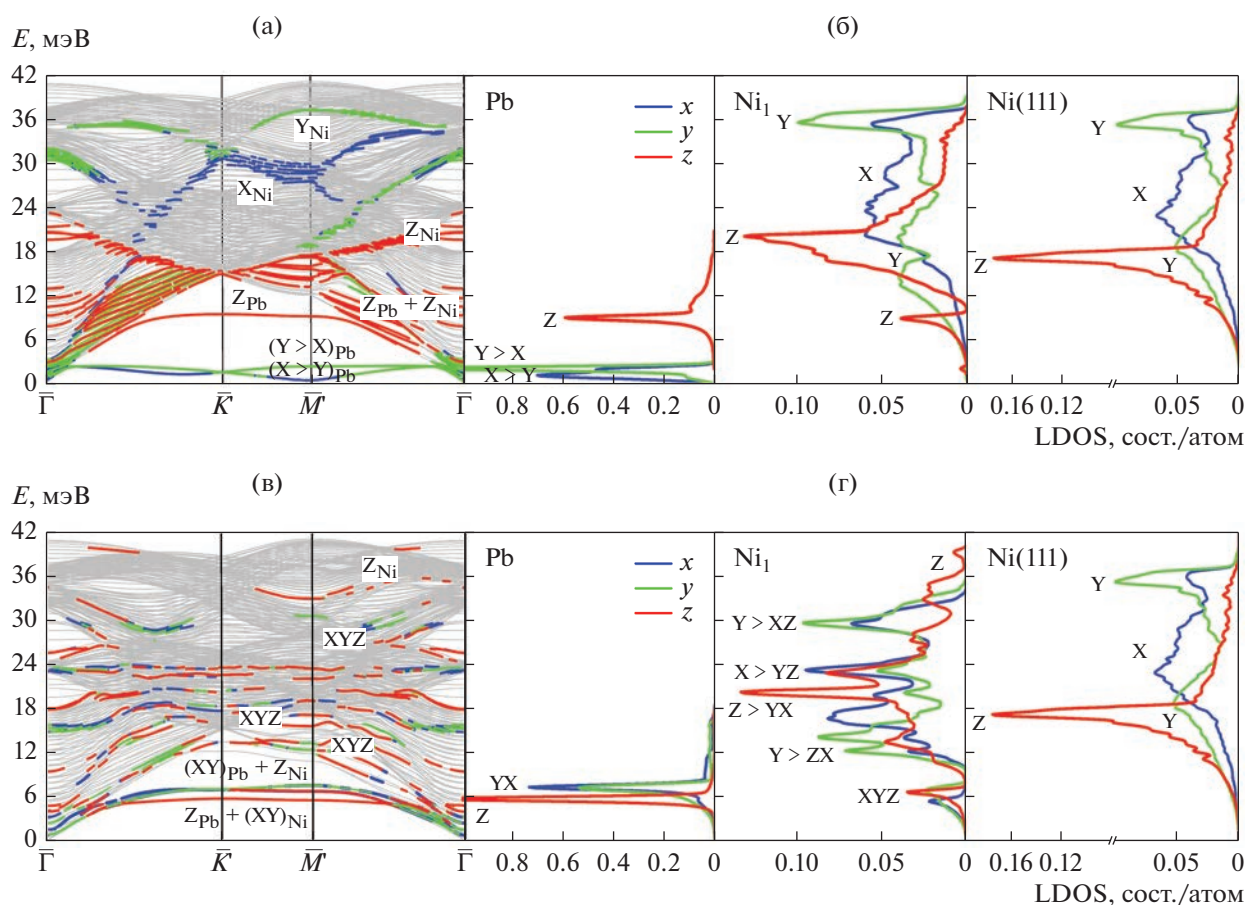


Рис. 2. Фононный спектр (а, в) и локальная плотность колебательных состояний (LDOS) поверхностных фаз Ni(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pb (б, г): а, б – адсорбционная сверхструктура и в, г – поверхностный сплав. Цветными линиями обозначены колебательные состояния, максимально локализованные на атомах Pb и в поверхностном слое Ni₁ подложки. X, Y, Z – поляризация колебательных состояний, локализованных на адатомах Pb и на атомах поверхностного слоя подложки Ni₁. В фононном спектре также показаны смешанные колебательные состояния адатомов и подложки, с соответствующей поляризацией $(XY)_{Pb} + Z_{Ni}$ и $Z_{Pb} + (XY)_{Ni}$.

страняются ниже дна проекции объемных фононов подложки. Однако теперь энергия Z-поляризованных колебаний ниже энергии XY-моды продольных колебаний. Это определяется преобладанием межатомных взаимодействий Pb–Ni в плоскости поверхностного сплава над взаимодействием Pb–Pb и Ni–Ni. В LDOS Z-моды соответствует хорошо локализованный пик при 5.8 мэВ. Следующий пик при 7.7 мэВ соотносится с X- или Y-колебаниями адатомов, которые гибридованы с Z-колебаниями поверхностных и подповерхностных атомов подложки. Эти состояния на 90% локализованы на атомах свинца, и лишь 10% приходится на атомы подложки. В точке $\bar{K}'$ состояния практически вырождены, а в точке $\bar{M}'$ они расщепляются, и энергетическая щель между ними равна 0.8 мэВ. Необходимо отметить, что для данной структуры наблюдается энерги-

ческий баланс трансляционных (адатом–адатом) и дипольно-активных (адатом–подложка) колебаний, так как они все находятся в области близких энергий. Это хорошо демонстрируется распределением состояний в фононном спектре и LDOS всей системы. Для поверхностного слоя подложки характерно появление новых Z-поляризованных колебательных состояний как в низкочастотной, так и высокочастотной области фононного спектра. Также наблюдается высокая плотность продольных колебаний атомов с Ni₁-слоя, гибридованных с вертикальными колебаниями адатомов. Сравнение с LDOS чистой поверхности Ni(111) (см. рис. 2в, 2г) показывает значительное изменение степени локализации всех колебательных состояний и их частотные сдвиги. В отличие от предыдущего случая весь спектр колебаний сжимается, что свидетельствует о более сильном взаи-

Таблица 2. Частоты локализованных колебательных состояний (мэВ) поверхности Ni(111) в симметричных точках ЗБ для структур (1×1) и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pb. РМ—рэлеевская мода, X, Y, Z—поляризация локализованных колебательных мод. Поляризация колебаний атомов с Ni₁-слоя и смешанных с колебаниями атомов с Ni₂-слоя пленки определяется нижними индексами 1 и 12 соответственно

Симмет. точка	Адслоя Ni(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pb
$\bar{\Gamma}'(\bar{K})$ $\bar{M}'$	18.3 (PM); 30.5 (XY) ₁₂ ; 32.0 (XY) ₁ ; 20.1 (PM); 35.6 (XY) ₁ ; 37.1 (XY) ₁
Поверхностный сплав Ni(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pb	
$\bar{\Gamma}'(\bar{K})$ $\bar{M}'$	18.1 (PM); 29.5 (XYZ) ₁₂ ; 32.3 (XY) ₁ ; 20.6 (PM); 35.2 (Z) ₁₂ ; 39.7 (ZY) ₁₂
Чистая поверхность Ni(111)	
$\bar{K}$ $\bar{M}$	17.8 (PM); 30.9 (XYZ) ₁₂ ; 31.9 (XY) ₁ ; 16.5 (PM); 18.1 (X) ₁ ; 27.8 (XZ) ₁ ; 36.7 (XY) ₁

модействии адатомов и атомов поверхностных слоев подложки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных данных по релаксации и колебательным свойствам поверхностной фазы Ni(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pb сделан вывод о наибольшей динамической стабильности поверхностного сплава. В случае адслоя Pb в фоновом спектре имеется низкочастотная мода продольных колебаний адатомов, определяемая их трансляционными смещениями, параллельными плоскости поверхности подложки. Критически низкое значение энергии продольной моды в точке $\bar{M}'$ на границе определяет динамическую нестабильность адслоя в направлении $[1\bar{1}0]$.

Для случая поверхностного сплава характерно усиление локализации совместных вертикальных колебаний атомов Pb и атомов подложки с подповерхностных слоев, а также повышение плотности таких колебаний. Это отражает сильное межатомное взаимодействие, как в слое сплава, так и с атомами нижележащих слоев подложки. Энергия продольной моды колебаний атомов Pb возрастает, и она попадает в область объемных колебаний подложки.

Наличие адатомов свинца, независимо от их положений на поверхности Ni(111) инициирует

появление нехарактерных низкочастотных и высокочастотных Z-колебаний в приповерхностных слоях никелевой подложки. В LDOS наблюдается размытие и высокочастотный сдвиг рэлеевской моды подложки, а также выраженная дисперсность продольных колебаний поверхностных атомов подложки вдоль всех направлений ЗБ.

Работа выполнена в рамках Госзадания для ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woodruff D.P., Braun D., Quinn P.D., Noakes T.C.Q., Bailey P. Structure determination of surface adsorption and surface alloy phases using medium-energy ion scattering // Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B. 2001. V. 183. P. 128–139.
2. Krupski A., Nowicki M. LEED investigation of the Pb and Sb ultrathin layers deposited on the Ni(111) face at $T = 150$ – 900 K // Surf. Rev. Letters. 2003. V. 10. № 6. P. 843–848.
3. Quinn P.D., Bittencourt C., Woodruff D.P. Tensor LEED analysis of the Ni(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pb surface // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 233404–233408.
4. Li D.F., Xiao H.Y., Zu X.T., Dong H.N. First-principles study of the Ni(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pb surface // Physica B. 2007. V. 392. P. 217–220.
5. Chen J.G., Menning C.A., Zellner M.B. Monolayer bimetallic surfaces: Experimental and theoretical studies of trends in electronic and chemical properties // Surf. Sci. Reports. 2008. V. 63. P. 201–254.
6. Nur M., Yamaguchi N. and Ishii F. Simple Model for Corrugation in Surface Alloys Based on First-Principles Calculations // Materials. 2020. V. 13. P. 4444–4453.
7. Rusina G.G., Borisova S.D., Ereemeev S.V., Sklyadneva I.Yu., Chulkov E.V., Benedek G., Toennies J.P. Surface Dynamic of the Wetting Layers and Ultrathin Films on a Dynamic Substrate: (0.5–4) ML Pb/Cu(111) // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 22304–22317.
8. Rusina G.G., Borisova S.D., Chulkov E.V. Atomic structure and phonons of a Pb ultrathin film on the Al(100) surface // JETP Lett. 2014. V. 100. P. 237–241.
9. Абрикосов А.А. Основы теории металлов. М.: Наука, 1987. 520 с.
10. Lin Y.-H., Hsu C.-H., Jang I., Chen C.-J., Chiu P.-M., Lin D.-S., Wu C.-T., Chuang F.-C., Chang P.-Y., and Hsu P.-J. Proximity-Effect-Induced Anisotropic Superconductivity in a Monolayer Ni–Pb Binary Alloy // CS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 23990–23997.
11. Sklyadneva I.Y., Benedek G., Chulkov E.V., Echenique P.M., Heid R., Bohnen K.-P., Toennies J.P. Mode-Selected ElectronPhonon Coupling in Superconducting Pb Nanofilms Determined from He Atom Scattering // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 095502–095506.
12. Seo M., Fushimi K., Aoki Y., Habazaki H., Inaba M., Yokomizo M., Hayakawa T., Nakayama T. In situ X-ray

- absorption spectroscopy for identification of lead species adsorbed on a nickel surface in acidic perchlorate solution // *J. Electr. Chem.* 2012. V. 671. P. 7–15.
13. *Otero R., Vazquez de Parga A.L. and Miranda R.* Observation of preferred heights in Pb nanoislands: A quantum size effect // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 115401–115407.
 14. *Daw M.S., Foiles S.M., Baskes M.I.* EAM: a review of theory and application // *Mater. Sci. Rep.* 1993. V. 9. P. 251–310.
 15. *Борисова С.Д., Русина Г.Г.* Кластеры Pb на поверхности Al (001): равновесная структура и колебательные свойства // *ФММ.* 2021. Т. 122 № 11. С. 1103–1110.
 16. *Борисова С.Д., Русина Г.Г.* Атомная структура и колебательные свойства поверхности Cu(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Cr // *ФММ.* 2020. Т. 121. С. 1123–1128.
 17. *Levesque D., Verlet L.* Molecular Dynamic and Time Reversibility // *J. Stat. Phys.* 1993. V. 72. №3/4. P. 519–537.
 18. *Johnson R.A.* Alloy models with the embedded-atom method // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. P. 12554–12559.
 19. *Bohnen K.-P., Ho K.M.* Structure and dynamic at metal surfaces // *Surf. Sci. Rep.* 1993. V. 19. P. 99–120.
 20. *Ackland G.L., Tichy G., Vitek V., Finnis M.W.* Simple-N-body potentials for noble metals and nickel // *Phil. Mag. A.* 1985. V. 56. P. 735–756.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 620.186.8:551.345:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАНИЦ (210) И (130) В ЖЕЛЕЗЕ И СПЛАВЕ Fe–Cr

© 2023 г. Р. М. Мефтахутдинов^а, М. Ю. Тихончев^а, Д. А. Евсеев^а, *

^аУльяновский государственный университет, ул. Л. Толстого, 42, Ульяновск, 432017 Россия

*e-mail: comrade-dmitriy@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Методами из первых принципов и методом молекулярной статистики исследованы структура и энергетические свойства симметричных наклонных границ $\Sigma 5$ (130)[001] и $\Sigma 5$ (210)[001] в железе и сплавах Fe–Cr малой концентрации. Показано, что граница сильно изменяет межплоскостные расстояния. Последовательность многослойной релаксации носит характер затухающих колебаний, постепенно уменьшаясь вглубь зерен. Энергия замещения железа атомами хрома возле границ ниже, чем в чистом железе. Наши расчеты указывают на тенденцию к накоплению атомов Cr и вакансий вблизи границ зерен.

Ключевые слова: граница зерна, сегрегация, точечные дефекты, расчеты из первых принципов, молекулярная статика

DOI: 10.31857/S0015323023600144, **EDN:** OKYFOV

ВВЕДЕНИЕ

Железо, вероятно, является наиболее используемым компонентом конструкционных материалов. Чистое железо и его сплавы представляют собой поликристаллы, состоящие из зерен, имеющих разную ориентацию относительно друг друга. Многие свойства поликристаллического железа определяются сцеплением зерен на границах. Границы зерен (ГЗ) существенно влияют на механические свойства, радиационную стойкость, термостойкость, а также на электрические, магнитные и оптические свойства. Поэтому изучение процессов на ГЗ – актуальная проблема материаловедения. Структуру и состав границы можно определить экспериментально с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Точное измерение термодинамических величин, характеризующих границу раздела, является достаточно сложной задачей. Пожалуй, наиболее подходящим инструментом для получения надежной качественной и количественной информации о структуре и энергетике границ зерен представляет атомистическое моделирование. Пионерами в применении этих методов можно считать Краско и Олсона, которые с использованием МТ-потенциала (Muffin-tin-потенциал) исследовали влияние бора, углерода, фосфора и серы на межкуристаллитное сцепление в железе с границей зерна $\Sigma 3$ (111) [1]. В последнее время методы атомистического моделирования

получают все более широкое использование для расчетов структуры и энергии границ зерен и энергии образования точечных дефектов в них. С использованием методов теории функционала плотности (DFT) в работе [2] исследовали энергетику и предпочтительное расположение атомов гелия на границе зерен ферромагнитного ОЦК-железа $\Sigma 5$ (310)[001], расчет энергии связи атома He в ГЗ показал, что замещающий атом энергетически выгоднее межузельного с небольшой разницей в энергии 0.06 эВ. Исследование влияния Cr на сегрегацию нескольких атомов H на границе зерен $\Sigma 3$ (111) в ОЦК-Fe показало, что атомы хрома подавляют сегрегацию водорода [3]. Из первых принципов был широко исследован магнетизм. Чак и др. [4] сообщают об увеличении локальных магнитных моментов атомов железа в плоскости ГЗ $\Sigma 5$ (310) на $2.55 \mu_B$ (μ_B – магнетон Бора). В работах [5, 6] изучено влияние сегрегации атомов переходных металлов на сцепление зерен. Ранее в статье [7] на основе концентрационно-зависимого потенциала Каро и др. [8] исследованы пять ГЗ для железа и сплава FeCr при температурах 0 и 300 К. Получены оценки удельных энергий границ, разрывов междоузельных областей, энергии связи вакансий, собственного междоузельного атома и замещающего атома Cr с ГЗ в чистом Fe. Проведено MD-моделирование каскадов атомных смещений возле ГЗ. В работе [9] путем MD-моделирования исследовано взаимодействие между ГЗ

$\Sigma 5(210)[001]$ и радиационно-индуцированными точечными дефектами в сплаве Fe–9% Cr.

В настоящей работе выполняется моделирование структуры симметричных границ наклона $\Sigma 5(130)[001]$ и $\Sigma 5(210)[001]$ в поликристаллическом железе с использованием теории функционала плотности и молекулярной статики (MS). Даются оценки энергии границ зерен и энергии сегрегации атомов Cr и вакансий вблизи них. Оцениваются энергии замещения атомов железа хромом, а также энергии взаимодействия таких дефектов.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

Наши результаты были получены в рамках теории функционала плотности. Расчеты выполнены в пакете Quantum ATK [10], при этом использовали псевдопотенциал PseudoDojo [11] с линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО) в качестве базисных наборов. Для оптимизации исходных структур, а также расчета их полных энергий, обменно-корреляционный потенциал был описан в приближении спин-поляризованного обобщенного градиента (SGGA) в параметризации Пердю–Бурка–Эйзенхорффа (PBE) [12]. При расчете дробных населенностей использован метод Метфесселя–Пакстона [13] первого порядка с размытием поверхности Ферми шириной 0.2 эВ. Оптимизацию структуры проводили до тех пор, пока максимальная сила, действующая на каждый атом, не стала меньше 0.05 эВ/Å, а максимальное изменение энергии между двумя стадиями не превышало 10^{-5} эВ.

Наряду с DFT-расчетами моделирование границ зерна было проведено методом молекулярной статики на основе многотельного межчастичного взаимодействия в формализме метода погруженного атома [14]. Метод молекулярной статики является простой модификацией классического метода молекулярной динамики [15], которая предназначена для релаксации системы частиц к минимуму ее потенциальной энергии при нулевой температуре. Для железа использовали хорошо известный потенциал Акланда, Мендеева и др. [16]. Для хрома – потенциал Олссона, Валлениуса и др. из работы [17]. Для моделирования системы Fe–Cr был использован потенциал Айха и др. [18], основанный на двусвязном взаимодействии [17] и использующий те же потенциалы для чистых Fe и Cr. Потенциалы хорошо воспроизводят кривую энтальпии смещения случайного ферромагнитного сплава FeCr, в том числе ее отрицательную часть при небольших (<5–10%) концентрациях Cr. Отметим, что используемая здесь версия двусвязного потенциала, в отличие от оригинальной версии [17], хорошо воспроизводит кривую энтальпии смещения не только при низких, но и при высоких (>80%) концентрациях хрома.

ПОСТРОЕНИЕ ГЗ И РАСЧЕТНОЙ ЯЧЕЙКИ

При построении специальной границы из ОЦК-кристалла вырезали два блока (зерна) с плоскостями (130) и (210) из 20 атомных слоев каждый. Зерна поворачивали вокруг оси [001] на угол 36.87° , соответствующий теории решеток совпадающих узлов, и приводили в контакт со своими зеркальными отображениями. Ячейки моделирования были построены с использованием модели “сэндвич” с периодическими граничными условиями, содержащей две идентичные антипараллельные ГЗ, которые находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга, чтобы исключить их взаимодействие. На рис. 1 показаны фрагменты бикристаллитов, синие и зеленые шарики обозначают атомы разных плоскостей. Для конструирования границ мы использовали теоретическое значение равновесного параметра решетки для ферромагнитного ОЦК-железа $a = 2.867$ Å, полученное нами в предварительном расчете с сеткой $30 \times 30 \times 30$. Как видно, теоретическое значение находится в хорошем согласии с экспериментально измеренной величиной $a = 2.866$ Å. Отметим, что для достижения структуры с минимальной энергией для (210) мы применили два подхода. В первом мы оставляли два близких атома возле границы (зеленые кружки на рис. 1б, что соответствует классической теории решеток совпадающих узлов, во-втором – один из этих атомов был удален (рис. 1в).

Для MS-расчетов границы зерен строили аналогичным способом. Однако размеры бикристаллитов были значительно больше: $9a \times 3\sqrt{10}a \times 6\sqrt{10}a$ и $9a \times 4\sqrt{5}a \times 6\sqrt{5}a$ для границ (130) и (210) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Оптимизация структуры и энергия ГЗ в железе

После полной оптимизации, описанной выше, были получены равновесные структуры и по формуле

$$\gamma = \frac{E_{GB} - NE(Fe)}{2S} \quad (1)$$

рассчитаны энергии границ зерен. Здесь E_{GB} – полная энергия системы с границей, N – число атомов в расчетной ячейке, $E(Fe)$ – энергия, приходящаяся на атом в бездефектной структуре, S – площадь границы. Для (130) $\gamma = 1.63$ Дж/м². В других работах величина энергии этой границы имеет широкий разброс от 0.83 до 1.67 Дж/м² (см. обзор [19]). Видно, что наш результат согласуется с полученными ранее. Для границы (210) все не так однозначно. При оптимизации структур на рис. 1б и 1в энергия границы равна 2.13 и 1.72 Дж/м² соот-

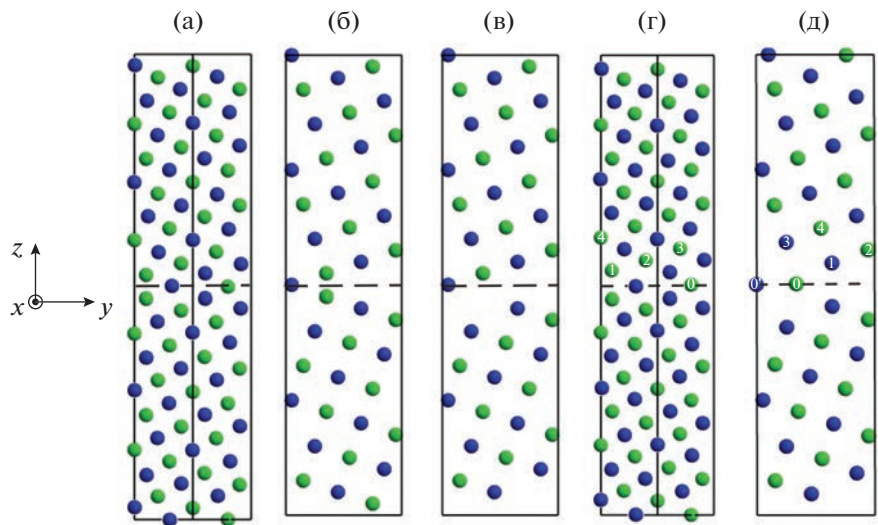


Рис. 1. Фрагменты бикристаллитов: а – для ГЗ (130), б – граница (210), построенная в соответствии классической теории решеток совпадающих узлов; в – модифицированная ГЗ (210); г – оптимизированная граница (130), (д) оптимизированная модифицированная граница (210). Зеленые и синие шарики обозначают атомы разных вертикальных плоскостей. Цифрами пронумерованы атомы, принадлежащие различным атомным слоям в направлении оси z . На границе (210) находятся 2 атома, которые пронумерованы как 0 и 0'. Ось x совпадает с направлением [001], ось z – с направлениями [130] и [210] для границ (130) и (210) соответственно.

ответственно. Таким образом, энергия модифицированной границы меньше, чем классической. По этой причине дальнейшие расчеты проводятся для модифицированной границы, как энергетически более выгодной. Отметим, что расчеты методами молекулярной статистики также определяют модифицированную версию ГЗ (210) как предпочтительную, но дают меньшие значения энергии границ (табл. 1). На рис. 1г и 1д приведены структуры после полной оптимизации. Цифрами пронумерованы атомы на разных атомных слоях. Видно, что релаксация не сильно изменила (130) – ячейка осталась симметричной относительно плоскости границы, для (210) ближайший к границе атом (зеленый шарик) сместился и занял положение на границе. Таким образом, на границе (210) находятся 2 атома, пронумерованные на рис. 1д как 0 и 0'.

По результатам DFT-расчетов была определена релаксация атомных плоскостей (слоев), параллельных ГЗ, как относительное изменение расстояния между такими плоскостями по отно-

шению к соответствующему межплоскостному расстоянию d в идеальном кристалле:

$$\Delta_i = (d_i - d)/d, \tag{2}$$

где d_i – расстояние между плоскостью i и смежной ей плоскостью по направлению к ГЗ. Значения d приведены в табл. 1. Особым случаем является атомный слой, ближайший к модифицированной ГЗ (210), исходное расстояние от которого до плоскости границы равно $2d$. Поэтому для границы (210) полагаем

$$\Delta_1 = (d_1 - 2d)/2d. \tag{2.1}$$

Расчетные релаксации показаны на рис. 2, положительные значения свидетельствуют об увеличении межплоскостного расстояния, отрицательные – об уменьшении. Ближайший к (210) атомный слой смещается к границе, указывая на уменьшение объема. Небольшое значение его релаксации (12%) связано с тем, что оно определяется по отношению к $2d$, по абсолютной величине смещение первого слоя максимально. Ближай-

Таблица 1. Свойства границ (130) и (210) и параметры, используемые для расчетов: число частиц в расчетной суперячейке N , линейные размеры ячейки, площадь границы S , межплоскостное расстояние в объемном железе, расчетная сетка в k пространстве, энергия границы γ . В последнем столбце значения γ , полученные с использованием PAW потенциалов

Тип ГЗ	N	Размеры ячейки, Å	S , Å ²	d , Å	k сетка	γ , Дж/м ² (DFT)	γ , Дж/м ² (MS)	γ , Дж/м ² , др. авторы
(130)	40	$2.82 \times 8.91 \times 36.56$	12.46	0.907	$10 \times 10 \times 1$	1.63	1.00	0.83–1.67 [19]
(210)	38	$2.87 \times 6.41 \times 25.64$	17.66	0.641	$9 \times 4 \times 1$	1.72	1.11	1.64 [20]

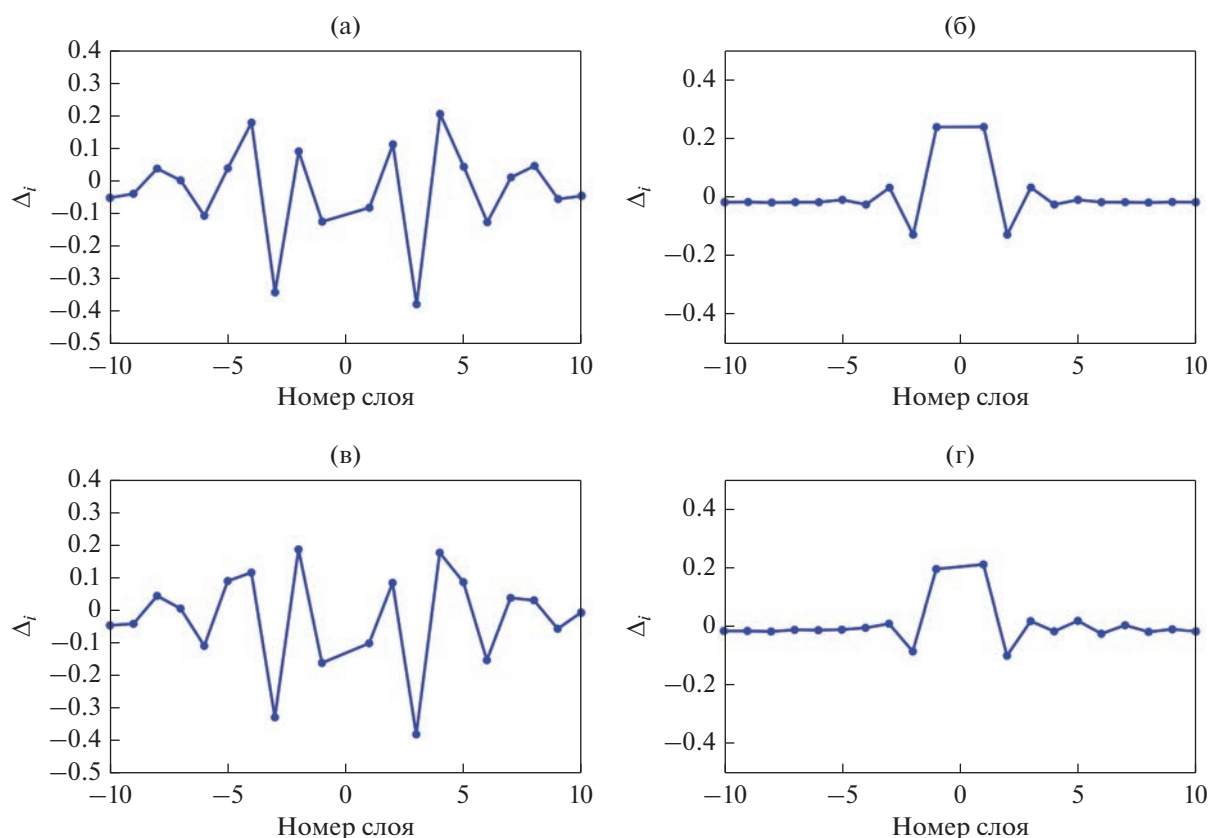


Рис. 2. Межслоевые релаксации: а — граница (210); б — граница (130); в и г — те же границы соответственно, но с атомом хрома на первом атомном слое.

ший к (130) слой обладает самым большим значением $\Delta_i = 24\%$. Для релаксаций наблюдается корреляция между их величинами и шероховатостью или, что то же самое, открытостью поверхности границы. Ее мерой может служить межплоскостное расстояние d : чем более открытая поверхность, тем меньше это расстояние [21]. Более открытой является граница (210). Наши результаты подтверждают известную тенденцию: более открытые поверхности, образующие границу, обладают большей релаксацией ГЗ [22]. Уменьшение релаксаций носит колебательный характер: $-+-+$ для (210) и $+--+$ для (130). По мере продвижения вглубь зерна колебания затухают. Для более открытой поверхности затухание релаксаций слабее, даже между 5 и 6 слоями релаксация составляет 12%. В то время как для (130) — всего 1%.

2. Атомы Cr вблизи границ в ОЦК-железе

Энергия сегрегации — это разность энергий системы с одним замещающим атомом примеси на определенном атомном слое вблизи ГЗ и в матрице, вдали от границы. Чтобы проверить сегрегационное поведение Cr на ГЗ Fe, мы помещали атом хрома на различные слои, примыкающие к

границе, т.е. один монослой в 1×1 суперячейке, что соответствует малым концентрациям. Энергию сегрегации рассчитывали по формуле

$$E_{\text{segr}} = E_{\text{GBi}} - E_{\text{bulk}}, \quad (3)$$

где E_{GBi} — полная энергия системы с ГЗ и атомом Cr, помещенным на i -й атомный слой, E_{bulk} — полная энергия системы с атомом хрома в среднем объемном слое зерна, в качестве которого брали 9-й атомный слой. Расчетные значения энергии сегрегации, приведенные на рис. 3, показывают четкую тенденцию к обогащению ГЗ Fe атомами хрома. Из DFT-расчетов следует, что для (210) сегрегация благоприятна непосредственно для границы (положение 0) и на первых двух атомных слоях, причем наиболее выражена на первом слое, где энергия снижена до -0.16 эВ. Для 2 и 4 атомных слоев существует барьер для сегрегации, и она становится невыгодной. В случае границы (130) сегрегация выгодна для первых трех атомных слоев, и так же, как для (210), энергетически наиболее выгодно положение атома Cr на первом слое, где энергия уменьшается до -0.27 эВ. Отметим, что область сегрегации вблизи (130) хорошо согласуется с такой же областью, полученной Нао

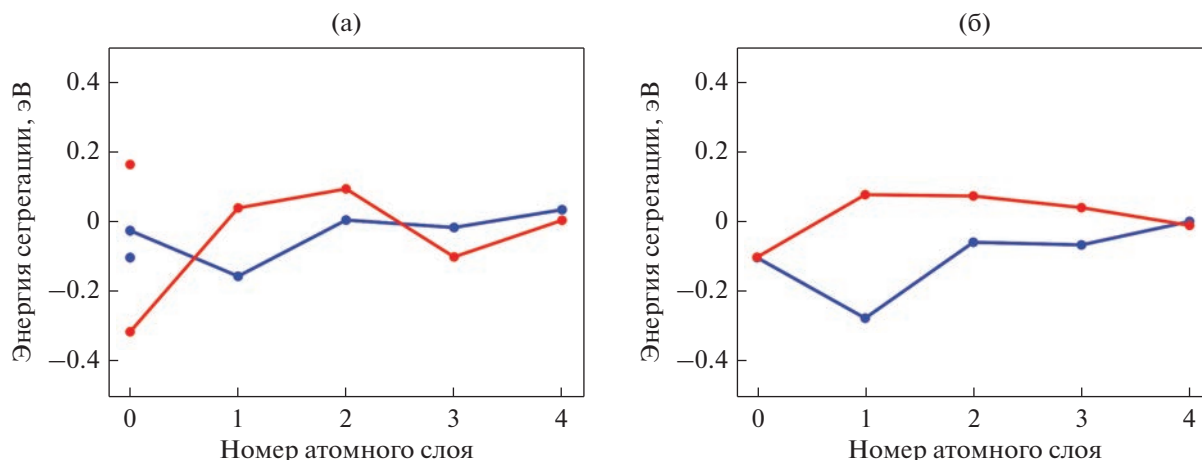


Рис. 3. Энергия сегрегации атомов хрома на различных слоях границ при малых концентрациях: (а) (210), (б) (130). Красным и синим показаны результаты, полученные при помощи MS- и DFT-расчетов соответственно. Для границы (210) отдельно стоящие точки соответствуют энергии сегрегации для атома хрома, находящегося на границе в положении 0'.

Jin и др., причем наименьшая энергия -0.20 эВ также соответствует первому атомному слою [23].

MS-расчеты указывают на энергетическую выгоду осаждения атомов хрома на границе зерен (210) в положении 0, а 1-ый атомный слой образует барьер, что не согласуется с расчетами из первых принципов. Для (130) накопление атомов хрома возможно только на границе, а остальные слои, вплоть до 4-го, невыгодны, что также не согласуется с DFT-расчетами. Поскольку методы вычислений из первых принципов обладают большей точностью, то более надежными являются результаты, полученные с использованием DFT.

Как правило, примеси изменяют положение атомов матрицы и влияют на относительное расположение зерен. Атомный радиусы хрома и железа близки друг к другу и составляют 1.28 и 1.26 Å соответственно. Таким образом, Cr, замещающий атом Fe, не должен вносить существенной деформации в структуру кристаллической решетки. Для рассматриваемой нами высокой двумерной концентрации Cr замещение одного атома означает замену целого слоя Fe на Cr. Поскольку сегрегация наиболее благоприятна для первого атомного слоя как для (210), так и для (130), то на рис. 2в и 2г мы показываем межслоевые релаксации, вызванные замещением соответствующего слоя Fe монослоем Cr. Видно, что наличие хрома не сильно влияют на релаксацию, а все изменения ограничены областью вблизи ГЗ. При этом растяжение межплоскостного расстояния между самой границей и первым атомным слоем увеличивается для (210) и уменьшается для (130). Отметим также появившуюся асимметрию в изменениях Δ_i для границы (130). В том зерне, где располагается слой хрома, релаксации затухают медленнее, чем в

чистой части. По мере удаления вглубь от границ присутствие хрома не меняет релаксаций.

Возле ГЗ по формуле [7]

$$E_{\text{form}}(\text{Fe} + p\text{Cr}) = E_{\text{GB}}(\text{Fe} + p\text{Cr}) - E_{\text{GB}} + pE(\text{Fe}) - pE(\text{Cr}) \quad (4)$$

была рассчитана энергия замещения атомами хрома атомов железа, находящихся на первом и нулевом атомных слоях. Здесь $E_{\text{GB}}(\text{Fe} + p\text{Cr})$ и E_{GB} — полные энергии системы с ГЗ, содержащей p замещающих атомов хрома и состоящей только из железа соответственно, и $E(\text{Fe})$ и $E(\text{Cr})$ — энергии, приходящиеся на атом в идеальных кристаллах железа и хрома.

Суммарная энергия связи между любыми n дефектами, такими как вакансии, собственные междоузельные атомы или атомы Cr, определена как разность энергий между конфигурацией, в которой взаимодействуют все дефекты, и системой, в которой они находятся далеко друг от друга, чтобы исключить их взаимодействие [24]:

$$E_b(A_1 + A_2 + \dots + A_n) = \sum_{i=1}^n E_{\text{GB}}(A_i) - (E_{\text{GB}}(A_1 + A_2 + \dots + A_n) + (n-1)E_{\text{GB}}). \quad (5)$$

Здесь $E_{\text{GB}}(A_i)$ — энергия системы, содержащей границу и только дефект A_i , $E_{\text{GB}}(A_1 + A_2 + \dots + A_n)$ — энергия ГЗ, в которой присутствуют все n дефектов, E_{GB} — энергия чистой структуры с ГЗ. DFT-расчеты энергии формирования и энергии связи проводили для суперячейки с ГЗ, утроенной в направлении x (рис. 1) и содержащей один или два атома замещения. В итоге размеры ячеек стали равными $8.46 \times 8.91 \times 36.56$ для (130) и $8.61 \times 6.41 \times 25.64$ для (210). Увеличение расчетной ячейки

Таблица 2. Энергии образования и связи дефектов замещения атомов Fe атомами Cr в различных конфигурациях

Конфигурация	E_{form} , эВ (DFT/MS)		E_b , эВ (DFT/MS)	
	(210)	(130)	(210)	(130)
1 атом Cr в положении 0	−0.33/−0.55	−0.05/−0.37	—	—
1 атом Cr на 1 атомном слое	−0.45/−0.20	−0.13/−0.15	—	—
2 атома Cr, ближайшие соседи	−0.51/−0.57	−0.29/−0.32	−0.26/−0.19	0.10/−0.20
2 атома Cr, 2-е ближайшие соседи	−0.69/−0.22	−0.09/−0.10	−0.21/−0.18	−0.17/−0.20

необходимо для того, чтобы между атомами хрома соседних ячеек не было взаимодействия, которое давало бы вклад в полные энергии ячеек с Cr. Таким образом, полученные значения энергий соответствуют конфигурациям, содержащим один или два атома хрома, а не целый атомный слой, как при расчете E_{segr} . Результаты приведены в табл. 2. Энергии замещения одного или двух атомов железа хромом на первом атомном слое и на границе в положении 0 имеют отрицательный знак. Полученные значения энергии меньше, но того же порядка, что и аналогичная энергия в железе без ГЗ −0.12 эВ [24]. Образование атома замещения энергетически более выгодно на первом слое для DFT-расчетов и на границе для MS, что согласуется с вычислениями E_{segr} . В конфигурации ближайших соседей один атом Cr располагался на 1 атомном слое, второй — на границе в положении 0, а в конфигурации вторых ближайших соседей оба атома хрома находились на первом слое.

Энергия связи характеризует взаимодействия между дефектами и по физическому смыслу составляет полную энергию, которую необходимо затратить для того, чтобы их разделить. Отрицательный знак E_b в определении (5) говорит о дей-

ствии отталкивающей силы в соответствующей конфигурации дефектов и их преимущественном расхождении. Таким образом, в соответствии с MS расчетами атомам хрома предпочтительно равномерное распределение в плоскости границы, а в соответствии DFT расчетами — на 1-ом атомном слое.

3. Вакансии

Энергию образования вакансии на i -м слое определяли как [7]

$$E_{\text{form}i}^v = E_{\text{GB}i}^v - E_{\text{GB}} + E(\text{Fe}), \quad (6)$$

где $E_{\text{GB}i}^v$ — энергия суперячейки с границей и вакансией на слое с номером i . Вычисления, как и в предыдущем случае, проводили для увеличенных ячеек. Энергию сегрегации рассчитывали по формуле, аналогичной (3):

$$E_{\text{segr}}^v = E_{\text{form}i}^v - E_{\text{formbulk}}^v, \quad (7)$$

здесь E_{formbulk}^v — энергия образования вакансии в объемном слое, в качестве которого выбран 9-й слой. Результаты вычислений представлены на рис. 4. Расчет DFT методом показывает следующую

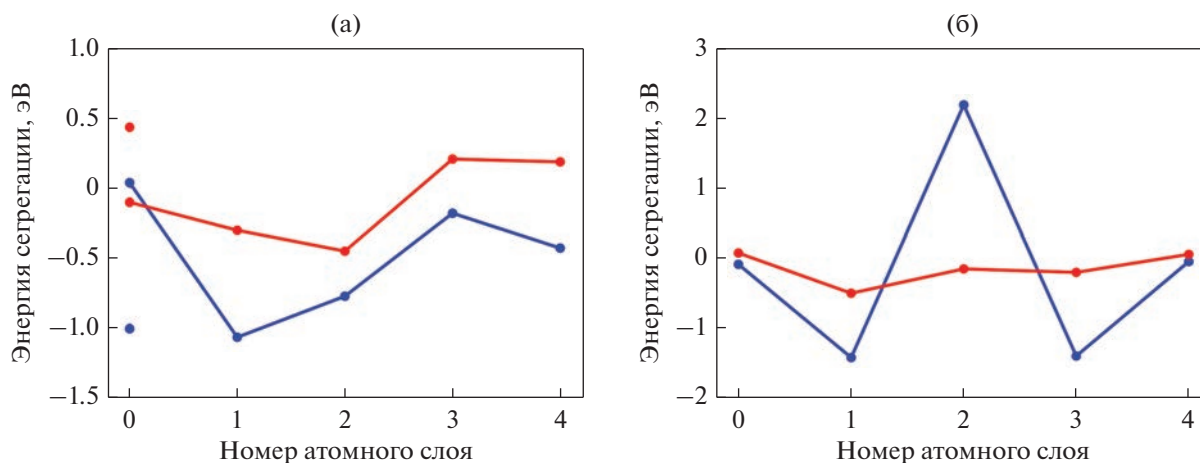


Рис. 4. Энергия сегрегации вакансий на различных слоях границ: (а) (210), (б) (130). Красным и синим показаны результаты, полученные при помощи MS- и DFT-расчетов, соответственно. Для границы (210) отдельно стоящие точки соответствуют энергиям сегрегации для вакансии, находящейся на границе в положении 0'.

шее. Для границы (210) энергия сегрегации непосредственно на ГЗ в положении атома 0 имеет положительное значение, что указывает на то, что сегрегация вакансий здесь энергетически невыгодна. Остальные рассмотренные слои благоприятны для образования вакансионных дефектов, что указывает на возможность их накопления на этих слоях. Значительная сегрегация вакансий наблюдается на первом атомном слое. Для границы (130) накопление вакансий энергетически наиболее выгодно для 1-го и 3-го слоев, в то время как для 2-го слоя существует значительный энергетический барьер, препятствующий сегрегации вакансий. MS-расчеты E_{segr}^v вблизи границы (210) показывают, что для накопления вакансий наиболее благоприятен 2 атомный слой, а в положении 0' и на слоях 3 и 4 сегрегация энергетически невыгодна. Для ГЗ (130), согласно расчетам методами молекулярной статистики, вакансиям выгодно накапливаться на 1 и 3 слоях, что согласуется с DFT-расчетами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами теории функционала плотности и молекулярной статистики было выполнено моделирование симметричных границ наклона $\Sigma 5[001](130)$ и $\Sigma 5[001](210)$ в поликристаллическом ферромагнитном железе.

Получены значения энергии границ и релаксаций для межплоскостных расстояний. Показано, что граница сильно изменяет межплоскостные расстояния. Релаксации носят характер затухающих колебаний, постепенно уменьшаясь вглубь зерен.

Расчет энергии сегрегации атомов хрома на различных слоях железа показывает, что атомам хрома энергетически выгоднее накапливаться вблизи границы для обеих ГЗ: на первом от границы атомном слое согласно DFT-расчетам и на границе в соответствии с MS.

Получена энергия замещения железа хромом в малых концентрациях: для 1 атома Cr, для 2 атомов Cr в конфигурации ближайших соседей и в конфигурации вторых ближайших соседей. Отрицательная энергия формирования для всех трех конфигураций свидетельствует о термодинамической устойчивости дефектов. Полученная отрицательная энергия связи показывает, что между атомами действуют силы отталкивания, принуждая их равномерно распределиться по слою.

Расчеты, выполненные как DFT-, так и MS-методами указывают на накопление вакансий вблизи обеих границ.

Результаты расчета параметров взаимодействия на границах зерен могут быть использованы для расчета фазовых равновесий [25, 26] и ди-

намики формирования выделений вторых фаз на основе теории фазового поля [27].

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-11-00036, <https://rscf.ru/project/22-11-00036/>, Ульяновский государственный университет).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krasko G.L., Olson G.B.* Effect of boron, carbon, phosphorus and sulphur on intergranular cohesion in iron // *Solid State Comm.* 1990. V. 76. P. 247–251.
2. *Zhang Y., Feng W.-Q., Liu Y.-L., Lu G.-H., Wang T.* First-principles study of helium effect in a ferromagnetic iron grain boundary: Energetics, site preference and segregation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2009. V. 267(18). P. 3200–3203.
3. *He B., Xiao W., Hao W., Tian Z.* First-principles investigation into the effect of Cr on the segregation of multi-h at the Fe $\Sigma 3$ (111) grain boundary // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 441. P. 301–305.
4. *Čak M., Šob M., Hafner J.* First-principles study of magnetism at grain boundaries in iron and nickel // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78(5).
5. *Xu Z., Tanaka S., Kohyama M.* Grain-boundary segregation of 3d-transition metal solutes in bcc Fe: ab initio local-energy and d-electron behavior analysis // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2019. V. 31. P. 115001.
6. *Mai H.-L., Cui X.-Y., Scheiber D., Romaner L., Ringer S.* The segregation of transition metals to iron grain boundaries and their effects on cohesion // *Acta Mater.* 2022. V. 231. P. 117902.
7. *Tikhonchev M., Muralev A., Svetukhin V.* MD simulation of atomic displacement cascades in random Fe–9 at % Cr binary alloy with twin grain boundaries // *Fusion Sci. Techn.* 2014. V. 66. P. 91–99.
8. *Caro A., Crowson D.A., Caro M.* Classical Many-Body Potential for Concentrated Alloys and the Inversion of Order in Iron-Chromium Alloys // *Phys. Rev. Letters.* 2005. V. 95. P. 075702.
9. *Zhang J., Liu W., Chen P., He H., He C., Yun D.* Molecular dynamics study of the interaction between symmetric tilt $\Sigma 5(210)$ [001] grain boundary and radiation-induced point defects in Fe–9Cr alloy // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B.* 2019. V. 451. P. 99–103.
10. *Smidstrup S., Markussen T., Vancraeyveld P., Wellendorff J., Schneider J., Gunst T., Verstichel B., Stradi D., Khomyakov P., Vej-Hansen U., Lee M.-E., Chill S., Rasmussen F., Penazzi G., Corsetti F., Ojanperä A., Jensen K., Palsgaard M., Martinez U., Blom A., Brandbyge M., Stokbro K.* QuantumATK: an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2019. V. 32. P. 015901.
11. *Setten M.J., Giantomassi M., Bousquet E., Verstraete M.J., Hamann D.R., Gonze X., Rignanese G.-M.* The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table // *Comp. Phys. Comm.* 2018. V. 226. P. 39–54.

12. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Letters*. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
13. *Methfessel M., Paxton A.* High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals // *Physical Review B*. 1989. V. 40. P. 3616–3621.
14. *Daw M.S., Baskes M.I.* Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 29. P. 6443–6453.
15. *Rapoport D.C.* The art of molecular dynamics simulation, 2nd edition. Cambridge University Press, 2004. 565 p.
16. *Ackland G.J., Mendelev M.I., Srolovitz D.J., Han S.W., Barashev A.V.* Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. S2629–S2642.
17. *Olsson P., Wallenius J., Domain C., Nordlund K., Malerba L.* Two-band modeling of α -prime phase formation in Fe–Cr // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. P. 214119.
18. *Eich S. M., Beinke D., Schmitz G.* Embedded-atom potential for an accurate thermodynamic description of the iron–chromium system // *Comp. Mater. Sci*. 2015. V. 104. P. 185–192.
19. *Zheng H., Li X.-G., Tran R., Chen C., Horton M., Winston D., Persson K., Ong S.* Grain boundary properties of elemental metals // *Acta Mater*. 2020. V. 186. P. 40–49.
20. *Wang J., Madsen G., Drautz R.* Grain boundaries in bcc-fe: a density-functional theory and tight-binding study // *Modelling and Simulation in Mater. Sci. Eng*. 2018. V. 26. P. 025008.
21. *Sokolov J., Jona F., Marcus P.M.* Trends in metal surface relaxation // *Solid State Comm.* 1984. V. 49. P. 307–312.
22. *Blonski P., Kiejna A.* Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces // *Surface Sci*. 2007. V. 601. P. 123–133.
23. *Jin H., Elfimov I., Militzer M.* Study of the interaction of solutes with $\Sigma 5$ (013) tilt grain boundaries in iron using density-functional theory // *J. Appl. Phys*. 2014. V. 115. P. 093506.
24. *Olsson P., Domain D., Wallenius J.* Ab initio study of Cr interactions with point defects in bcc Fe // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 014110.
25. *Львов П.Е., Светухин В.В.* Влияние границ зерен на распределение компонентов в бинарных сплавах // *ФТТ*. 2017. Т. 59. С. 2425–2434.
26. *Kamachali R.D.* A model for grain boundary thermodynamics // *RSC Advances*. 2020. V. 10. P. 26728–26741.
27. *L'vov P.E., Sibatov R.T.* Phase-field model of grain boundary diffusion in nanocrystalline solids: Anisotropic fluctuations, anomalous diffusion, and precipitation // *J. Appl. Phys*. 2022. V. 132. P. 124304.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 54-165

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. В. Н. Володин^а, Ю. Ж. Тулеушев^а, *, Е. А. Жаканбаев^а, А. К. Калиева^а

^аИнститут ядерной физики Министерства энергетики РК, ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032 Казахстан

*e-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Частицами нано- и субнанометрового размеров получены метастабильные твердые растворы металлов. Отмечено влияние размеров атомов второго элемента на многократное увеличение растворимости и предельную концентрацию в растворителе вне зависимости от типа кристаллической решетки. Так предельная растворимость свинца ($r_{Pb} = 0.935$ нм) в ниобии ($r_{Nb} = 0.625$ нм) составляет 23.0 ат. %, кадмия ($r_{Cd} = 0.1727$ нм) в ниобии – 64.0 ат. %. Далее происходит аморфизация матричного металла. При сравнении метастабильных твердых растворов с равновесными системами, для которых существуют правила Юм–Розери, имеет место образование сплавов из металлов с различными типами кристаллической решетки. Во многих случаях не соблюдается пятнадцатипроцентный предел разницы размеров атомов металлов. Преобладает несоответствие сплавов по валентности металлов и единичные случаи по разности электроотрицательности. На основании анализа признаков сплавов, изготовленных напылением ультрадисперсными частицами, следует отметить возможность расширения границ критериев Юм–Розери для метастабильных сплавов по сравнению с их равновесными аналогами, что открывает возможность отклонения от традиционного способа прогнозирования получения материалов.

Ключевые слова: наночастицы, твердые растворы, растворимость, кристаллическая решетка, размер атомов, валентность

DOI: 10.31857/S0015323022601842, **EDN:** OJUPXR

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени выполнено весьма значительное количество исследований, посвященных формированию новых материалов ультрадисперсными частицами. Влияние размера частиц на температуру плавления изучено в работах [1–12], увеличение взаимной растворимости – [13], на термодинамику малых образований – [14–18].

Родунер [19] при рассмотрении термодинамики малых систем отметил несколько ключевых моментов: для достаточно малых систем представления о фазовом состоянии и фазовых переходах теряют смысл; для очень малых и изолированных систем огромную роль начинают играть флуктуации; в таких системах становится невозможным разумное определение понятия температуры; температура плавления и кипения жидких наноразмерных капель вещества всегда оказывается ниже соответствующих значений в объемной фазе того же материала и др.

Подобное поведение ультрадисперсных частиц позволило ввести в научный обиход понятие

“термофлуктуационное плавление”. В соответствии с представлениями о термофлуктуационном плавлении частицы в островковой пленке, размеры которых менее некоторого критического значения, могут быть в жидком состоянии вследствие так называемого термофлуктуационного плавления. При коалесценции и укрупнении они достигают некоторого критического размера, при котором кристаллизуются.

Использование авторами эффекта пребывания наноразмерных частиц металлов в квазжидком состоянии позволило нивелировать большие различия в физических свойствах металлов, таких как температуры плавления и кипения, структура, и получить не существовавшие ранее сплавы, кратно увеличить растворимость компонентов [20] или обрести ее при отсутствии таковой. При этом повышение пределов растворимости сопровождается изменением параметров решетки матрицы, причем не всегда линейно и монотонно.

Образование твердых растворов (ТР), получаемых традиционным способом, определяется правилами Юм–Розери: образование ТР замещения возможно, если тип кристаллической решетки

ки растворенного металла и растворителя одинаковы; разница атомного радиуса растворенного металла и растворителя не превышает 15%; максимальная растворимость возможна, если растворенный металл и растворитель имеют одинаковую валентность; разница электрохимических потенциалов не должна превышать диапазон 0.2–0.4.

Значительное увеличение растворимости одного металла двойной системы в другом, образование метастабильных твердых растворов — сплавов осаждения наночастиц металлов с разным типом кристаллической решетки, полученных ранее, а также новых сплавов системы ванадий — кадмий, по сравнению с равновесными, изготовленными плавлением, послужили основанием сопоставительного анализа, результаты которого изложены в настоящей работе.

1. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ

Одним из способов формирования потоков ультрадисперсных частиц нанометровых размеров (менее 100 нм) является распыление металлов в плазме низкого давления. Исследования выполнены с использованием ионно-плазменной установки авторской конструкции, схема которой изображена на рис. 1, с двумя независимыми магнетронными распылительными системами.

Установка представляет собой вакуумную камеру, охлаждаемую водой, на стенках которой оппозитно размещены планарные магнетроны постоянного тока с водоохлаждаемыми мишенями. Внутри вакуумной камеры размещен вертикальный цилиндр с возможностью вращения вокруг оси для крепления подложек и перемещения их относительно магнетронов. В качестве плазмообразующего газа использован аргон, прошедший геттерную очистку на распыленном титане.

В экспериментах использовали мишени, изготовленные в виде дисков соответствующих металлов диаметром 40 мм и толщиной 4 мм.

Приготовление твердых растворов — сплавов включало последовательные операции распыления мишеней в плазме низкого давления и осаждения распыленных частиц на перемещающиеся относительно потоков плазмы необогреваемые подложки в виде островковых пленок — нанометровых субслоев до предполагаемой суммарной толщины покрытия. Использование толщины субслоя в качестве размерного фактора обусловлено тем, что изменение температуры плавления пленок с уменьшением их толщины аналогично таковому для малых частиц [19] вследствие того, что формирование их ведется по “островковому” принципу. Определение критического размера частиц металлов (субслоев), способных к коалесценции с образованием сплава, осуществляли предвари-

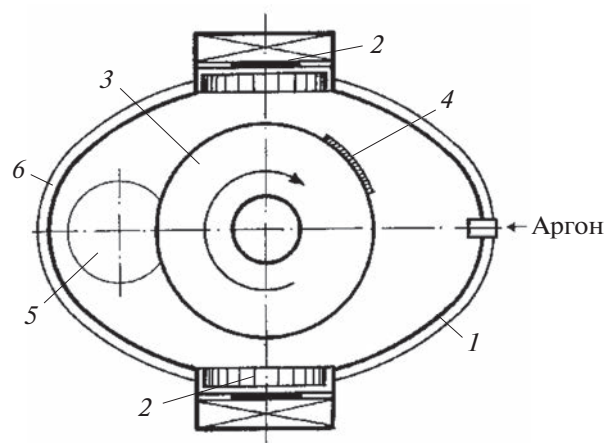


Рис. 1. Схема ионно-плазменной установки: 1 — корпус вакуумной камеры; 2 — магнетроны; 3 — цилиндр; 4 — подложка; 5 — окно для эвакуации газов; 6 — кессон.

тельно. Толщину субслоев рассчитывали делением суммарной толщины покрытия на количество проходов подложки относительно потоков металлсодержащей плазмы.

Температура подложек, измеряемая с использованием термопары, в течение и по завершении формирования образцов не превышала 100°C. Соотношение концентраций металлов в образцах изменяли скоростью распыления мишеней — величиной подводимой электрической мощности к магнетронам. Соотношение осажденных компонентов контролировали весовым способом — по количеству распыленного и осажденного металла во время формирования покрытия и, параллельно, методом резерфордовского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1 Института ядерной физики (Алматы).

Для получения покрытий в виде ТР использованы подложки из поликора (α - Al_2O_3) и монокристаллического кремния. Рентгеноструктурные исследования систем выполнены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с медным излучением $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154051$ нм с графитовыми монохроматором. Параметр решетки вычислен как среднее значение при использовании всех дифракционных линий от данной фазы.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с правилами Юм—Розери (далее Правилами) для равновесных ТР замещения растворимость возможна, если кристаллические решетки растворенного элемента и растворителя одинаковы. При рассмотрении Правил, применительно к метастабильным системам, нами приведены данные о 20 сплавах с одинаковым типом кристаллической решетки или родственной кубической, а также с разным структурным типом

Таблица 1. Типы кристаллической решетки металлов, образующих сплавы, и предельная растворимость второго металла в матричном

Система А–В	Тип решетки		Предельная растворимость В в А, ат. % (при температуре, °С):	
	А	В	при осаждении наночастицами	при плавлении
Сплавы с одинаковым типом кристаллической решетки, или родственным кубической				
Nb–Al	ОЦК	ГЦК	32.2 (20)	0.27 (20) [21]
Nb–Cu	ОЦК	ГЦК	9.0 (20)	0.58 (800) [22]
Nb–Pb	ОЦК	ГЦК	23.0 (20)	—
Mo–Pb	ОЦК	ГЦК	25.0 (20)	—
Ag–Cu	ГЦК	ГЦК	45.7 (20)	13.6 (20) [21]
Nb–Ge	ОЦК	Кубическая	25.0 (20)	4.0 ± 1 (1000) [22]
Hf–Cd	Гексагональная	Гексагональная	50.0 (20)	—
Сплавы с разным типом кристаллической решетки				
Nb–Cd	ОЦК	Гексагональная	64.0 (20)	—
Nb–C	ОЦК	Гексагональная	1.9 (20)	0.1 (1200) [21]
Nb–Sn	ОЦК	Гексагональная	25.5 (20)	1.0 (1495) [23]
Nb–Be	ОЦК	Гексагональная	22.8 (20)	9.4 (700) [21]
Ta–Be	Тетрагональная	Гексагональная	85.8 (20)	—
Ta–Al	Тетрагональная	ГЦК	84.7 (20)	—
Ta–Cu	Тетрагональная	ГЦК	87.8 (20)	—
Ta–Pb	Тетрагональная	ГЦК	30.0 (20)	—
Ta–Cd	Тетрагональная	Гексагональная	66.2 (20)	—
Mo–Cd	ОЦК	Гексагональная	57.3 (20)	—
W–Cd	ОЦК	Гексагональная	60.9 (20)	—
V–Cd	ОЦК	Гексагональная	38.0 (20)	—
Al–Mg	ГЦК	Гексагональная	21.9 (20)	2.1 (100) [21]

(табл. 1). Здесь и ниже приняты обозначения типа кристаллической решетки: кубическая — куб; объемно-центрированная кубическая — ОЦК; гранецентрированная кубическая — ГЦК; гексагональная — гексагон; тетрагональная — тетрагон. Из анализа данных, приведенных в табл. 1, вытекает следующее. В сплавах, изготовленных осаждением ультрадисперсных частиц металлов, растворимость возможна не только при наличии однотипных кристаллических решеток, но и других в различном сочетании, что расширяет границы одного из правил. При этом отмечено кратное, иногда на порядок и более (для сплавов ниобия с алюминием), увеличение растворимости одного металла в другом по сравнению с аналогичными сплавами, полученными плавлением при высокой температуре.

Изменение параметров решеток матричного металла с увеличением концентрации растворенного элемента коррелирует с изменением размеров атомов последнего: увеличивается, если размер атомов растворенного элемента больше размера атомов матричного металла (системы Nb–Pb и Nb–Cd), и уменьшается — если меньше (система

Nb–Al). Атомные радиусы в этих случаях равны, нм: Nb — 0.1625, Pb — 0.1935, Cd — 0.1725 и Al — 0.1582 [24].

Однако иногда имеет место более сложная зависимость, например, для сплавов ниобия с бериллием. Изменение параметров решетки некоторых твердых растворов на основе ниобия, тантала, ванадия и молибдена с увеличением концентрации растворенного металла приведены на рис. 2.

Изменение параметра ОЦК-решетки ниобия с увеличением содержания кадмия линейно с изломом при концентрации 50 ат. %, что обусловлено сменой места размещения атомов кадмия в решетке ниобия [20]. Также линейно зависят параметры оцк-решеток молибдена, ванадия и ниобия в системах V–Cd, Mo–Cd и Nb–Al.

Изменение параметра с тетрагональной решетки тантала мало зависит от количества растворенного кадмия и свинца. Параметр a слабо зависит от количества второго растворенного металла (Pb и Cd) при умеренных концентрациях последних, по-видимому, из-за большого размера (более 1 нм) параметра a ячейки тантала и заметное изменение на стадии насыщения. Увели-

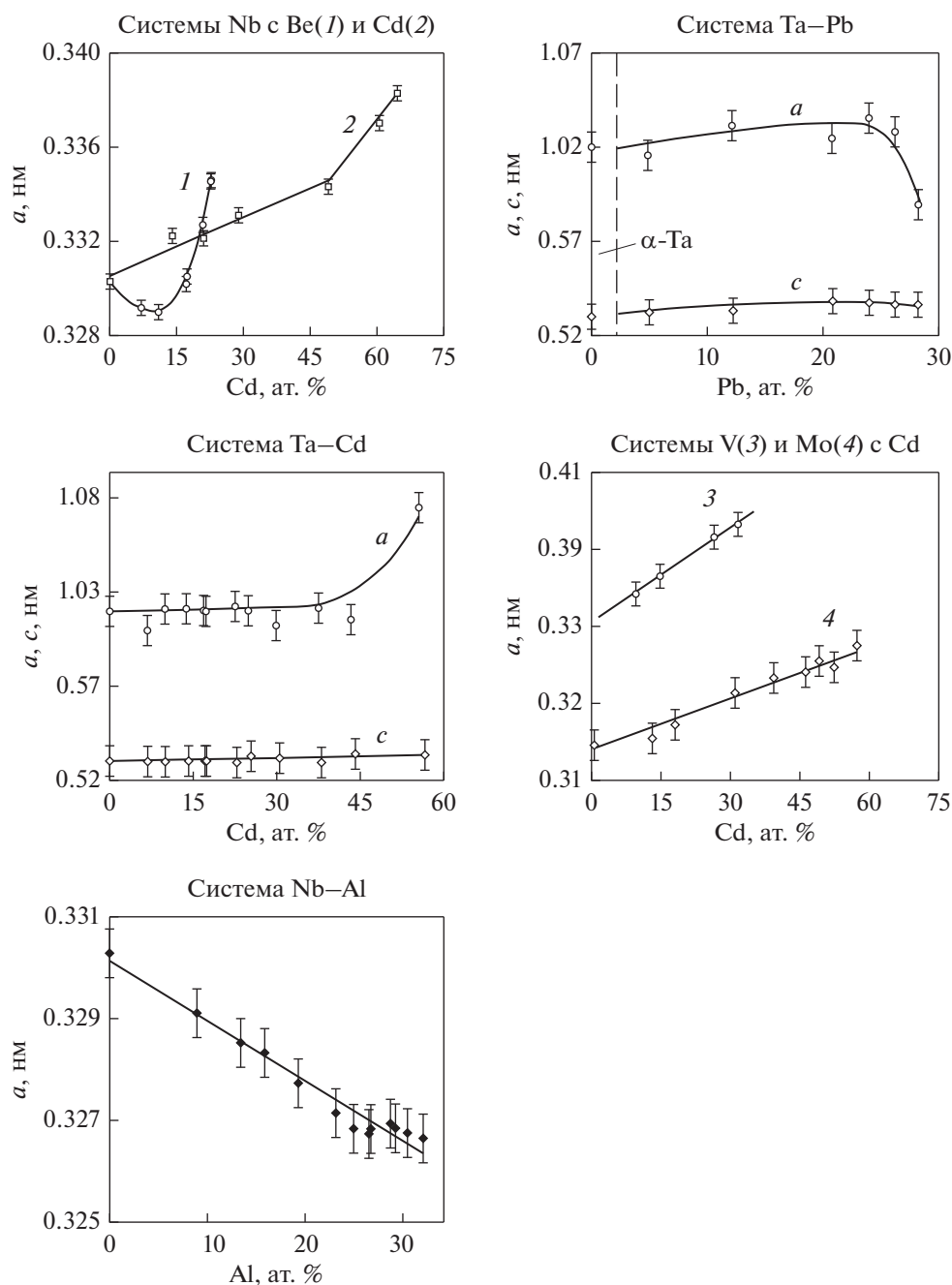


Рис. 2. Изменение параметров ячейки и границы растворимости в системах с разным и родственным кубической типом решетки: Nb, Mo, V – ОЦК; Pb – ГЦК; Ta – тетрагональная; Cd – гексагональная; Al – ГЦК.

чение параметра a решетки тантала перед ее аморфизацией в сторону увеличения в системе Ta–Cd и в сторону уменьшения в системе Ta–Pb не поддается объяснению.

Заметно также влияние размеров атомов растворенного металла на концентрационные пределы существования ТР, после чего наблюдается аморфизация матрицы и отсутствие дифрактометрически фиксируемой фазы. Так в сплавах ниобия со свинцом предельной концентрацией

существования твердых растворов является величина 23.0 ат. % Pb с атомным радиусом 0.1935 нм, в сплавах с кадмием – 64.0 ат. % Cd при радиусе последнего 0.1727 нм. Т.е. наблюдается значительное увеличение растворимости с уменьшением размеров атомов второго металла, что может быть использовано при прогнозировании возможности получения новых материалов.

Другим правилом Юм–Розери утверждается, что образование ТР замещения возможно, если

Таблица 2. Атомные радиусы металлов и их относительная разница в сплавах, полученных nano частицами

Система А–В	Атомные радиусы, нм		Разница величин атомных радиусов А и В, %	Результаты исследования систем А–В:
	А	В		
Сплавы с одинаковым типом кристаллической решетки, или родственным кубической				
Nb–Al	0.1625	0.1582	2.6	[13, 25]
Nb–Cu	0.1625	0.1413	13.0	[13, 26]
Nb–Pb	0.1625	0.1935	19.1	[13, 20]
Mo–Pb	0.1550	0.1935	24.8	[27]
Ag–Cu	0.1597	0.1413	11.5	[13, 28]
Nb–Ge	0.1625	0.1755	8.0	[13, 29]
Hf–Cd	0.1747	0.1727	1.1	[30]
Сплавы с разным типом кристаллической решетки				
Nb–Cd	0.1625	0.1727	6.3	[20, 31]
Nb–C	0.1625	0.1281	21.2	[13, 32]
Nb–Sn	0.1625	0.1862	14.6	[13, 20, 33]
Nb–Be	0.1625	0.1246	23.3	[13, 34]
Ta–Be	0.1626	0.1246	23.4	[35]
Ta–Al	0.1626	0.1582	2.7	[13, 36]
Ta–Cu	0.1626	0.1413	13.1	[13, 37]
Ta–Pb	0.1626	0.1935	19.0	[13, 38]
Ta–Cd	0.1626	0.1727	6.2	[39]
Mo–Cd	0.1550	0.1727	11.4	[40, 41]
W–Cd	0.1558	0.1727	10.8	[42]
V–Cd	0.1489	0.1727	16.0	В печати
Al–Mg	0.1582	0.1770	7.4	[13, 43]

атомные радиусы растворенного элемента и растворителя различаются не более чем на 15%. В табл. 2 приведены величины атомных радиусов металлов, заимствованные из работы [24], составляющих неравновесные ТР замещения (за исключением системы Nb–C), и относительная разница величин для сплавов, полученных nano-размерными частицами, а также ссылки на публикации, касающиеся исследований соответствующих двойных систем.

Анализируя величины, приведенные в табл. 2, можно видеть отклонения от предельной в соответствии с правилами величины отклонения размеров атомов в 15%. Для семи сплавов, имеющих как одинаковые или родственные кубической решетке, так и другие структурные типы, получены отклонения, достигающие величины 24.8% (здесь и далее выделено шрифтом). При этом для метастабильных сплавов, образованных металлами с разными типами кристаллической решетки, превышение предела 15% наблюдается в полтора раза чаще. Таким образом, предельная для равновесных сплавов величина отклонения размеров атомов металлов, для неравновесных систем может

быть увеличена и не является препятствием для изготовления новых материалов таким способом.

Согласно третьему и четвертому Правилам, максимальная растворимость достигается в случае, когда растворяемый элемент и растворитель имеют одинаковую валентность, а разница электроотрицательности растворенного элемента и растворителя не превышает величину 0.2–0.4, применительно к метастабильным сплавам наблюдается несоответствие, касающееся валентности (табл. 3). Величины электроотрицательности элементов по Полингу заимствованы из издания [44].

При совпадении валентностей лишь в одном (табл. 3) из двадцати сплавов и значительной разности в других случаях наблюдается большое и кратное по величине повышение растворимости (табл. 1), что подтверждает расширение границ применимости Правил для метастабильных твердых растворов, изготовленных осаждением ультрадисперсных частиц nano и субнанометрового размера.

Способ формирования почти не сказывается на признаке электроотрицательности элементов

Таблица 3. Валентность и разность электроотрицательности в сплавах, полученных nano частицами.

Система А - В	Валентность, ед.		Разность электроотрицательности
	А	В	
Сплавы с одинаковым типом кристаллической решетки, или родственным кубической			
Nb–Al	5	3	0
Nb–Cu	5	1–2	0.3
Nb–Pb	5	4	0.3
Mo–Pb	6	4	0.2
Ag–Cu	1	1–2	0
Nb–Ge	5	4	0.4
Hf–Cd	4	2	0.4
Сплавы с разным типом кристаллической решетки			
Nb–Cd	5	2	0.1
Nb–C	5	4	0.9
Nb–Sn	5	4	0.2
Nb–Be	5	2	0
Ta–Be	5	2	0.1
Ta–Al	5	3	0.1
Ta–Cu	5	1–2	0.4
Ta–Pb	5	4	0.4
Ta–Cd	5	2	0.2
Mo–Cd	6	2	0.4
W–Cd	6	2	0.6
V–Cd	5	2	0.1
Al–Mg	3	2	0.3

при образовании сплавов – разность ее лишь в двух сплавах не укладывается в ограничения, указанные в Правилах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При формировании ультрадисперсными частицами металлов nano- и субнанометрового размеров получены метастабильные твердые растворы металлов, имеющих весьма большое различие в физических свойствах, таких как температура плавления, плотность, давление пара, разность электрохимических потенциалов. Подобные сплавы невозможно получить плавлением в обычных условиях. При этом отмечено многократное увеличение растворимости второго элемента в матричном металле, сформированном наночастицами, по сравнению с равновесными сплавами. Заметно влияние размеров атомов растворяемого металла на предельную концентрацию в растворителе вне зависимости от типа кристаллической решетки. Так, предельная растворимость свинца ($r_{\text{Pb}} = 0.1935$ нм) в ниобии ($r_{\text{Nb}} = 0.1625$ нм) составляет 23.0 ат. %, кадмия ($r_{\text{Cd}} = 0.1727$ нм) в ниобии – 64.0 ат. %. Аналогичная концентрация свинца в

тантале ($r_{\text{Ta}} = 0.1626$ нм) – 30.0 ат. %, кадмия – 66.2 ат. %, далее происходит аморфизация матричного металла.

Имеет место образование сплавов из металлов с различным типом кристаллической решетки. При анализе критериев правил Юм–Розери в приложении к неравновесным системам установлены значительные отклонения. Во многих случаях не соблюдается пятнадцатипроцентный предел разницы размеров атомов металлов, образующих сплав, для металлов как с родственными, так и с разными типами решетки. Преобладает несоответствие по валентности металлов и единичные случаи по разности электроотрицательности.

Отсюда вытекает утверждение о том, что для метастабильных сплавов металлов, полученных соосаждением малых частиц, характерны не только свойства, указанные Радунером Э. [19] касательно представлений о фазовом состоянии и фазовых переходах, но и возможность расширения критериев Юм–Розери для неравновесных систем по сравнению с их равновесными прототипами.

Следовательно, при разработке способов изготовления новых сплавов на основе металлов ультрадисперсными частицами возможны отклонения от традиционного способа прогнозирования получения потенциальных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (программа BR10965191).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жданов Г.С., Верцнер В.Н. Непосредственное наблюдение процессов конденсации и кристаллизации ртути // ФТТ. 1966. Т. 8. № 4. С. 1021–1027.
2. Peppiatt S.J. The melting of particles. II. Bismuth // Proceedings of the Royal Society A. London. 1975. V. A345. № 1642. P. 401–412. <https://doi.org/10.1098/rspa.1975.0145>
3. Berty J., David M.J., Lafourcade L. Etude de la surfusion de films mines de bismuth par diffraction des electrons // Thin Solid Films. 1977. V. 46. № 2. P. 177–185. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90060-8)
4. Жданов Г.С. Температурный гистерезис фазового перехода и механизм кристаллизации тонких металлических пленок // ФТТ. 1977. Т. 19. № 1. С. 299–301.
5. Овсиенко Д.Е., Маслов В.В., Костюченко В.П. Переохлаждение никеля и кобальта в малых объемах // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 2. С. 405–407.
6. Buffat Ph., Borel J.-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. № 6. P. 2287–2298. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2287>
7. Perepezko J.H., Rasmussen D.H. Solidification of highly supercooled liquid metal and alloys // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 156–158. P. 463–472. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90002-F](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90002-F)
8. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 583–592.
9. Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Size dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis. // Trans. Non-ferrous Met. Soc. of China. 2010. V. 20. № 2. P. 248–253. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60130-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60130-8)
10. Jiang H., Moon K., Dong H. Size dependent melting properties of tin nanoparticles // Chem. Phys. Letters. 2006. V. 429. № 4. P. 492–496. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.027>
11. Самсонов В.М., Васильев С.А., Бембель А.Г. Размерная зависимость температуры плавления металлических нанокластеров с позиции термодинамического подобия // ФММ. 2016. Т. 117. № 8. С. 775–781.
12. Магомедов М.Н. Об исчезновении фазового перехода кристалл–жидкость при уменьшении числа атомов в системе // Поверхность. 2019. № 9. С. 103–109.
13. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж. Размерный эффект, структура и свойства двойных пленочных систем. Караганда: Tengri Ltd., 2014. 245 с.
14. Stowell M.J. The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead from Supercooling Data // Phil. Mag.: J. Theor. Experiment. Appl. Phys. 1970. V. 22. № 176. P. 1–6. <https://doi.org/10.1080/14786437008228146>
15. Qingshan F., Yongqiang X., Zixiang C. Size- and shape-dependent surface thermodynamic properties of nanocrystals // J. Phys. Chem. of Solids. 2018. V. 116. P. 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.01.018>
16. Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F. Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 4. P. 043515(1–4). <https://doi.org/10.1063/1.3686624>
17. Luo W., Su K., Li K., Li Q. Connection between nanostructured materials' size dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials // Sol. State Commun. 2011. V. 151. № 3. P. 229–233. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.025>
18. Яньдон Цю, Лью В., Чжан В., Чжай Ч. Теоретическое изучение влияния размерного фактора на энтропию и энтальпию наночастиц олова, серебра, меди и индия // ФММ. 2019. Т. 120. № 5. С. 451–456.
19. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. С. 192.
20. Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Trebukhov S.A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. Fabrication of binary niobium alloys with low-melting metals by the deposition of nanoparticles // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2019. V. 60. № 6. P. 639–645. <https://doi.org/10.3103/S106782121906021X>
21. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
22. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
23. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн. 1. 872 с.
24. Кан Р.У., Хаазен П.М. Физическое металловедение. М.: Металлургия, 1987. 640 с.
25. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. Твердые растворы и аморфные смеси ниобия и алюминия в пленках // Доклады НАН РК. 2013. № 1. С. 9–12.
26. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. Структура и фазовый состав напыленных пленок системы ниобий–медь // Поверхность. 2015. № 2. С. 75–80.
27. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Цай К.В., Жаканбаев Е.А. Новая фаза Mo₃Pb со структурой A15 в твердых растворах пленочной системы молибден–свинец // ФММ. 2014. Т. 115. № 5. С. 532–538.
28. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А., Здоровец М.В. Структурные особенности пленок Ag-Cu-сплавов, полученных соосаждением распыляемых металлов // Поверхность. 2013. № 12. С. 73–77.
29. Tuleushev Yu. Zh., Volodin V.N., Zhakanbaev E.A., Goralachov I.D., Suslov E.E. Magnetron technology for preparation of tape superconductors with Nb₃Ge coating // Vacuum. 2023. V. 208. P. 111711. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111711>

30. Tuleushev Yu. Zh., Volodin V.N., Karakozov B.K., Zhakanbaev E.A., Mamyrbaev A.K., Kalieva A.K. Coatings of the Hafnium-Cadmium System: Preparation and Phase Composition // *Phys. Met. Metal.* 2022. V. 123. № 8. P. 804–807. <https://doi.org/10.1134/S0031918X22080154>
31. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А., Цай К.В., Рофман О.В. Новая фаза NbCd₂ в пленочных покрытиях системы ниобий–кадмий // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 2. С. 180–184.
32. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. Структура и фазовый состав напыленных пленок системы ниобий–углерод // *ФММ.* 2013. Т. 114. № 5. С. 432–436.
33. Tuleushev Yu.Zh., Volodin V.N., Zhakanbaev E.A. Radiation-Induced Phase Transition in a Film of Niobium-Tin Solid Solution // *Technical Physics*, 2014. V. 59. № 8. P. 1136–1140.
34. Тулеушев А.Ж., Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж. Новый сверхпроводящий бериллид ниобия Nb₃Be со структурой A15 // *Письма ЖЭТФ.* 2003. Т. 78. Вып. 7. С. 908–910.
35. Tuleushev Yu.Zh., Volodin V.N., Zhakanbaev E.A. New Ta₃Be Phase in the Film Coating of Tantalum-Berillium Alloys // *Phys. Met. Metal.* 2019. V. 120. P. 361–365.
36. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. Структура напыленных пленок β-тантал-алюминевых сплавов // *ФММ.* 2013. Т. 114. № 11. С. 1014–1018.
37. Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А. Наноразмерно легированные медью покрытия из бета-тантала: получение, структура и свойства // *ФММ.* 2013. Т. 114. № 7. С. 625–632.
38. Тулеушев А.Ж., Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. Синтез и свойства пленок плюмбида тантала Ta₃Pb // *ФММ.* 2004. Т. 97. № 3. С. 50–53.
39. Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А. Пленочные покрытия системы тантал–кадмий: получение, фазовый состав и структура // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 1. С. 56–62.
40. Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Zhakanbaev E.A., Trebukhov S.A., Burabaeva N.M., Nitsenko A.V. Synthesis of Intermetallic Phases in the Nb–Cd and Mo–Cd Systems by Ion-Plasma Sputtering and Atomic Layer Deposition of Metals in Vacuum // *Inorganic Mater.* 2020. V. 56. № 1. P. 28–34. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010185>
41. Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Zhakanbaev E.A., Tsai K.V. X-Ray and Electron Microscopic Confirmation of the Existence of the MoCd₂ Phase in Film Coatings of the Molybdenum–Cadmium System // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2020. V. 14. № 3. P. 596–601. <https://doi.org/10.1134/S1027451020030428>
42. Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А., Сукуров Б.М., Козловский А.Л. Получение пористого вольфрама из пленочных покрытий системы вольфрам–кадмий // *Письма в ЖТФ.* 2018. Т. 44. Вып. 11. С. 63–70.
43. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. Структура покрытий, полученных соосаждением ультрадисперсных частиц алюминия и магния // *Изв. НАН РК. Сер. физ.-мат.* 2013. № 5. С. 190–193.
44. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca. 1960. Ed. 3. P. 644.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.12.043

ДИФфуЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛАСТЕРОВ СОБСТВЕННЫХ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ В ВАНАДИИ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

© 2023 г. Д. Н. Демидов^а, *, А. Б. Сивак^а, П. А. Сивак^а

^аНИИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

*e-mail: Demidov_DN@nrcki.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принята к публикации 18.03.2023 г.

Методом молекулярной динамики исследованы температурные зависимости диффузионных характеристик радиационных дефектов — кластеров собственных междоузельных атомов (СМА), содержащих до пяти СМА, — в температурном диапазоне 300–1000 К в ОЦК-V. Диффузионные характеристики включали в себя коэффициент диффузии, корреляционный множитель меченых атомов, среднее перемещение до смены направления миграции, частоту смены направления миграции, др. Определены значения энергии активации диффузии и энергии активации смены направления миграции для рассмотренных типов дефектов для разных температурных диапазонов. Обсуждаются зависимости механизма диффузии кластеров СМА (1D vs 3D) от температуры и размера кластеров и их возможное влияние на параметры феноменологических моделей изменения микроструктуры материала под облучением (стоковые силы сферических поглотителей).

Ключевые слова: ванадий, молекулярная динамика, радиационные дефекты, кластеры собственных междоузельных атомов, коэффициенты диффузии, механизмы диффузии

DOI: 10.31857/S0015323023600132, **EDN:** OKWTMC

ВВЕДЕНИЕ

Диффузия радиационных дефектов к стокам (дислокации, границы зерен, субграницы, поверхности раздела фаз, и т.д.) и их поглощение приводят к эволюции микроструктуры конструкционных материалов термоядерных и ядерных реакторов и, как следствие, к изменению их физико-механических свойств (радиационно-ускоренная ползучесть, радиационное охрупчивание и радиационное вакансионное распухание материалов) [1]. Для построения физических моделей изменения свойств материалов под радиационными, механическими и термическими нагрузками необходимо знать характеристики радиационных дефектов, которые являются параметрами таких моделей. В качестве модельного материала в настоящей работе выбран ванадий как металл, являющийся основой малоактивируемых ванадиевых сплавов (например, V–4Ti–4Cr), рассматриваемых в качестве кандидатных конструкционных материалов для бланкета перспективных термоядерных установок [2–4] и оболочек твэлов реакторов деления на быстрых нейтронах [5, 6].

В процессе повреждающего нейтронного каскадообразующего облучения, характерного для термоядерного источника нейтронов, образуются

не только собственные точечные дефекты (СТД), но и их кластеры [7]. По результатам молекулярно-динамического (МД) моделирования каскадов атомных столкновений с повреждающей энергией от 1 до 50 кэВ в ванадии 68% оставшихся после окончания каскада собственных междоузельных атомов (СМА) не образуют кластеров, при этом в кластерах размером от двух до пяти СМА содержится 31% СМА [8, 9]. Примем за размер кластера q число содержащихся в кластере СМА, а кластер СМА размером q будем обозначать здесь и далее как q -СМА.

Экспериментальное определение свойств СМА и их небольших кластеров затруднено малостью их пространственных размеров (~ нм). Поэтому для их изучения применяются методы компьютерного моделирования: в [10–16] были рассчитаны энергии образования и диффузионные характеристики одиночных СМА и их кластеров (до 61-СМА) в V. Ограничением методов компьютерного моделирования является высокая чувствительность результатов к используемому потенциалу межатомного взаимодействия. Проведенное в [17] сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов в рамках теории функционала электронной плотности (ТФЭП) в отношении

упругих модулей кристалла V показало их значительное рассогласование, что делает проблематичным ее применение для описания свойств СТД, а также использование потенциалов, чьи параметры подогнаны к такого рода данным. В связи с этим результаты работ [10–13] требуют проверки и уточнения с использованием надежного потенциала межатомного взаимодействия, согласованного с известными экспериментальными данными. В работе [17] было показано, что потенциал межатомного взаимодействия R01 [14], разработанный для ОЦК-металла V , хорошо описывает известные из эксперимента объемные свойства кристаллов (упругие постоянные при 0 К, температурная зависимость параметра решетки a), свойства СМА и вакансий, пороговые энергии смещения, и в связи с этим потенциал R01 был рекомендован для МД-моделирования каскадов атомных столкновений и СТД. Ранее с этим потенциалом уже были определены кристаллографические, энергетические и диффузионные свойства 2-СМА [15, 16], а также проведено моделирование каскадов атомных столкновений [8, 9].

В настоящей работе для ванадия с использованием потенциала R01 методом молекулярной статистики (МС) определяются кристаллографические и энергетические характеристики кластеров СМА с $q = 3–5$, а МД-методом — их диффузионные характеристики в диапазоне температур $T = 300–1000$ К. Обсуждаются зависимости механизма ($1D$ vs $3D$) диффузии кластеров СМА от температуры и размера кластеров и их возможное влияние на параметры феноменологических моделей изменения микроструктуры материала под облучением (стоковые силы сферических поглотителей).

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И РАССЧИТЫВАЕМЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Молекулярная статика. Для МС-расчетов использована методика, описанная в [16], позволяющая рассчитывать энергии образования q -СМА с $q = 3–5$ с точностью не менее 10^{-3} эВ. Для каждого рассматриваемого размера кластера q рассчитывали различные атомные конфигурации, чтобы определить наиболее энергетически выгодную конфигурацию с энергией образования $E^F(q)$. Энергии связи q -СМА $E^B(q)$ определяли относительно наиболее энергетически выгодной конфигурации $(q - 1)$ -СМА: $E^B(q) = E^F(q - 1) + E^F(1) - E^F(q)$.

Молекулярная динамика. Для МД-моделирования диффузии кластеров СМА с $q = 3–5$ и определения на этой основе их диффузионных характеристик использована та же методика, что и в [18], в которой проводили аналогичные расчеты для ОЦК-Fe. В качестве стартовых конфигураций кластеров СМА выбирали их наиболее энергетически

выгодные конфигурации, которые совпадают с таковыми для кластеров аналогичных размеров в Fe [18]. Определяли следующие характеристики:

- коэффициент диффузии D кластера СМА;
- коэффициент диффузии меченых атомов D^{tr} при диффузии кластера СМА (коэффициент самодиффузии в расчете на один СМА);
- корреляционный множитель для меченых атомов $f^{tr} = D^{tr}/D$;
- среднее перемещение кластера до смены направления миграции l_{ch} ;
- частота смены направления миграции кластера v^{ch} .

Величина f^{tr} чувствительна к механизму диффузии дефекта, ее можно использовать в качестве индикатора изменения механизма диффузии кластеров СМА при изменении температуры или размера кластера. Например, в случае одномерной ($1D$) диффузии краудина $f^{tr} = 0$ [19], а в случае $3D$ -диффузии $\langle 110 \rangle$ гантели по механизму Джонсона $f^{tr} = 0.4151 \pm 0.0001$ [16]. На практике механизм диффузии кластеров СМА, как правило, смешанный, когда кластеры совершают некоторое число скачков вдоль одного из направлений $\langle 111 \rangle$, а затем меняют это направление миграции на другое, что является следствием смены направления миграции.

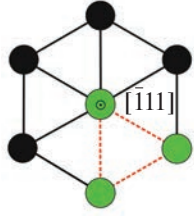
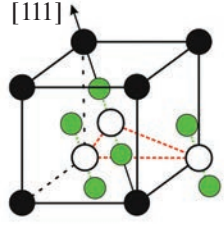
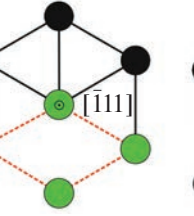
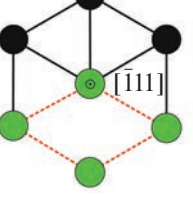
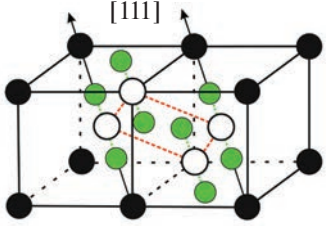
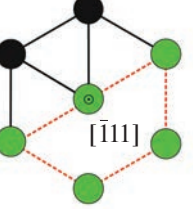
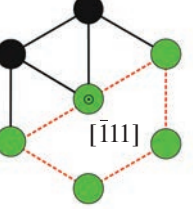
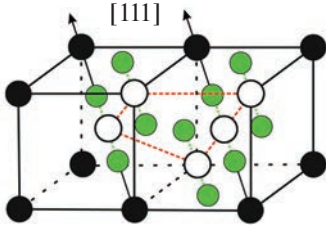
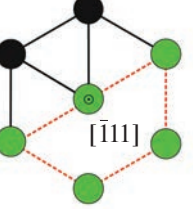
Другими удобными величинами, позволяющими характеризовать соотношение $1D/3D$ -диффузии, являются среднее перемещение кластера до смены направления миграции [20, 21] и частота смены направления миграции [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические и энергетические характеристики кластеров СМА. В табл. 1 представлены кристаллографические конфигурации, энергии образования и энергии связи наиболее энергетически выгодных кластеров СМА в V , рассчитанные МС-методом. Эти кластеры представляют собой набор краудинонов или гантельных СМА с расщеплением вдоль $\langle 111 \rangle$. В проекции на плоскость, нормальную к направлению расщепления, СМА занимают наиболее компактно набор соседних плотноупакованных направлений.

Сравнение полученных в настоящей работе значений E^F для 3-, 4-СМА с ТФЭП-данными [11] (табл. 1) показало, что E^F в [11] значительно ниже, чем в настоящей работе, что обусловлено нереалистично низким значением E^F для 1-СМА в [11] (2.14 эВ), которое даже меньше E^F для вакансии (2.37 эВ [11]). Значения E^B и E^F , полученные в [11], не согласуются между собой. В табл. 1 приведены значения E^B из [11], а в скобках рядом

Таблица 1. Энергия образования E^F и энергия связи E^B наиболее энергетически выгодных q -СМА ($q = 3–5$) по данным настоящей работы и [10, 11]

q	Кристаллографическая конфигурация	E^F , эВ	E^B , эВ
3		8.05 7.55 [10] 5.13 [11]	0.93 1.33 [10] 0.89 (0.72) [11]
			
			
4		9.61 9.37 [10] 6.05 [11]	1.61 1.49 [10] 1.78 (1.22) [11]
			
			
5		11.38 11.08 [10]	1.40 1.61 [10]
			
			

с ними — пересчитанные нами значения по значениям E^F из [11]. Эти значения E^B ниже значений настоящей работы на ~25%. Численное согласие результатов настоящей работы с результатами [10] заметно лучше (табл. 1). Однако пространственные конфигурации наиболее устойчивых кластеров в [10] отличны от приведенных в табл. 1: СМА расщеплены не вдоль направления $\langle 111 \rangle$, а вдоль промежуточных между $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ направлений.

Диффузионные характеристики кластеров СМА. На рис. 1 приведены рассчитанные температурные зависимости коэффициента диффузии D и корреляционного множителя f^{tr} для q -СМА ($q = 3–5$) в V. Для сравнения на этом же рисунке

приведены аналогичные зависимости для одиночных СМА (1-СМА) и 2-СМА, полученные ранее в [14–16].

В высокотемпературной области значения D рассмотренных дефектов различаются слабо: при 1000 К максимальное различие наблюдается между 1- и 5-СМА (в 2.4 раза). В низкотемпературной области различие становится значительным: значение D для 5-СМА, наибольшее среди значений D для q -СМА ($q = 1–5$) при $T \leq 400$ К, в 9 раз больше, чем для 1-СМА.

Температурные зависимости D не линейны в аррениусовских координатах (рис. 1а), во всем рассмотренном диапазоне температур с хорошей точностью аппроксимируются выражением:

$$D [\text{см}^2/\text{с}] = \exp(-A - \beta B - C\beta^2), \tag{1}$$

где подгоночные параметры A , B и C , полученные методом наименьших квадратов, сведены в табл. 2.

С увеличением размера кластера q от 1 до 5 происходит значительное увеличение степени одномерности диффузии, о чем свидетельствует падение f^{tr} от ~0.3–0.4 для 1-СМА до 0.03–0.06 для 4- и 5-СМА (рис. 1б). Качественно схожая зависимость f^{tr} от q была получена ранее для Fe в [18]:

Таблица 2. Подгоночные параметры A , B и C выражения (1) для q -СМА ($q = 1–5$)

q	A	B , эВ	$C \times 10^3$, эВ ²
1	6.48 ± 0.07	0.089 ± 0.007	1.80 ± 0.15
2	7.75 ± 0.22	0	2.70 ± 0.30
3	7.15 ± 0.18	0.112 ± 0.017	0
4	7.83 ± 0.04	0.014 ± 0.004	2.04 ± 0.07
5	7.85 ± 0.14	0.056 ± 0.014	0.28 ± 0.02

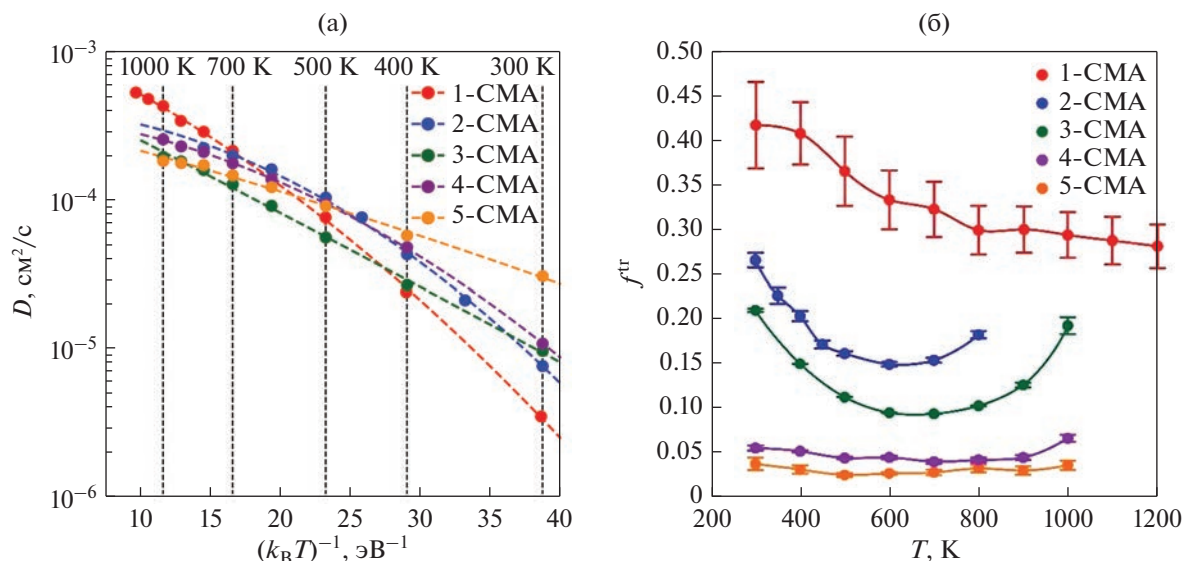


Рис. 1. Температурные зависимости D (а) и f^{tr} (б) для q -СМА ($q = 1-5$) в V. Пунктирные линии — соотношение (1) с параметрами из табл. 2.

f^{tr} падает от ~ 0.3 для 1-СМА до $0.03-0.08$ для 3-, 4- и 5-СМА.

Визуальный анализ диффузионных траекторий подтверждает вывод об усилении вклада 1D-механизма миграции в перемещение q -СМА с ростом q , как можно убедиться из представленных на рис. 2 примеров диффузионных траекторий q -СМА ($q = 1-5$) при $T = 400$ К. Диффузия 5-СМА при $T = 400$ К является практически полностью одномерной (наблюдали единичные случаи смены направления миграции за все время моделирования), в то время как при $T = 300$ К такие смены направления миграции не наблюдали ни разу за все время моделирования.

При этом значения f^{tr} не обращаются в ноль в случае 5-СМА при $T \leq 400$ К. Это является следствием того, что атомы, составляющие расположенные в соседних плотноупакованных направлениях СМА, формирующих кластер, время от времени меняются местами между собой, покидая “свои” плотноупакованные направления. Таким образом, даже если кластер все время двигается одномерно, ему не удается полностью “заместить следы” своего движения, что приводит к ненулевому D^{tr} , и, как следствие, к ненулевому f^{tr} .

Коэффициенты диффузии q -СМА ($q = 1-4$), полученные в настоящей работе, заметно выше полученных в [10], так как высокоподвижные краудионные конфигурации в [10] являются метастабильными и существуют значительно меньшую долю времени, чем в настоящей работе. В [13] наиболее энергетически выгодными конфигурациями кластеров СМА являются наборы из краудионов, формирующие с увеличением разме-

ра краевые дислокационные петли с вектором Бюргерса $1/2\langle 111 \rangle$. Наименьший из рассмотренных в [13] кластеров СМА представляет собой набор из 7 краудионов. Его коэффициент диффузии близок к значениям, полученным в настоящей работе для 5-СМА для всего рассмотренного диапазона температур, что, по-видимому, является следствием одинакового (краудионного) механизма диффузии этих кластеров.

Частота смены направлений миграции кластеров СМА и их среднее перемещение до смены направления миграции. На рис. 3 представлены температурные зависимости частоты смены направления миграции ν^{ch} и среднего перемещения дефекта до смены направления миграции l_{ch} для q -СМА ($q = 1-5$) в V. Погрешности на графиках ν^{ch} и l_{ch} не указывали, если они были меньше размера точек на графиках. Величины ν^{ch} и l_{ch} сильно зависят от q во всем диапазоне рассмотренных значений q , поэтому эти величины более удобны для определения соотношения 1D/3D-диффузии для кластеров СМА по сравнению с f^{tr} .

Температурные зависимости ν^{ch} не являются линейными в аррениусовских координатах во всем рассмотренном диапазоне температур (рис. 3а). Хорошее описание МД-данных с помощью аррениусовских зависимостей возможно получить лишь для частных диапазонов температур. Подгоночные параметры таких зависимостей (предэкспоненциальный множитель ν_0 и энергия активации смены направления миграции E^{ch}) с указанием диапазонов температур данных, по которым они были построены, сведены в табл. 3 (подгоночные значения ν_0 и E^{ch} получены методом наименьших

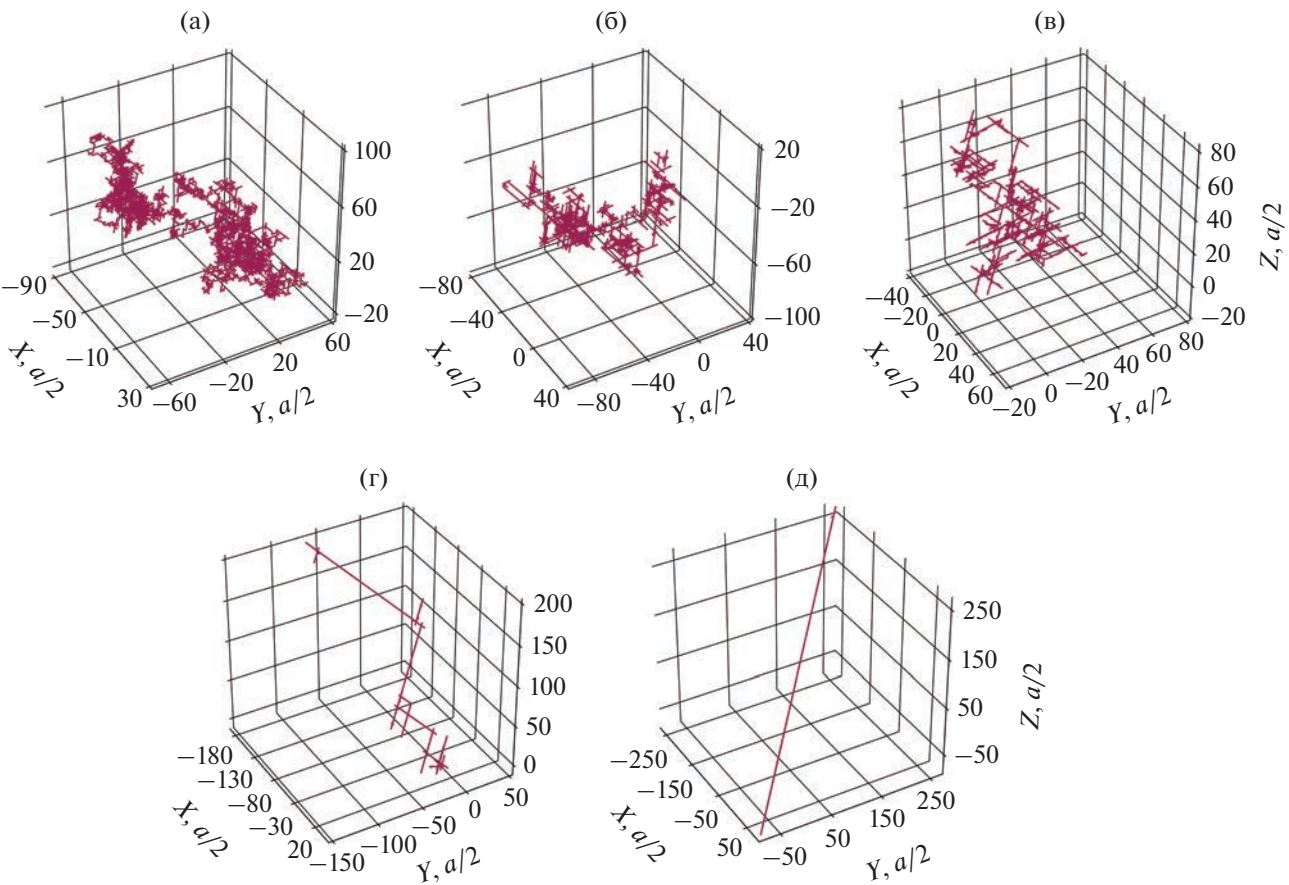


Рис. 2. Примеры диффузионных траекторий q -СМА при 400 К длительностью t : а – $q = 1, t = 6$ нс, б – $q = 2, t = 11$ нс, в – $q = 3, t = 52$ нс, г – $q = 4, t = 40$ нс, д – $q = 5, t = 26$ нс.

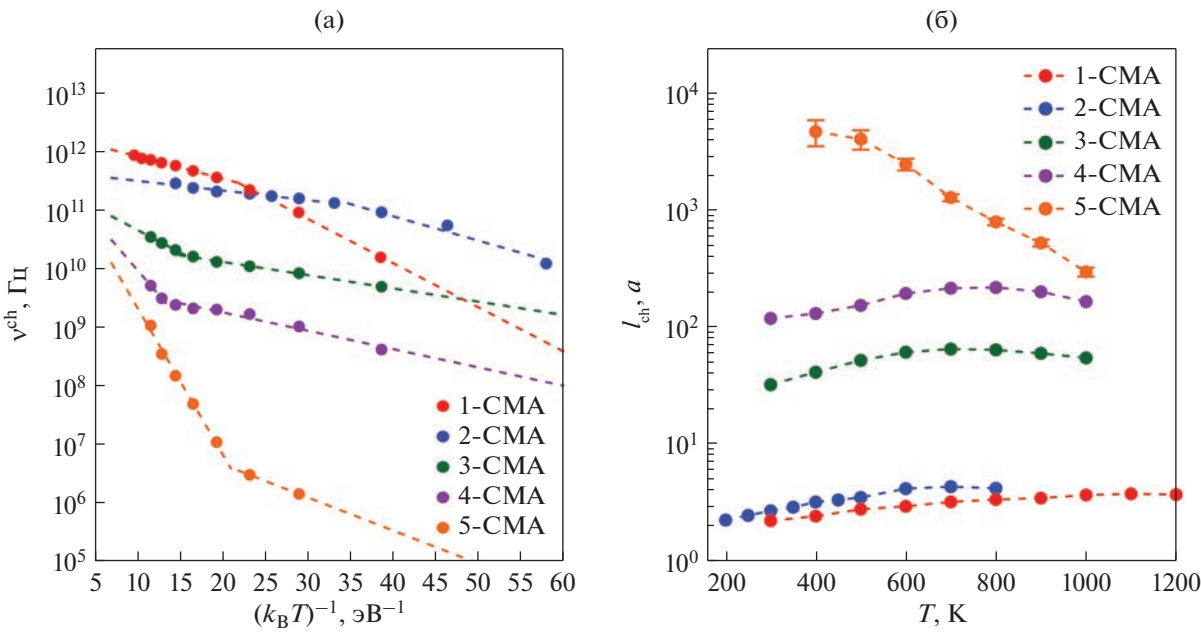


Рис. 3. Температурные зависимости ν^{ch} (а) и l_{ch} (б) для q -СМА ($q = 1\text{--}5$) в V.

Таблица 3. Параметры аррениусовских аппроксимаций температурных зависимостей v^{ch} для q -СМА ($q = 1-5$) в V

q	Низкотемпературная аппроксимация			Высокотемпературная аппроксимация		
	v_0 , Гц	E^{ch} , эВ	диапазон T , К	v_0 , Гц	E^{ch} , эВ	диапазон T , К
1	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{13}$	0.173 ± 0.008	300–500	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^{12}$	0.088 ± 0.003	500–1200
2	$(3.6 \pm 2.6) \times 10^{12}$	0.096 ± 0.012	200–350	$(4.6 \pm 0.4) \times 10^{11}$	0.038 ± 0.004	350–800
3	$(3.7 \pm 0.2) \times 10^{10}$	0.052 ± 0.002	300–800	$(2.7 \pm 0.1) \times 10^{11}$	0.176 ± 0.004	800–1000
4	$(7.6 \pm 1.4) \times 10^9$	0.072 ± 0.007	300–850	4.7×10^{11}	0.389	850–1000
5	6.2×10^7	0.130	400–550	$(7.0 \pm 3.0) \times 10^{11}$	0.58 ± 0.03	550–1000

квадратов, погрешности не указаны в случае нехватки данных для проведения статистического анализа).

В области низких температур (см. табл. 3) значение E^{ch} меняется слабо с ростом q от 3 до 5: $E^{\text{ch}} \sim 0.1$ эВ для q -СМА с $q = 3-5$ в V ($E^{\text{ch}} \sim 0.2$ эВ в Fe [18]). При этом значение v_0 падает на три порядка: от 3.7×10^{10} до 6.2×10^7 Гц в V (от 8.4×10^{10} до 1.4×10^7 Гц в Fe [18]).

В области высоких температур (см. табл. 3) с увеличением q от 3 до 5 наблюдается рост E^{ch} от 0.18 до 0.58 эВ (от 0.39 до 1.13 эВ в Fe [18]). Значение v_0 при этом растет от 2.7×10^{11} до 7.0×10^{11} Гц в V (от 1.0×10^{12} до 4.5×10^{13} Гц в Fe [18]).

Такое качественно различающееся поведение зависимостей величин E^{ch} и v_0 от размера кластера СМА для низко- и высокотемпературных областей как в V, так и в Fe обусловлено, по всей видимости, доминированием разных механизмов смены направлений миграции кластеров СМА при разных температурах. Исходя из приведенных выше особенностей размерных зависимостей $E^{\text{ch}}(q)$ и $v_0(q)$, можно предположить, что при низких T доминирующим является механизм, при котором происходит поочередная смена направлений расщепления $\langle 111 \rangle$ гантелей, составляющих кластер. В пользу этого свидетельствует слабо зависящая от q величина E^{ch} и сильное падение v_0 с ростом q . При высоких T доминирующим становится механизм, при котором направления расщепления $\langle 111 \rangle$ гантелей, составляющих кластер, происходит одновременно, на что указывает увеличение E^{ch} с ростом q , а также отсутствие падения v_0 с ростом q .

Величина l_{ch} для 1-СМА растет от 2.2а до 3.8а с повышением T от 300 до 1000 К (рис. 3б) и равна в среднем 3а для V, что согласуется с падением f^{tr} с температурой (рис. 1б). Для 2-СМА величина l_{ch} увеличивается от 2.3а до 4.4а с ростом T (рис. 3б), что также согласуется со снижением f^{tr} с температурой (рис. 1б). В диапазоне T от 300 до 1000 К величина l_{ch} для q -СМА с $q = 3, 4, 5$ изменяется в пределах от 33а до 66а, от 94а до 218а, от 156а до

4686а соответственно. Для приведенных на рис. 2 диффузионных траекторий l_{ch} имеет значения 2.4а, 3.2а, 32.6а, 118а, 4686а для $q = 1, 2, 3, 4, 5$ соответственно.

Стоковые силы различных элементов микро-структуры для радиационных дефектов, являющиеся параметрами феноменологических моделей изменения микро-структуры материала под повреждающим облучением, чувствительны к механизму диффузии дефектов и могут различаться на несколько порядков величины для 3D- и 1D-механизмов диффузии [20]. Так, стоковая сила k^2 сферических поглотителей (например, вакансионные поры) радиусом R , концентрацией N (число поглотителей в единице объема) и соответствующей объемной долей $f_V = 4/3\pi R^3 N$, для 3D-механизма диффузии ($l_{\text{ch}} \sim a$) [22] равна:

$$k_{3D}^2 = \frac{3f_V}{R^2} \frac{1 - f_V}{1 - 1.8f_V^{1/3} + f_V - 0.2f_V^2} \approx \frac{3f_V}{R^2}, \quad (2)$$

а для для 1D-механизма диффузии ($l_{\text{ch}} \rightarrow \infty$) [21]:

$$k_{1D}^2 = 6(\pi R^2 N)^2 = \frac{27 f_V^2}{8 R^2}. \quad (3)$$

Из (2), (3) следует, что отношение k_{3D}^2/k_{1D}^2 равно:

$$\frac{k_{3D}^2}{k_{1D}^2} = \frac{8}{9} f_V^{-1} \frac{1 - f_V}{1 - 1.8f_V^{1/3} + f_V - 0.2f_V^2} \approx \frac{8}{9} f_V^{-1}. \quad (4)$$

Например, при $f_V = 10^{-3}$, $k_{3D}^2/k_{1D}^2 = 1082$.

Стоковую силу сферического поглотителя для дефектов со смешанным 1D/3D-механизмом диффузии дефекта можно определить с помощью выражения [24],

$$\frac{k^2}{k_{1D}^2} = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 + 4x^{-2}} \right], \quad (5)$$

где

$$x^2 = \frac{l_{\text{ch}}^2 k_{1D}^2}{12} + \frac{k_{1D}^4}{k_{3D}^4}. \quad (6)$$

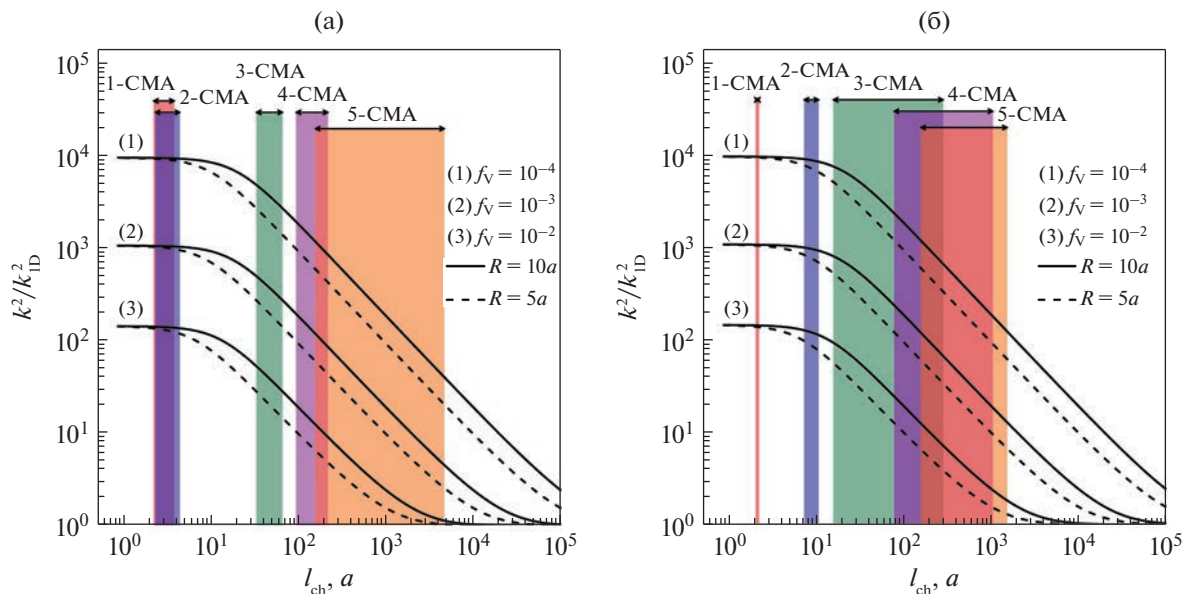


Рис. 4. Зависимости k^2/k_{ID}^2 для сферических поглотителей от l_{ch} , рассчитанные с помощью (2)–(6). Цветовыми полями указаны диапазоны МД-значений l_{ch} для q -СМА ($q = 1–5$) при $300\text{ K} \leq T \leq 1000\text{ K}$: (а) V; (б) Fe.

С помощью (2)–(6) определим значения l_{ch} , при которых $k^2 = 1/2 k_{3D}^2$ и $k^2 = 2k_{1D}^2$:

$$l_{ch} = 6k_{1D}k_{3D}^{-2} \approx 3\sqrt{1.5}R \quad \text{при} \quad k^2 = 1/2 k_{3D}^2; \quad (7)$$

$$l_{ch} = \sqrt{6}k_{1D}^{-1} = \frac{4}{3}Rf_V^{-1} \quad \text{при} \quad k^2 = 2k_{1D}^2. \quad (8)$$

Из (7), (8) видно, что: 1) если $l_{ch} \leq R$, то $k^2 \approx k_{3D}^2$; 2) если $l_{ch} \gg Rf_V^{-1}$, то $k^2 \approx k_{1D}^2$. Для иллюстрации выполнения этих соотношений на рис. 4 представлены зависимости k^2/k_{1D}^2 для сферических поглотителей от l_{ch} , рассчитанные с помощью уравнений (2)–(6) для разных значений R и f_V (указаны на рисунке). Цветовыми полями на рисунке указаны диапазоны значений l_{ch} для q -СМА, полученные МД-методом при $300\text{ K} \leq T \leq 1000\text{ K}$ в настоящей работе для V (также для сравнения представлены данные для Fe [18]). Например, для пор с $R \geq 10a$ в V можно сделать вывод, что влияние 1D-механизма диффузии на силу стока необходимо учитывать для q -СМА с $q \geq 3$, а для СМА и 2-СМА влияние 1D-механизма недостаточно, чтобы вызвать заметные изменения k^2 .

Поскольку стоковые силы элементов микроструктуры для радиационных дефектов чувствительны к механизму диффузии радиационных дефектов, то разность потоков радиационных дефектов разного знака (вакансии, СМА) на элементы микроструктуры будет определяться не только скоростью генерации радиационных дефектов (сна), но и распределением создаваемых в каскадах кластеров СМА по размерам, характер-

ным для данного нейтронного спектра. В ванадии, как показали результаты исследования [8, 9], распределение создаваемых в каскадах кластеров СМА по кластерам разного размера практически не зависит от повреждающей энергии каскада. Различия в поведении материала под облучением в разных нейтронных спектрах будет определяться различиями в соотношении передачи кинетической энергии нейтронов атомам материала по реакциям упругого и неупругого рассеяния нейтронов [25, 26], а также разной скоростью ядерных реакций, приводящих к трансмутации элементов сплава, в т.ч. разной скоростью наработки газовых примесей (H, He) [27].

Распределение создаваемых в каскадах атомных столкновений СМА по кластерам разного размера в V выглядит следующим образом [8]: 68% СМА содержится в виде 1-СМА, 19% – в виде 2-СМА, 7% – в виде 3-СМА, 3% – в виде 4-СМА, 1% – в виде 5-СМА, 1% – в виде q -СМА с $q > 5$. Как показано в [15], при температурах выше 400–500 K термическая диссоциация 2-СМА происходит быстрее, чем 2-СМА успевает добраться до стоков (разброс температур обусловлен рассмотренным диапазоном плотностей стоков), т.е. вклад 2-СМА в кинетику эволюции микроструктуры при $T > 500\text{ K}$ практически отсутствует и можно упрощенно считать, что в каскадах образуется 87% 1-СМА. Отметим, что для ванадиевых сплавов, рассматриваемых в качестве кандидатов на роль конструкционного материала активных зон быстрых и гибридных реакторов, нижняя граница окна рабочих температур составляет около 350°C (~620 K). Энергия диссоциации 3-СМА в V

(1.1 эВ — определяется как сумма энергии связи 3-СМА 0.93 эВ (табл. 1) и энергии миграции 1-СМА 0.17 эВ [17]) примерно равна энергии диссоциации 2-СМА в Fe (1.13 эВ [15]), поэтому для 3-СМА в V можно воспользоваться оценками [15] для 2-СМА в Fe в отношении температуры, при которой такие кластеры диссоциируют быстрее, чем добираются до стоков (700–800 К). Таким образом, в V при температурах выше 800 К можно считать, что 94% СМА формируются в виде 1-СМА.

Возникающие под нейтронным облучением поры в некоторых металлах выстраиваются в упорядоченную периодическую структуру (решетка пор), обладающую тем же набором элементов симметрии, что и кристаллическая решетка металла [28]. Одно из необходимых условий для возникновения этого явления состоит в том, что значительная часть кластеризованных СМА, создаваемых в процессе облучения, должна мигрировать одномерно (первым, в качестве гипотезы, это условие выдвинул Формен [29]; моделирующие подтверждения этой гипотезы для ОЦК-кристалла W получены в [30–32]). Однако в ОЦК-кристалле V возникновение решетки пор под нейтронным облучением не наблюдали [28]. Хотя отсутствие экспериментальных данных об образовании решетки пор под нейтронным облучением в ванадии не является однозначным доказательством невозможности ее возникновения при каких-то специфических условиях проведения эксперимента, тем не менее этот факт можно рассматривать как свидетельство в пользу того, что в ванадии под нейтронным облучением не создается достаточного количества одномерно мигрирующих кластеров СМА. Это согласуется с выводом настоящей работы о том, что подавляющая часть дефектов междоузельного типа, образующихся в каскадах атомных столкновений, в ванадии мигрирует трехмерно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены различные кристаллографические конфигурации содержащих от трех до пяти СМА, МС-методом рассчитаны их энергии образования E^F (8.05, 9.61, 11.38 эВ для 3-, 4-, 5-СМА соответственно) и энергии связи E^B (0.93, 1.61, 1.40 эВ для 3-, 4-, 5-СМА соответственно) в ОЦК-металле ванадия. Их энергии связи значительно выше энергии связи 2-СМА (0.51 эВ), поэтому 3-, 4- и 5-СМА менее подвержены термической диссоциации, чем 2-СМА.

Для кластеров указанных размеров МД-методом промоделированы диффузионные траектории в диапазоне температур 300–1000 К в V. На основе МД-данных рассчитаны температурные зависимости диффузионных характеристик (коэффициент диффузии, корреляционный множитель меченых атомов, частота смены направлений

миграции, энергия активации смены направления миграции, среднее перемещение дефекта до смены направления миграции) кластеров, содержащих до пяти СМА. Определен их механизм диффузии (1D-миграция вдоль одного из плотноупакованных направлений $\langle 111 \rangle$ с происходящими время от времени сменами направления миграции на другое плотноупакованное направление) и получены аналитические выражения, описывающие температурные зависимости коэффициента диффузии для рассматриваемых кластеров. В разных температурных диапазонах доминируют разные механизмы смены направления миграции кластеров СМА. При низких температурах (300–500 К) доминирует механизм с невысокой энергией активации (~ 0.1 эВ для всех рассмотренных размеров кластеров). При высоких температурах (800–1000 К) преобладает механизм с высокой энергией активации (0.18, 0.26, 0.58 эВ для 3-, 4-, 5-СМА соответственно). Качественно ту же картину в отношении механизмов смены направления миграции кластеров СМА наблюдали ранее в Fe [18]. Наблюдаемые различия в диффузионных характеристиках кластеров СМА в Fe и V не принципиальны и носят количественный характер.

Среднее перемещение дефекта до смены направления миграции l_{ch} в диапазоне температур 300–1000 К изменяется в пределах 2.2–3.8а для 1-СМА, 2.3–4.4а для 2-СМА, 33–66а для 3-СМА, 94–218а для 4-СМА, 156–4685а для 5-СМА. 1D-механизм миграции слабо влияет на стоковые силы сферических поглотителей, когда l_{ch} меньше радиуса поглотителей.

Вследствие активно протекающей термической диссоциации 2-СМА при $T > 500$ К и 3-СМА при $T > 800$ К, в кинетических моделях радиационного формоизменения, основанных на уравнениях баланса рождения и гибели на стоках радиационных дефектов, можно с хорошей точностью пренебречь образованием 2- и 3-СМА в каскадах атомных столкновений и считать, что 87 и 94% собственных междоузельных атомов образуются в виде одиночных СМА при $T > 500$ К и $T > 800$ К соответственно.

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследований установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru>. Авторы признательны к.ф.-м.н. А.М. Овчаренко за плодотворное обсуждение результатов работы и конструктивные замечания по рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Indenbom V.L., Lothe J. (Eds.) Elastic strain fields and dislocation mobility / Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 1992.
2. Субботин М.Л., Курбатов Д.К., Голубчиков Л.Г. Социально-экономические аспекты использова-

- ния конструкционных материалов, критичных для развития термоядерной энергетики. Ванадиевые сплавы // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2009. Т. 32(1). С. 30–41.
3. *Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., Muroga T.* Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors // *J. Nucl. Mater.* 2011. V. 417. P. 289–294.
 4. *Chernov V.M., Drobyshev V.A., Potapenko M.M., Blokhin D.A., Budylkin N.I., Degtyarev N.A., Izmalkov I.N., Mironova E.G., Kudryavtseva I.E., Tyumentsev A.N., Ditenberg I.A., Grinyaev K.V., Kardashev B.K., Blokhin A.I., Loginov N.I., Romanov V.A., Sivak A.B., Sivak P.A., Psakhie S.G., Zolnikov K.P.* Low activation vanadium alloys for fusion power reactors – the RF results / *Proc. 24th Int. Conf. on Fusion Energy (San Diego, CA. 8–13 October 2012).* Vienna: IAEA. 2012. Paper FTP/4-5Rb.
 5. *Nikitina A.A., Ageev V.S., Leont'eva-Smirnova M.V., Mitrofanova N.M., Naumenko I.A., Tselishchev A.V., Chernov V.M.* Advances in Structural Materials for Fast-Reactor Cores // *At. Energy.* 2016. V. 119. P. 362–371.
 6. *Никулин С.А., Вотинов С.Н., Рожнов А.Б.* Ванадиевые сплавы для ядерной энергетики. М.: Изд. МИСиС. 2014. 206 с.
 7. *Stoller R.E., Zarkadoulas E.* 1.20 – Primary Radiation Damage Formation in Solids // *Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition).* Elsevier. 2020. V. 1. P. 620–662.
 8. *Сивак А.Б., Демидов Д.Н., Зольников К.П., Корчуганов А.В., Сивак П.А., Романов В.А., Чернов В.М.* Первичная радиационная повреждаемость в ОЦК-металлах Fe и V: анализ молекулярно-динамических данных // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2019. Т. 4(100). С. 25–57.
 9. *Shpanskiy Yu.S. and the DEMO-FNS Project Team.* Progress in the design of the DEMO-FNS hybrid facility // *Nucl. Fusion.* 2019. V. 59. 076014.
 10. *Morishita K., De La Rubia T. D., Alonso E., Sekimura N., Yoshida N.* A molecular dynamics simulation study of small cluster formation and migration in metals // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 283–287. P. 753–757.
 11. *Zhang P., Wei M., Li Y., Zhao J., Zheng P., Chen J.* Interactions of solute atoms with self-interstitial atoms/clusters in vanadium: A first-principles study // *J. Nucl. Mater.* 2021. V. 553. 153055.
 12. *Zepeda-Ruiz L.A., Rottler J., Wirth B.D., Car R., Srolovitz D.J.* Self-interstitial transport in vanadium // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 1985–1994.
 13. *Zepeda-Ruiz L.A., Rottler J., Han S., Ackland G.J., Car R., Srolovitz D.J.* Strongly non-Arrhenius self-interstitial diffusion in vanadium // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70(6). 060102(R).
 14. *Романов В.А., Сивак А.Б., Сивак П.А., Чернов В.М.* Равновесные и диффузионные характеристики собственных точечных дефектов в ванадии // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2012. Т. 35(2). С. 60–80.
 15. *Демидов Д.Н., Сивак А.Б., Сивак П.А.* Термическая диссоциация димежузлий в ОЦК Fe и V: Молекулярно-динамическое исследование // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2019. Т. 42(2). С. 99–107.
 16. *Демидов Д.Н., Сивак А.Б., Сивак П.А.* Кристаллографические, энергетические и диффузионные характеристики димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2019. Т. 42(3). С. 85–96.
 17. *Сивак А.Б., Романов В.А., Демидов Д.Н., Сивак П.А., Чернов В.М.* Потенциалы межатомного взаимодействия для моделирования каскадов атомных столкновений и собственных точечных дефектов в ОЦК-металлах Fe и V // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2019. Т. 4(100). С. 5–24.
 18. *Sivak A.B., Demidov D.N., Sivak P.A.* Diffusion characteristics of radiation defects in iron: molecular dynamics data // *Probl. At. Sci. Technol. Ser. Thermonucl. Fusion.* 2021. V. 44(2). P. 148–157.
 19. *Manning J.R.* Diffusion kinetics for atoms in crystals // Toronto, Canada: D. Van Nostrand Company. 1968.
 20. *Heinisch H.L., Singh B.N., Golubov S.I.* A kinetic Monte Carlo study of mixed 1D/3D defect migration // *J. Comput. Aided Mater. Des.* 1999. V. 6. P. 277–282.
 21. *Malerba L., Becquart C.S., Domain C.* Object kinetic Monte Carlo study of sink strengths // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 360. P. 159–169.
 22. *Wiedersich H.* On the theory of void formation during irradiation // *Radiat. Eff.* 1972. V. 12. P. 111–125.
 23. *Barashev A.V., Golubov S.I., Trinkaus H.* Reaction kinetics of glissile interstitial clusters in a crystal containing voids and dislocations // *Philos. Mag. A.* 2001. V. 81. P. 2515–2532.
 24. *Trinkaus H., Heinisch H.L., Barashev A.V., Golubov S.I., Singh B.N.* 1D to 3D diffusion-reaction kinetics of defects in crystals // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. 060105(R).
 25. *Abdou M., Maynard C.* Computational methods for nuclear heating—Part II: Applications to fusion-reactor blankets and shields // *Nucl. Sci. Eng.* 1975. V. 56. P. 381–398.
 26. *Real L., Gilbert M.R., Boleining M., Dudarev S.L.* Intense γ -photon and high-energy electron production by neutron irradiation: effect of nuclear excitation on transport of defects // *arXiv:2210.09667*.
 27. *Khripunov V.I.* Lifetime assessment for the first wall components of a fusion driven hybrid neutron source // *Probl. At. Sci. Technol. Ser. Thermonucl. Fusion.* 2022. V. 45(2). P. 5–14.
 28. *Jäger W., Trinkaus H.* Defect ordering in metals under irradiation // *J. Nucl. Mater.* 1993. V. 205. P. 394–410.
 29. *Foreman A.J.E.* // Harwell Report AERE-R 7135. 1972.
 30. *Nandipati G., Setyawana W., Heinisch H.L., Roche K.J., Kurtz R.J., Wirth B.D.* Object kinetic Monte Carlo simulations of radiation damage in neutron-irradiated tungsten part-I: Neutron flux with a PKA spectrum corresponding to the high-flux isotope reactor // *arXiv:1510.02732*.
 31. *Nandipati G., Setyawana W., Heinisch H.L., Roche K.J., Kurtz R.J., Wirth B.D.* Object kinetic Monte Carlo simulations of radiation damage in neutron-irradiated tungsten part-II: With a PKA spectrum corresponding to 14-MeV neutrons // *arXiv:1606.01308*.
 32. *Li Z.-Z., Li Y.-H., Terentyev D., Castin N., Bakaev A., Bonny G., Yang Z., Liang L., Zhou H.-B., Gao F., Lu G.-H.* Investigating the formation mechanism of void lattice in tungsten under neutron irradiation: from collision cascades to ordered nanovoids // *Acta Mater.* 2021. V. 219. 117239.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.15-194.56:621.785.52

ВЛИЯНИЕ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

© 2023 г. Р. А. Саврай^{a, *}, П. А. Скорынина^a, А. В. Макаров^{a, b}, А. И. Меньшаков^{c, d}, В. С. Гавико^b

^aИнститут машиноведения им. Э. С. Горкунова УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

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

^cИнститут электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

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

*e-mail: ras@imach.uran.ru

Поступила в редакцию 02.01.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 29.03.2023 г.

Рассмотрены особенности структуры и фазового состава коррозионностойкой хромоникелевой (в мас. %: 16.80 Cr; 8.44 Ni) аустенитной стали, подвергнутой цементации в плазме электронного пучка при температурах 350 и 500°C, фрикционной обработке скользящим индентором и комбинированным обработкам, включающим фрикционную обработку и плазменную цементацию. Установлено, что плазменная цементация приводит к образованию модифицированного поверхностного слоя, состоящего из обогащенного углеродом аустенита и карбидов (Cr_{23}C_6 , Fe_3C), при этом образование γ_{C} -фазы наблюдается только при температуре 350°C. Глубина модифицированного слоя увеличивается с ростом температуры цементации. Показано, что комбинированную обработку, включающую фрикционную обработку и плазменную цементацию, целесообразно проводить при температуре цементации 350°C, поскольку в этом случае сохраняется сформированная в результате фрикционной обработки деформированная структура, а выделяющиеся карбиды остаются высокодисперсными. При этом фрикционная обработка должна обеспечивать формирование максимально глубокого диффузионно-активного слоя с дисперсной структурой.

Ключевые слова: коррозионностойкая аустенитная сталь, плазменная цементация, фрикционная обработка, структура, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0015323023600442, **EDN:** OLYVPS

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день существует множество способов упрочнения поверхности аустенитных сталей. К наиболее распространенным относятся поверхностные деформационные обработки и различные виды химического модифицирования поверхности. Среди известных способов деформационного упрочнения склонных к схватыванию при контактом взаимодействии аустенитных сталей можно выделить фрикционную обработку [1–8]. Наряду с эффективным упрочнением, фрикционная обработка аустенитных сталей позволяет получать высококачественные поверхности с низкой шероховатостью и минимумом дефектов сплошности материала. При этом глубина упрочненного слоя может достигать 500 мкм. Среди известных методов химического модифицирования большой интерес вызывают низкотемпературные (ниже 550°C) плазменные обработки поверхно-

сти, в частности плазменная цементация [9–16] и плазменное азотирование [17–19]. Такие плазменные обработки позволяют получить в структуре стали аустенит, пересыщенный углеродом (γ_{C}) или азотом (γ_{N}) и обладающий повышенной твердостью, что способствует эффективному упрочнению и повышению эксплуатационных характеристик аустенитных хромоникелевых сталей. Однако глубина упрочненного слоя, как правило, не превышает 100 мкм. Отметим, что плазменную цементацию, как и плазменное азотирование, обычно реализуют на установках тлеющего разряда. Тем не менее существуют и альтернативные способы генерации плазмы. Например, использование низкоэнергетичных электронных пучков [16, 17] позволяет эффективно генерировать плазму высокой плотности (10^{10} – 10^{12} см⁻³) и обеспечивать требуемую температуру обрабатываемых объектов без использования средств внешнего нагрева, что является значительным преимуществом.

Таблица 1. Виды обработки стали AISI 321

Номер образца	Обработка
1	Закалка (ТО)
2	Плазменная цементация при $T = 350^{\circ}\text{C}$ (ПЦ350)
3	Плазменная цементация при $T = 500^{\circ}\text{C}$ (ПЦ500)
4	Фрикционная обработка (ФО)
5	Фрикционная обработка + плазменная цементация при $T = 350^{\circ}\text{C}$ (КО350)
6	Фрикционная обработка + плазменная цементация при $T = 500^{\circ}\text{C}$ (КО500)

В последние годы значительно возросло внимание исследователей к комбинированным обработкам, которые включают деформационное упрочнение и химическое модифицирование поверхности стали [20–29]. В частности, это позволяет достигать большей глубины упрочнения при более высоком качестве упрочняемой поверхности. Например, применение фрикционной обработки перед плазменным азотированием позволяет снизить параметр шероховатости R_a формируемой поверхности аустенитной стали в несколько раз [26]. Следует подчеркнуть, что в литературе отсутствуют сведения о применении комбинированной обработки аустенитных хромоникелевых сталей, включающей цементацию в плазме электронного

пучка с предварительной фрикционной обработкой. Таким образом, реализация указанной комбинированной обработки не только практически обоснована, но имеет и значительный научный интерес.

Цель настоящей работы – исследование структуры и фазового состава аустенитной стали AISI 321, подвергнутой цементации в плазме электронного пучка при температурах 350 и 500°C , фрикционной обработке скользящим индентором и комбинированным обработкам, включающим фрикционную обработку и плазменную цементацию.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала исследования была выбрана коррозионностойкая аустенитная сталь AISI 321 промышленной плавки следующего состава (мас. %): 0.05 C; 16.80 Cr; 8.44 Ni; 0.33 Ti; 1.15 Mn; 0.67 Si; 0.26 Mo; 0.13 Co; 0.03 Nb; 0.31 Cu; 0.036 P; 0.005 S; остальное Fe. Образцы для исследований размерами $40 \times 25 \times 10$ мм были вырезаны из листового проката методом электроэрозионной резки на станке FANUC Robocut α -0iE. Перед последующей обработкой образцы подвергали закалке от 1100°C с охлаждением в воде, механическому шлифованию и электролитическому полированию в серно-фосфорном электролите состава 100 мл H_2SO_4 + 400 мл H_3PO_4 + 20 г CrO_3 . Подготовленные образцы подвергали фрикционной обработке, плазменной цементации или комбинированным обработкам, в результате которых был получен набор образцов для исследований (табл. 1).

Цементацию образцов проводили в аргон-ацетиленовой ($\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2$) плазме низкоэнергетического электронного пучка. Применяли двухступенчатый источник широкого ($D = 100$ мм) электронного пучка с сетчатым плазменным катодом. На рис. 1 представлена схема лабораторной установки для цементации. На начальной стадии в среде аргона ($30 \text{ см}^3/\text{мин}$) зажигали тлеющий разряд, затем между сеткой и разрядной камерой прикладывали ускоряющее напряжение (U_2). На столик с образцами подавали напряжение смещения (-350 В относительно разрядной камеры) и в течение 30 мин проводили ионную очистку и нагрев образцов. После этого в камеру напускали ацетилен ($1.5 \text{ см}^3/\text{мин}$) и задавали параметры пучка (ток I_2 , напряжение U_2), которые обеспечивали нагрев образцов до требуемой температуры ($T = 350$ и 500°C). Выдержка образцов в установившемся режиме составила 6 ч. Основные технологические параметры плазменной цементации представлены в табл. 2.

Фрикционную обработку образцов проводили на лабораторной установке в безокислительной

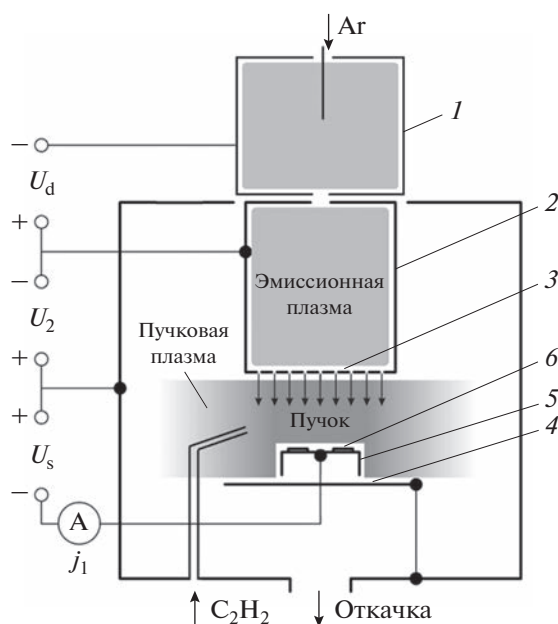


Рис. 1. Схема установки для цементации: 1 – полный катод; 2 – полный анод; 3 – сетка плазменного анода; 4 – образцы; 5 – изолированный стол; 6 – коллектор.

Таблица 2. Режимы плазменной цементации стали AISI 321 (T — температура нагрева, I_2 — ток пучка, U_2 — ускоряющее напряжение, J_1 — плотность тока ионов)

T , °C	I_2 , A	U_2 , В	J_1 , mA/cm ²
350	2.9	200	3.4
500	4.3	310	5.0

среде аргона при возвратно-поступательном скольжении полусферического индентора из синтетического алмаза с радиусом полусферы $R = 3$ мм по поверхности стали, при средней скорости скольжения $V = 0.065$ м/с, при нагрузке на индентор $P = 392$ Н и однократном сканировании поверхности образца со смещением индентора $d = 0.1$ мм на каждый двойной ход.

Структуру стали AISI 321 после различных обработок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan VEGA II XMU. Рентгеноструктурное исследование выполняли на дифрактометре PANalytical Empyrean в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Определяли фазовый состав, угловое положение линий 2θ и интегральную ширину линий B .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура закаленной стали AISI 321 является полностью аустенитной с включениями карбида титана TiC [2, 7, 30, 31]. Рентгеноструктурный анализ показал отсутствие α -фазы в структуре закаленной стали (рис. 2а, табл. 3). После плазменной цементации при температуре $T = 350^\circ\text{C}$ на поверхности стали AISI 321 образуется модифицированный слой глубиной 25 мкм, который отчетливо выявляется на поперечном шлифе (рис. 3а). Наличие данного слоя обычно связывают с формированием пересыщенного углеродом аустенита γ_{C} [11], что подтверждают данные рентгеноструктурного анализа (рис. 2б, табл. 3). Из этих данных видно, что после цементации при $T = 350^\circ\text{C}$ максимумы линий аустенита смещаются в сторону

меньших углов дифракции, т.е. образуется γ_{C} -фаза с увеличенным параметром кристаллической решетки (a_{γ}). Определение содержания углерода (X_{C}) в γ_{C} -фазе с использованием зависимости $a_{\gamma} = a_0 + 0.044X_{\text{C}}$ [32] (где $a_0 = 3.607 \text{ \AA}$, $a_{\gamma} = 3.668 \text{ \AA}$) дало величину $X_{\text{C}} = 1.39$ мас.%. Цементация при $T = 350^\circ\text{C}$ также приводит к образованию карбида хрома Cr_{23}C_6 . Выделение карбидов приводит к обеднению соседних с ними участков аустенита углеродом, о чем свидетельствует присутствие на дифрактограмме слабого пика γ -фазы (см. рис. 2б). Важно подчеркнуть, что выделение вторичных фаз в стали AISI 321 ранее наблюдали при химическом модифицировании поверхности с близкими параметрами (температурой и временем выдержки) [23, 28]. В частности, в работе [28] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) впервые было показано образование химических связей $\text{Cr}-\text{N}$ и $\text{Fe}-\text{N}$ после плазменного азотирования при $T = 350^\circ\text{C}$.

С повышением температуры плазменной цементации до $T = 500^\circ\text{C}$ глубина модифицированного слоя составляет не менее 45–50 мкм в результате усиления диффузии углерода в стальную поверхность при более высокой температуре обработки (см. рис. 3б), однако слой не так ярко выражен, как после цементации при $T = 350^\circ\text{C}$ (см. рис. 3а). В пределах этого слоя наблюдается большое количество дисперсных частиц (см. рис. 3б), которые по данным рентгеноструктурного анализа представляют собой карбид хрома Cr_{23}C_6 и цементит Fe_3C (рис. 2в). Образование карбидов приводит к смещению максимумов линий аустенита в сторону больших углов дифракции (табл. 3) и к уменьшению содержания углерода в аустените, вследствие чего γ_{C} -фаза не образуется. Отметим, что интегральная ширина рентгеновской линии аустенита $B_{(111)\gamma}$ возрастает с повышением температуры плазменной цементации. Рост ширины линии связан с микроискажениями кристаллической решетки, которые могут быть обусловлены как повышенным содержанием в ней углерода, так и ростом плотности дефектов кристаллического строения вследствие релаксации термических напряжений путем деформации в процессе охлаждения.

Таблица 3. Объемная доля V_{α} и γ -фаз, угол дифракции 2θ рентгеновских линий $(111)\gamma$ и $(110)\alpha$, интегральная ширина B рентгеновских линии $(111)\gamma$ и $(110)\alpha$ в поверхностном слое стали AISI 321 после различных обработок

Обработка	V_{γ} , об. %	V_{α} , об. %	$2\theta_{(111)\gamma}$, град	$2\theta_{(110)\alpha}$, град	$B_{(111)\gamma}$, мин	$B_{(110)\alpha}$, мин
ТО	100	—	43.55	—	16.0	—
ПЦ350	100	—	42.69	—	17.3	—
ПЦ500	100	—	43.62	—	22.2	—
ФО	28	72	43.72	44.48	100.7	37.3
КО350	28	72	43.67	44.48	78.0	40.9
КО500	100	—	43.60	—	16.6	—

Примечание. Объемная доля V_{α} и γ -фаз приведена без учета содержания карбидной фазы.

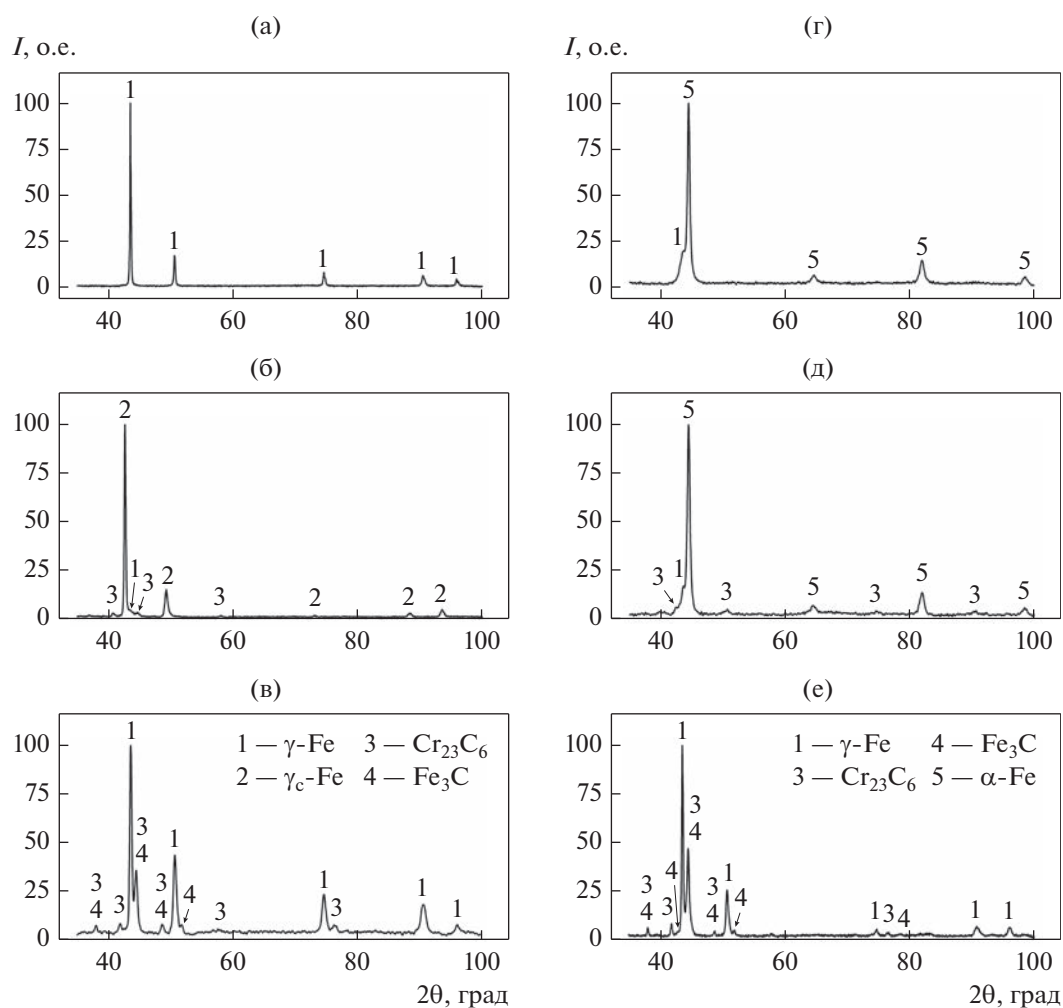


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы поверхности стали AISI 321 после закалки (а), после плазменной цементации при температуре $T = 350$ (б) и 500°C (в), после поверхностной фрикционной обработки (г), после фрикционной обработки и плазменной цементации при $T = 350$ (д) и 500°C (е).

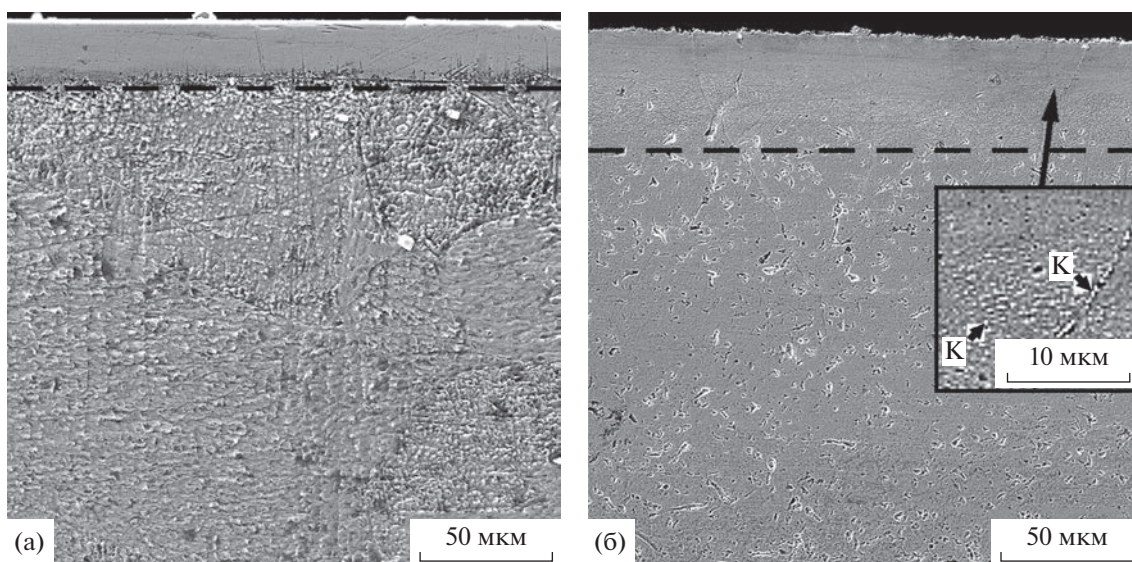


Рис. 3. Структура поверхностного слоя стали AISI 321 (СЭМ) после плазменной цементации при температуре $T = 350$ (а) и 500°C (б). Стрелками К указаны карбиды.

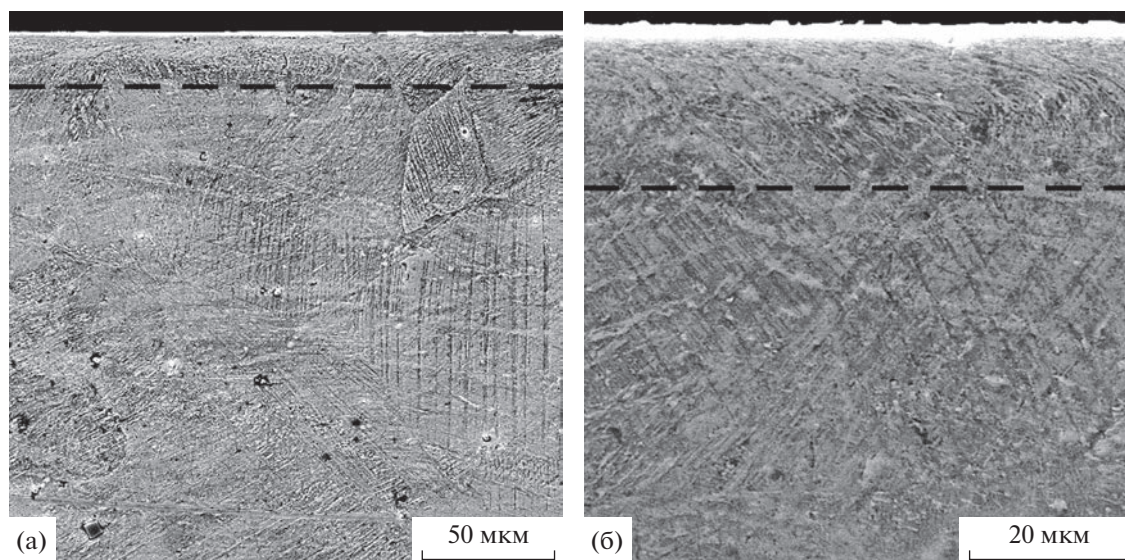


Рис. 4. Структура поверхностного слоя стали AISI 321 (СЭМ) после фрикционной обработки.

ждения после цементации [30, 31]. Повышение температуры цементации приводит к росту термических напряжений, поэтому после цементации при $T = 500^\circ\text{C}$ ширина линии $B_{(111)\gamma}$ несколько выше, чем после цементации при $T = 350^\circ\text{C}$ (см. табл. 3), даже несмотря на более низкое содержание углерода в аустените после цементации при $T = 500^\circ\text{C}$.

Фрикционная обработка приводит к формированию на поверхности стали AISI 321 деформированного слоя глубиной 20–25 мкм с вытянутыми кристаллами (рис. 4). На глубине более 25 мкм наблюдается структура деформированного аустенита с большим количеством полос скольжения в пределах исходных аустенитных зерен (рис. 4). Согласно данным рентгеноструктурного анализа фрикционная обработка сопровождается образованием в поверхностном слое стали AISI 321 мартенсита деформации в количестве $V_\alpha = 72$ об. %, а также резким ростом ширины линии $B_{(111)\gamma}$ от 16.0 до 100.7 мин и смещению максимумов линий аустенита в сторону больших углов дифракции в результате интенсивного деформационного воздействия на обрабатываемую поверхность (рис. 2г, табл. 3).

Комбинированная обработка, включающая фрикционную обработку и плазменную цементацию при температуре $T = 350^\circ\text{C}$, сопровождается выделением дисперсных частиц в поверхностном слое стали (рис. 5а, 5б), которые представляют собой карбид хрома Cr_{23}C_6 (рис. 2д). Отметим, что карбиды наблюдаются на глубине, не превышающей 25 мкм, т.е. наибольшей диффузионной активностью обладает слой с наиболее дисперсной структурой. Поэтому фрикционная обработка должна обеспечивать формирование максималь-

но глубокого диффузионно-активного слоя. Количество α -фазы после такой комбинированной обработки не уменьшается и остается на уровне $V_\alpha = 72$ об. %, однако ширина линии $B_{(110)\alpha}$ возрастает от 37.3 до 40.9 мин (см. табл. 3). Принимая во внимание высокую дефектность мартенсита деформации, указанный рост ширины линии $B_{(110)\alpha}$ может быть обусловлен насыщением α -фазы углеродом в процессе цементации. Ширина линии $B_{(111)\gamma}$, напротив, снизилась от 100.7 до 78.0 мин (см. табл. 3), что может быть связано с процессами возврата в наклепанном аустените при нагреве в процессе цементации.

Комбинированная обработка, включающая фрикционную обработку и плазменную цементацию при температуре $T = 500^\circ\text{C}$, сопровождается выделением большего количества более крупных частиц в слое глубиной 20–25 мкм, в нижележащих слоях количество этих частиц существенно меньше (рис. 5в, 5г). По данным рентгеноструктурного анализа, данные частицы представляют собой карбид хрома Cr_{23}C_6 и цементит Fe_3C (рис. 2е). При этом α -фаза полностью отсутствует в структуре стали, а ширина линии $B_{(111)\gamma}$ резко снизилась от 78.0 до 16.6 мин и практически сравнялась с шириной линии закаленной стали (см. рис. 2е, табл. 3), что свидетельствует о прошедшей перекристаллизации. Отметим, что комбинированная обработка не оказывает существенного влияния на положение максимумов линий α -фазы, а максимумы линий аустенита с ростом температуры цементации смещаются в сторону меньших углов, приближаясь к положениям максимумов линий закаленной стали (см. табл. 3), что является следствием процессов возврата наклепанного аустенита и перекристаллизации.

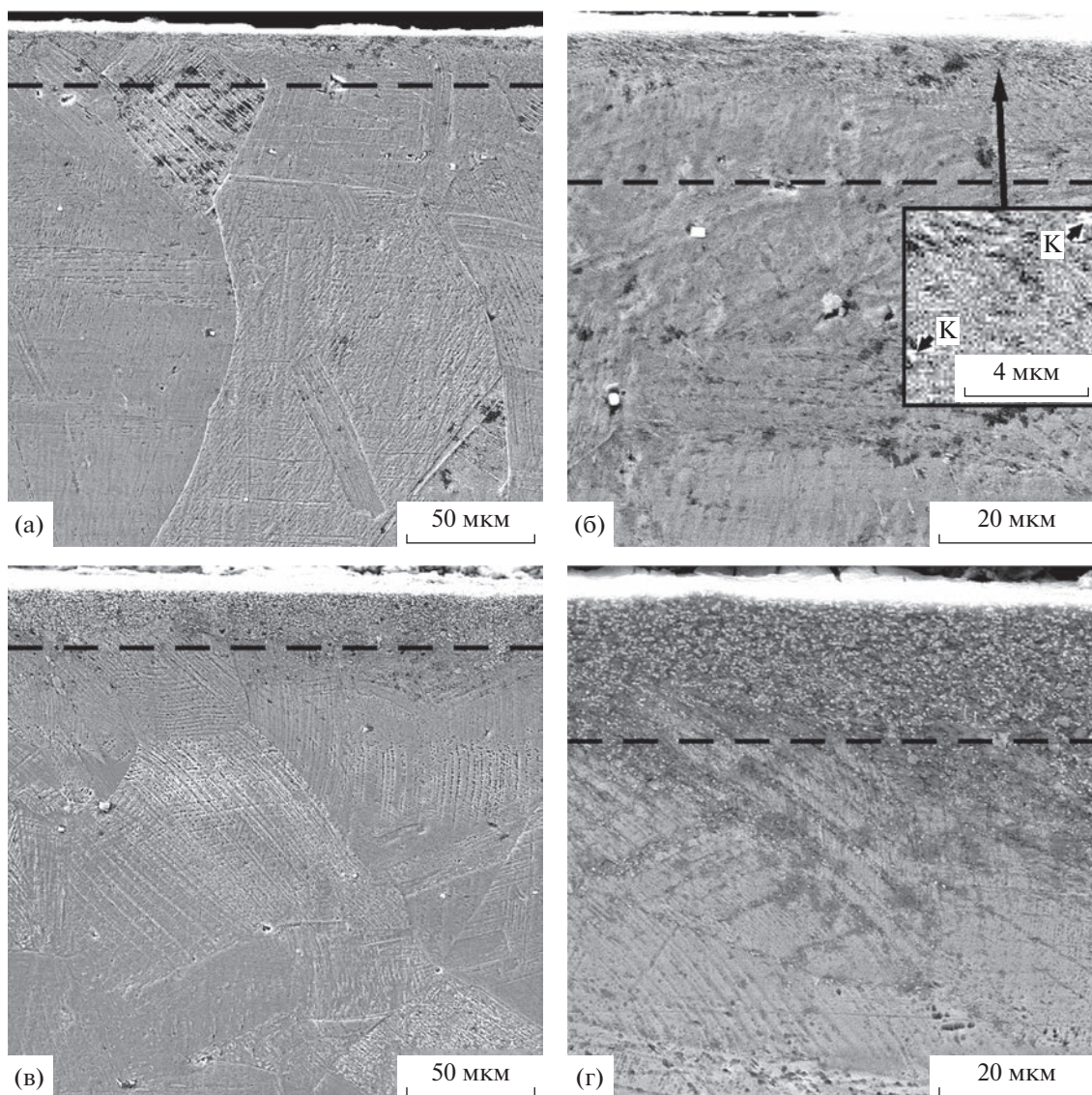


Рис. 5. Структура поверхностного слоя стали AISI 321 (СЭМ) после фрикционной обработки и плазменной цементации при $T = 350$ (а, б) и 500°C (в, г). Стрелками К указаны карбиды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структуры и фазового состава аустенитной стали AISI 321, подвергнутой фрикционной обработке и цементации в плазме электронного пучка при температурах $T = 350$ и 500°C .

Установлено, что плазменная цементация приводит к образованию модифицированного поверхностного слоя, состоящего из обогащенного углеродом аустенита и карбидов. Фазовый состав после цементации при $T = 350$ и 500°C можно определить, как $\gamma_{\text{C}} + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ и $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Fe}_3\text{C}$ соответственно. Глубина модифицированного слоя увеличивается с ростом температуры цементации и составляет 25 мкм при $T = 350^\circ\text{C}$ и не менее 40–45 мкм при $T = 500^\circ\text{C}$.

Фрикционная обработка приводит к формированию в поверхностном слое стали AISI 321 деформированной аустенитно-мартенситной структуры. Фазовый состав после комбинированной обработки, включающей фрикционную обработку и цементацию при $T = 350$ и 500°C можно определить, как $\alpha' + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ и $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Fe}_3\text{C}$ соответственно.

Показано, что комбинированную обработку, включающую фрикционную обработку и плазменную цементацию, целесообразно проводить при температуре цементации $T = 350^\circ\text{C}$, поскольку в этом случае сохраняется сформированная в результате фрикционной обработки деформированная структура, а выделяющиеся карбиды остаются высокодисперсными. При этом фрикционная

обработка должна обеспечивать формирование максимально глубокого диффузионно-активного слоя с дисперсной структурой.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИМАШ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020790147-4, ИФМ УрО РАН по теме № 122021000033-2 “Структура” и ИЭФ УрО РАН по теме № 122011200365-3. Электронная сканирующая микроскопия выполнена в ЦКП “Пластометрия” ИМАШ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров А.В., Скорынина П.А., Юровских А.С., Осинцева А.Л. Влияние технологических условий наноструктурирующей фрикционной обработки на структурно-фазовое состояние и упрочнение метастабильной аустенитной стали // ФММ. 2017. Т. 118. № 12. С. 1300–1311.
2. Savrai R.A., Makarov A.V., Malygina I.Yu., Rogovaya S.A., Osintseva A.L. Improving the strength of the AISI 321 austenitic stainless steel by frictional treatment [Electronic resource] // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2017. Is. 5. P. 43–62. http://dream-journal.org/issues/2017-5/2017-5_149.html.
3. Наркевич Н.А., Шулепов И.А., Миронов И.П. Структура, механические и триботехнические свойства аустенитной азотистой стали после фрикционной обработки // ФММ. 2017. Т. 118. № 4. С. 421–428.
4. Макаров А.В., Коршунов Л.Г. Металлофизические основы наноструктурирующей фрикционной обработки сталей // ФММ. 2019. Т. 120. № 3. С. 327–336.
5. Макаров А.В., Скорынина П.А., Волкова Е.Г., Осинцева А.Л. Влияние фрикционной обработки на структуру, микромеханические и трибологические свойства аустенитной стали 03X16N14M3T // МиТОМ. 2019. № 12. С. 21–24.
6. Макаров А.В., Саврай Р.А., Скорынина П.А., Волкова Е.Г. Развитие методов поверхностного деформационного наноструктурирования сталей // МиТОМ. 2020. № 1(775). С. 62–69.
7. Savrai R.A., Osintseva A.L. Effect of hardened surface layer obtained by frictional treatment on the contact endurance of the AISI 321 stainless steel under contact gigacycle fatigue tests // Mater. Sci. Eng., A. 2021. V. 802. Art. 140679. P. 1–10.
8. Саврай Р.А., Колобылин Ю.М., Волкова Е.Г. Микромеханические характеристики поверхностного слоя метастабильной аустенитной стали, подвергнутой фрикционной обработке // ФММ. 2021. Т. 122. № 8. С. 858–865.
9. Sun Y., Li X., Bell T. Structural characteristics of low temperature plasma carburised austenitic stainless steel // Mater. Sci. Technol. 1999. V. 15. Is. 10. P. 1171–1178.
10. Sun Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels // J. Mater. Process. Technol. 2005. V. 168. P. 189–194.
11. Souza R.M., Ignat M., Pinedo C.E., Tschiptschin A.P. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 204. Is. 6–7. P. 1102–1105.
12. Sun Y. Tribocorrosion behavior of low temperature plasma carburized stainless steel // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 228. P. S342–S348.
13. Tong X., Zhang T., Ye W. Effect of carburizing atmosphere proportion on low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steel // Appl. Mech. Mater. 2014. V. 598. P. 90–93.
14. Duarte M.C.S., Godoya C., Wilson J.C.A.B. Analysis of sliding wear tests of plasma processed AISI 316L steel // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 260. P. 316–325.
15. Liu R.L., Wang S., Wei C.Y., Yan M.F., Qiao Y.J. Microstructure and corrosion behavior of low temperature carburized AISI 304 stainless steel // Materials Research Express. 2019. V. 6. No. 6. Art. 066417.
16. Скорынина П.А., Макаров А.В., Меньшаков А.И., Осинцева А.Л. Влияние низкотемпературной цементации в плазме электронного пучка на упрочнение и шероховатость поверхности метастабильной аустенитной стали // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2019. Т. 21. № 2. С. 97–109.
17. Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И. Низкотемпературное азотирование нержавеющей аустенитной стали в плазме электронного пучка при 400°C // Физика и химия обр. материалов. 2012. № 5. С. 31–36.
18. de Araújo Junior E., Marinho Bandeira R., Dorigão Manfrinato M., Aparecido Moreto J., Borges R., dos Santos Vales S., Atsushi Suzuki P., Sgarbi Rossino L. Effect of ionic plasma nitriding process on the corrosion and micro-abrasive wear behavior of AISI 316L austenitic and AISI 470 super-ferritic stainless steels // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. Is. 2. P. 2180–2191.
19. Spevak L.F., Nefedova O.A., Makarov A.V., Samoilova G.V. Mathematical modelling of plasma nitriding of austenitic stainless steel [Electronic resource] // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2015. Is. 6. P. 68–79. http://dream-journal.org/issues/2015-6/2015-6_65.html.
20. Lin Y., Lu J., Wang L., Xu T., Xue Q. Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment and its effect on structure and properties of plasma nitrided AISI 321 stainless steel // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 5599–5605.
21. Jayalakshmi M., Huilgol P., Ramachandra B.B., Udaya B.K. Microstructural characterization of low temperature plasma-nitrided 316L stainless steel surface with prior severe shot peening // Mater. Des. 2016. V. 108. P. 448–454.
22. Shabashov V.A., Korshunov L.G., Litvinov A.V., Kataeva N.V., Zamatovsky A.E. Increasing the depth of the nitrided layer in the surface of austenitic alloys using friction treatment [Electronic resource] // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2016. Is. 6. P. 17–27. http://dream-journal.org/issues/2016-6/2016-6_108.html.
23. Makarov A.V., Samoilova G.V., Gavrilov N.V., Mamaev A.S., Osintseva A.L., Kurennykh T.E., Savrai R.A. Effect of preliminary nanostructuring frictional treatment on the efficiency of nitriding of metastable austenitic stainless steels // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 204. Is. 6–7. P. 1102–1105.

- nitic steel in electron beam plasma // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1915. Art. 030011.
24. Макаров А.В., Гаврилов Н.В., Самойлова Г.В., Мамеев А.С., Осинцева А.Л., Саврай Р.А. Влияние непрерывного и газоциклического плазменного азотирования на качество наноструктурированной поверхности аустенитной нержавеющей стали // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2017. № 2 (75). С. 55–66.
 25. Menezes M.R., Godoy C., Buono V.T.L., Schwartzman M., Avelar-Batista Wilson J.C. Effect of shot peening and treatment temperature on wear and corrosion resistance of sequentially plasma treated AISI 316L steel // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 309. P. 651–662.
 26. Макаров А.В., Самойлова Г.В., Гаврилов Н.В., Мамеев А.С., Осинцева А.Л., Саврай Р.А. Влияние предварительной деформационной обработки на упрочнение и качество азотированной поверхности аустенитной нержавеющей стали // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2017. № 4(42). С. 67–74.
 27. Liu Zh., Peng Y., Chen Ch., Gong J., Jiang Y. Effect of surface nanocrystallization on low-temperature gas carburization for AISI 316L austenitic stainless steel // International J. Pressure Vessels and Piping. 2020. V. 182. Art. 104053.
 28. Zhidkov I.S., Kukharensko A.I., Makarov A.V., Savrai R.A., Gavrilov N.V., Cholakh S.O., Kurmaev E.Z. XPS characterization of surface layers of stainless steel nitrided in electron beam plasma at low temperature // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 386. No. 125492.
 29. Lu Ya., Li D., Ma H., Liu X., Wu M., Hu J. Enhanced plasma nitriding efficiency and properties by severe plastic deformation pretreatment for 316L austenitic stainless steel // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 15. P. 1742–1746.
 30. Саврай Р.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Осинцева А.Л. Особенности структуры и свойства поверхности метастабильной аустенитной стали, подвергнутой жидкостной цементации при пониженной температуре // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 72–78.
 31. Savrai R.A., Skorynina P.A. Structural-phase transformations and changes in the properties of AISI 321 stainless steel induced by liquid carburizing at low temperature // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 443. Art. 128613.
 32. Бернштейн М.Л., Рахматдт А.Г. Металловедение и термическая обработка стали: справочник в 3 т. М.: Металлургия, 1983. Т. 2. 368 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.3'71'24:551.345:539.3

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ БОРА В СПЛАВАХ Cu–Al–Ni–B С ТЕРМОУПРУГИМ МАРТЕНСИТНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. А. Э. Свирид^а, *, Н. Н. Куранова^а, В. В. Макаров^а, В. Г. Пушин^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620077 Россия

*e-mail: svirid2491@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Впервые, используя оптическую, растровую и просвечивающую электронную микроскопию и рентгенофазовый анализ в комплексе с измерениями механических свойств на растяжение, получены данные об особенностях структуры сплавов Cu–Al–Ni–(B) с разным содержанием легирующих элементов: алюминий в пределах (10–14 мас. %), никель (3, 4, 4.5 мас. %) и бор (0.02–0.3 мас. %). Изучено влияние бора на размеры зерен, структуру, фазовый состав, механические свойства сплавов с эффектом памяти формы. Исследована локализация боридов алюминия в структуре и установлен эффект торможения роста зерен в ($\alpha + \beta$)- и β -сплавах Cu–Al–Ni–B как в литом состоянии, так и после термической обработки.

Ключевые слова: медные сплавы, легирование бором, микроструктура, закалка, термоупругое мартенситное превращение, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323023600430, EDN: OLSSUH

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники требует создания новых смарт-сплавов, которые могут быть использованы в изделиях, устройствах и механизмах в широком спектре соответствующих термосиловых и иных условий эксплуатации. Однако критическим недостатком большинства поликристаллических смарт-материалов (за исключением бинарных сплавов никелида титана) являются их низкая пластичность и хрупкость [1]. Это не позволяет реализовать присущие им уникальные эффекты как при циклическом многократном, так и при однократном применении. Все более важными становятся задачи разработки методов получения, оптимального легирования и термомеханической обработки таких поликристаллических материалов с целью их упрочнения и одновременно пластификации для последующего разнообразного промышленного применения. Класс экономически выгодных смарт-материалов составляют медные ($\alpha + \beta$)- и β -низкомодульные сплавы с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) и эффектами памяти формы (ЭПФ) системы Cu–Al–Ni [2–4]. Их отличает невысокая стоимость при производстве, благоприятные тепло- и электропроводность и технологичность при обработке. В монокристаллическом состоянии они обладают превосходными характеристиками ЭПФ.

Вместе с тем в обычном крупнозернистом состоянии данные поликристаллические сплавы отличаются низкие пластичность, трещиностойкость, усталостная долговечность. Интеркристаллитная хрупкость является одной из ключевых причин, препятствующих практическому использованию медных сплавов с ЭПФ [5, 6]. В эвтектоидных медных сплавах обычно снижение пластичности обусловлено химической ликвацией и гетерогенным, особенно зернограничным, распадом, прежде всего при температурах ниже границы эвтектоидного распада ($T_{\text{эп}}$), близкой 840 К [6]. Кроме того, данное явление усугубляет свойственная медным сплавам крупнозернистость (размер зерен достигает нескольких миллиметров) [1]. Наконец, важной специфической причиной интеркристаллитного разрушения является высокая анизотропия упругих модулей $A = C_{44}/C'$ (12–13 единиц) медных сплавов, метастабильных по отношению к ТМП [6, 7], которая для упругоизотропных низкомодульных и пластичных сплавов никелида титана составляет 1–2 [8]. Большая упругая анизотропия при ТМП приводит к значительным упругим напряжениям на стыках мартенситных пакетов и особенно на границах зерен, а уровень напряжений и их локализация на границах тем больше, чем крупнее зерна сплавов. Когда такие сплавы на медной основе после выплавки, горя-

чей деформации и термообработки приобретают мелкозернистую структуру (до 60 мкм), их механические свойства улучшаются, а именно, удлинение до разрушения увеличивается на 40–50%, напряжение — почти на 30%, а сопротивление усталостному разрушению увеличивается в 10–100 раз [1].

В настоящее время известны различные методы измельчения зеренной структуры сплавов с ЭПФ [9–15]. С целью подавления роста зерна и увеличения скорости зародышеобразования при кристаллизации применяют такие способы как комплексное микролегирование [1, 16], порошковая металлургия [17], быстрая закалка из расплава [18, 19].

При реализации современного метода целевого микролегирования для получения мелкозернистой структуры в объемных сплавах необходимо учитывать, что вводимые по отдельности или комплексно добавки имеют небольшую растворимость в легируемых сплавах Cu–Al–Ni. Кроме того, некоторые из легирующих элементов образуют соединения с основными химическими элементами в виде дисперсных частиц, которые, в свою очередь сдерживают рост зерен, но могут приводить к охрупчиванию сплавов [1, 4]. Известны попытки измельчения зерен в сплавах Cu–Al–Ni путем легирования Ti, V, Mn [1, 16, 17]. Так, добавка Ti и V в литых сплавах при кристаллизации вызывает подавление процессов образования и роста столбчатых кристаллитов-зерен и развития разнотерности и, напротив, способствует формированию мелких равноосных зерен, предотвращая зарождение и рост трещин при кристаллизации и последующей прокатке. Дополнительный эффект от легирования Ti и/или V при нагреве сплавов после деформационной обработки проявляется в сдерживании роста зерен и огрубления микроструктуры. Мелкозернистые сплавы, микролегированные Ti и/или V, при испытаниях на сжатие деформируются на 20% при $T > 573$ К, а при испытаниях на растяжение при 923 К демонстрируют эффект сверхпластичности с удлинением до 300%. Отмечается, что с введением титана или ванадия сплав при холодной прокатке или волочении достигает степени деформации около 10%, что невозможно реализовать в тройном сплаве Cu–Al–Ni. Обратимая деформация при ТМП в мелкозернистых сплавах, изготовленных таким способом, равна 5%, тогда как псевдоупругая деформация — 5.5%, что на 1–1.5% выше, чем в крупнозернистых тройных сплавах. К числу эффективных, но малоизученных микродобавок относят бор [1].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния микролегирования бором в $\alpha + \beta$ - и β -сплавах системы Cu–Al–Ni на структурно-фазовые превращения и механические свойства спла-

вов в литом состоянии, а также после термомеханической обработки.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплавы Cu–Al–Ni–B были выплавлены из высокочистых компонентов (чистотой 99.99%), взятых в различном соотношении: Cu (основа), Al (10, 14 мас. %), Ni (3, 4, 4.5 мас. %) и порошок B (0.02–0.3 мас. %) в отделе прецизионных сплавов ЦКП ИФМ УрО РАН. Литые слитки сплавов были подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 1173 К, 8 ч, ковке при 1223–1023 К и охлаждению на воздухе. Также была проведена дополнительная термическая обработка (ТО) кованных сплавов, которая включала нагрев при температуре 1223 К, 10 мин и закалку в воде. Структуру, фазовый и химический состав сплавов изучали методами рентгеновской дифрактометрии, оптической микроскопии (ОМ), просвечивающей и растворяющей электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ, включая режим регистрации изображения в обр-ратнорассеянных электронах (ОРЭ) и энергодисперсионный спектральный микроанализ (ЭДС)). Рентгеновские исследования проводили в монокроматизированном излучении Cu $K\alpha$ на дифрактометре ДРОН-3М. ОМ выполняли с помощью микроскопа Альтами МЕТ 2С. Использовали также оборудование ЦКП ИФМ УрО РАН: ПЭМ Tecnai G² 30 (ускоряющее напряжение 300 кВ), РЭМ Quanta 200, оснащенный системой Pegasus и приставкой для ЭДС (ускоряющее напряжение 30 кВ), РЭМ Tescan Mira, оснащенный приставкой ЭДС Ultim Max 100 (ускоряющее напряжение 30 кВ). Финишное утонение фольг диаметром 3 мм для ПЭМ выполняли на установке GATAN PIPS II. Испытания на растяжение и определение механических свойств цилиндрических ($\varnothing = 3$ мм) стандартных образцов проводили на универсальной испытательной машине Instron 5982.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Известно, что в сплавах системы Cu–Al–Ni при температуре 838 К ($T_{\text{эп}}$) и ниже в равновесных условиях происходит эвтектоидный распад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$. Период кристаллической решетки α -фазы a_α равен 0.361 нм (с ГЦК-решеткой типа Al) и γ_2 -фазы (на основе интерметаллида Cu_9Al_4 с кубической решеткой $D8_3$) a_{γ_2} равен 0.870 нм, а также образуются выделения при температурах ниже $T_{\text{эп}}$ β'_2 -фазы с ОЦК-решеткой типа $B2'$ на основе NiAl ($a_{B2'}$ равен 0.289 нм) [1, 15, 20]. В проведенных ранее исследованиях было установлено, что закалка сплавов системы Cu–Al–Ni из однофазной β -области предотвращает эвтектоидный распад [9–14]. Добавки 3–4.5 мас. % Ni

снижают диффузионную подвижность атомов меди и алюминия, тем самым сдерживая эвтектоидный распад высокотемпературной β -фазы при закалке, тогда как повышение концентрации алюминия приводит к снижению критических температур M_s , M_f , A_s , A_f [15]. При этом важно, что в процессе охлаждения или термической обработки при температурах выше M_s , наряду с распадом, происходит атомное упорядочение $A2(\beta) \rightarrow B2(\beta_2) \rightarrow D0_3(\beta_1)$. Дальний атомный порядок аустенитной атомно-упорядоченной β_1 -фазы наследуется мартенситом, что обеспечивает его термоупругость [1, 7]. Поскольку охлаждение на воздухе сплавов Cu–Al–Ni послековки не позволило предотвратить их эвтектоидный распад, нами была выполнена процедура закалки в воде от 1223 К, с предварительной выдержкой 10 мин. По данным рентгенографических исследований установлено, что в кованых закаленных сплавах с концентрацией алюминия 10 и 14 мас. % за счет ТМП образуются двойникованные мартенситные фазы по схемам $\beta_1(D0_3) \rightarrow \beta'_1(18R)$ (с параметрами длиннопериодной моноклинной решетки $18R$ $a = 0.4450$ нм, $b = 0.5227$ нм, $c = 3.8050$ нм, $\beta = 91.0^\circ$) и $\beta_1(D0_3) \rightarrow \gamma'_1(2H)$ (с параметрами орторомбической решетки $2H$ $a = 0.4390$ нм, $b = 0.5190$ нм, $c = 0.4330$ нм) (рис. 1а).

В сплаве Cu–10Al–4.5Ni образующийся при резком охлаждении мартенсит характеризовался грубой зигзагообразной и пластинчатой пакетной морфологией чередующихся попарно-двойникованных кристаллов (рис. 2а, 2б). Размеры зерен бывшей аустенитной фазы, предшествовавшей ТМП, достигали 0.5–1 мм (рис. 2а).

На ПЭМ-изображениях отчетливо наблюдались тонкие вторичные нанодвойники (рис. 2в) и антифазные границы (АФГ) в пластинах мартенсита (рис. 2г). Наследуемые от β_1 -аустенита АФГ являются следствием многозародышевого механизма атомного упорядочения $\beta(A2)$ в $B2$ - и $D0_3$ -сверхструктуру.

Для микроструктуры горячекованного закаленного сплава Cu–14Al–3Ni характерно наличие крупных полиэдрических зерен размером от 0.5 до 1.5 мм. Очевидно вследствие химической ликвации еще в процессе кристаллизации, различные по контрасту области, наблюдаемые на ОМ- и РЭМ-изображениях (рис. 3а, 3б), отличались по элементному составу: имели либо повышенное содержание Cu, либо были обогащены Al и Ni. По данным структурных ПЭМ-исследований сплав при охлаждении до комнатной температуры испытывал ТМП с образованием двух мартенситных фаз β'_1 и γ'_1 (рис. 3в).

Для уменьшения размеров зерен в сплавах системы Cu–Al–Ni было проведено легирование разным количеством бора.

Охлаждение литых сплавов Cu–10Al–(3, 4.5)Ni–(0.02–0.3)B, как и Cu–14Al–(3, 4)Ni–(0.02–0.3)B, на воздухе сопровождалось одновременно эвтектоидным распадом по реакции $\beta \rightarrow \alpha + \beta_2 + \gamma_2$ и образованием мартенсита β'_1 . На рис. 4 представлен пример РЭМ-изображения микроструктуры литого сплава Cu–10Al–3Ni–0.3B и картирования выделенной области по химическим элементам в их характеристическом излучении. В частности, анализ изображений показал, что в сплаве присутствуют частицы типа Ni–Al, Al–B, Al–Ni–B.

При этом наблюдалось формирование микрокристаллической структуры сплавов с размерами зерен 300–450 мкм (рис. 5). Отчетливо различаются по контрасту частицы бора, размеры которых составляют 150–400 нм, локализованные как на границах, так и в объеме зерен (см. рис. 5г). Дисперсные выделения β'_2 -фазы на основе Ni–Al имели размеры, не превышающие 1 мкм (см. рис. 4). Частицы β'_2 -фазы ранее были обнаружены нами при прямом разрешении методом ПЭМ в сплаве Cu–14Al–4Ni после равноосного сжатия при 1223 К. Установлено, что данная фаза выделяется при температурах ниже $T_{\text{эп}}$ преимущественно гетерогенно по границам, а при продолжительном охлаждении сплава на воздухе и в объеме α -зерен [12].

Отметим, что при охлаждении, одновременно с распадом происходило ТМП с образованием мартенсита пакетно-игльчатой морфологии (рис. 4–6). Известно, что сплавы Cu–Al–Ni с концентрацией Al 10 мас. % испытывают ТМП при высоких температурах M_s и M_f (850 и 870 К соответственно). Критические температуры прямого термоупругого мартенситного превращения зависят от концентрации Al [15].

При увеличении содержания алюминия более 10 мас. % удается практически полностью избежать образования α -фазы в сплавах при кристаллизации, о чем свидетельствуют рентгенографические и микроструктурные исследования (рис. 1б, рис. 6). Так, методом РЭМ при разных увеличениях и в режиме ОРЭ наблюдалась γ_2 -фаза с морфологией в виде “клевера”, а также “редкие” пакеты мартенсита, образованного в процессе ТМП во время охлаждения при относительно низких температурах (рис. 6).

Для формирования в сплавах, легированных бором, более мелких зерен аустенита была также проведена высокотемпературная термомеханическая обработка, включающая горячую ковку и дополнительный нагрев под закалку из однофазной высокотемпературной β -области. Такая обработка сплавов с концентрацией Al 14 мас. % позволила, во-первых, сформировать в сплавах упорядоченное состояние $D0_3(\beta_1)$ со сверхструктурой с

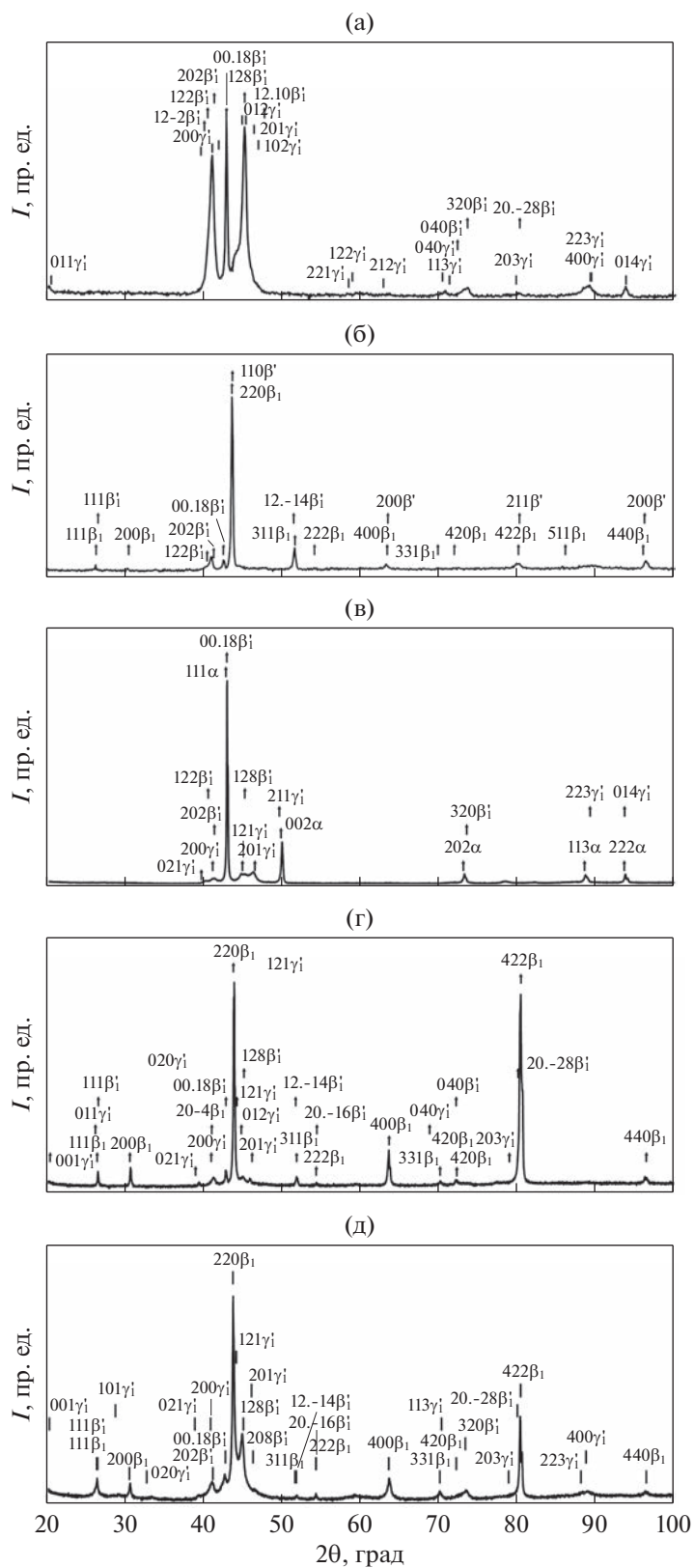


Рис. 1. Типичные рентгеновские дифрактограммы исследованных сплавов: Cu-14Al-3Ni послековки и заковки от 1223 K (а); Cu-14Al-3Ni-0.05B в литом состоянии (б); Cu-10Al-4.5Ni-0.1B (в), Cu-14Al-3Ni-0.2B (г) и Cu-14Al-4Ni-0.3B (д) послековки и заковки от 1223 K, 10 мин.

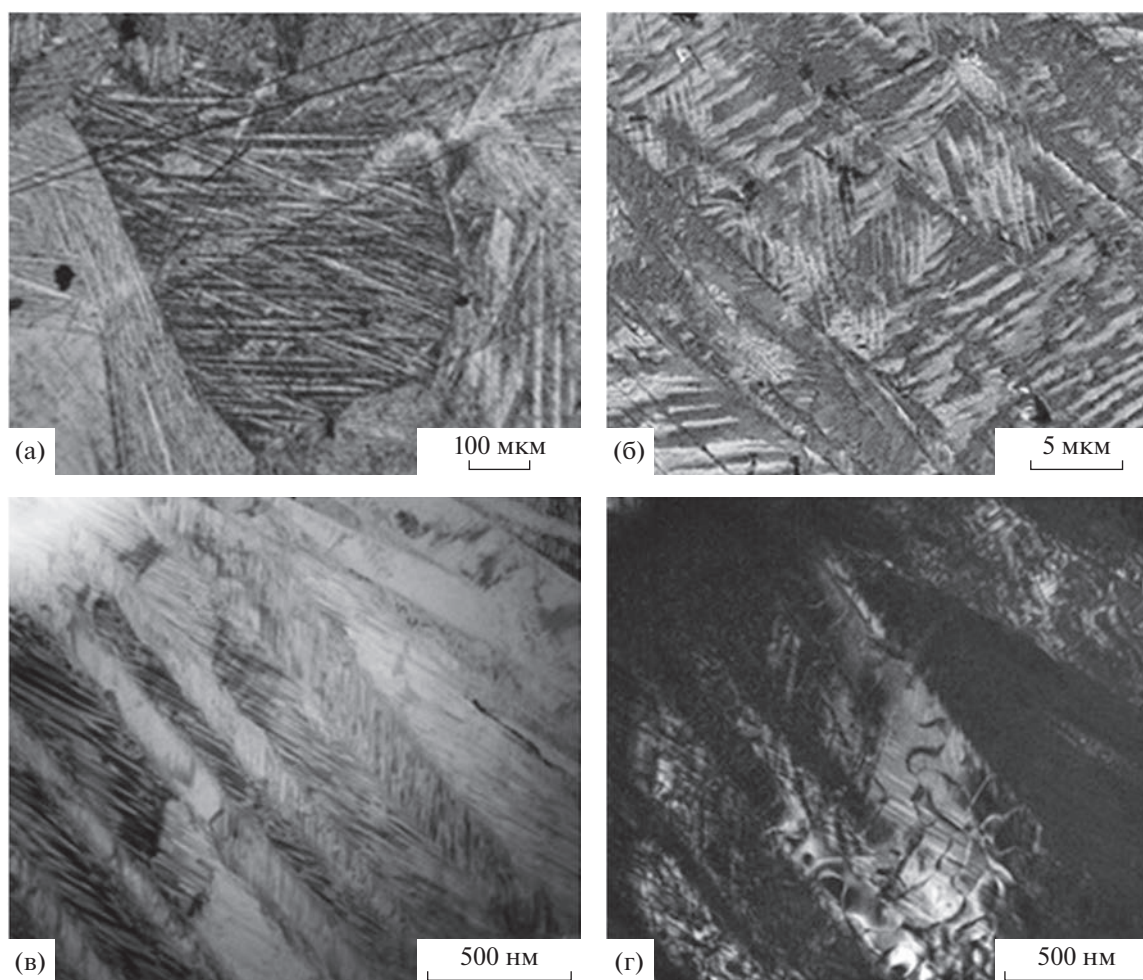


Рис. 2. ОМ- (а), РЭМ- (б) и ПЭМ- (в, г) изображения мартенситной микроструктуры сплава Cu–10Al–4.5Ni после горячейковки и закалки от 1223 К.

удвоенным периодом элементарной ячейки (рис. 1г, 1д), которая при быстром охлаждении испытывает ТМП $\beta_1(D0_3) \rightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$, а, во-вторых, предотвратит эвтектидный распад и устранить химическую неоднородность (см. рис. 1в–1д). Кроме того, наблюдались равноосные зерна размерами вплоть до 150 мкм, что почти в 10 раз меньше, чем в кованных сплавах-прототипах без бора. Частицы бора, локализуясь на границах и в объеме зерен, сдерживали движение границ, оказывая “барьерный” эффект во время нагрева под закалку, не влияя на изменение фазового состава.

Микродобавка бора (0.02 мас. %) в сплавы системы Cu–Al–Ni также повлияла на уменьшение размеров зерен (рис. 7). После нагрева и закалки размеры зерен были в 2 раза мельче (400–500 мкм), чем в сплавах без бора (рис. 7а и 2а). На ПЭМ-изображениях тонкой структуры сплавов (рис. 8) наблюдались мартенситные фазы β'_1 и γ'_1 в основном однопакетной морфологии в пределах исход-

ных аустенитных зерен. Равномерно распределенные частицы бора прямоугольной формы и в виде кубоидов не оказывали “барьерного” эффекта при ТМП.

Механические свойства изученных сплавов приведены на рис. 9 и в табл. 1. Анализ получен-

Таблица 1. Механические свойства сплавов систем Cu–Al–Ni–(B) послековки и закалки от 1223 К

Состав	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	d , мкм
Cu–10Al–3Ni	520	200	5	
Cu–10Al–4.5Ni	400	230	4	900
Cu–10Al–4.5Ni–0.1B	630	220	9	100
Cu–10Al–4.5Ni–0.2B	820	200	6	150
Cu–14Al–3Ni	250	120	3	1000
Cu–14Al–3Ni–0.2B	640	270	6	150
Cu–14Al–4Ni–0.02B	490	100	5.5	500

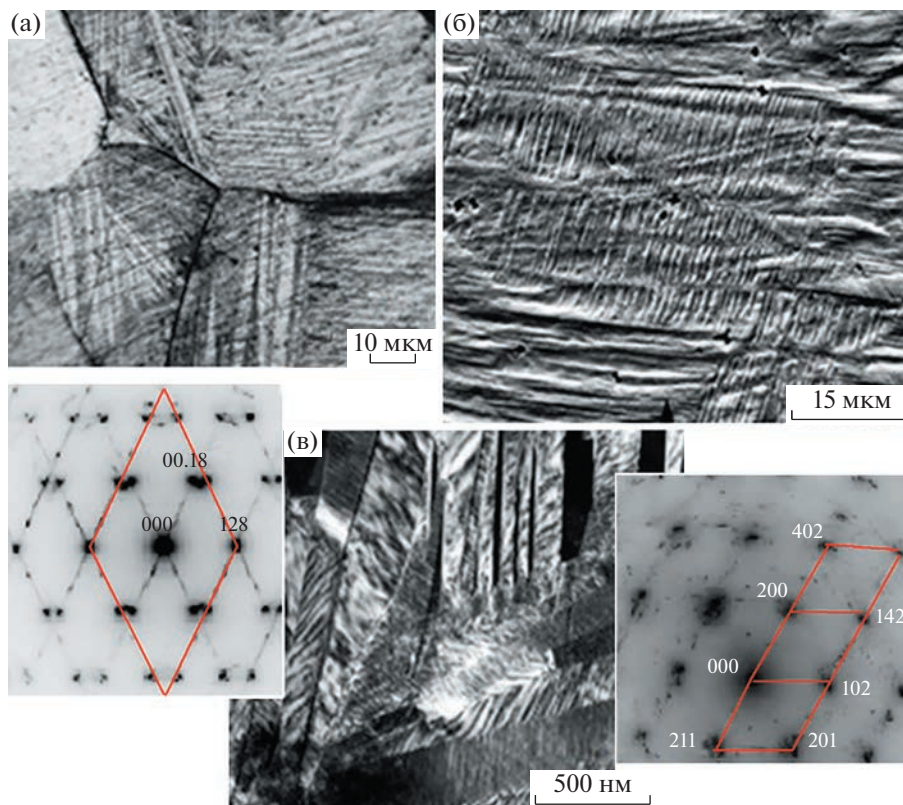


Рис. 3. ОМ- (а), РЭМ- (б) и ПЭМ- (в) изображения мартенситной микроструктуры сплава Cu–14Al–3Ni послековки и закалки от 1223 К. Микроэлектроннограммы на вставке соответствуют мартенситным фазам (слева – β'_1 , справа – γ'_1).

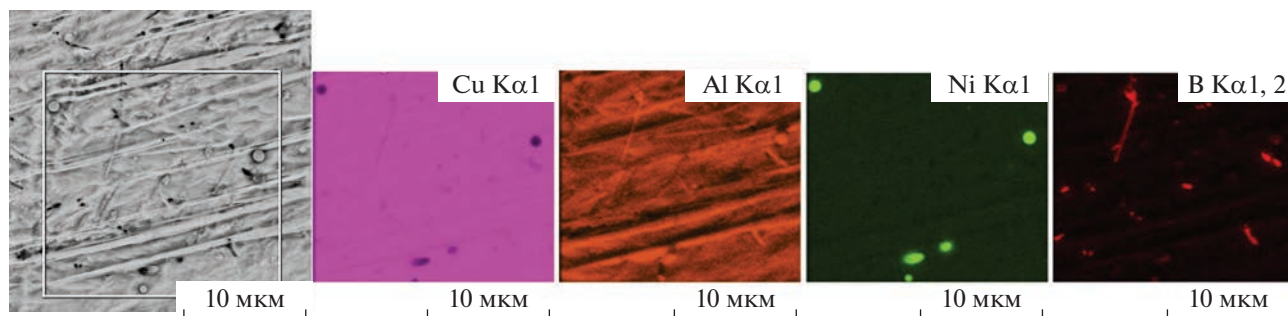


Рис. 4. РЭМ-изображение микроструктуры и картирование по химическим элементам в характеристическом излучении при энергодисперсионном микроанализе литого сплава Cu–10Al–3Ni–0.3B.

ных данных механических испытаний на одноосное растяжение показал, что уменьшение размеров зерен (d) сплавов в результате легирования бором и закалки приводит к возрастанию всех механических свойств (σ_B , $\sigma_{0.2}$, δ), необходимых для реализации ЭПФ.

Фрактографический анализ сплавов Cu–Al–Ni с добавкой бора после испытаний на растяжение показал, что изломы имеют квазивязкий характер в отличие от сплавов без бора. На рис. 10а, 10б отчетливо видны участки как ручейного и мелкоя-

мочного разрушения, так и гладкие зоны внутризеренного скола. Локализованные частицы бора в теле и по границам зерен, по-видимому, обеспечили повышенную деформируемость сплавов с появлением вязкого механизма разрушения. Для сплава с наименьшим содержанием бора (0.02 мас. %) было характерно хрупкое интеркристаллитное разрушение, которое происходило по границам зерен и пакетам мартенсита (рис. 10в). Такая концентрация бора, по-видимому, не обеспечила высокую пластичность при растяжении,

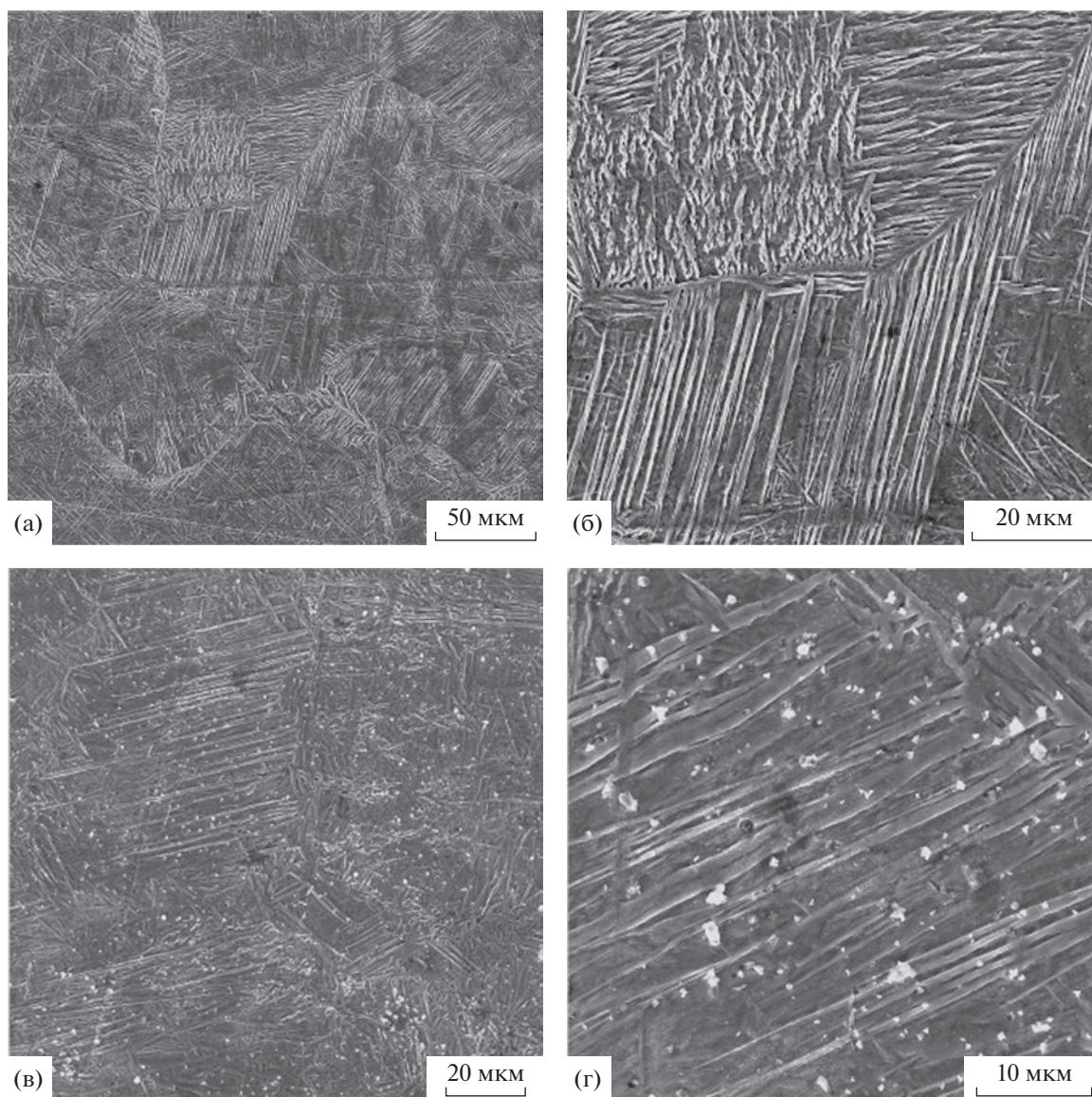


Рис. 5. РЭМ-изображения микроструктуры литых сплавов Cu–10Al–4.5Ni–0.1B (а, б) и Cu–10Al–3Ni–0.2B (в, г).

но, тем не менее, позволила достигнуть повышенных значений предела прочности σ_B и удлинения до разрыва δ .

ВЫВОДЫ

1. Данные рентгеноструктурного и фазового анализов показали, что в результатековки и последующей закалки из однофазной β -области в сплавах Cu–Al–Ni с повышенной концентрацией алюминия происходит упорядочение $A2(\beta) \rightarrow B2(\beta_2) \rightarrow D0_3(\beta_1)$ с формированием сверхструктуры более высокого порядка. Это, в свою очередь, обеспечивает прохождение ТМП с образованием мартенситных фаз $2H$ и $18R$ в сплавах.

2. По данным микроструктурных исследований было установлено, что в сплавах Cu–Al–Ni, легированных бором, частицы Al–B, Al–Ni–B, размеры которых не превышают 400 нм, равномерно распределены по объему сплавов. Установлена и частичная локализация частиц бора по границам зерен. При этом имеет место химическое расслоение В.

3. Установлено, что микролегирование бором в концентрациях (0.02 до 0.2 мас. %) обеспечивает измельчение зерен до 400 мкм в литых $\alpha + \beta$ - и β -сплавах Cu–Al–Ni–B, в то время как в литых сплавах без бора размеры зерен достигают 1.5 мм.

4. Сплавы, легированные бором, при механических испытаниях на одноосное растяжение так же продемонстрировали эффект упрочнения и

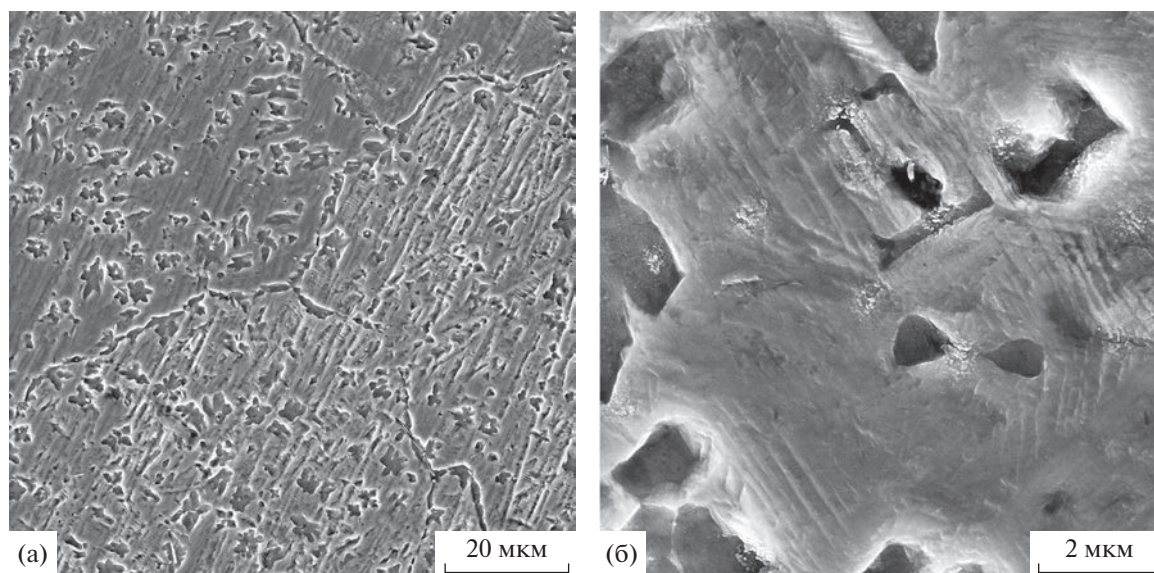


Рис. 6. РЭМ-изображения микроструктуры литого сплава Cu-14Al-3Ni-0.2B (а) в режиме обратнорассеянных электронов и литого сплава Cu-14Al-4Ni-0.02B (б) в режиме отраженных электронов.

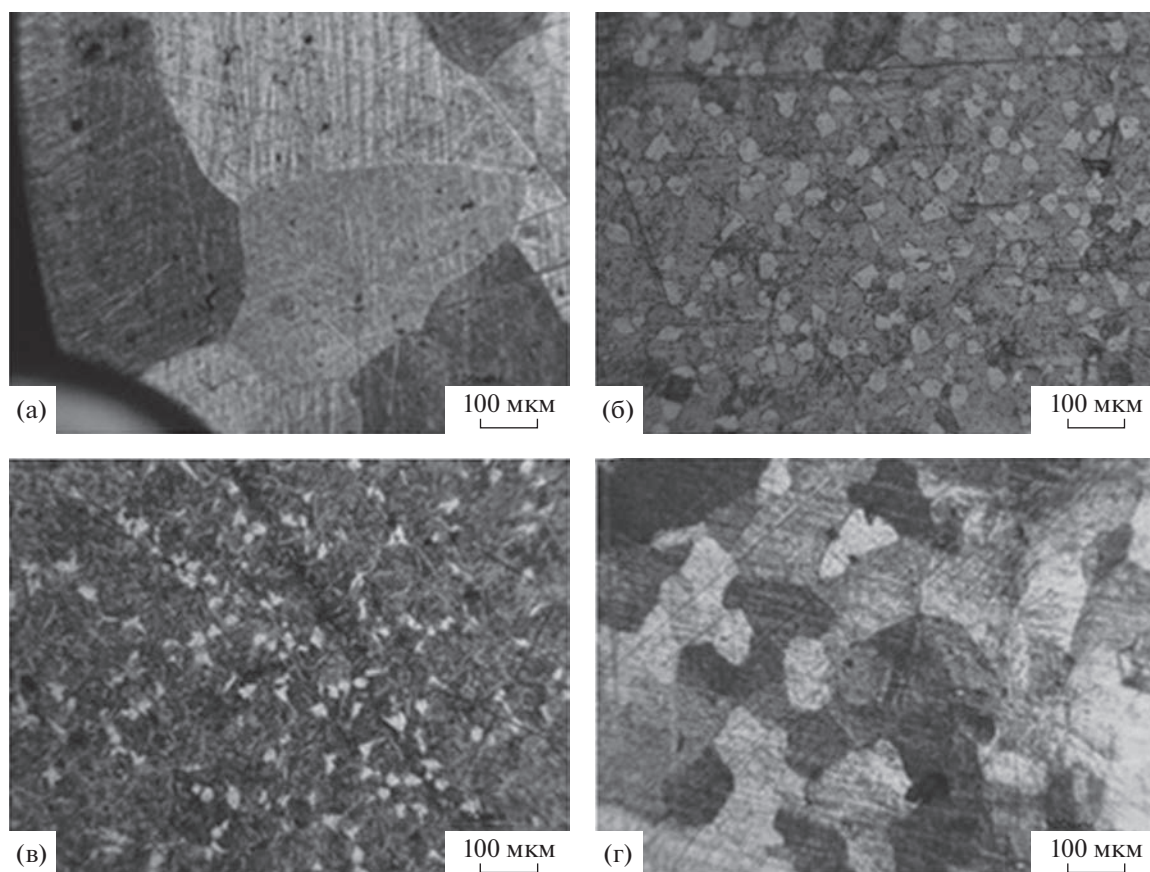


Рис. 7. ОМ-изображения мелкозернистой микроструктуры сплавов Cu-10Al-4.5Ni-0.02B (а), Cu-10Al-4.5Ni-0.1B (б), Cu-10Al-4Ni-0.2B (в), Cu-14Al-3Ni-0.2B (г) после ковки и заковки в воде от 1223 К.

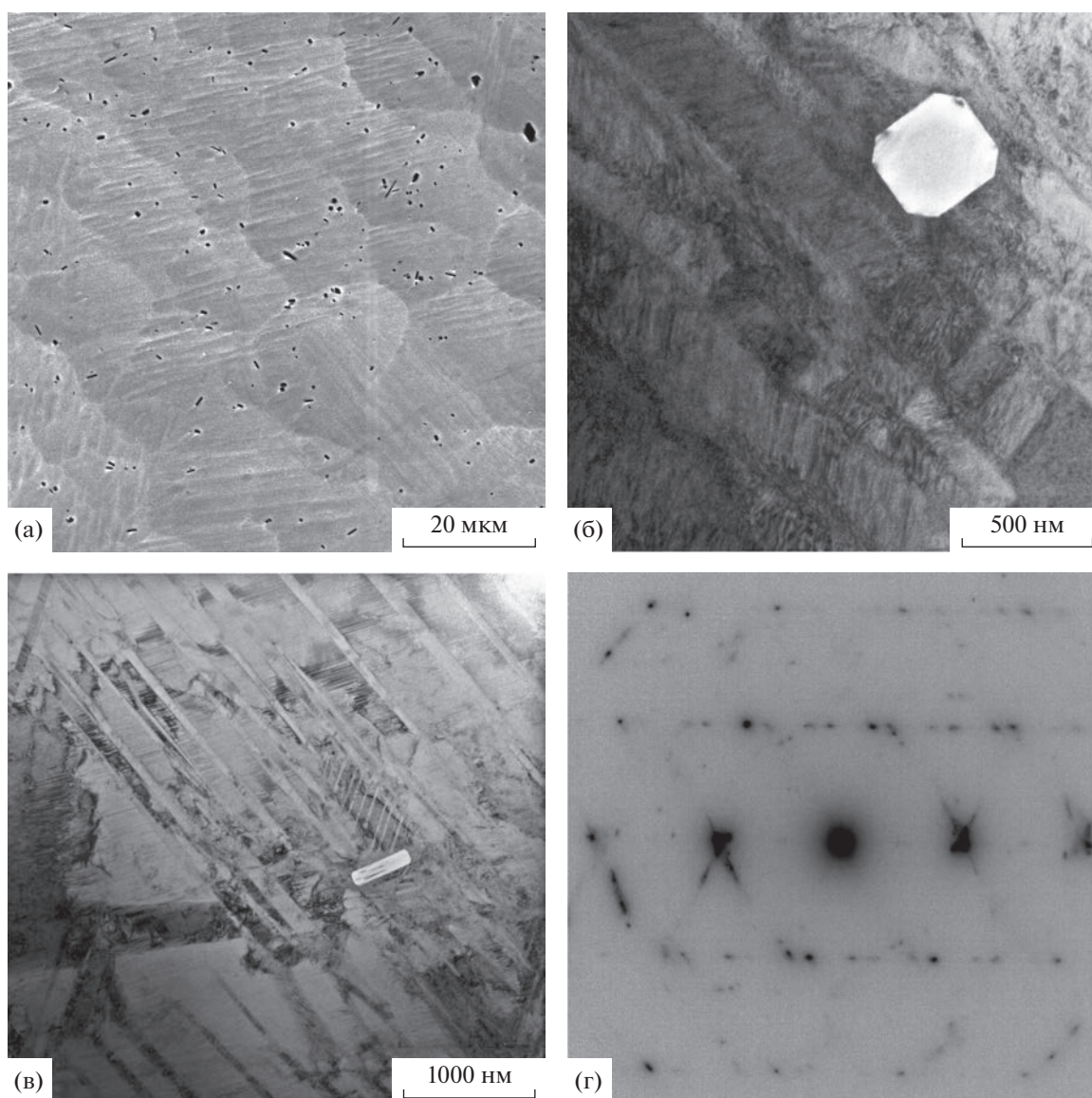


Рис. 8. РЭМ- (а) и ПЭМ- (б, в) изображения микроструктуры и соответствующая электронограмма (г) с мартенситной структурой сплава Cu–10Al–4Ni–0.2B послековки и заковки в воде от 1223 К.

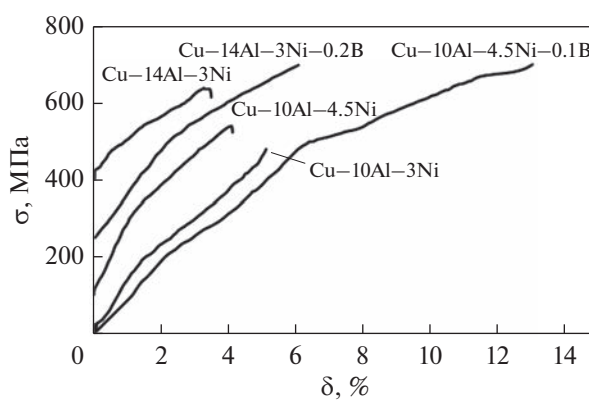


Рис. 9. Кривые растяжения σ – δ сплавов Cu–Al–Ni–(B) послековки и заковки от 1223 К.

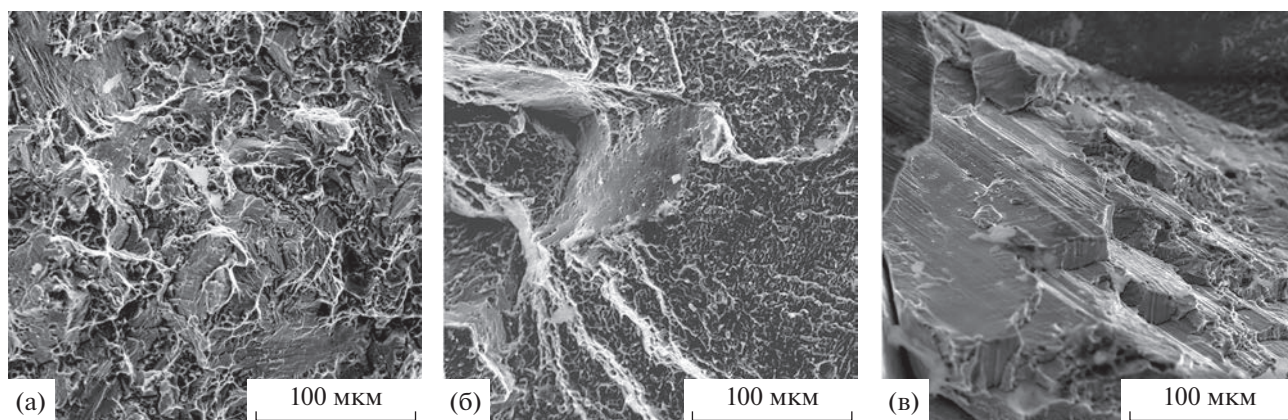


Рис. 10. РЭМ-изображения поверхности разрушения сплавов Cu–10Al–4Ni–0.1B (а), Cu–14Al–3Ni–0.2B (б) и Cu–14Al–4Ni–0.02B (в) после ковки и закалки в воде от 1223 К.

повышения пластичности. Так, например, исходно крупнозернистый сплав-прототип Cu–14Al–3Ni достигал предела прочности σ_B (250 МПа), предела упругости $\sigma_{0.2}$ (120 МПа) и удлинения до разрушения δ (3%), что почти в 2.5 раза меньше, чем характеристики сплава с добавкой 0.2% В.

5. В сплаве с наименьшей концентрацией бора 0.02%, несмотря на незначительное измельчение зерен, механически характеристики оказались выше, чем у сплавов без бора. Установлен и характер разрушения сплавов – от квазивязкого при концентрации бора 0.1–0.2 мас. % до интеркристаллитного, с концентрациями бора от 0 до 0.02%.

Синтез сплавов, легированных бором, и их аттестация в литом состоянии, а также после термической обработки выполнены за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-72-00056). Результаты исследований кованных сплавов без бора получены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Структура”, № АААА-А18-118020190116-6). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Авторы благодарны Д. И. Давыдову за изготовление сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигута Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
2. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. О термоупругом равновесии при мартенситных превращениях // ДАН СССР. 1949. Т. 66. № 2. С. 211–214.
3. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
4. Лухачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. Ленинград: ЛГУ, 1987. 218 с.
5. Sedláček P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Mañosa L. Elastic Constants of bcc Austenite and 2H Orthorhombic Martensite in CuAlNi Shape Memory Alloy // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3643–3661.
6. Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu–Zn–Al shape memory alloys // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 211904.
7. Dasgupta R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present Scenario and future prospects // J. Mater. Res. 2014. V. 29. № 16. P. 1681–1698.
8. Хачин В.Н., Муслов С.А., Пушин В.Г., Чумляков Ю.И. Аномалии упругих свойств монокристаллов TiNi–TiFe // ДАН СССР. 1987. Т. 295, № 3. С. 606–609.
9. Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A. Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // Materials. 2019. V. 12. P. 2616–2640.
10. Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Гундеров Д.В. Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu–14Al–3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 393–401.
11. Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В. Влияние температуры изотермической осадки на структуру и свойства сплава Cu–14 мас. % Al–4 мас. % Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
12. Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Лукьянов А.В. Эффект пластификации сплава Cu–14Al–4Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадки // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. С. 19–22.
13. Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н. Применение изотермической осадки для мегапластиче-

- ской деформации beta-сплавов Cu–Al–Ni // ЖТФ. 2020. Т. 90. С. 1088–1094.
14. Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Уксусников А.Н. Влияние термообработки на структуру и механические свойства нанокристаллического сплава Cu–14Al–3Ni, полученного кручением под высоким давлением // ФММ. 2021. Т. 122. № 9. С. 948–956.
15. Pushin V., Kuranova N., Svirid A., Uksusnikov A., Ustyugov Y. Design and Development of High-Strength and Ductile Ternary and Multicomponent Eutectoid Cu-Based Shape Memory Alloys: Problems and Perspectives // Metals. 2022. V. 12. P. 1289–1321.
16. Saud S.N., Hamzah E., Abubakar T., Bakhsheshi-Rad H.R. Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu–Al–Ni–X (X = Mn or Ti) // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015. V. 25. P. 1158–1170.
17. Li Z., Pan Z.Y., Tang N., Jiang Y.B., Liu N., Fang M., Zheng F. Cu–Al–Ni–Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 417. P. 225–229.
18. Lojen G., Anzel I., Kneissi A., Križman A., Unterweger E., Kosec B., Bizjak M. Microstructure of rapidly solidified Cu–Al–Ni shape memory alloy ribbons // J. Mater. Process. Techn. 2005. V. 162–163. P. 220–229.
19. Lovey F.C., Condo A.M., Guimpel J., Yacaman M.J. Shape memory effect in thin films of a Cu–Al–Ni alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 481–482. P. 426–430.
20. Sun, Y.S. Lorimer G.W., Ridley N. Microstructure and its development in Cu–Al–Ni alloys // Met. Trans. A. 1990. V. 21A. P. 585–588.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:620.193.918.4

О ВЫДЕЛЕНИИ $\{111\}_{\text{Al}}$ ПЛАСТИН Ω -ФАЗЫ В СПЛАВЕ Al–Cu–Mg

© 2023 г. И. С. Зуйко^а*, М. Р. Газизов^а, Р. О. Кайбышев^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»),
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

*e-mail: zuiko_ivan@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Работа посвящена исследованию особенностей выделения $\{111\}_{\alpha}$ пластин Ω -фазы в Al–Cu–Mg сплаве с отношением Cu/Mg > 10 и низким содержанием Si. Впервые было установлено, что в отличие от Al–Cu–Mg-сплавов с добавлением Ag, в исследованном сплаве выделение наноразмерных пластин с габитусной плоскостью $\{111\}_{\alpha}$ происходит по гетерогенному механизму, а именно вдоль малоугловых границ, линий дислокаций и на межфазной границе раздела θ' -фаза/Al-матрица.

Ключевые слова: фазовые превращения, упрочняющие частицы, старение, термоупрочняемый сплав, гетерогенное выделение

DOI: 10.31857/S0015323022601787, **EDN:** OJUOAU

ВВЕДЕНИЕ

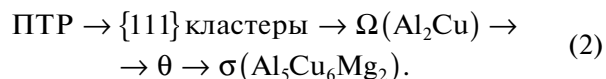
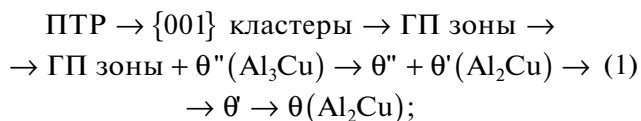
Одной из базовых концепций современного материаловедения является формирование в материале желаемой микроструктуры, которая зависит от его химического состава и условий обработки. С этой точки зрения термоупрочняемые алюминиевые сплавы представляют собой коммерчески важную группу материалов, поскольку их свойства могут быть улучшены за счет выбора оптимальных условий обработки [1].

На сегодняшний день хорошо известно, что микролегирование может приводить к повышению эксплуатационных характеристик сплавов. Например, добавки Mg в сплав Al–Cu повышают его прочность, пластичность и жаропрочность [1]. Однако, несмотря на тот факт, что первый дуралюмин (сплав Al–Cu–Mg) был открыт более века назад, в научной среде и сегодня обсуждаются механизмы выделения и взаимодействия с дислокациями упрочняющих элементов — кластеров/зон/фаз.

Фазовый состав и свойства бинарных Al–Cu-сплавов довольно хорошо описаны в литературе, поскольку служат базой широкому классу термоупрочняемых сплавов (2xxx серии по версии Aluminum Association). В связи с этим в данной работе мы рассматриваем композиции с небольшими добавками Mg и других элементов, которые оказывают влияние на тип и структуру упрочняющих фаз. Закалка таких сплавов формирует пересыщенный твердый раствор (ПТР) легирующих элементов, который при последующем нагреве/вы-

леживании распадается с образованием кластеров/зон/фаз. Традиционной обработкой этих сплавов является термическая обработка (ТО), включающая закалку и старение. Однако применяется и низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО), которая включает в себя холодную пластическую деформацию, проводимую перед старением, что приводит к существенному повышению прочности по сравнению с ТО.

Сегодня последовательность фазовых превращений в Al–Cu–Mg-сплавах с Cu/Mg ≥ 5.6 в результате распада ПТР имеет следующий вид:



Реакции (1) и (2) протекают на матричных плоскостях $\{001\}_{\alpha}$ и $\{111\}_{\alpha}$ соответственно. В предыдущих работах были рассмотрены зоны Гинье–Престона (ГП), θ'' - и θ' -фазы [2, 3]. В данной работе мы более подробно остановимся на частицах Ω -фазы.

Еще одним примером микролегирования является добавка Ag в Al–Cu–Mg-сплавы. Эти композиции отличаются прочностью и сопротивлением ползучести, поскольку серебро обеспечивает гомогенное выделение пластин Ω -фазы [1, 4–10]. Ее частицы обладают высоким сопротивлением к огрублению при повышенных температурах (вплоть до

200°C), что объясняется сегрегациями магния и серебра на ее широких границах [1].

Несмотря на интенсивные исследования, точная кристаллическая решетка Ω -фазы до сих пор является предметом дискуссии. В литературе эту фазу представляют как одну из форм стабильной θ -фазы с номинальной стехиометрией Al_2Cu [7, 10, 11]. Она принадлежит к пространственной группе $Fmmm$ ($a = 0.496$ нм, $b = 0.859$ нм, $c = 0.848$ нм) [12]. А ориентационное соотношение – одно из 22-х возможных для равновесной θ - Al_2Cu : $(111)_{\alpha} \parallel (001)_{\Omega}$ и $[10\bar{1}]_{\alpha} \parallel [010]_{\Omega}$, $[1\bar{2}1]_{\alpha} \parallel [100]_{\Omega}$ [4, 8, 12]. Благодаря тому, что несоответствие решеток Ω -фазы и матрицы в габитусной плоскости составляет $<0.0015\%$, частицы когерентны вдоль $\{111\}_{\alpha}$. При этом вокруг торцов пластины в направлении $\langle 111 \rangle$ вдоль оси c параметр несоответствия составляет $\sim 9.3\%$ [1]. Полное сопряжение вдоль плоскостей $\{111\}_{\alpha}$ обеспечивается за счет сегрегаций атомов Ag и Mg и, возможно, вакансий [7, 13]. Движущей силой для сегрегации Mg и Ag является уменьшение несоответствия между матрицей и частицами [7]. Отмечено [14], что кинетика роста Ω -частиц в сплавах с серебром и без отличается значительно.

Кроме того, превосходная стойкость Ω -фазы к огрублению связана с высоким энергетическим барьером зарождения ступенек в сильном поле вакансий, нормальном к плоской межфазной границе пластины [15]. Впервые о выделении Ω -частиц в Al–2.5Cu–1.5Mg–0.5Ag сообщалось в семидесятых годах прошлого столетия [12], однако этот факт не получил должного внимания. Позже многие работы [10] были посвящены этим пластинам, но только в 1990 было продемонстрировано, что их выделение может происходить и в сплавах, не содержащих серебра. Разницу в более чем четверть века между этими событиями можно связать с высоким содержанием кремния в ранних Al–Cu–Mg-сплавах [6]. Известно, что энергия связи атомов Si с Mg выше, чем Ag с Mg. Это вызывает преимущественное формирование кластеров Mg–Si на ранних стадиях старения и подавляет выделение Ag–Mg-кластеров, которые являются возможными прекурсорами Ω -фазы. Минимум 0.1–0.3 вес. % Mg должен содержать Al–Cu-сплав (при соотношении Si/Mg > 2), чтобы в структуре наблюдались Ω -частицы [6, 13], а механические свойства значительно повышались.

Добавки Ag/Mg уменьшают интенсивность диффузных $\{002\}_{\alpha}$ тяжей (стержней) на картинах дифракции электронов, что свидетельствует о снижении количества зон Гинье–Престона [16]. Также известно [17], что атомы Zn в Al–Cu–Mg–Ag сплавах могут обнаруживаться вдоль плоских межфазных границ пластин Ω -фазы (в узлах, исходно занятых Ag).

Как ранее упоминалось, Ag не является обязательным элементом легирования для выделения Ω -фазы [4] и практически не оказывает влияния на процесс старения двойных Al–Cu и Al–Mg-сплавов [1], но при этом в тройных Al–Cu–Mg-сплавах Ag усиливает эффект старения и сокращает время достижения максимальной прочности/твердости. Анализ научной литературы выявил следующие возможные механизмы выделения Ω -фазы в Al–Cu–Mg-сплавах без добавок Ag:

1. В работе [18] показано, что во время переползания дислокации захватывают растворенные атомы легирующих элементов из твердого раствора путем быстрой диффузии вдоль ядра, поэтому частицы могут зарождаться на дислокациях. Так, предвыделения (прекурсоры) Mg–Cu зарегистрированы вдоль дислокации методом STEM-HAADF [19] и методом 3-х мерной атомной томографии [14]. Образование таких предвыделений можно связать с сильным взаимодействием Mg–Cu на дислокациях, однако отдельные растворенные атомы Mg и Cu также обнаруживаются на дислокациях [14]. Гипотетически такие структуры могут быть прекурсорами для $\{111\}_{\alpha}$ частиц. Также отмечено, что вблизи вакансионных стоков, т.е. дислокаций, методом аннигиляции позитронов были обнаружены комплексы, содержащие вакансии Mg–Cu–v [20].

2. В работе [21] при помощи прямого разрешения решетки было показано, что крошечные (менее 12 атомов) пластинообразные медные кластеры могут быть обнаружены на плотноупакованных плоскостях $\{111\}_{\alpha}$ в стандартном сплаве Al–4% Cu на начальных этапах старения. Эти выделения после 10-часового старения при 100°C нестабильны – растут и растворяются даже при воздействии луча электронного микроскопа. Наличие подобных выделений подтверждено в тонких пленках Al–1.0Si–0.5Cu [22] и Al–Cu–Mg [11]. Авторами этих работ обнаружены нанометровые пластинообразные ГП-зоны с нетрадиционной габитусной плоскостью $\{111\}_{\alpha}$.

3. Возможно, только магниевые кластеры являются местами гетерогенного зарождения Ω -фазы [6].

Добавки Cu в Al слабо либо совсем не изменяют энергию дефекта упаковки (которая определяет склонность материала к поперечному скольжению дислокаций) [23], но при этом Ag и Mg уменьшают ее настолько, что способствуют расщеплению дислокации и аккомодации атомов растворенных элементов на плотноупакованных плоскостях $\{111\}_{\alpha}$ [7, 19, 23], на которых может зарождаться Ω -фаза. Это объясняет ускоренное образование ГП-зон на плоскостях $\{111\}_{\alpha}$ наряду с традиционными $\{001\}_{\alpha}$ [11]. В связи с этим Sano N. и др. предположили [13], что добавки Ag увеличивают плотность $\{111\}$ дефектов упаковки,

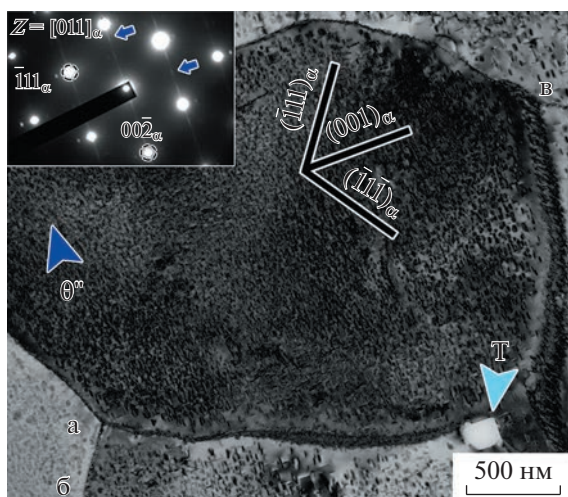


Рис. 1. Микроструктура сплава AA2519, состаренного на максимальную прочность. Буквами “а”, “б”, и “в” обозначены области, которые представлены на рис. 2.

которые действуют как места гетерогенного зарождения частиц.

Таким образом, несмотря на обширное количество работ по исследованию эволюции фазового состава Al–Cu–Mg-сплавов в процессе старения, можно заключить, что природа выделений Ω -фазы достоверно неизвестна. Данная работа посвящена исследованию мест предпочтительного зарождения и роста $\{111\}_\alpha$ пластин Ω -фазы в Al–Cu–Mg-сплаве без серебра на примере современного высокопрочного сплава AA2519, посредством просвечивающей электронной микроскопии. Результаты исследования могут быть полезны для дизайна новых сплавов и оптимизации режимов ТО/ТМО обработок Al–Cu–Mg-сплавов с целью выделения желаемых фаз.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала исследования использовали сплав AA2519 (химический состав Al–5.64Cu–0.33Mn–0.23Mg–0.15Zr–0.11Ti–0.09V–0.08Fe–0.08Zn–0.04Sn–0.01Si, вес. %), полученный методом полунепрерывного литья в НИУ “БелГУ”. После гомогенизационного отжига ($510^\circ\text{C} - 24$ ч) слитки проковали ($\epsilon_{\text{ист}} \approx 2.0$) и прокатали ($\epsilon_{\text{ист}} \approx 1.4$) при $T = 425^\circ\text{C}$. Из горячекатаных плит вырезали образцы, обработали на твердый раствор при $T = 525^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, закалили в холодную воду (20°C) и состарили в течение 5 ч при 180°C (состояние максимальной прочности [24]).

Для исследования особенностей морфологии дисперсных частиц вторых фаз из обработанного сплава стандартным методом электрополировки при 20 В в растворе 25% $\text{HNO}_3 + 75\%$ CH_3OH ,

охлажденном до -30°C , на устройстве Struers TenuPol-5, были приготовлены тонкие фольги.

Просвечивающая электронная микроскопия проводилась с использованием JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Все остальные детали эксперимента, в том числе и схемы дифракции электронов для исследованного сплава, подробно описаны в предыдущих работах [2, 3, 24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана микроструктура сплава после старения на максимальную прочность. Принимая во внимание габитусную плоскость Ω -частиц, снимок был получен при ориентации электронного луча строго параллельно направлению $\langle 011 \rangle_\alpha$. Как и ожидалось, анализ картин дифракции центральной области (вставка на рис. 1) свидетельствует о преобладании в структуре равномерно распределенных θ -частиц (обозначены стрелкой синего цвета). На это указывают четкие прерывистые диффузные тяжи вдоль $\langle 002 \rangle_\alpha$ (вставка на рис. 1). Также методом EDXS-анализа [24] был идентифицирован дисперсоид $T\text{-Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ фазы (обозначен голубой стрелкой), но в отличие от Al–Cu–Mg–Ag-сплавов [10], выделения Ω -пластин на межфазной границе T -фаза/матрица выявить не удалось.

В первом приближении интенсивность дифракционных эффектов (рефлексов и тяжей) пропорциональна объемной доли частиц. Характерных для Ω -частиц рефлексов на позициях $1/3$ и $2/3$ $[220]_\alpha$ и диффузных тяжей вдоль $\langle 111 \rangle_\alpha$ обнаружено не было. Поэтому можно предполагать, что ее объемная доля в этом состоянии невелика, однако возрастает при низкотемпературной термомеханической обработке [3]. Эти наблюдения полностью коррелируют с предыдущими результатами [3, 25].

Как известно [1], механические свойства сплавов зависят не только от объемной доли вторых фаз, но и от комплекса их морфологических характеристик таких как размер, форма, плотность выделения, пространственное распределение и когерентность. Необходимо отметить, что на сегодняшний день нет консенсуса, согласно которому было бы понятно, какие из частиц (с плоскостью габитуса $\{111\}_\alpha$ или $\{001\}_\alpha$) наиболее эффективно препятствуют скольжению дислокаций во время пластической деформации [26]. При этом установлено, что выделение частиц лишь на одном типе матричных плоскостей приводит к низким показателям трещиностойкости [1]. Учитывая, что преимущественное скольжения в ГКЦ-кристаллах (Al) происходит в первичной системе скольжения $\langle 110 \rangle_{\text{Al}} \{111\}_{\text{Al}}$ в плотноупакованных $\{111\}$ атомных плоскостях (главных плоскостях скольжения), Al–Cu–Mg–Ag сплавы,

упрочненные $\{111\}_{\text{Al}}$ пластинами Ω -фазы, демонстрируют более высокую прочность даже несмотря на то, что сдвиговые напряжения обоих видов пластин (θ' и Ω) приблизительно равны [26].

На рис. 2 представлены участки, выделенные буквами на рис. 1. Учитывая плоскости залегания, довольно легко идентифицировать пластины θ''/θ' и Ω . Как видно из рис. 2а и 2б, $\{111\}_{\alpha}$ -пластины Ω -фазы выделяются на малоугловых границах. О разориентировке границы можно косвенно судить по контрасту снимков (см. рис. 1). Точный угол разориентировки границы на данном участке методом идентификации Кикучи-линий определен не был, но анализ электронограмм (не представлен), снятых с границы и участков фольги с обеих сторон от границы, выявил что угол поворота составляет менее 10° , что позволило предположить, что граница малоугловая.

Также было обнаружено выделение Ω -пластин на частицах θ' (рис. 2в). О том, что это именно полукогерентная фаза, а не когерентная θ'' , свидетельствует характерная “точечная” дифракция электронов, специфический контраст и ширина пластин [2, 3, 25]. Также на рис. 2а обнаружена θ' -частица повышенной толщины на высокоугловой границе (отмечена зеленой стрелкой). Ранее сообщалось о гетерогенном выделении θ' на несовершенствах решетки, таких как дислокации, границы с разориентировкой не менее чем 8° – 12° , а также на межфазных границах [17, 26].

Чтобы продемонстрировать, что это не единственный случай выделения частиц по границам, на рис. 3 представлен другой участок. Как и в предыдущем случае — когерентные θ'' -пластины выделяются гомогенно в матрице, а частицы θ' и Ω на малоугловых границах. Также отмечено появление вдоль границ зон свободных от выделений. Это явление характерно для границ зерен термоупрочняемых сплавов после обработки типа закалка и старение [1].

В ходе исследования особенностей фазового состава было обнаружено, что пластины θ' и Ω могут выделяться не только в теле зерен и на малоугловых границах, но и вдоль линий дислокаций. Пример этого представлен на рис. 4. На картине дифракции (вставка на рис. 4б) присутствуют тяжи (выделены красными стрелками) вдоль $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ — отличительная черта тонких пластин Ω -фазы [3, 5]. Однако характерные для нее точечные рефлексы обнаруживаются с трудом, что связано с ее небольшим количеством в данном состоянии. Предположение, что Ω -частицы выделяются непосредственно на дислокациях, после тщательного изучения полученных микрофотографий ПЭМ подтвердить не удалось. Но такой механизм в настоящее время установлен для $\{111\}_{\alpha}$ -частиц T_1 -фазы (Al_2CuLi) в Al–Cu–Li-сплавах [27]. Интересно отметить, что T_1 и Ω фаза изоструктурны:

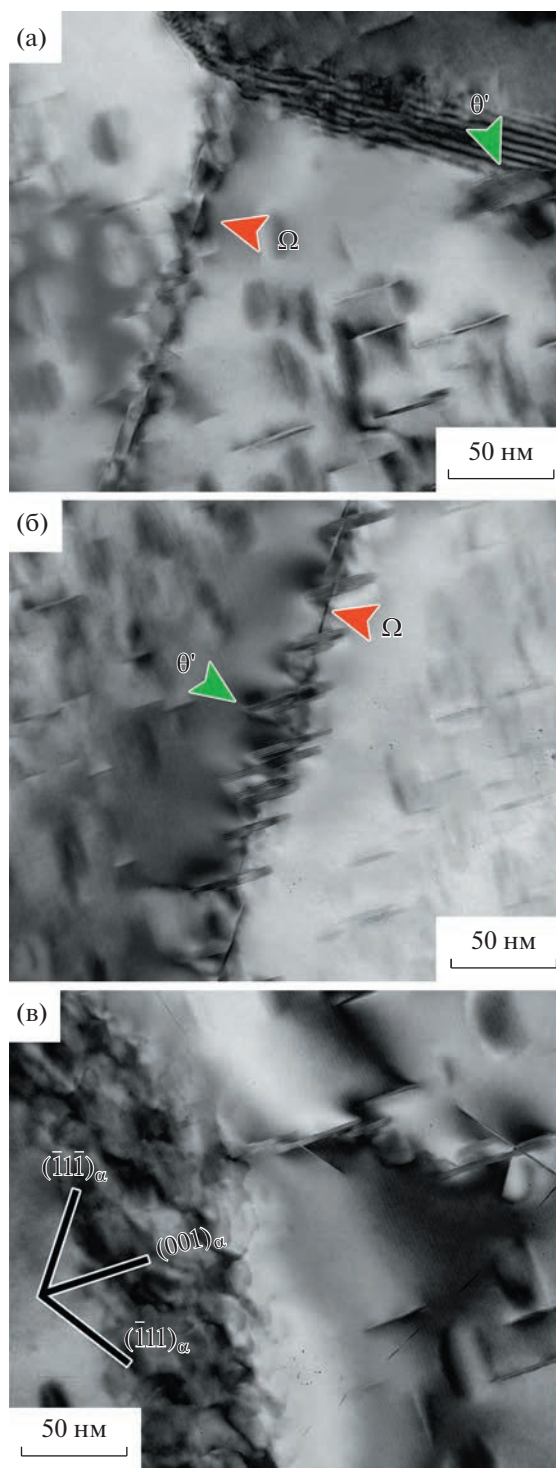


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ, демонстрирующие гетерогенное выделение Ω -частиц. Представленные снимки (а, б и в) получены с мест, обозначенных соответствующими буквами на рис. 1.

картины дифракции абсолютно идентичны, а атомы Ag также сегрегируют на границе раздела частица/матрица.

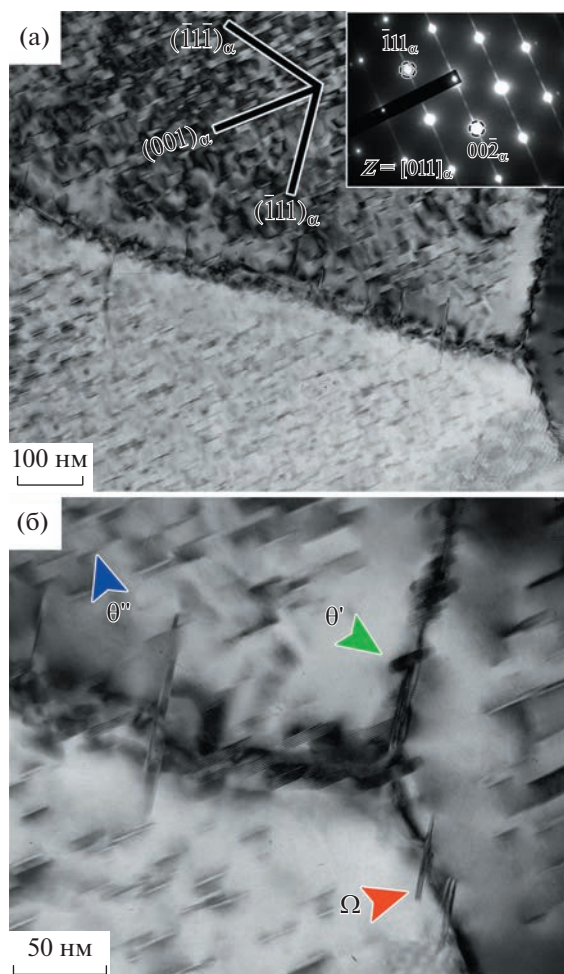


Рис. 3. Микроструктура сплава, демонстрирующая гетерогенное выделение θ' - и Ω -частиц. Ось зоны $\langle 011 \rangle_\alpha$. (б) – увеличенное изображение участка структуры, приведенной на рис. 3 (а).

Авторы склонны предполагать, что маленькие Ω -частицы формируются вокруг θ' -частиц, первоначально выделившихся на дислокации, или в пределах упругих полей напряжения, окружающих линию дислокации. Но более вероятным сценарием является гетерогенное зарождение Ω -фазы на атмосферах Коттрелла, которые формируются скользящими дислокациями. О присутствии таких областей повышенной концентрации примесных атомов внедрения свидетельствуют осцилляции (эффект Портевена–Ле Шателье) на кривых растяжения закаленного сплава [3]. Однако необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе установлены места гетерогенного выделения частиц Ω -фазы в современном высокопрочном сплаве Al–Cu–Mg (AA2519).

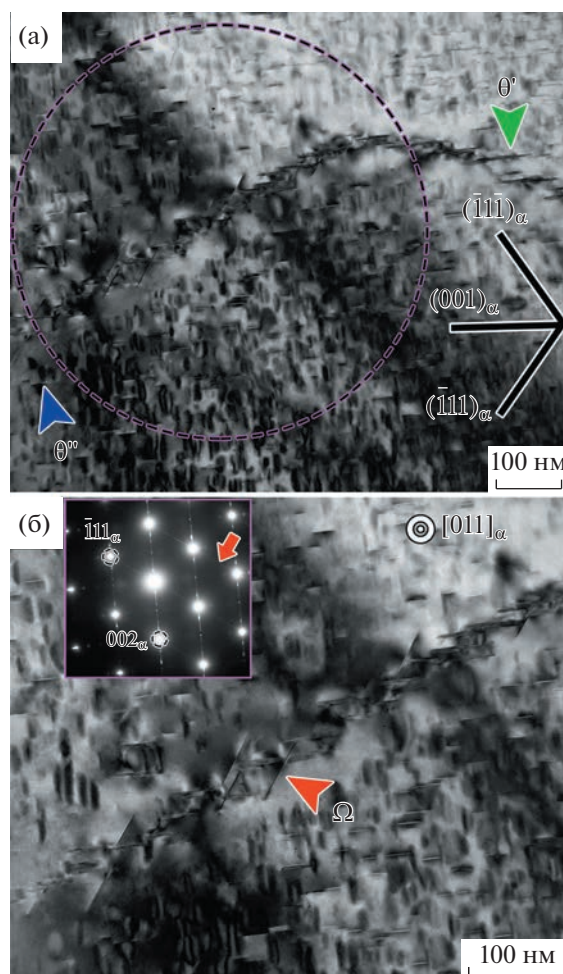


Рис. 4. Микроструктура внутренних объемов зерна сплава. Положение и размер селекторной диафрагмы ($\varnothing 0.64$ мкм), использованной для получения электроннограммы, обозначен пунктирной линией. (б) Увеличенное изображение участка структуры, приведенной на рис. 4 (а).

Продemonстрировано, что частицы с габитусной плоскостью $\{111\}_\alpha$ могут выделяться не только вблизи линии дислокации, но и на малоугловых и межфазных границах θ' -фазы/Al-матрица. Авторы считают необходимым обратить внимание на целесообразность дальнейшего исследования мест зарождения Ω -фазы на атомном уровне, применяя метод 3-х мерной атомной томографии и/или сканирующую микроскопию прямого разрешения, поскольку они позволят точно определить расположение отдельных атомов и их скоплений (возможно Cu–Mg кластеров вблизи линии дислокаций вдоль направлений $\langle 111 \rangle_\alpha$).

Работа выполнена при поддержке внутривузовского гранта НИУ “БелГУ” “Молодые лидеры в науке” в рамках проекта “Наука XXI века” программы Приоритет-2030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polmear I., StJohn D., Nie J.-F., Qian M. Light Alloys. Metallurgy of the Light Metals, 5th ed., Butterworth-Heinemann, 2017.
2. Zuiko I., Kaibyshev R. Aging behavior of an Al–Cu–Mg alloy // J. Alloys Compd. 2018. V. 759. P. 108–119. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.053>
3. Zuiko I., Kaibyshev R. Effect of plastic deformation on the ageing behaviour of an Al–Cu–Mg alloy with a high Cu/Mg ratio // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 737. P. 401–412. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.017>
4. Wang S.C., Starink M.J. Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al–Cu–Mg–(Li) based alloys // Int. Mat. Rev. 2005. V. 50. P. 193–215. <https://doi.org/10.1179/174328005X14357>
5. Gazizov M., Kaibyshev R. Effect of pre-straining on the aging behavior and mechanical properties of an Al–Cu–Mg–Ag alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 625. P. 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.094>
6. Gable B.M., Shiflet G.J., Starke E.A. The effect of Si additions on Ω precipitation in Al–Cu–Mg–(Ag) alloys // Scr. Mater. 2004. V. 50. P. 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.09.004>
7. Reich L., Murayama M., Hono K. Evolution of Ω phase in an Al–Cu–Mg–Ag alloy—a three-dimensional atom probe study // Acta. Mater. 1998. V. 46. P. 6053–6062. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00280-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00280-8)
8. Yoshimura R., Konno T.J., Abe E., Hiraga K. Transmission electron microscopy study of the evolution of precipitates in aged Al–Li–Cu alloys: the θ' and T1 phases // Acta. Mater. 2003. V. 51. P. 4251–4266. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00253-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00253-2)
9. Yoshimura R., Konno T.J., Abe E., Hiraga K. Transmission electron microscopy study of the early stage of precipitates in aged Al–Li–Cu alloys // Acta. Mater. 2003. V. 51. P. 2891–2903. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00104-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00104-6)
10. Mukhopadhyay A.K. Coprecipitation of Ω and σ phases in Al–Cu–Mg–Mn alloys containing Ag and Si // Metall. Mater. Trans. A. 2002. V. 33. P. 3635–3648. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0238-7>
11. Mondol S., Alam T., Banerjee R., Kumar S., Chattopadhyay K. Development of a high temperature high strength Al alloy by addition of small amounts of Sc and Mg to 2219 alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 687. P. 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.037>
12. Auld J.H., Vietz J.T., Polmear I.J. T-phase Precipitation induced by the Addition of Silver to an Aluminium–Copper–Magnesium Alloy // Nature. 1966. V. 209. P. 703–704. <https://doi.org/10.1038/209703a0>
13. Sano N., Hono K., Sakurai T., Hirano K. Atom-probe analysis of Ω and θ' phases in an Al–Cu–Mg–Ag alloy // Scr. Metall. Mater. 1991. V. 25. P. 491–496. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(91\)90216-N](https://doi.org/10.1016/0956-716X(91)90216-N)
14. Araullo-Peters V., Gault B., de Geuser F., Deschamps A., Cairney J.M. Microstructural evolution during ageing of Al–Cu–Li–x alloys // Acta. Mater. 2014. V. 66. P. 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.12.001>
15. Gazizov M.R., Boev A.O., Marioara C.D., Holmestad R., Aksyonov D.A., Gazizova M.Yu., Kaibyshev R.O. Precipitate/matrix incompatibilities related to the $\{111\}_{\text{Al}}$ Ω plates in an Al–Cu–Mg–Ag alloy // Mater. Charact. 2021. V. 182. P. 111586. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111586>
16. Ferragut R., Dupasquier A., Macchi C., Somoza A., Lumley R., Polmear I. Vacancy–solute interactions during multiple-step ageing of an Al–Cu–Mg–Ag alloy // Scr. Mater. 2009. V. 60. P. 137–140. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.09.011>
17. Wenner S., Marioara C.D., Andersen S.J., Ervik M., Holmestad R. A hybrid aluminium alloy and its zoo of interacting nano-precipitates // Mater. Charact. 2015. V. 106. P. 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.06.002>
18. Dahmen U., Westmacott K.H. The mechanism of ϕ' precipitation on climbing dislocations in Al–Cu // Scr. Metall. 1983. V. 17. P. 1241–1246. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(83\)90292-2](https://doi.org/10.1016/0036-9748(83)90292-2)
19. Gumbmann E., Lefebvre W., De Geuser F., Sigli C., Deschamps A. The effect of minor solute additions on the precipitation path of an Al–Cu–Li alloy // Acta Mater. 2016. V. 115. P. 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.050>
20. Nagai Y., Murayama M., Tang Z., Nonaka T., Hono K., Hasegawa M. Role of vacancy–solute complex in the initial rapid age hardening in an Al–Cu–Mg alloy // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 913–920. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00348-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00348-7)
21. Yoshida H., Hashimoto H., Yokota Y., Ajika N. High Resolution Lattice Images of G.P. Zones in an Al–3.97 wt % Cu Alloy // Trans. JIM. 1983. V. 24. P. 378–385. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.24.378>
22. Tung C.-H., Chiu R.-L., Chang P.-H. Observations of guinier-preston zones in an as-deposited Al–1 wt % Si–0.5 wt % Cu thin film // Scr. Mater. 1996. V. 34. P. 1473–1477. [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00004-8](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00004-8)
23. Ying P., Liu Z., Bai S., Liu M., Lin L., Xia P., Xia L. Effects of pre-strain on Cu–Mg co-clustering and mechanical behavior in a naturally aged Al–Cu–Mg alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 704. P. 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.097>
24. Zuiko I.S., Mironov S., Betsofen S., Kaibyshev R. Suppression of abnormal grain growth in friction-stir welded Al–Cu–Mg alloy by lowering of welding temperature // Scr. Mater. 2021. V. 196. P. 113765. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113765>
25. Zuiko I.S., Gazizov M.R., Kaibyshev R.O. Effect of thermomechanical treatment on the microstructure, phase composition, and mechanical properties of Al–Cu–Mn–Mg–Zr alloy // Phys. Met. Metallogr. 2016. V. 117. P. 906–919. <https://doi.org/10.1134/S0031918X16090088>
26. Gable B.M., Zhu A.W., Csontos A.A., Starke E.A. The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al–Li–Cu–X alloy // J. Light Metals. 2001. V. 1. P. 1–14. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(00\)00002-X](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(00)00002-X)
27. Cassada W.A., Shiflet G.J., Starke E.A. Mechanism of Al₂CuLi (T1) Nucleation and Growth // Met. Trans. A. 1991. V. 22. P. 287–297. <https://doi.org/10.1007/BF02656798>

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАЛОЦИКЛОВУЮ УСТАЛОСТЬ Al–Cu–Mg–Ag–СПЛАВА

© 2023 г. М. Р. Газизов^а, *, М. Ю. Газизова^а, И. С. Зуйко^а, Р. О. Кайбышев^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ “БелГУ”),
ул. Победа, 85, Белгород, 308015 Россия

*e-mail: gazizov@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 26.09.2022 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Исследовано механическое поведение при монотонном и циклическом нагружении Al–4.5Cu–0.56Mg–0.77Ag–0.42Mn–0.12Ti–0.05V–0.02Fe (в мас. %) сплава, подвергнутого низкотемпературной термомеханической обработке (НТМО), включающей обработку на твердый раствор, закалку в воду, одноосное растяжение со степенью пластической деформации 3% и старение при 190°C на максимальную прочность (обработка Т83 по классификации международной организации Aluminum Association). Исследуемый сплав после обработки Т83 демонстрирует минимальные прочностные свойства на растяжение по сравнению со свойствами, полученными после традиционного искусственного старения (обработка Т6) и НТМО, включающей прокатку с обжатием 40% (Т840). По сравнению с обработками Т6 и Т840 коэффициенты циклической прочности и циклического деформационного упрочнения в уравнении Рамберга–Осгуда имеют минимальные значения после обработки Т83. Для достижения высоких показателей усталостной долговечности целесообразно до минимальных величин уменьшить степень промежуточной пластической деформации, необходимой для правки листов после коробления при высокотемпературном нагреве под закалку.

Ключевые слова: Al–Cu–Mg–Ag–сплав, низкотемпературная термомеханическая обработка, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S001532302360034X, **EDN:** OLOZMQ

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря привлекательному сочетанию высокой жесткости, хорошей трещиностойкости и превосходного сопротивления коррозии, термопрочные сплавы системы Al–Cu–Mg–Ag нашли применение в авиакосмической отрасли [1–10]. По сравнению с другими сплавами семейства Al–Cu (2XXX-серии по классификации международной организации Aluminum Association), в которых упрочнение обеспечивается пластинами θ' -фазы (Al_2Cu , $I\bar{4}m2$) с плоскостями габитуса $\{100\}_{\text{Al}}$, Al–Cu–Mg–Ag–сплавы обладают улучшенными характеристиками жаропрочности за счет равномерного выделения в процессе старения тонких пластин Ω -фазы с плоскостями габитуса $\{111\}_{\text{Al}}$ [1–20]. Пластин Ω -фазы имеют структуру типа сэндвич, состоящую из широких/плоских межфазных границ и ядра. Для ядра Ω -фазы были предложены различные кристаллические структуры [11], однако наиболее широкое распространение получила орторомбическая решетка (θ -о, Al_2Cu , $Fmmm$, $a = 0.496$ нм, $b = 0.859$ нм, $c = 0.848$ нм) [6–20]. Отметим, что все предлагае-

мые структуры представляют собой искаженный вариант термодинамически равновесной θ -фазы с тетрагональной решеткой (Al_2Cu , $I4/mcm$), выделяющейся в Al–Cu–сплавах.

Детальный анализ структуры Ω -фазы, выполненный с помощью просвечивающей электронной микроскопии атомного разрешения и моделирования на основе теории функционала плотности, показал, что атомы Cu, Mg и Ag образуют упорядоченные структуры вдоль плоских/широких межфазных границ пластин Ω -фазы, которые обеспечивают высокую степень когерентности между частицей и Al-матрицей [13–20]. Следует отметить, что природа и/или процесс выделения Ω -фазы до сих пор плохо изучены: неизвестно является ли появление атомов Ag и Mg на плоских межфазных границах пластин, результатом “сегрегации” (т.е. диффузии этих атомов из окружающей матрицы к границам Ω -пластин после ее формирования) или результатом вытеснения этих атомов из кластеров или прекурсоров Ω частиц при ее формировании.

Межфазные границы по торцам пластин могут быть когерентными и полукogerентными с Al-мат-

рицей в зависимости от толщины Ω пластин. Вдоль границ по торцам пластин толщиной более ~ 1 нм возникают дислокации, компенсирующие объемное несоответствие решеток вдоль $\langle 111 \rangle_{\text{Al}} / \langle 001 \rangle_{\theta-\theta}$ [14, 17–20].

Сочетание различных механических свойств в различных промышленных Al–Cu–Mg–Ag-сплавах сильно зависит от параметров низкотемпературной термомеханической обработки (НТМО), включающей закалку, промежуточную пластическую деформацию и искусственное старение (обработка T8X по классификации Aluminum Association, где X – степень пластической деформации). Значительные степени пластической деформации ($>10\%$) перед старением могут увеличивать плотность дислокаций, способствовать зарождению θ' пластин (Al_2Cu , $Im2$) с плоскостью габиту-са $\{100\}_{\text{Al}}$, а также приводить к образованию мало- и высокоугловых границ. Все вышеуказанные изменения в совокупности повышают предел прочности, усталостные свойства, но при этом снижают пластичность [2, 4, 21]. Однако в случае Al–Cu–Mg–Ag-сплавов установлено, что НТМО, включающая промежуточную пластическую деформацию растяжением на величину $<10\%$ и последующее искусственное старение, приводит к снижению твердости и прочностных свойств на растяжение по сравнению с обработками T6 (без промежуточной деформации) и T840 (холодная прокатка с обжатием 40%) [5]. Было также показано, что НТМО ухудшает сопротивление ползучести при повышенных температурах [4].

Поскольку при высокотемпературном нагреве до предплавильных температур (отжиге) для последующей закалки термоупрочняемых алюминиевых сплавов происходит коробление заготовок, то их правка растяжением является неотъемлемой частью производства для придания полуфабрикатам в виде листов требуемой геометрической формы. Поэтому исследование влияния обработок типа T8 с небольшими степенями пластической деформации на усталостные свойства во взаимосвязи с микроструктурой является актуальной задачей для данных авиационных материалов.

Ранее авторами настоящей работы было изучено влияние обработки T840 на усталостные характеристики Al–Cu–Mg–Ag-сплава в сравнении с обработкой T6 [3, 21]. Цель настоящей работы – исследовать влияние НТМО с небольшой степенью пластической деформации ($\sim 3\%$) на механическое поведение Al–Cu–Mg–Ag сплава при малоцикловом усталостном (МЦУ) нагружении во взаимосвязи с микроструктурой сплава.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Алюминиевый сплав химического состава Al–4.5Cu–0.56Mg–0.77Ag–0.42Mn–0.12Ti–0.05V–0.02Fe (в мас. %) был получен методом полунепрерывного литья в Центре коллективного пользования “Технологии и материалы НИУ “БелГУ”. Литые слитки были гомогенизированы при 510°C в течение 24 ч с охлаждением в печи и экструдированы при $\sim 400^\circ\text{C}$ с коэффициентом экструзии ~ 2.6 . Далее экструдированные полуфабрикаты подвергли горячей прокатке при $\sim 400^\circ\text{C}$ с обжатием $\sim 50\%$ для получения пластин толщиной ~ 20 мм. Детальное описание процедуры подготовки сплава также представлено в [2, 3, 21].

Часть гладких цилиндрических образцов с диаметром 5 мм и длиной рабочей части 12.5 мм, полученных из пластин толщиной 20 мм, была обработана на твердый раствор (отжиг) при 520°C в течение 1 ч с последующей закалкой в воду и далее подвергнута растяжению со степенью пластической деформации 3%.

Часть пластин толщиной 20 мм была подвергнута отжигу при 520°C в течение 1 ч, закалке в воду и холодной прокатке с обжатием 40%. Из полученных пластин были вырезаны цилиндрические образцы ($\varnothing 5$ мм $\times$ 12.5 мм). Все образцы старили на максимальную прочность в течение 2 ч при 190°C [2, 3, 20]. Главная ось всех цилиндрических образцов была параллельна направлениям экструзии/прокатки/растяжения. НТМО без деформации, с промежуточной пластической деформацией на 3% (растяжение) и 40% (холодная прокатка) и последующим старением обозначены T6, T83 и T840 соответственно.

Испытание на растяжение проводили с начальной скоростью деформирования $\sim 9.5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Для каждого состояния использовали не менее трех образцов для определения средних значений условного предела текучести ($\sigma_{0.2}$), временного сопротивления разрушению (σ_B) и удлинения до разрушения (δ). Циклические испытания проводили по симметричной схеме нагружения растяжение–сжатие с постоянной амплитудой деформации (ϵ_{ac}) (жесткое нагружение [22]) в диапазоне от 0.4 до 1.5%. Частота циклического нагружения составляла 0.5 с^{-1} . Для настройки соосности схемы нагружения применяли систему Instron AlignPRO.

Зависимость между ϵ_{ac} и амплитудой напряжения (σ_a) при $N_f/2$, была описана уравнением Рамберга–Осгуда [22, 23]:

$$\epsilon_{ac} = \epsilon_{ae} + \epsilon_{ap} = \frac{\sigma_a}{E} + \left(\frac{\sigma_a}{K'} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (1)$$

Таблица 1. Механические свойства на растяжение сплава после различных обработок

Обработка	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
T6	420 ± 5	465 ± 5	12.4 ± 1.3
T83	405 ± 5	445 ± 5	10.7 ± 1.5
T840	505 ± 5	545 ± 5	9.7 ± 1.2

где ε_{ae} и ε_{ap} — амплитуды упругой и пластической деформаций [2, 3, 22–24], E — модуль упругости (~ 71 ГПа). Коэффициенты циклической прочности K' и циклического деформационного упрочнения n' [22, 23] определили с помощью линейного регрессионного анализа зависимостей σ_a – ε_{ae} и σ_a – ε_{ap} в двойных логарифмических координатах [22, 23]. В настоящей работе был использован порог $2N_f \sim 10^4$ (где N_f — количество циклов нагружения) для перехода от мало- к многоциклового усталости, как и в работе [24].

Усталостная долговечность сплава была описана с помощью уравнения Баскина–Мэнсона–Коффина следующего вида [23, 24]:

$$\varepsilon_{ac} = \varepsilon_{ae} + \varepsilon_{ap} = \frac{\sigma'_f}{E} (2N_f)^b + \varepsilon'_f (2N_f)^c, \quad (2)$$

где N_f — количество циклов нагружения до разрушения, σ'_f — коэффициент усталостной прочности, ε'_f — коэффициент усталостной пластичности, b — показатель усталостной прочности, c — показатель усталостной пластичности.

Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе Olympus GX70. Для измерения среднего размера зерна использовали метод случайных секущих. Фольги, вырезанные из центров образцов после обработки T83, исследовали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Следует отметить, что пластины Ω - и θ' -фаз были представлены в виде дисков, имеющих геометрические размеры — диаметр (D) и толщину (t), хотя на самом деле они могут иметь часто гексагональную или реже октагональную плоскую форму [13, 19, 20]. На изображениях ПЭМ, полученных в осях зон $\langle 011 \rangle_{Al}$, проекции Ω и θ' -пластин имеют вид прямоугольников, вытянутых вдоль $\{111\}_{Al}$ и $\{200\}_{Al}$ соответственно. Длина и ширина данных прямоугольников соответствует D и t для Ω и θ' пластин [2–21].

Известно, что утолщение Ω - и θ' -пластин происходит по механизму образования выступа высотой $0.5 c_{\theta-\theta}$ (≈ 0.42 нм) и $0.5 c_{\theta}$ (≈ 0.29 нм) и его последующей миграции вдоль плоской межфазной границы [13, 14, 16–19]. Таким образом, толщины пластин изменяются дискретно. Так, экспериментально обнаруженная минимальная толщина

пластины Ω -фазы, включающая ядро ($0.5 c_{\theta-\theta}$) и межфазные слои Ag_2Mg , составляет ~ 1.17 нм [16–18]. Полученный ряд дискретных величин использовали для задания интервалов на гистограммах распределения толщин пластин соответствующих фаз, измеренных на снимках ПЭМ при больших увеличениях.

Плотность выделения в единице объема (N_V) Ω - и θ' -фаз оценили по методу, представленному в [5]. Объемную долю частиц в теле зерен оценили как: $F_V = \pi D_0^2 / 4 t_0 N_V$. Для определения параметров выделения частиц измеряли толщину фольги методом дифракции электронов в сходящемся пучке (CBED) с использованием полос Косселя–Мелленштедта [25]. Расстояние осцилляции интенсивности между данными полосами в hkl CBED-диске зоны Лауэ высокого порядка (HOLZ) коррелирует с толщиной фольги [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства на растяжение сплава после обработок T83, а также T6 и T840 [2, 3] приведены в табл. 1. Как видно, имеет место немонотонная зависимость прочностных свойств от степени промежуточной пластической деформации при НТМО — минимальные $\sigma_{0.2}$ и σ_B были получены на образцах сплава после обработки T83 по сравнению с обработками T6 и T840 [2, 3, 21]. Напротив, удлинение до разрушения постепенно снижалось с увеличением степени деформации. Подобное поведение механических свойств наблюдали также на другом Al–Cu–Mg–Ag сплаве после режимов НТМО, включающих пластическую деформацию прокаткой до 80% [5].

После обработки T83 микроструктура сплава представлена зернами размером 27 ± 3 мкм и 17 ± 2 мкм вдоль и поперек направления экструзии/горячей прокатки, соответственно (рис. 1). Оптическая металлография не выявила разницы в зеренной структуре сплава после обработки T83 по сравнению с обработкой T6 [2, 3]. Для сравнения, после обработки T840 происходит образование вытянутых зерен размерами 43 ± 5 мкм и 10 ± 3 мкм; также имеет место формирование хорошо выраженных полос сдвига и полос деформации, как внутри групп зерен, так и отдельных зерен, соответственно [2].

Анализ снимков ПЭМ показал, что в сплаве после обработки T83 выделяются пластинчатые частицы с плоскостями габитуса $\{111\}_{Al}$ и $\{200\}_{Al}$, которые были идентифицированы как Ω - и θ' -фазы соответственно (рис. 2а) [1–20]. Картины дифракции электронов, полученные в осях зон $\langle 011 \rangle_{Al}$, также типичны для кристаллических решеток и ориентационных соотношений Ω - и θ' -фаз (рис. 2б) [5, 11, 12]. Обнаружено, что распределе-

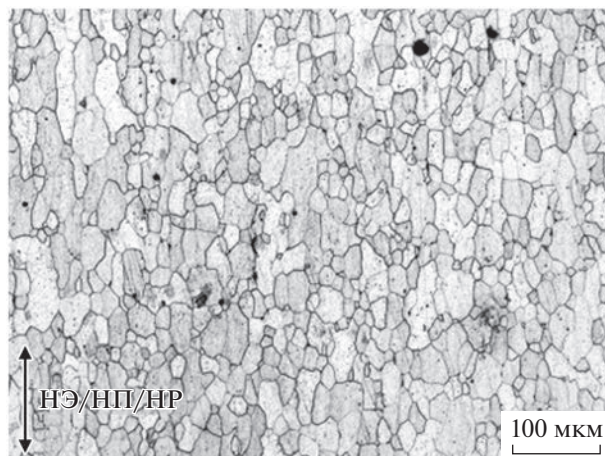


Рис. 1. Типичная микроструктура сплава после обработки Т83. НЭ/НП/НР — направления экструзии/прокатки/растяжения.

ние Ω -фазы после обработки Т83 является равномерным в теле зерен сплава. Аналогичное равномерное распределение Ω -фазы в теле зерен также имеет место после обработок Т6 и Т840 [2, 3, 21]. После обработки Т83 θ' пластины образуют в теле зерен цепочки вдоль линий дислокаций (рис. 2а), как и после Т6, тогда как после обработки Т840 обнаружены только одиночные частицы данной фазы [2, 3, 21].

Вдоль границ зерен обнаружены относительно более грубые частицы неправильной формы (рис. 2в). Исходя из особенности их расположения и морфологии можно предположить, что данные частицы являются равновесной θ -фазой (Al_2Cu , $I4/mcm$).

На рис. 3 представлены гистограммы распределения размеров пластинок Ω - и θ' -фаз в теле зерен сплава после различных обработок. Распределение соответствующих диаметров и толщин пластинок были описаны логарифмически нормальными функциями следующего вида:

$$f = \frac{a_D}{D} \exp \left[-0.5 \times \left(\frac{\ln D/D_0}{k_D} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где a_D (или a_t), D_0 (или t_0) и k_D (или k_t) — коэффициенты, которые представлены в табл. 2. Видно, что промежуточная деформация, как и в случае с механическими свойствами на растяжение (табл. 1), немонотонно влияет на диаметр и толщину пластинок Ω - и θ' -фаз, а также на плотность их выделения (N_V).

Отличительной чертой Ω -фазы после обработки Т83 является то, что ее пластины имеют самый большой коэффициент формы (КФ) — отношение D_0 к t_0 — по сравнению с обработками Т6 и Т840 (табл. 2). Аналогичная тенденция к немонотонной зависимости размера Ω -пластинок от степени пластической деформации в ходе НТМО также выявлена на другом Al-Cu-Mg-Ag -сплаве [5].

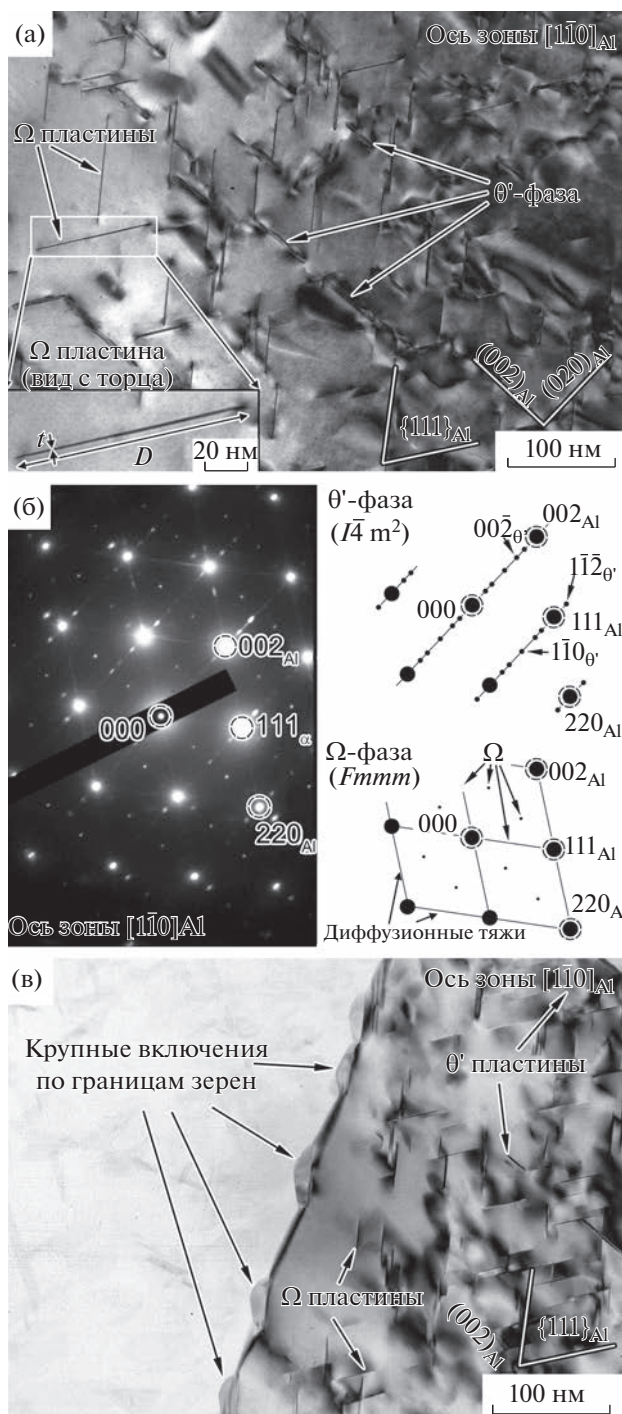


Рис. 2. Микроструктура сплава после обработки Т83. Выделения в теле (а, б) и по границам зерен (в). Картина дифракции электронов (б).

тонной зависимости размера Ω -пластинок от степени пластической деформации в ходе НТМО также выявлена на другом Al-Cu-Mg-Ag -сплаве [5].

Особенности атомной структуры Ω -фазы, которые хорошо видны на примерах рис. 3 [14, 16–20, 26], обеспечивают формирование в Al-Cu-Mg-Ag -

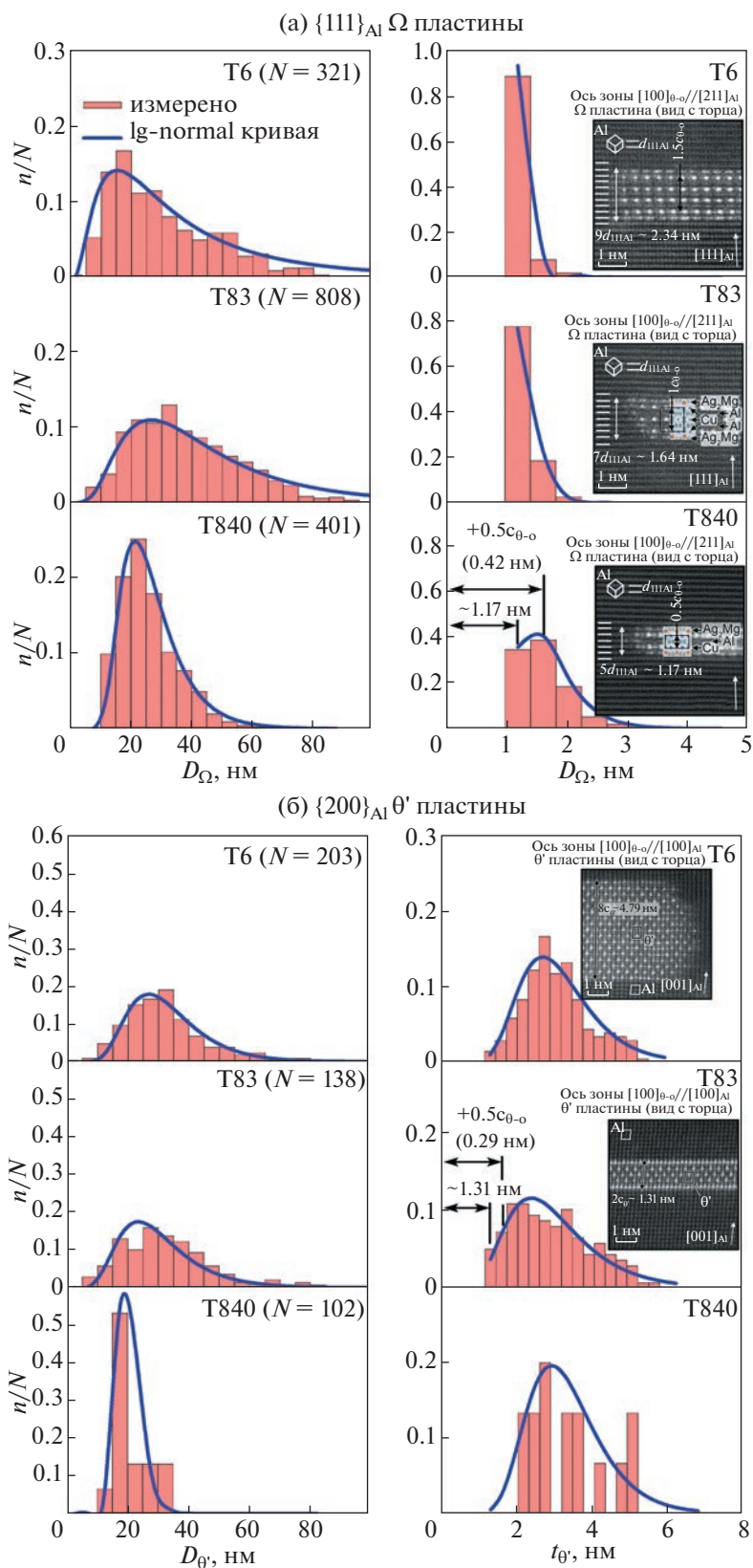


Рис. 3. Гистограммы распределения диаметров D_{Ω}/D_{θ} и толщин t_{Ω}/t_{θ} для пластины Ω - (а) и θ' -фазы (б) в теле зерен в сплаве после обработок Т6, Т83 и Т840. Снимки ПЭМ, полученные в осях зон $[211]_{\text{Al}}//[100]_{\theta-o}$ (а) и $[100]_{\text{Al}}//[100]_{\theta'}$ (б), представляют проекции с торца Ω и θ' пластин, а также подход к оценке их толщин. Следует отметить, что экспериментально наблюдаемые минимальные толщины Ω и θ' пластин составляют ~ 1.17 ($0.5 c_{\theta-o}$) и 1.31 ($2 c_{\theta'}$) соответственно.

Таблица 2. Коэффициенты логарифмически нормальных функций (3), описывающих распределения размеров пластин, а также морфологические параметры Ω и θ' -фаз в сплаве после обработок Т6, Т83 и Т840

Фаза	Обработка	a_D , нм	D_0 , нм	k_D	a_t , нм	t_0 , нм	k_t	КФ (D_0/t_0)	N_V , м ⁻³	F_V , %
Ω	Т6	3.0	29	0.8	1.1	1.17	0.16	~25	$(5 \pm 1) \times 10^{21}$	0.36
	Т83	3.5	38	0.6	0.9	1.17	0.23	~32	$(4 \pm 1) \times 10^{21}$	0.46
	Т840	4.5	20	0.45	0.7	1.55	0.30	~13	$(13 \pm 1) \times 10^{21}$	0.62
θ'	Т6	5.2	31	0.38	0.4	3.0	0.32	~10	$(5 \pm 1) \times 10^{20}$	0.11
	Т83	4.5	28	0.42	0.3	2.8	0.40	~10	$(5 \pm 1) \times 10^{20}$	0.09
	Т840	12.0	20	0.20	0.6	3.2	0.30	~6	$(5 \pm 1) \times 10^{20}$	0.05

сплаве после различных обработок близких по диаметру, однако более тонких пластин по сравнению с θ' -пластинами. После обработки Т840 Ω пластины практически полностью теряют уникальную морфологическую особенность, которая отражается в уменьшении КФ до ~13 (табл. 2).

Статистический анализ частиц также показывает, что плотность выделения Ω -пластин в теле зерен после обработки Т83 с учетом погрешности вычисления практически соизмерима с плотностью выделений после обработки Т6. С увеличением степени промежуточной пластической деформации до 40% (обработка Т840) происходит значительное увеличение плотности ее выделения (на ~176%) по сравнению с обработкой Т6.

Результаты оценки объемной доли частиц показывают, что несмотря на преобладание Ω -фазы в Al–Cu–Mg–Ag-сплаве, ее количество все равно значительно меньше, чем θ' -фазы в Al–Cu–Mg-сплавах [12]. Следует отметить, что низкая объемная доля частиц Ω -фазы согласуется с ее метастабильной природой в Al–Cu–Mg–Ag-сплаве [27], тогда как ее сопротивление огрублению при повышенных температурах обеспечивается уникальной структурой ее плоских межфазных границ [14, 16–20, 26].

Несмотря на то, что определение плотности дислокаций (ρ_d) в исследуемом сплаве не проводилось, однако на основании аналогичных изменений в структуре частиц другого, близкого по составу, Al–Cu–Mg–Ag-сплава [5], можно полагать, что ρ_d в исследуемом сплаве также увеличится на один-два порядка. Так, после закалки (без деформации) наблюдался рост ρ_d с $\sim 2 \times 10^{12} \text{ м}^{-2}$ до $\sim 2 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ и $\sim 5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ после промежуточной пластической деформации растяжением на 3% и прокаткой с обжатием на 40% соответственно [5]. Увеличение плотности дислокаций обеспечивает дислокационное упрочнение, которое можно оценить как $\sigma_d = \alpha M G b \sqrt{\Delta \rho_d}$ [27, 28], где $\alpha = 0.24$ – постоянная, $M \approx 3.06$ – фактор Тейлора, $b = 0.286 \text{ нм}$ – вектор Бюргерса дислокации, $G = 25.4 \text{ ГПа}$ – модуль сдвига алюминия. Таким

образом, дополнительное упрочнение от повышения плотности дислокаций $\Delta \sigma_d$ в исследуемом сплаве составляет ~23 и ~119 МПа после обработки Т83 и Т840, соответственно, по сравнению с обработкой Т6.

Предполагая, что общая макроскопическая прочность подобных металлических материалов определяется аддитивным сложением вкладов различных механизмов упрочнения, следует, что остаточный вклад упрочнения от частиц Ω - и θ' -фаз, твердого раствора и границ зерен в исследуемом Al–Cu–Mg–Ag-сплаве после обработки Т83 меньше на ~38 МПа (=420 МПа (Т6, табл. 1) + 23 МПа (σ_d) – 405 МПа (Т83, табл. 1)) по сравнению с обработкой Т6. Поскольку существенных отличий в зеренной структуре исследуемого сплава после обработок Т6 и Т83 не обнаружено, а небольшой разницей вкладов упрочнения от твердого раствора можно пренебречь после старения на максимальную прочность [5], следует, что основное разупрочнение исследуемого сплава после НТМО с небольшой пластической деформацией связано преимущественно с изменениями в морфологии и распределении пластин Ω - и θ' -фаз.

С другой стороны, после обработки Т840, остаточная прочность сплава после вычитания дислокационного вклада упрочнения составляет ~386 МПа (=505 МПа (Т840) – 119 МПа (σ_d)). Как видно, повышение плотности дислокаций и соответствующее упрочнение полностью перекрывает прирост макроскопического предела текучести исследуемого сплава после НТМО, включающей большую пластическую деформацию. Таким образом, высокая плотность выделения Ω пластин с малым КФ в теле зерен (табл. 2), формирование границ зерен, инициированных большой пластической деформацией, относительно грубые выделения частиц по границам зерен, а также повышенная плотность дислокаций, в совокупности обеспечивают увеличение макроскопической прочности Al–Cu–Mg–Ag-сплава после обработки Т840 по сравнению с обработкой Т6.

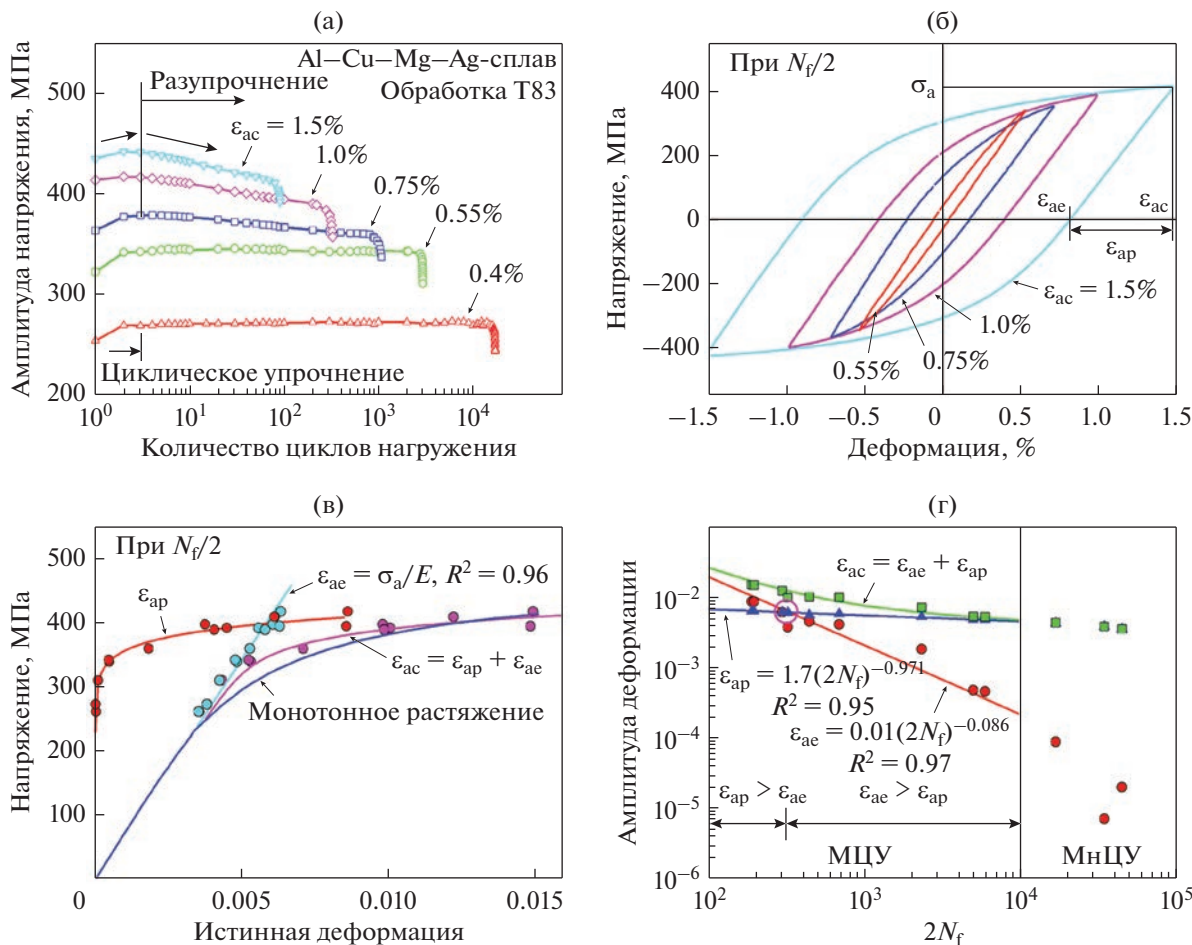


Рис. 4. Зависимость амплитуды напряжений (σ_a) от количества циклов нагружения (а) и петли гистерезиса напряжение–деформация при $N_f/2$ в интервале амплитуд полной деформации (ϵ_{ac}) от 0.55 до 1.5% (б); графическая интерпретация моделей Рамберга–Осгуда (в) и Баскина–Мэнсона–Кохфина (г) для сплава после обработки Т83.

Эволюция амплитуды напряжений (σ_a) при циклическом нагружении с различными ϵ_{ac} для сплава после обработки Т83 показана на рис. 4а. Петли гистерезиса в середине количества циклов нагружения ($N_f/2$) после обработки Т83 (рис. 4б), как и после обработок Т6 и Т840 [2, 3], являются симметричными и представляют изотропный отклик на растяжение–сжатие исследуемого сплава. Необходимо отметить, что механическое поведение

при циклическом нагружении сплава после обработки Т83 является типичным, т.е. рост амплитуды напряжения, вызванный увеличением амплитуды полной деформации ϵ_{ac} , приводит к снижению количества циклов до разрушения [2, 3, 22–24]. Для сплава после обработки Т83 упрочнение, полученное при циклическом нагружении, наблюдается при всех ϵ_{ac} , используемых в данной работе, тогда как после обработок Т6 и Т840 – только при $\epsilon_{ac} > 0.55\%$ [2, 3]. В целом, исследуемый сплав подвержен незначительному циклическому разупрочнению только при больших ϵ_{ac} ($\geq 0.75\%$) после начального упрочнения (рис. 4а).

Таблица 3. Свойства на растяжение и параметры уравнений (1) и (2), описывающие механическое поведение при МЦУ сплава после обработок Т6, Т83 и Т840

Обр.	K' , МПа	n' , 10^{-3}	σ'_f/E , 10^{-3}	b	ϵ'_f	c
Т6	638	66	12	-1×10^{-1}	21	-1.4
Т83	554	64	10	-9×10^{-2}	2	-1.0
Т840	752	78	11	-7×10^{-2}	1	-1.0

Используемые параметры уравнения Рамберга–Осгуда и его графическая интерпретация представлены в табл. 3 и рис. 4в. Обнаружено, что исследуемый сплав после обработки Т83 имеет минимальные значения коэффициентов циклической прочности K' и циклического деформационного упрочнения n' по сравнению со значениями, полученными после обработок Т6 и Т840. Величи-

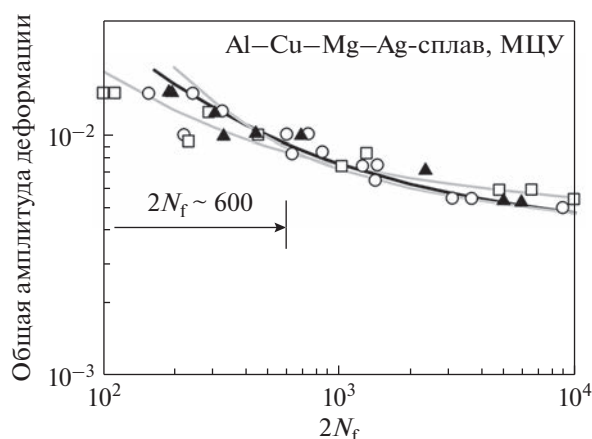


Рис. 5. Усталостная долговечность сплава после различных обработок: Т6 (○), Т83 (▲) и Т840 (□).

ны K' и n' коррелируют с изменением прочностных свойств на растяжение после различных обработок (табл. 1).

Поскольку при каждом цикле нагружения в амплитуде деформации ϵ_{ac} исследуемого сплава после обработки Т83 преобладает больший вклад пластической деформации по сравнению с обработками Т6 и Т840 [2, 3], малая величина n' после обработки Т83 свидетельствует о более низкой скорости накопления дислокаций, которая определяется разностью скоростей их образования и аннигиляции при циклической деформации. Так как исходная повышенная плотность дислокаций после обработки Т83, по сравнению с обработкой Т6, должна способствовать большей скорости их накопления, то процессы их аннигиляции напрямую зависят от способности пластин, как основной фазы-упрочнителя, сопротивляться перерезанию или огибанию дислокациями [26, 27] как при прямом, так и реверсивном движении в процессе циклического растяжения и сжатия при комнатной температуре, соответственно. Поскольку механическое поведение при циклическом нагружении коррелирует со структурно-фазовым состоянием Al–Cu–Mg–Ag-сплава после обработки Т83, которое характеризуется меньшей толщиной Ω пластин, а также плотностью их выделения, соизмеримой с плотностью после обработки Т6, то микроструктурный подход к повышению макроскопической прочности за счет увеличения дисперсности упрочняющих пластин требует дополнительного более детального рассмотрения.

Усталостная долговечность сплава была описана уравнением Басквина–Мэнсона–Коффина с коэффициентами, представленными в табл. 3 и на рис. 4г. Основное отличие в механическом поведении сплава после различных обработок проявляется при МЦУ с большими амплитудами дефор-

мации $\epsilon_{ac} = 1\text{--}1.5\%$ (рис. 4г), когда преобладает вклад пластической деформации (ϵ_{ap}), при количестве циклов нагружения (N_f) менее ~ 300 (рис. 5). Как видно, исследуемый сплав после обработки Т83 демонстрирует усталостную долговечность незначительно хуже, чем после обработки Т6. Таким образом, для достижения высоких показателей усталостной долговечности при правке листов после коробления в условиях высокотемпературного нагрева под закалку целесообразно уменьшить степень промежуточной пластической деформации до минимальных величин. Следует отметить, что усталостная долговечность сплава после таких обработок, как Т6, Т83 и Т840, коррелирует с относительным удлинением до разрушения (δ) при монотонном растяжении (табл. 1).

ВЫВОДЫ

Исследовано механическое поведение при монотонном и циклическом нагружении Al–4.5Cu–0.56Mg–0.77Ag–0.42Mn–0.12Ti–0.05V–0.02Fe (в мас. %) сплава после НТМО, включающей закалку, одноосное растяжение на 3% и старение на максимальную прочность (обработка Т83). Сравнительный анализ параметров микроструктуры и механического поведения при циклическом нагружении по жесткому циклу (малоцикловая усталость) сплава после различных обработок показал, что:

(1) Сплав после обработки Т83 демонстрирует минимальные прочностные свойства на растяжение по сравнению со свойствами, полученными после традиционного искусственного старения (обработка Т6) и НТМО, включающей прокатку с обжатием 40% (Т840). Обработка Т83 приводит к уменьшению толщины Ω -пластин и соответствующему увеличению их коэффициента формы по сравнению с обработками Т6 и Т840. После обработки Т83 плотность выделения Ω -пластин в Al–Cu–Mg–Ag-сплаве соизмерима с аналогичным параметром после обработки Т6.

(2) Коэффициенты циклической прочности K' и циклического деформационного упрочнения n' в уравнении Рамберга–Осгуда имеют минимальные значения после обработки Т83 по сравнению с обработками Т6 и Т840. Данные коэффициенты коррелируют с изменением предела текучести и временного сопротивления разрушению при монотонном растяжении исследуемого сплава после различных обработок.

(3) Для достижения высоких показателей усталостной долговечности целесообразно уменьшить до минимальных величин степень промежуточной пластической деформации при правке листов после коробления при высокотемпературном нагреве под закалку. Усталостная долговечность соотно-

сится с относительным удлинением до разрушения при монотонном растяжении исследуемого сплава после различных обработок.

Работа выполнена при поддержке государственного задания FZWG-2023-0005 “Природа влияния холодной пластической деформации на фазовые превращения и свойства алюминиевых сплавов” с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Технологии и Материалы НИУ “БелГУ”, деятельность которого осуществлялась в рамках договора № 075-15-2021-690 (РФ-2296.61321X0030) с Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polmear I.J., Pons G., Barbaux Y., Octor H., Sanchez C., Morton A.J., Borbridge W.E., Rogers S. After Concorde: Evaluation of creep resistant Al–Cu–Mg–Ag alloys // Mater. Sci. Technol. 1999. V. 15. P. 861–868.
2. Gazizov M., Kaibyshev R. Low-cyclic fatigue behaviour of an Al–Cu–Mg–Ag alloy under T6 and T840 conditions // Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. P. 688–698.
3. Газизов М.Р., Кайбышев Р.О. Кинетика и механизм разрушения при циклическом нагружении Al–Cu–Mg–Ag сплава // ФММ. 2016. Т. 117. № 7. С. 748–757.
4. Gazizov M., Zuiko I., Kaibyshev R. Effect of cold plastic deformation prior to ageing on creep resistance of an Al–Cu–Mg–Ag alloy // Mater. Sci. Forum. 2014. V. 794–796. P. 278–283.
5. Gazizov M., Kaibyshev R. Effect of pre-straining on the aging behavior and mechanical properties of an Al–Cu–Mg–Ag alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 625. P. 119–130.
6. Auld J.H. Structure of metastable precipitate in some Al–Cu–Mg–Ag alloys // Mater. Sci. Technol. 1986. V. 2. P. 784–787.
7. Kerry S., Scott V.D. Structure and orientation relationship of precipitates formed in Al–Cu–Mg–Ag alloys // Met. Sci. 1984. V. 18. P. 289–294.
8. Muddle B.C., Polmear I.J. The precipitation Ω phase in Al–Cu–Mg–Ag alloys // Acta Metall. 1989. V. 37. P. 777–789.
9. Abis S., Mengucci P., Riontino G. A study of the high-temperature ageing of Al–Cu–Mg–Ag alloy 201 // Philos. Mag. 1993. V. B67. № 4. P. 465–484.
10. Ringer S.P., Yeung W., Muddle B.C., Polmear I.J. Precipitate stability in Al–Cu–Mg–Ag alloys aged at high temperatures // Acta Metall. Mater. 1994. V. 42. P. 1715–1725.
11. Wang S.C., Starink M.J. Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al–Cu–Mg–(Li) based alloys // Int. Mater. Rev. 2005. V. 50. P. 193–215.
12. Зуйко И.С., Газизов М.Р., Кайбышев Р.О. Влияние термомеханической обработки на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства сплава системы Al–Cu–Mn–Mg–Zr // ФММ. 2016. V. 117. № 9. С. 938–951.
13. Garg A., Howe J.M. Convergent-beam electron diffraction analysis of the Ω phase in an Al–4.0Cu–0.5Mg–0.5Ag alloy // Acta Metall. Mater. 1999. V. 39. P. 1939–1946.
14. Hutchinson C.R., Fan X., Pennycook S.J., Shiflet G.J. On the origin of the high coarsening resistance of Ω plates in Al–Cu–Mg–Ag alloys // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 2827–2841.
15. Knowles K.M., Stobbs W.M. The structure of {111} age-hardening precipitates in Al–Cu–Mg–Ag alloys // Acta Crystallogr. 1988. V. 44. P. 207–227.
16. Kang S.J., Zuo J.-M., Han H.N., Kim M. Ab initio study of growth mechanism of omega precipitates in Al–Cu–Mg–Ag alloy and similar systems // J. Alloys Compd. 2018. V. 737. P. 207–212.
17. Kang S.J., Kim Y.W., Kim M., Zuo J.M. Determination of interfacial atomic structure, misfits and energetics of Ω phase in Al–Cu–Mg–Ag alloy // Acta Mater. 2014. V. 81. P. 501–511.
18. Gazizov M.R., Boev A.O., Marioara C.D., Holmestad R., Aksyonov D.A., Gazizova M.Yu., Kaibyshev R.O. Precipitate/matrix incompatibilities related to the {111}_{Al} Ω plates in an Al–Cu–Mg–Ag alloy // Mater. Charact. 2021. V. 182. P. 111586.
19. Fonda R.W., Cassada W.A., Shiflet G.J.J. Accommodation of the misfit strain surrounding {111} precipitates (Ω) in Al–Cu–Mg–(Ag) // Acta Metall. Mater. 1992. V. 40. P. 2539–2546.
20. Gazizov M.R., Boev A.O., Marioara C.D., Holmestad R., Gazizova M.Y., Kaibyshev R.O. Edge interfaces of the Ω plates in a peak-aged Al–Cu–Mg–Ag alloy // Mater. Charact. 2022. V. 185. P. 111747.
21. Gazizov M., Kaibyshev R. High cyclic fatigue performance of Al–Cu–Mg–Ag alloy under T6 and T840 conditions // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2017. V. 27. P. 1215–1223.
22. Золотопевский В.С. Механические свойства металлов. М.: МИСИС, 1998. 400 с.
23. Niesłony A., Dsoki C., Kaufmann H., Krug P. New method for evaluation of the Manson–Coffin–Basquin and Ramberg–Osgood equations with respect to compatibility // Int. J. Fatigue. 2008. V. 30. P. 1967–1977.
24. Lapovok R., Loader C., Torre F.H.D., Semiatin S.L. Microstructure evolution and fatigue behavior of 2124 aluminum processed by ECAE with back pressure // Mater. Sci. Eng. 2006. V. A425. P. 36–46.
25. Williams D.B., Carter B.C. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Springer, New York, 2009. 775 p.
26. Gazizov M.R., Belyakov A.N., Holmestad R., Gazizova M.Yu., Krasnikov V.S., Bezborodova P.A., Kaibyshev R.O. The deformation behavior of the {111}_{Al} plates in an Al–Cu–Mg–Ag alloy // Acta Mater. 2023. V. 243. P. 118534.
27. Gazizov M., Kaibyshev R., Precipitation structure and strengthening mechanisms in an Al–Cu–Mg–Ag alloy // Mater. Sci. Eng. 2017. V. A702. P. 29–40.
28. Kamikawa N., Huang X., Tsuji N., Hansen N. Strengthening mechanisms in nanostructured high-purity aluminum deformed to high strain and annealed // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 4198–4208.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.319

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В СТАЛЬНЫХ ПЛАСТИНАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ НА ЖЕСТКОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2023 г. И. Д. Карпов^а, В. Т. Эм^{а, *}, С. А. Рылов^а, С. Ю. Иванов^б, Е. В. Земляков^б, К. Д. Бабкин^б

^аНИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^бСПбГМТУ, просп. Маршала Жукова, 38-а, Санкт-Петербург, 190121 Россия

*e-mail: vtem9@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 01.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Методом дифракции нейтронов проведено исследование остаточных напряжений в пластинах из коррозионностойкой мартенситной стали AISI 410 (в мас. % 0.15C, 13Cr, <1Mn, <1Si, основа Fe), полученных путем прямого лазерного выращивания. Пластины выращивались на жестких подложках, которые обычно используются на практике при производстве крупногабаритных деталей. Показано, что в пластинах разной толщины (2.4 и 7.2 мм) и одинакового размера по длине и ширине (70 × 30 мм) кривые распределения напряжений по форме имеют большое сходство, однако напряжения в пластине толщиной 7.2 мм ниже, чем в пластине толщиной 2.4 мм. В обеих пластинах (2.4/7.2 мм) максимальные растягивающие нормальные напряжения (~450/350 МПа) образуются вблизи боковых ребер у подложки. Максимальные растягивающие продольные напряжения (~400/250 МПа) образуются в средней части пластины вблизи верхнего ребра. В средней части пластины толщиной 7.2 мм имеется распределение напряжений по толщине: напряжения вблизи боковых поверхностей выше, чем в середине толщины. При приближении к ребрам пластины распределение по толщине становится более однородным. Характер распределения напряжений в пластинах, полученных методом прямого лазерного выращивания, сильно зависит от жесткости подложки и в меньшей степени от материала и технологии выращивания.

Ключевые слова: дифракция нейтронов, остаточные напряжения, аддитивные технологии, прямое лазерное выращивание, сталь AISI 410

DOI: 10.31857/S0015323023600326, **EDN:** OLJRLO

ВВЕДЕНИЕ

Прямое лазерное выращивание (ПЛВ) является перспективной технологией аддитивного производства при изготовлении крупногабаритных изделий сложной геометрической формы [1]. Изделия формируются из металлического порошка, подаваемого сжатой газопорошковой струей непосредственно в зону воздействия лазерного излучения. Небольшие размеры зоны плавления, высокие скорости нагрева и охлаждения и большие градиенты температур при формировании слоев приводят к образованию больших (близких к пределу текучести материала) остаточных напряжений в полученных деталях. Эти напряжения могут привести к деформированию деталей в процессе их изготовления и преждевременному выходу из строя при эксплуатации [2–5]. Поэтому экспериментальные данные о распределении напряжений в полученных изделиях крайне важны для понимания закономерностей образования

остаточных напряжений и разработки технологий производства и последующей термообработки, нацеленных на уменьшение остаточных напряжений. Экспериментальные данные необходимы также для верификации различных расчетных моделей остаточных напряжений.

В связи с малой проникающей способностью рентгеновских лучей в металлах (в стали ~20 мкм) рентгеновский метод измерения напряжений дает информацию о напряжениях на поверхности. Проникающая способность нейтронов в большинстве металлов значительно выше (в стали ~50 мм), поэтому нейтронный метод позволяет измерить напряжения в глубине образца. Нейтронный метод широко используется для исследования образцов, изготовленных с помощью аддитивных технологий, в том числе образцов в виде пластин [6–17]. Например, в работах [6–9] нейтронным методом исследовали распределение напряжений в пластинах из сталей AISI 410 и 316L, получен-

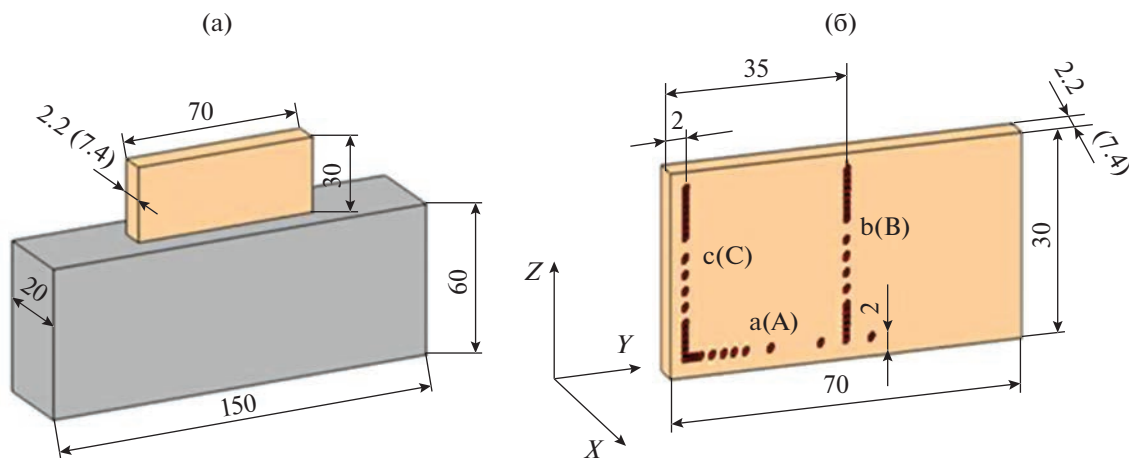


Рис. 1. Прямоугольные пластины из нержавеющей стали AISI 410 толщиной 2.2 (7.4), изготовленные методом прямого лазерного выращивания на жесткой подложке (а); схема измерений в горизонтальном сечении а (А) на высоте 2 ($Z = 2$) от подложки и в вертикальных сечениях b (В) в середине ($Y = 35$) и с (С) вблизи ребра ($Y = 2$) в пластине толщиной 2.4 (7.4) (б). Размеры даны в миллиметрах.

ных методом ПЛВ. В этих работах так же, как и в работах [10–14], все образцы были выращены на гибкой подложке. В то же время, при производстве крупногабаритных изделий обычно используется жесткая подложка, чтобы уменьшить деформацию детали при выращивании. В работах [15–17] экспериментально, методом дифракции нейтронов, и теоретическими расчетами, методом конечных элементов, было показано, что распределение напряжений в пластинах из сплава Ti–6Al–4V, выращенных методом ПЛВ на жесткой подложке, кардинально отличается от распределения напряжений в пластинах, выращенных на гибкой подложке.

В данной работе ставилась цель исследовать распределение остаточных напряжений в модельных образцах в виде пластин из коррозионностойкой мартенситной стали AISI 410, полученных методом ПЛВ на жесткой подложке по технологии, имитирующей технологию производства тонкостенных крупногабаритных деталей, и сравнить полученные данные с результатами исследований пластин, выращенных методом ПЛВ из различных материалов на различных подложках.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление образцов. В Институте лазерных и сварочных технологий СПбГМТУ методом прямого лазерного выращивания были получены две пластины размерами $2.2 \times 30 \times 70$ и $7.4 \times 30 \times 70$ мм из стали AISI 410 (в мас. % 0.15C, 13Cr, <1Mn, <1Si, <0.045P, <0.03S, основа Fe) на жестких массивных подложках из той же стали размерами $20 \times 60 \times 150$ мм (рис. 1а).

Мощность излучения волоконного лазера при изготовлении пластин составляла 1.6 кВт при заданной ширине луча в 1.0 мм и амплитуде колебания 1.25 мм. Скорость выращивания слоя составляла 30 мм/с. Для имитации технологии выращивания крупногабаритного изделия образец пассивно охлаждали до 80°C после каждого прохода лазера. Механическую обработку образца не проводили.

В пластине толщиной 2.2 (здесь и далее размеры даны в миллиметрах) каждый горизонтальный слой наплавлялся на предыдущий слой за один проход лазера, а в пластине толщиной 7.4 каждый горизонтальный слой был выращен за три прохода лазера.

Измерение напряжений нейтронным методом. Нейтронный метод измерения напряжений основан на дифракции нейтронов и в настоящее время является мощным инструментом исследования деформационно-напряженного состояния в массивных материалах, имеющих кристаллическую структуру [18, 19]. Метод имеет международный стандарт ISO 21432:2019 [20]. Внутренние напряжения в материалах вызывают изменение межплоскостных расстояний в кристаллической решетке, что, в свою очередь, приводит к смещению положений дифракционных пиков относительно их положений в недеформированном материале. Метод основан на точном определении разницы положений дифракционного пика для ненапряженного и напряженного материала.

Деформации рассчитываются по формуле:

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = -\operatorname{ctg} \theta_0 (\theta - \theta_0),$$

где d и d_0 — межплоскостные расстояния, θ и θ_0 — брэгговские углы дифракции для напряженного и ненапряженного материала соответственно.

В эксперименте с помощью кадмиевых диафрагм (кадмий хорошо поглощает тепловые нейтроны), находящихся в падающем и рассеянном нейтронном пучке, в образце выделяется сравнительно маленький пробный объем (ПО), от которого измеряется дифракция. В результате измерений определяются деформации/напряжения, усредненные по ПО. Перемещая образец и совмещая точку, в которой нужно измерить напряжения, с центром ПО, можно измерить распределение напряжений в объеме образца.

В каждой экспериментальной точке проводится измерение трех компонент деформации вдоль трех взаимно перпендикулярных главных направлений в образце (рис. 1б): X — поперечном, Y — продольном и Z — нормальном. Затем, с помощью обобщенного закона Гука, рассчитываются компоненты напряжения:

$$\sigma_i = \frac{E[(1-2\nu)\varepsilon_i + \nu(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)]}{(1+\nu)(1-2\nu)},$$

где $i = X, Y, Z$. Отметим, что для расчетов нужно использовать дифракционные упругие постоянные E_{hkl} и ν_{hkl} для тех плоскостей (hkl), которые использовались при измерении деформаций.

Измерения остаточных напряжений проводили на нейтронном дифрактометре “СТРЕСС”, установленном на горизонтальном канале исследовательского реактора ИР-8 в НИЦ “Курчатовский институт” [21, 22]. Измеряли наименее чувствительный к микронапряжениям, рекомендованный для измерения напряжений [18], дифракционный пик (211) объемно-центрированной тетрагональной решетки нержавеющей стали AISI 410 на угле дифракции $(2\theta) \sim 82.8^\circ$ при длине волны нейтронов $\lambda = 1.55 \text{ \AA}$.

В пластине толщиной 2.2 измерения проводили в точках, расположенных вдоль линий в середине толщины пластины в трех сечениях (рис. 1б): а — горизонтальном сечении, параллельном оси Y , на расстоянии 2 от края подложки ($Z = 2$); двух вертикальных сечениях, параллельных оси Z , б — в центре пластины ($Y = 35$) и с — на расстоянии 2 от бокового ребра ($Y = 2$). Измерения проводили с ПО $1 \times 1 \times 1$. Для улучшения статистики зерен, дающих вклад в дифракционный пик, и уменьшения влияния размеров зерен применяли осцилляцию образца [19]: при измерениях в каждой точке пластину поворачивали относительно ее исходного положения на угол $\pm 4^\circ$ с шагом 0.5° . Это позволило получить эффективный ПО 17 мм^3 .

В пластине толщиной 7.4 измерения проводили в тех же сечениях (А, В, С), что и в пластине толщиной 2.2 (рис. 1б), вдоль трех линий, расположенных в середине толщины пластины и на

глубине 1.7 от поверхностей. Измерения проводили с ПО $2 \times 2 \times 2$. При осцилляции пластину поворачивали относительно ее исходного положения на угол $\pm 2.5^\circ$ с шагом 0.5° . Эффективный ПО при измерении одной точки составил 88 мм^3 . Значения напряжений, усредненных по толщине пластины, получали суммированием результатов измерений трех точек по глубине. При этом эффективный ПО составил 264 мм^3 .

В данных экспериментах статистическая погрешность определения деформаций была $\sim 50 \text{ мк}$ ($1 \text{ мк} = 10^{-6}$), что соответствовало погрешности в определении напряжений $\sim 20 \text{ МПа}$.

Пластину толщиной 2.2 можно рассматривать как тонкую пластину, в которой толщина значительно меньше, чем два других размера. В тонких пластинах поперечная компонента напряжений близка к нулю и реализуется двухосное напряженное состояние. Поэтому, по измеренным значениям трех компонент деформаций $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$, из условия равенства нулю поперечной компоненты напряжений $\sigma_{yi} = 0$, определяли межплоскостные расстояния d_{0i} и компоненты напряжений σ_{xi}, σ_{zi} в каждой измеренной точке i . Был рассмотрен также вариант, когда для каждой точки в качестве d_0 было выбрано среднее значение межплоскостных расстояний d_{0i} , полученных в каждой точке из условия $\sigma_{yi} = 0$, во всех трех сечениях а, б, с. Расчеты показали, что различие в величинах напряжений, полученных двумя способами, менее 50 МПа. Ниже приводятся результаты, полученные с использованием среднего значения d_0 . Это же значение d_0 использовалось для пластин толщиной 7.4. Расчеты показали, что различие между средними значениями d_0 , полученными для пластин толщиной 2.2 и 7.4, приводит к изменению напряжений менее 20 МПа. Это свидетельствует в пользу того, что в пластине толщиной 7.4 поперечная компонента также близка к нулю.

При расчете напряжений использовались значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона стали AISI 410 для плоскостей (211) [6]: $E_{211} = 215 \text{ ГПа}$, $\nu_{211} = 0.33$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение напряжений в пластинах толщиной 2.2 и 7.4 в трех сечениях приведены на рис. 2. В пластине толщиной 7.4 приведены усредненные по толщине напряжения, полученные суммированием трех измерений по глубине.

Распределение напряжений вдоль продольного направления (Y) в горизонтальном сечении на высоте 2 ($Z = 2$) от подложки (рис. 2а, А). Максимальные нормальные растягивающие напряжения в пластине толщиной 2.2 ($\sim 450 \text{ МПа}$) сосредоточе-

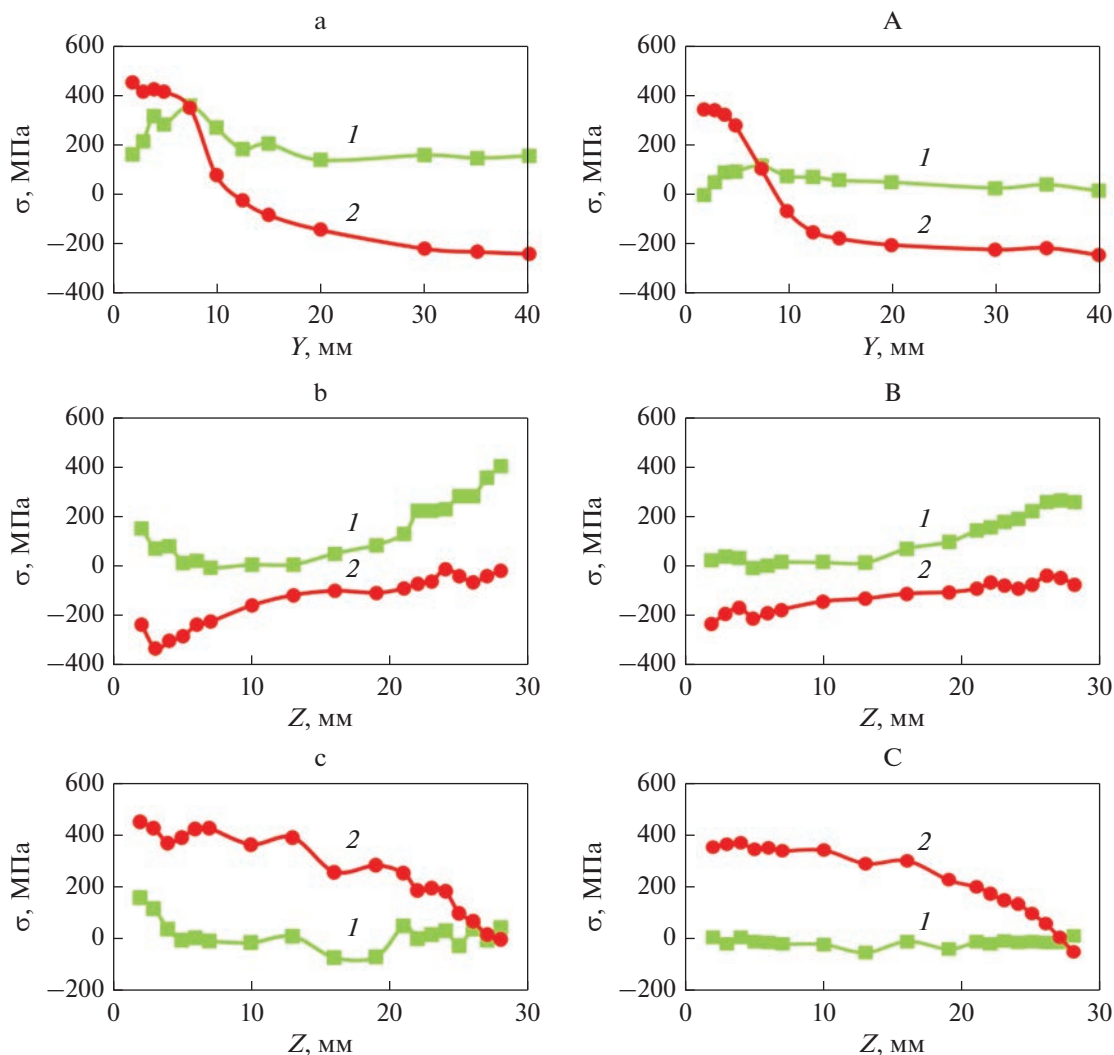


Рис. 2. Распределение продольной (1) и нормальной (2) компонент напряжений в пластинах толщиной 2.2/7.4 в трех сечениях: а (А) горизонтальное на высоте 2 от подложки ($Z = 2$); б (В) вертикальное в центре пластины ($Y = 35$); с (С) вертикальное на расстоянии 2 от бокового ребра пластины ($Y = 2$). Напряжения в пластине толщиной 7.4 получены усреднением трех измерений по толщине.

ны возле бокового ребра у подложки (рис. 2а). По мере удаления от бокового ребра, растягивающие нормальные напряжения уменьшаются и переходят в сжимающие напряжения (на расстоянии ~ 12 от ребра), достигающие своих максимальных значений (~ -220 МПа) в середине пластины. Небольшие продольные напряжения (~ 100 МПа) возле бокового ребра пластины сначала растут до ~ 350 МПа, а затем плавно снижаются ближе к середине пластины до ~ 180 МПа. Аналогичная картина распределения напряжений наблюдается в пластине толщиной 7.4 (рис. 2А). Максимальные нормальные растягивающие напряжения (~ 350 МПа), сосредоточенные возле ребра пластины, быстро убывают по мере удаления от ребра, переходя в сжимающие напряжения, достигающие своих максимальных значений (~ -220 МПа) в середине

пластины. Близкие к нулю продольные напряжения возле бокового ребра пластины при удалении от него сначала возрастают до ~ 110 МПа и затем плавно снижаются ближе к середине пластины до ~ 50 МПа.

Распределение напряжений вдоль нормального направления (Z) в вертикальном сечении в центре ($Y = 35$) пластины (рис. 2б, В). В пластине толщиной 2.2 (рис. 2б) максимальные нормальные сжимающие напряжения (~ -220 МПа) сосредоточены возле подложки и, по мере удаления от нее, почти линейно уменьшаются с высотой до нуля вблизи верхнего ребра. Небольшие растягивающие продольные напряжения (~ 180 МПа) возле подложки сначала уменьшаются до нуля, а затем растут при приближении к верхнему ребру и до-

стигают максимального значения ~ 400 МПа вблизи верхнего ребра пластины. В пластине толщиной 7.4 (рис. 2В) максимальные нормальные сжимающие напряжения (~ -250 МПа), сосредоточенные вблизи подложки, плавно убывают по мере приближения к верхнему ребру пластины. Небольшие растягивающие продольные напряжения (~ 50 МПа) вблизи подложки уменьшаются до нуля на половине высоты пластины, а затем плавно растут по мере приближения к верхнему ребру пластины до ~ 250 МПа.

Распределения напряжений вдоль нормального направления (Z) в вертикальном сечении возле бокового ребра ($Y = 2$) пластины (рис. 2с, С). В пластине толщиной 2.2 (рис. 2с) нормальные растягивающие напряжения вблизи подложки (~ 450 МПа) при удалении от нее уменьшаются до нуля вблизи верхнего ребра пластины, поскольку они перпендикулярны поверхности верхнего ребра. Небольшие продольные напряжения вблизи подложки (~ 100 МПа) уменьшаются до нуля на расстоянии 5 от подложки и далее на протяжении всей линии измеренных точек близки к нулю. В пластине толщиной 7.4 (рис. 2С) максимальные нормальные растягивающие напряжения вблизи подложки (~ 350 МПа) уменьшаются по мере удаления от подложки и приближения к верхнему ребру пластины до нуля. Продольные напряжения близки к нулю на протяжении всей линии экспериментальных точек.

На рис. 2 видно, что кривые распределения напряжений в пластинах толщиной 2.2 и 7.4 по форме имеют большое сходство. Однако в пластине толщиной 7.4 нормальные и продольные напряжения ниже, чем в пластине толщиной 2.2. Это можно объяснить тем, что в пластине толщиной 7.4 горизонтальный слой состоит из трех валиков и при нанесении одного валика соседний валик частично отжигается.

В целом, характер распределения напряжений в изученных стальных пластинах такой же, как в пластинах из сплава Ti–6Al–4V, выращенных тем же методом ПЛВ на жесткой подложке [15–17]. В то же время, распределение напряжений сильно отличается от распределения напряжений в стальных пластинах, выращенных методом ПЛВ на гибких подложках [6–9]. Например, в работах [8, 9] распределение напряжений по высоте в середине пластины (сечение В) симметрично относительно центральной горизонтальной линии пластины, проходящей между подложкой и верхним ребром на половине высоты. В то же время в работах [6, 7] такой симметрии не наблюдается. В случае жесткой подложки, из-за большого различия ограничивающих условий на верхнем (свободном) и нижнем (у подложки) ребре пластины, напряжения вблизи верхнего и нижнего ребра

сильно различаются. Очевидно, что распределение напряжений в пластинах, выращенных на гибкой подложке, будет зависеть, помимо других факторов, от жесткости подложки.

На рис. 3 приведены кривые распределения напряжений в пластине толщиной 7.4 в сечениях А, В, С вдоль трех линий, расположенных в середине толщины пластины и на глубине 1.7 от поверхностей пластины. В сечениях А и В распределение напряжений по толщине пластины неоднородно, причем для продольной компоненты неоднородность меньше, чем для нормальной. Кривые, проходящие вблизи боковых поверхностей, смещены относительно кривых, проходящих через середину толщины пластины, в сторону положительных (растягивающих) напряжений. В большей части пластины напряжения на поверхности выше, чем напряжения в середине толщины. При приближении к верхнему и боковому ребру распределение по толщине становится более однородным. В сечении С, вблизи боковых ребер пластины, распределение по толщине однородно (рис. 3С).

Более подробное исследование распределения напряжений по толщине в пластине толщиной 7.4 было проведено с использованием ПО $1 \times 1 \times 1$ в середине пластины ($Y = 35$), на высоте 5 ($Z = 5$) от подложки (рис. 4). Распределение нормальных напряжений σ_z вдоль толщины имеет форму усеченной параболы с ветвями, направленными вверх, и осью, совпадающей с серединой толщины пластины. Слабо меняющиеся сжимающие напряжения в средней части пластины круто увеличиваются при приближении к поверхности и, даже при наличии сжимающих напряжений на большей части толщины, переходят в растягивающие вблизи поверхности пластины. Изменение продольной компоненты напряжений σ_y вдоль толщины значительно меньше.

Образование растягивающих напряжений вблизи поверхности и сжимающих в средней части деталей из стали, полученных методами ПЛВ, наблюдалось ранее в работах [6–9]. Такое же распределение напряжений, возникающих в деталях разной формы из разных материалов при получении изделий методами селективного лазерного сплавления на гибких подложках или после их отделения от подложки, наблюдалось в работах [23–28]. И было сделано предположение, что такое распределение напряжений является характерным для деталей, получаемых методами аддитивных технологий. В работах [16, 17] теоретически, методом конечных элементов, было показано образование растягивающих напряжений на поверхности и сжимающих напряжений внутри пластин из сплава Ti–

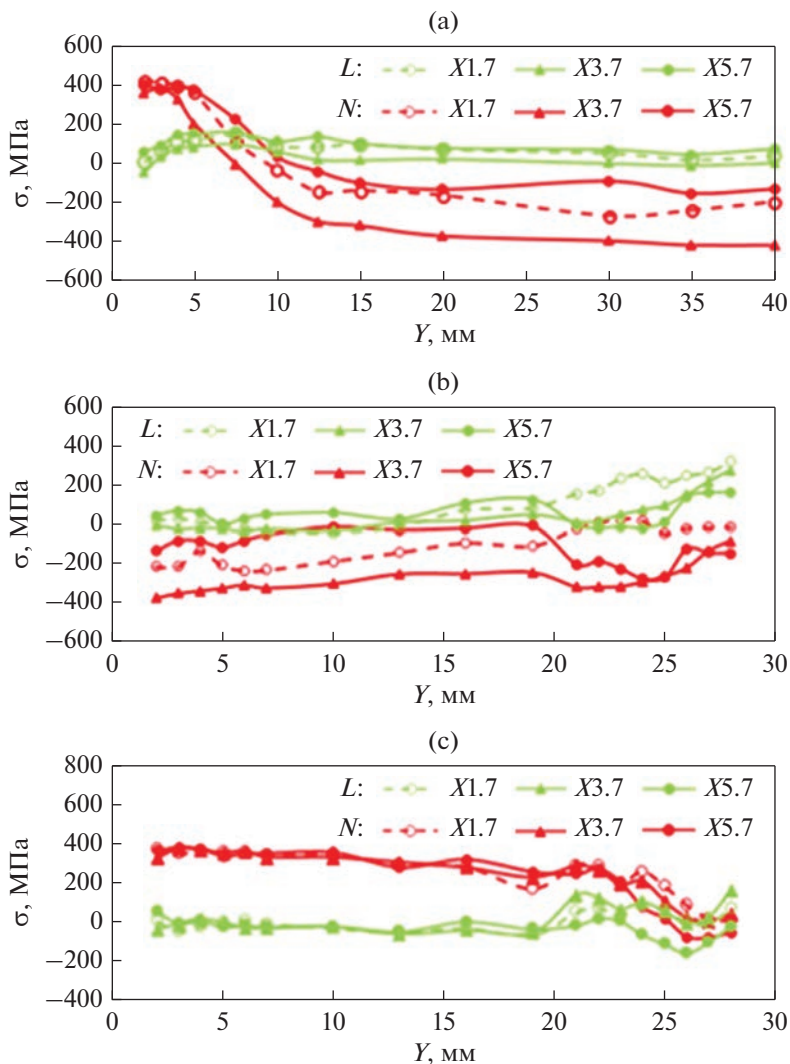


Рис. 3. Распределение продольной (L) и нормальной (N) компонент напряжений в сечениях А, В, С пластины толщиной 7.4 вдоль трех линий экспериментальных точек, проходящих в середине толщины пластины ($X3.7$) и на глубине 1.7 от поверхностей пластины ($X1.7$, $X5.7$).

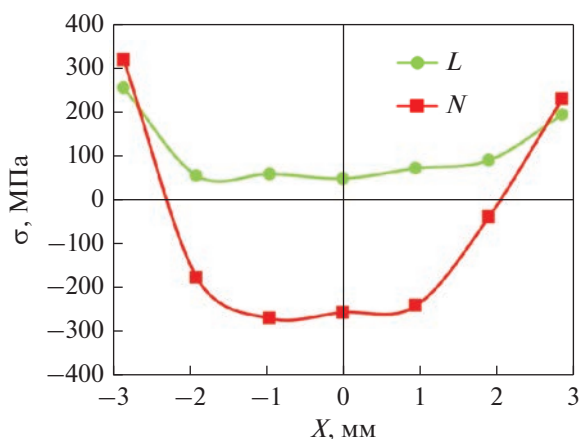


Рис. 4. Распределение продольной (L) и нормальной (N) компонент напряжений вдоль толщины (X), в середине пластины ($Y = 35$) на высоте 5 ($Z = 5$) от подложки в пластине толщиной 7.4.

6Al–4V, выращенных методом ПЛВ на жесткой подложке.

ВЫВОДЫ

Методом дифракции нейтронов получена количественная информация о деформационно-напряженном состоянии в тонких пластинах из стали AISI 410, выращенных методом ПЛВ на жесткой подложке. Показано, что распределения напряжений в пластинах, различающихся только толщиной (2.4 и 7.2 мм), имеют большое сходство, и имеются лишь небольшие различия в величине напряжений. Максимальные растягивающие нормальные напряжения (~ 400 МПа) образуются вблизи боковых ребер у подложки. Максимальные растягивающие продольные напряжения (~ 350 МПа) образу-

ются в средней части пластины вблизи верхнего ребра.

Распределение напряжений в пластинах из стали AISI 410 по форме имеет сходство с распределением напряжений в пластинах из сплава Ti–6Al–4V, выращенных методом ПЛВ на жесткой подложке, и значительно отличается от распределения напряжений в пластинах из стали AISI 410 и других сплавов, выращенных на гибкой подложке. Таким образом, характер распределения напряжений в пластинах сильно зависит от жесткости подложки и в меньшей степени от материала и технологии выращивания.

В средней части пластины толщиной 7.4 мм напряжения неоднородны по толщине пластины. Напряжения вблизи боковых поверхностей растягивающие, а в большей части внутри пластины – сжимающие.

Работа выполнена на оборудовании УНУ НИК ИР-8 в НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туричин Г., Климова О., Земляков Е., Бабкин К., Сомонов В., Шамрай Ф., Травянов А., Петровский П. Технологические основы высокоскоростного прямого лазерного выращивания изделий методом гетерофазной порошковой металлургии // Фотоника. 2015. № 4. С. 68–83.
2. Ma N., Murakawa H., Ueda U. Welding Deformation and Residual Stress Prevention. first ed., Butterworth-Heinemann. 2012. 292 p.
<https://doi.org/10.1016/C2011-0-06199-9>
3. Köhler H., Partes K., Kornmeier J.R., Vollertsen F. Residual stresses in steel specimens induced by laser cladding and their effect on fatigue strength // Phys. Procedia. 2012. V. 39. P. 354–361.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.10.048>
4. Zhaia Y., Galarraga H., Lados D.A. Microstructure Evolution, Tensile Properties, and Fatigue Damage Mechanisms in Ti-6Al-4V Alloys Fabricated by Two Additive Manufacturing Techniques // Procedia Eng. 2015. V. 114. P. 658–666.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.007>
5. Spierings A.B., Starr T.L., Wegener K. Fatigue performance of additive manufactured metallic parts // Rapid Prototyping J. 2013. V. 19. P. 88–94.
<https://doi.org/10.1108/13552541311302932>
6. Pratt P., Felicelli S.D., Wang L., Hubbard C.R. Residual stress measurement of laser-engineered net shaping AISI 410 thin plates using neutron diffraction // Metal. Mater. Trans. A. 2008. V. 39A. P. 3155–3163.
<https://doi.org/10.1007/s11661-008-9660-9>
7. Wang L., Felicelli S.D., Pratt P. Residual stresses in LENS-deposited AISI 410 stainless steel plates // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 496. P. 234–241.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.05.044>
8. Rangaswamy P., Holden T.M., Rogge R.B., Griffith M.L. Residual stresses in components formed by the laser engineered net shaping (LENS) process // J. Strain Analysis. 2003. V. 38. P. 519–527.
9. Rangaswamy P., Griffith M.L., Prime M.B., Holden T.M., Rogge R.B., Edwards J.M., Sebring R.J. Residual stresses in LENS components using neutron diffraction and contour method // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 399. P. 72–83.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.02.019>
10. Szost B.A., Terzi S., Martina F., Boisselier D., Prytuliak A., Pirling T., Hofmann M., Jarvis D.J. A comparative study of additive manufacturing techniques: Residual stress and microstructural analysis of CLAD and WAAM printed Ti–6Al–4V components // Mater. Des. 2016. V. 89. P. 559–567.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.115>
11. Luzin V., Hoyer N. Stress in thin wall structures made by layer additive manufacturing // Materials Res. Proceedings. 2016. V. 2. P. 497–502.
<https://doi.org/10.21741/9781945291173-84>
12. Colegrove P.A., Coules H.E., Fairman J., Martina F., Kashoob T., Mamash H., Cozzolino L.D. Microstructure and residual stress improvement in wire and arc additively manufactured parts through high-pressure rolling // J. Mater. Process. Technol. 2013. V. 213. P. 1782–1791.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.04.012>
13. Wang Z., Denlinger E., Michaleris P., Stoica A.D., Ma D., Beese A.M. Residual stress mapping in Inconel 625 fabricated through additive manufacturing: Method for neutron diffraction measurements to validate thermo-mechanical model predictions // Mater. Des. 2017. V. 113. P. 169–177.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.003>
14. Sochalski-Kolbus L.M., Payzant E.A., Cornwell P.A., Watkins T.R., Babu S.S., Dehoff R.R., Lorenz M., Ovchinnikova O., Duty C. Comparison of residual stresses in Inconel 718 simple parts made by electron beam melting and direct laser metal sintering // Metal. Mater. Trans. A. 2015. V. 46A. P. 1419–1432.
<https://doi.org/10.1007/s11661-014-2722-2>
15. Em V.T., Ivanov S.Y., Karpov I.D., Rylov S.A., Zemlyakov E.V., Babkin K.D. Residual stress measurement of laser metal deposited Ti-6Al-4V parts using neutron diffraction // J. Phys.: Conf. Series. 2018. V. 1109. P. 012049.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1109/1/012049>
16. Ivanov S., Zemlyakov E., Babkin K., Turichin G., Karpov I., Em V., Rylov S. Stress distribution in laser metal deposited multi-layer thick-walled parts of Ti–6Al–4V // Procedia Manufacturing. 2019. V. 36. P. 240–248.
17. Ivanov S., Artinov A., Zemlyakov E., Karpov I., Rylov S., Em V. Spatiotemporal Evolution of Stress Field during Direct Laser Deposition of Multilayer Thin Wall of Ti–6Al–4V // Materials. 2022. V. 15. P. 263.
<https://doi.org/10.3390/ma15010263>
18. Hutchings M.T., Withers P.J., Holden T.M., Lorentzen T. Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction. 1st ed. CRC Press, 2005. 420 p.
19. Fitzpatrick M.E., Lodini A. Analysis of Residual Stress by Diffraction using Neutron and Synchrotron Radiation. Taylor & Francis, 2003. 368 p.
<https://doi.org/10.1201/9780203608999>
20. ISO 21432:2019 Non-destructive testing – Standard test method for determining residual stresses by neutron diffraction. ISO. Geneva. Switzerland. 2019. 45 p.

21. Эм В.Т., Балагуров А.М., Глазков В.П., Карпов И.Д., Микула П., Мирон Н.Ф., Соменков В.А., Сумин В.В., Шароун Я., Шушунов М.Н. Двойной монохроматор для нейтронной стресс-дифрактометрии // ПТЭ. 2017. № 4. С. 75–81.
<https://doi.org/10.7868/S003281621704004>
22. Em V.T., Karpov I.D., Somenkov V.A., Glazkov V.P., Balagurov A.M., Sumin V.V., Mikula P., Šaroun J. Residual stress instrument with double-crystal monochromator at research reactor IR-8 // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 551. P. 413–416.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.02.042>
23. An K., Yuan L., Dial L., Spinelli I., Stoica A.D., Gao Y. Neutron residual stress measurement and numerical modeling in a curved thin-walled structure by laser powder bed fusion additive manufacturing // Mater. Des. 2017. V. 135. P. 122–132.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.018>
24. Mishurova T., Cabeza S., Thiede T., Nadammal N., Kromm A., Klaus M., Genzel C., Haberland C., Bruno G. The influence of the support structure on residual stress and distortion in SLM inconel 718 parts // Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 2018. V. 49. P. 3038–3046.
<https://doi.org/10.1007/s11661-018-4653-9>
25. Liu L., Yang Y., Wang D. A study on the residual stress during selective laser melting (SLM) of metallic powder // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2016. V. 87. P. 647–656.
<https://doi.org/10.1007/s00170-016-8466-y>
26. Bartlett J.L., Li X., Aydinöz M.E., Brenne F., Schaper M., Schaak C., Tillmann W., Nellesen J., Niendorf T., Gusev A.V., Pavlov M., Smurov I., Yasa E., Deckers J., Kruth J.-P., Mei X., Wang X., Peng Y., Gu H., Zhong G., Yang S., Aggarangsi P., Beuth J.L. An overview of residual stresses in metal powder bed fusion // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 669. P. 185–191.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.089>
27. Pant P., Proper S., Luzin V., Sjöström S., Simonsson K., Moverare J., Hosseini S., Pacheco V., Peng R.L. Mapping of residual stresses in as-built Inconel 718 fabricated by laser powder bed fusion: A neutron diffraction study of build orientation influence on residual stresses // Addit. Manuf. 2020. V. 36. P. 101501.
28. Карпов И.Д., Эм В.Т., Рылов С.А., Сульянова Е.А., Сухов Д.И., Ходырев Н.А. Нейтрон-дифракционное исследование влияния направления выращивания на распределение остаточных напряжений в призмах из аустенитной стали, полученных методом селективного лазерного сплавления // ФММ. 2022. Т. 123. № 6. С. 665–672.