ISSN 0015-3230

Том 124, Номер 8

Август 2023

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 8, 2023

Теория металлов

МД-моделирование каскадов столкновений в α-Ti. Число дефектов, время релаксации и морфология каскадной области смещений

Р. Е. Воскобойников 671

МД-моделирование каскадов столкновений в α-Ti. Статистика и закономерности образования кластеров точечных дефектов

Р. Е. Воскобойников 679

Электрические и магнитные свойства

Ультразвуковой способ обработки поверхности анизотропной электротехнической стали для снижения ее полных магнитных потерь на перемагничивание

В. Ф. Тиунов 687

Гелимагнитная и кристаллографическая текстуры роста нанослоев диспрозия на буферных слоях $Co_{90}Fe_{10}$, Nb и β-Ta

Л. И. Наумова, Р. С. Заворницын, М. А. Миляев, Д. И. Девятериков, А. С. Русалина, Т. П. Криницина, А. Ю. Павлова, В. В. Проглядо, В. В. Устинов 692

Неоднородность процессов намагничивания в закаленном состоянии ленты аморфного сплава на основе кобальта

Н. А. Скулкина, Е. С. Некрасов 703

Магнитоимпедансная томография аморфных проводов CoFeTaSiB

Д. А. Букреев, М. С. Деревянко, А. А. Моисеев, А. В. Семиров 710

Магнитные свойства слоевых нанопроволок Ni/Cu

Д. А. Бизяев, Д. Р. Хайретдинова, Д. Л. Загорский, И. М. Долуденко, Л. В. Панина, А. А. Бухараев, А. Ризванова 717

Влияние калибровочного поля на явления переноса в проводящих неоднородных магнитных структурах

И. И. Ляпилин 726

Структура, фазовые превращения и диффузия

Атомистическое моделирование симметричной и асимметричных границ зерен наклона Σ5 ⟨001⟩ в ниобии: структура, энергия, точечные дефекты, зернограничная самодиффузия

М. Е. Ступак, М. Г. Уразалиев, В. В. Попов 732

Структурно-фазовое состояние высокоэнтропийного сплава NbTiHfVZr

Ю. А. Абзаев, С. А. Гуда, А. А. Гуда, А. А. Зеленков, В. И. Колесников 739

Влияние фрикционной обработки и низкотемпературной плазменной цементации на микротвердость и электромагнитные характеристики метастабильной аустенитной стали

Р. А. Саврай, П. А. Скорынина, А. В. Макаров, Л. Х. Коган, А. И. Меньшаков 748

Прочность и пластичность

Эволюция структуры и механических свойств при высокотемпературном отпуске среднеуглеродистой микролегированной стали

В. М. Фарбер, В. А. Хотинов, О. В. Селиванова, А. Б. Овсянников, М. С. Карабаналов 756

О зарождении трещин вблизи источников напряжений со слабыми расходимостями

С. В. Кириков, В. Н. Перевезенцев, А. С. Пупынин 763

Проявление сверхпластичности при пониженных температурах сплава 1565ч системы Al–Mg в ультрамелкозернистом и наноструктурном состояниях

Е. В. Бобрук, И. А. Рамазанов, В. В. Астанин, Н. Г. Зарипов, В. У. Казыханов, А. М. Дриц, М. Ю. Мурашкин, Н. А. Еникеев 771

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 671–678

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.295:539.12.043

МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ КАСКАДОВ СТОЛКНОВЕНИЙ В α-Ti. ЧИСЛО ДЕФЕКТОВ, ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ И МОРФОЛОГИЯ КАСКАДНОЙ ОБЛАСТИ СМЕЩЕНИЙ

© 2023 г. Р. Е. Воскобойников[a, b, *]

[a]*Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия*

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

*****e-mail: roman.voskoboynikov@gmail.com*

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.
После доработки 01.07.2023 г.
Принята к публикации 09.07.2023 г.

Методом молекулярной динамики (МД) исследовали радиационные повреждения в каскадах столкновений, инициированных первично выбитыми атомами (ПВА) с энергией E_{PKA} = 5, 10, 15, 20 и 25 кэВ в α-Ti при температурах T = 100, 300, 600 и 900 K. Для каждой пары параметров (E_{PKA}, T) сгенерировали статистическую выборку из 24 каскадов столкновений, размер которой обосновали *a posteriori*. Получили число пар Френкеля N_{FP} и определили время релаксации каскадов столкновений в зависимости от (E_{PKA}, T). Показано, что средние значения $\langle N_{FP}(E_{PKA}, T)\rangle$ укладываются в $\approx 0.3NRT$, если выбрать пороговую энергию смещения в интервале 28–40 эВ в зависимости от температуры облучения. При высоких энергиях ПВА/низких температурах каскадная область смещений в α-Ti распадается на субкаскады, вытянутые вдоль траекторий высокоэнергетичных атомов отдачи, а время релаксации не зависит от E_{PKA}. При низких энергиях ПВА/высоких температурах доминируют каскады столкновений равноосной формы, а время их релаксации монотонно растет с увеличением E_{PKA}.

Ключевые слова: α-Ti, облучение, каскады столкновений, первичные радиационные повреждения, пары Френкеля, кластеры точечных дефектов, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S0015323023600478, **EDN:** PXRDTU

ВВЕДЕНИЕ

Титан и титановые сплавы занимают четвертое место в списке наиболее широко используемых конструкционных металлических материалов, уступая лишь сталям и сплавам на основе алюминия и магния. Благодаря сочетанию высокой удельной прочности и коррозионной стойкости титан и его сплавы особенно востребованы для изготовления элементов конструкций с малым весом, которые при эксплуатации подвергаются одновременному воздействию внешнего нагружения и химически активных сред. Малая активируемость, быстрое снижение наведенной активности и стабильность механических свойств титановых сплавов в операционных условиях активных зон водо-водяных реакторов подтверждены экспериментально и положены в основу научного обоснования применения титана и его сплавов для изготовления корпусов, теплообменников и другого оборудования новых ядерных энергетических установок различного назначения, обладающих повышенным ресурсом, высокой надежностью и безопасностью [1–3].

Каскады столкновений – основной источник радиационных повреждений, возникающих в материалах под действием реакторного облучения. Каскады столкновений инициируются первично выбитыми атомами (ПВА) с энергией $E_{PKA} \gtrsim 1$ кэВ. В силу того, что каскадная область смещений имеет линейные размеры ~5–30 нм и релаксирует за характерные времена ~2–20 пс, прямое экспериментальное наблюдение за первичным дефектообразованием в каскадах столкновений затруднительно.

На протяжении нескольких десятилетий моделирование методом молекулярной динамики (МД) успешно используется для исследования первичного радиационного дефектообразования в облучаемых материалах [4, 5]. Проводимые расчеты позволяют определить число пар Френкеля, долю вакансий и междоузлий в кластерах точечных дефектов, влияние дефектной структуры ма-

Таблица 1. Температурная зависимость равновесного параметра решетки a_0, Å, в α-Ti

T, K	a_0, Å
0	2.951
100	2.95437
300	2.9594
600	2.967
900	2.9755

териала на радиационное дефектообразование, эффекты высокодозного облучения и т.п. За исключением исследования [6] и работы [7], в которой опубликованы предварительные результаты этой программы моделирования, других работ по моделированию радиационных повреждений в титане не проводилось. Чтобы более детально разобраться в закономерностях первичного дефектообразования в титане, методом МД выполнено моделирование каскадов столкновений в объеме материала в широком интервале энергий ПВА и температур облучения. Статистическая обработка результатов моделирования представлена во второй части проведенного исследования [8].

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ

Для расчета сил межатомного взаимодействия в α-Ti использован межатомный потенциал [9], построенный по методу внедренного атома [10]. Следуя процедуре [11], на коротких расстояниях парную часть потенциала [9] модифицировали подстановкой потенциала Зиглера–Бирсака–Литтмарка (ЗБЛ) [12]. В качестве подгоночного параметра использовали экспериментально измеренную пороговую энергию смещения $E_d = 19 \pm 1$ эВ в α-титане [13, 14]. Для плавного перехода от потенциала ЗБЛ в точке $r_{in} = 0.887$ Å к исходной парной функции взаимодействия [9] в точке $r_{out} = 1.412$ Å применили интерполяцию кубическим сплайном.

Пороговая энергия смещения сконструированного потенциала удовлетворяет соотношению $19 \le E_d \le 20$ эВ. Модификация потенциала на коротких расстояниях не повлияла на величину равновесного параметра решетки a_0, отношение c/a, энергию когезии, энергию образования вакансии, упругие константы, энергию дефекта упаковки и энергию свободной поверхности моделируемого α-Ti [9].

МД-моделирование каскадов столкновений в α-титане выполнили при температурах кристалла $T = 100$, 300, 600 и 900 K. Используя теорему о вириале [15], определили температурную зависимость равновесного параметра решетки a_0, соответствующего нулевым внутренним напряжениям (табл. 1). Так как анизотропия коэффициента линейного термического расширения α-Ti в рассматриваемом интервале температур находится в пределах ≈3–4% [16], для всех условий моделирования использовали одну и туже величину $c/a = 1.585$.

Моделирование каскадов столкновений в α-Ti провели в ансамбле *NVE*. Моделируемый кристалл имел близкую к кубической форму с гранями $(1\bar{1}00)$, $(11\bar{2}0)$ и (0001). Периодические граничные условия использовали на всех гранях кристалла.

Каскады столкновений инициированы ПВА с энергиями $E_{PKA} = 5$, 10, 15, 20 и 25 кэВ. Для того, чтобы снизить вероятность каналирования и имитировать изотропное пространственное и случайное временно́е распределение ПВА, последние вводились в различных местах моделируемого кристалла, вдоль одного из кристаллографических направлений $\langle 12\bar{3}2 \rangle$ в разные моменты времени. Для каждой пары параметров (E_{PKA}, T) сгенерировали статистическую выборку из 24 каскадов столкновений.

Оценку тормозных способностей выполнили при помощи программного кода SRIM 2013 [17]. Как показали расчеты, в рассматриваемом интервале энергий на возбуждение электронной подсистемы материала приходится ~10% энергии ПВА. Более того, согласно [18], при энергиях быстрых частиц меньше ~10 кэВ/а.е.м. SRIM сильно переоценивает вклад электронных потерь в диссипацию энергии ПВА. Таким образом, влияние электронных потерь на величину радиационных повреждений в α-Ti, создаваемых ПВА с энергиями $5 \le E_{PKA} \le 25$ кэВ, ожидается на уровне заметно меньшем воздействия таких факторов как точность используемого межатомного потенциала, подгоночных экспериментальных данных и дисперсии числа пар Френкеля. По этой причине потери энергии ПВА на возбуждение электронной подсистемы мишени не учитывались при МД-моделировании каскадов столкновений в α-Ti. Принимая во внимание линейную зависимость числа пар Френкеля от энергии ПВА, см. следующий раздел, вклад электронных потерь можно легко учесть при необходимости.

Число атомов N_{box} в моделируемом кристалле выбирали так, чтобы на один атом мишени приходилось $\approx 10^{-2}$ эВ энергии ПВА (табл. 2). Перед введением ПВА кристалл α-Ti приводили в состояние термодинамического равновесия при выбранной температуре моделирования в течение 1.5×10^4 МД-итераций. МД-моделирование выполняли без контроля температуры. Изменение температуры Максвелла на разных стадиях релаксации каскада столкновений, инициированного ПВА с энергией $E_{PKA} = 25$ кэВ в α-Ti при $T = 100$ K, показано на рис. 1. Энергия, вносимая ПВА, не извле-

калась из системы. Связанный с этим нагрев моделируемого кристалла после релаксации каскада столкновений не превышал 40 K.

Для МД-моделирования первичного дефектообразования в каскадах столкновений в α-Ti использовали программное обеспечение собственной разработки, оптимизированное для исследования атомарных систем далеких от состояния равновесия. Для интегрирования уравнений движения применили алгоритм скоростей Верле [19]. Уравнения движения интегрировали с переменным шагом по времени. Для ускорения расчета сил межатомного взаимодействия в α-Ti межатомные потенциалы [9] представили в виде полиномиального разложения по степеням r^2, где r – расстояние между атомами. Дефектную структуру материала определяли тремя различными способами на каждом сотом шаге интегрирования уравнений движения.

На начальной стадии формирования каскадной области смещений относительно небольшое число атомов титана приобретает высокую скорость, тогда как основная часть кристалла α-Ti находится в состоянии термодинамического равновесия, соответствующего выбранной температуре моделирования. Поскольку сходимость алгоритма скоростей Верле [19] зависит от выбора шага интегрирования по времени τ, определяемого скоростью самого быстрого атома, простое интегрирование уравнений движения всех атомов в кристалле приведет к неэффективному использованию вычислительных ресурсов.

Чтобы ускорить вычисления на начальном этапе развития каскада столкновений, исходный алгоритм Верле модифицировали согласно [20]. Моделируемый кристалл разделили на две подсистемы “холодных” и “горячих” атомов, которые рассматривали раздельно. Уравнения движения горячих атомов интегрировались в предположении неподвижности холодных атомов. Ансамбль холодных атомов подстраивали под изменяющуюся конфигурацию подмножества горячих атомов на каждом десятом шаге интегрирования уравнений движения горячих атомов. В процессе развития каскада столкновений число горячих атомов растет за счет передачи энергии холодным атомам до тех пор, пока все атомы в кристалле не станут горячими и используемый алгоритм не сведется к традиционному методу скоростей Верле [19].

Таблица 2. Число атомов N_{box} в моделируемом кристалле α-Ti при различных энергиях ПВА

E_{PKA}, кэВ	N_{box}
5	505120
10	1029600
15	1499648
20	2007040
25	2527840

Условия разбиения моделируемого кристалла на две подсистемы подбирали на тестовых задачах. Эффективность используемого программного обеспечения и подхода, описанного в [20], подтверждены результатами моделирования радиационных повреждений в α-цирконии [21], алюминии [22], интерметаллидах γ-TiAl [23], α_2-Ti_3Al [24] и γ′-Ni_3Al [25].

Идентификацию радиационных дефектов выполнили методами эквивалентных сфер Линдеманна [26], ячеек Вигнера–Зейтца [27] и кластерным анализом [28]. В методе эквивалентных сфер

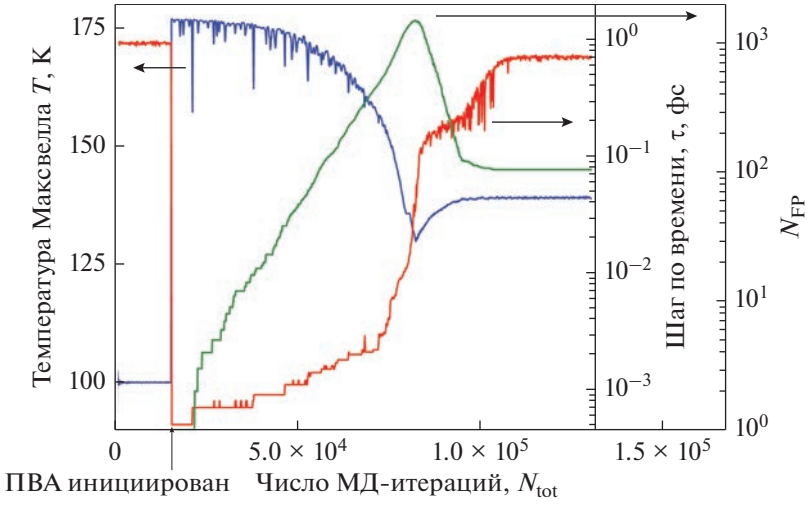


Рис. 1. Изменение температуры Максвелла T, шага интегрирования по времени τ и числа пар Френкеля N_{FP} в процессе релаксации типичного 25 кэВ каскада столкновений в α-Ti при температуре 100 K.

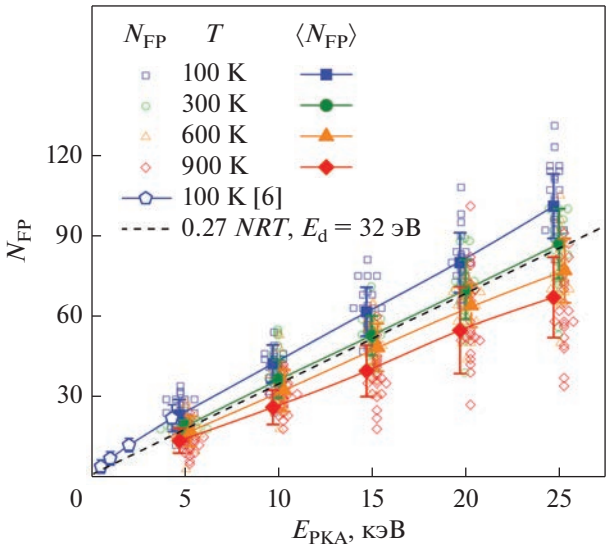


Рис. 2. Число пар Френкеля N_{FP}, образованных в каскадах столкновений в α-Ti. Каждый полый символ обозначает число пар Френкеля, оставшихся после релаксации одного каскада столкновений. Значения $\langle N_{FP}\rangle$, полученные усреднением по выборке каскадов с одинаковыми значениями (E_{PKA},T), показаны сплошными символами. Планками обозначены соответствующие среднеквадратичные отклонения. Для сравнения приведены результаты [6].

Линдеманна использовали пороговые смещения $0.3a_0$; для идентификации кластеров точечных дефектов при проведении кластерного анализа использован радиус второй координационной сферы.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Число пар Френкеля N_{FP}, образованных в каскадах столкновений в α-Ti, в зависимости от (E_{PKA},T) приведено на рис. 2. Каждая точка показывает число пар Френкеля после релаксации одного каскада столкновений. Здесь же приведены результаты моделирования [6]. Всего в [6] было смоделировано 32 каскада столкновений, инициированных ПВА с энергиями $E_{PKA} \le 5$ кэВ при температуре $T = 100$ K. Несмотря не небольшую статистическую выборку и другой использованный межатомный потенциал, число пар Френкеля, образованных в 5 кэВ каскадах столкновений, полученное в [6], совпадает с результатами этого исследования.

Таблица 3. Значения E_d, при которых среднее число пар Френкеля в каскадах столкновений в α-Ti совпадает с величиной $0.27NRT$

T, K	E_d, эВ
100	28
300	32
600	35
900	40

Зависимость значений $\langle N_{FP}\rangle$, полученных усреднением N_{FP} каскадов с одинаковыми параметрами (E_{PKA},T), от E_{PKA} близка к линейной при всех смоделированных условиях облучения. Принимая во внимание простую функциональную зависимость $\langle N_{FP}(E_{PKA},T)\rangle$, ее можно легко экстраполировать в область бóльших значений E_{PKA}. При низких температурах $\langle N_{FP}\rangle$ возрастает быстрее, чем при высоких. Увеличение температуры облучения ведет к плавному снижению $\langle N_{FP}\rangle$, и наиболее резкое падение числа пар Френкеля с ростом температуры наблюдается при больших E_{PKA}, см. рис. 2.

Результаты МД-моделирования первичных повреждений в других металлах, см., напр., [5, 28–30], показывают, что среднее число пар Френкеля, оставшихся после релаксации высокоэнергетичных каскадов столкновений составляет 15–30% величины, предсказанной *NRT* [31], в зависимости от температуры моделирования и энергии ПВА. В случае моделирования первичного дефектообразования в α-Ti, средние значения числа пар Френкеля $\langle N_{FP}(E_{PKA},T)\rangle$ укладываются в $\approx 0.3NRT$, см. рис. 2, если выбрать значение параметра E_d в интервале 28–40 эВ в зависимости от температуры облучения (табл. 3).

Разброс значений N_{FP} в индивидуальных каскадах столкновений в α-Ti при одинаковых (E_{PKA},T) достаточно большой, см. рис. 2. Дисперсия N_{FP} увеличивается при увеличении энергии E_{PKA}. Зависимость дисперсии N_{FP} от температуры неочевидна.

Образование первичных радиационных дефектов в каскадах столкновений – это стохастический процесс. Поэтому результаты моделирования одного каскада не несут никакой важной информации. Чтобы получить статистически значимое число пар Френкеля и другие характеристики облученного материала в зависимости от (E_{PKA},T), необходимо сгенерировать репрезентативную выборку.

В проводимом исследовании минимальный необходимый размер репрезентативной выборки обосновали *a posteriori*, используя зависимость среднего $\langle N_{FP}\rangle$ и медианного $[N_{FP}]$ значений числа пар Френкеля от числа n каскадов столкновений в серии с одинаковыми значениями параметров (E_{PKA},T), см. рис. 3. С увеличением n, как $\langle N_{FP}\rangle$, так и $[N_{FP}]$ сходятся к своим “стационарным” значениям, определяя тем самым мини-

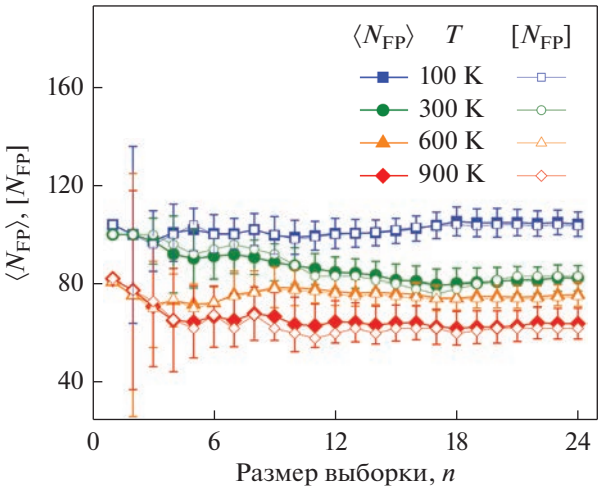


Рис. 3. Медиана $[N_{FP}]$ и среднее число пар Френкеля $\langle N_{FP}\rangle$, образованных в результате релаксации 25 кэВ каскадов столкновений, в зависимости от размера статистической выборки n. Планками показан 95% доверительный интервал.

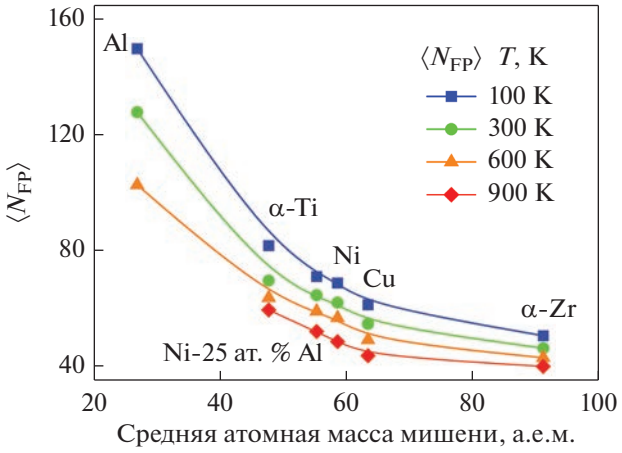


Рис. 4. Взаимосвязь средней атомной массы облучаемых чистых металлов и/или неупорядоченных твердых растворов и среднего числа пар Френкеля N_{FP}, образованных в 20 кэВ каскадах столкновений. Показанная зависимость содержит результаты МД моделирования, опубликованные в работах [21, 22, 25, 28, 33].

мальное число каскадов столкновений $\tilde{n}$ в выборке с одинаковыми (E_{PKA},T), которое необходимо смоделировать (на рис. 3 $\tilde{n} \gtrsim 21$).

В работе [32] отмечено, что дефектообразование в каскадах столкновений в чистых металлах не имеет очевидной зависимости от кристаллической структуры и/или иных физических свойств облучаемых материалов. Согласно [32], различие в числе пар Френкеля, которое наблюдается в чистых металлах и неупорядоченных твердых растворах (но не интерметаллидах, см. [23–25]) связано исключительно с различными средними атомными массами мишеней, причем N_{FP} максимально в легких металлах типа алюминия и минимально в тяжелых металлах типа вольфрама и его сплавов. Образование первичных повреждений в α-Ti также укладывается в эту закономерность в рассмотренном температурном интервале, см. рис. 4.

В примере на рис. 5 показано, как N_{FP} изменяется в процессе эволюции каскадов столкновений, инициированных ПВА с энергией $E_{PKA} = 5$ кэВ в α-Ti при температуре $T = 100$ K. Все зависимости N_{FP} от времени на финальной стадии эволюции каскадов имеют хорошо различимую угловую точку, по которой можно однозначно определить время окончания релаксации каскадной области смещений.

Время релаксации τ всех смоделированных каскадов, определенное по угловым точкам временны́х зависимостей $N_{FP}(t)$, показано на рис. 6. Здесь же рассчитаны соответствующие средние значения $\langle\tau\rangle$ по выборке с одинаковыми (E_{PKA},T).

При постоянной температуре зависимость среднего времени релаксации $\langle\tau\rangle$ каскада столкновений от энергии ПВА можно разделить на две части. При относительно малых E_{PKA} время релаксации каскадной области смещений монотонно растет с увеличением E_{PKA}. При больших энергиях ПВА время релаксации практически не зависит от E_{PKA}.

Величина E_{PKA}, при которой происходит переход от стадии роста $\langle\tau\rangle$ к стадии “насыщения”, определяется температурой облучения α-Ti. При криоген-

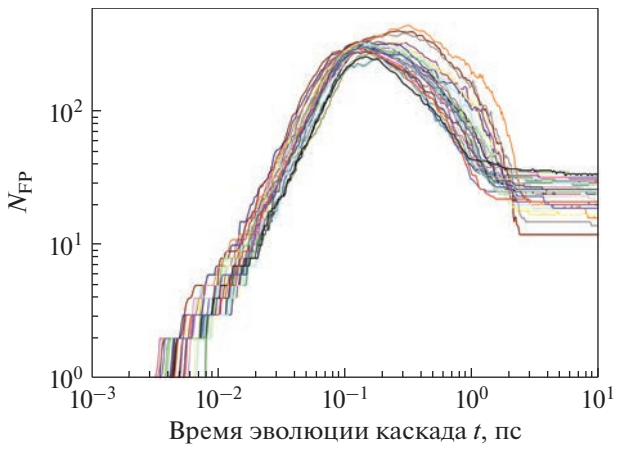


Рис. 5. Изменение числа пар Френкеля N_{FP} в индивидуальных 5 кэВ каскадах столкновений в α-титане при $T = 100$ K в зависимости от времени эволюции каскадной области смещений.

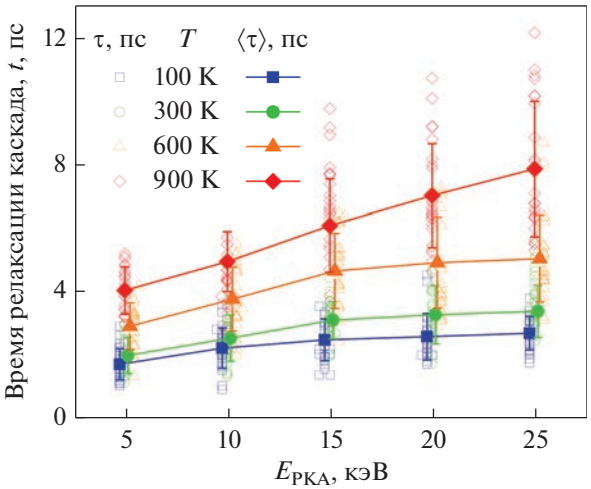


Рис. 6. Время релаксации τ каскада столкновений как функция (E_{PKA},T). Полыми символами обозначено время релаксации отдельных каскадов. Время релаксации $\langle\tau\rangle$, усредненное по серии каскадов столкновений с одинаковыми значениями (E_{PKA},T), показано сплошными символами. Соответствующие среднеквадратичные отклонения отмечены планками.

ных температурах смена зависимости наблюдается в интервале $5 \le E_{PKA} \le 10$ кэВ. При комнатной температуре и $T = 600$ K такой переход протекает уже при энергиях $10 \le E_{PKA} \le 15$ кэВ. При $T = 900$ K стационарные значения $\langle\tau\rangle$ достигаются при еще более высоких E_{PKA}, а сам переход происходит в широком интервале энергий ПВА.

В континуальном приближении диссипация энергии изолированной каскадной области смещений представляет собой процесс распространения тепла от точечного импульсного источника мощностью E_{PKA} в бесконечной среде. Соответствующее фундаментальное решение [34] уравнения теплопроводности определяет время релаксации теплового импульса как $\tau \propto E_{PKA}^{2/3}$, что вполне согласуется с монотонным ростом времени релаксации каскада при увеличении E_{PKA} в интервале низких энергий ПВА на рис. 6, но не объясняет отсутствие зависимости τ от E_{PKA} при больших энергиях ПВА.

Отсутствие зависимости τ от E_{PKA} указывает на образование субкаскадов, см. [22]. Чтобы подтвердить различия в морфологии каскадной области смещений, визуализировали каскады столкновений в момент времени, соответствующий максимуму N_{FP}.

Все каскады столкновений в α-титане можно разделить на две группы. В первом случае каскадная область смещений похожа на деформированную сферу, см. рис. 7. Область атомных смещений второго типа имеет нерегулярную форму и распадается на субкаскады, см. рис. 8.

При низких температурах/высоких энергиях ПВА доминирует морфология каскадной области смещений, приведенная на рис. 8. Из 24 каскадов столкновений, инициированных ПВА с энергией $E_{PKA} = 25$ кэВ в α-Ti при $T = 100$ K, каскадная область смещений аналогичная рис. 7 наблюдалась только в двух случаях. Остальные каскады распа-

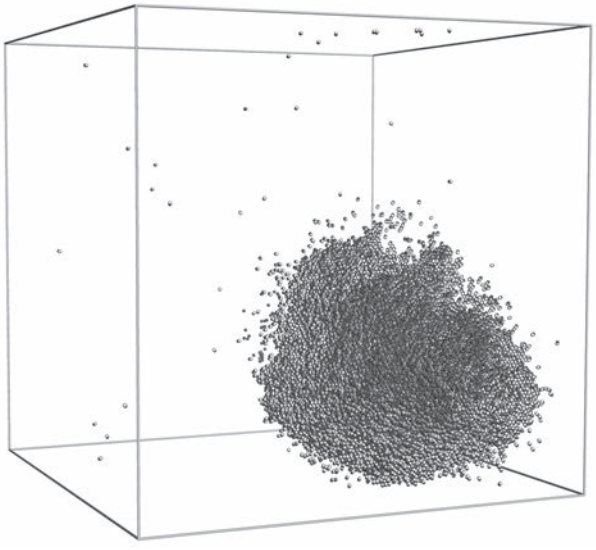


Рис. 7. Каскадная область смещений, созданная ПВА с энергией 25 кэВ в α-титане при $T = 900$ K. Вакансии и смещенные атомы показаны соответственно белым и серым цветом.

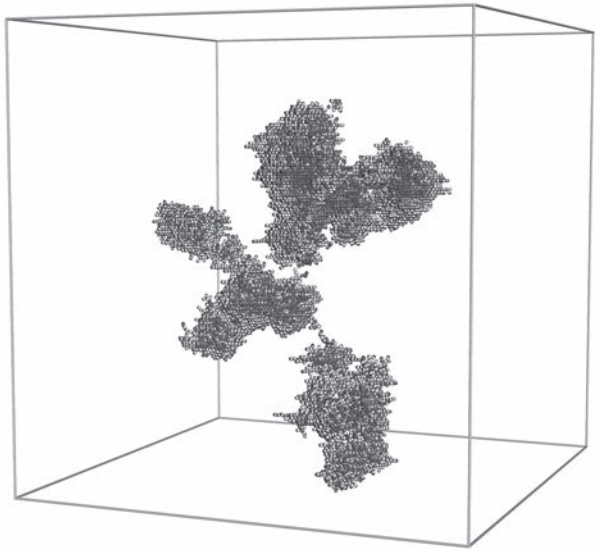


Рис. 8. 25 кэВ каскады столкновений в α-титане при $T = 100$ K преимущественно распадаются на субкаскады. Цветовая кодировка совпадает с рис. 7.

дались на субкаскады подобные показанному на рис. 8.

При увеличении температуры облучения доля 25 кэВ каскадов смещений, идентичных приведенному на рис. 7, увеличивается и при $T = 900$ K достигает ≈2/3. Уменьшение E_{PKA} также ведет к увеличению доли равноосных каскадов.

Результаты моделирования каскадов столкновений в α-Ti указывают на взаимосвязь времени релаксации каскада и морфологии каскадной области смещений. Время релаксации каскадов столкновений, распадающихся на субкаскады, не зависит от E_{PKA}. Если время релаксации каскадов столкновений увеличивается с ростом E_{PKA}, можно утверждать, что область атомных смещений таких каскадов имеет близкую к равноосной форму.

ВЫВОДЫ

Методом МД исследовали первичное дефектообразование в титане, подвергаемом облучению быстрыми частицами в режиме упругих потерь энергии. Рассмотрели каскады столкновений, инициированные ПВА с энергиями $5 \leq E_{\text{PKA}} \leq 25$ кэВ в α-титане при температуре $100 \leq T \leq 900$ K. Для каждой пары (E_{PKA}, T) сгенерировали репрезентативную выборку из 24 каскадов. Определили число пар Френкеля и время релаксации каскадов столкновений в зависимости от (E_{PKA}, T). Среднее число пар Френкеля $\langle N_{\text{FP}} \rangle \propto E_{\text{PKA}}$ и при необходимости может быть экстраполировано в область более высоких энергий ПВА.

Среднее число пар Френкеля $\langle N_{\text{FP}}(E_{\text{PKA}}, T) \rangle$ укладывается в $0.3NRT$ при всех (E_{PKA}, T), если выбрать пороговую энергию смещения $28 \leq E_{\text{d}} \leq 40$ эВ в зависимости от температуры облучения.

Все смоделированные каскады столкновений в α-титане можно разделить на две группы. При низких энергиях ПВА/высоких температурах доминируют каскады равноосной формы, а время их релаксации растет с увеличением E_{PKA}. При высоких энергиях ПВА/низких температурах каскадная область смещений распадается на субкаскады, а время их релаксации практически не зависит от E_{PKA}.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, субсидия № 075-11-2021-085, с использованием ресурсов высокопроизводительного вычислительного центра НИЯУ МИФИ и центра коллективного пользования "Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса" НИЦ "Курчатовский институт", http://ckp.nrcki.ru/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ушков С.С., Кожевников О.А.* Опыт применения и значение титановых сплавов для развития атомной энергетики России // Вопросы материаловедения. 2009. Т. 59. № 3. С. 172–187.
2. *Орыщенко А.С., Кудрявцев А.С., Михайлов В.И., Леонов В.П.* Титановые сплавы для морской техники и атомной энергетики // Вопросы материаловедения. 2011. Т. 65. № 1. С. 60–74.
3. *Горынин И.В., Рыбин В.В., Ушков С.С., Кожевников О.А.* Титановые сплавы как перспективные реакторные материалы / Радиационное материаловедение и конструктивная прочность реакторных материалов: Юбилейный сборник, посвященный 100-летию акад. И.В. Курчатова и А.П. Александрова. СПб.: ФГУП ЦНИИ КМ "Прометей". 2002. С. 37–45.
4. *Cai W., Li J., Uberuaga B.P., Yip S.* 1.18 – Molecular Dynamics / Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition). Elsevier, Amsterdam. 2020. V. 1. P. 573–594.
5. *Stoller R.E., Zarkadoula E.* 1.20 – Primary Radiation Damage Formation in Solids / Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition). Elsevier, Amsterdam. 2020. V. 1. P. 620–662.
6. *Wooding S.J., Bacon D.J., Phythian W.J.* A computer simulation study of displacement cascades in α-titanium // Philos. Mag. A. 1995. V. 72. № 5. P. 1261–1279.
7. *Voskoboinikov R.E.* A Study of Primary Damage Formation in Collision Cascades in Titanium // Inorg. Mater. Appl. Res. 2022. V. 13. P. 1736–1745.
8. *Воскобойников Р.Е.* Моделирование каскадов столкновений в α-Ti. Статистика и закономерности образования кластеров точечных дефектов. // ФММ. 2023. Т. 124. № 8. С. 679–686.
9. *Zope R.R., Mishin Y.* Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti–Al system // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 024102-1-14.
10. *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.
11. *Gärtner K., Stock D., Weber B., Betz G., Hautala M., Hobler G., Hou M., Sarite S., Eckstein W., Jiménez-Rodríguez J. J., Pérez-Martín A. M. C., Andribet E. P., Konoplev V., Gras-Marti A., Posselt M., Shapiro M. H., Tombrello T. A., Urbassek H.M., Hensel H., Yamamura Y., and Takeuchi W.* Round robin computer simulation of ion transmission through crystalline layers // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1995. V. 102. P. 183–197.
12. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. Vol. 1. Pergamon, Oxford, 1985. 321 p.
13. *Shirley C.G., Chaplin R.L.* Evaluation of the Threshold Energy for Atomic Displacements in Titanium // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 2027–2029.
14. *Sattonnay G., Rullier-Albenque F., Dimitrov O.* Determination of displacement threshold energies in pure Ti and in γ-TiAl alloys by electron irradiation // J. Nucl. Mater. 1999. V. 275. P. 63–73.
15. *Фок В.А.* Начала квантовой механики. М.: Наука. 1976. 376 с.

16. *Russell A.M., Cook B.A.* Coefficient of thermal expansion anisotropy and texture effects in ultra-thin titanium sheet // Scripta Mater. 1997. V. 37. № 10. P. 1461–1467.

17. http://www.srim.org/SRIM/SRIM-2013-Std.e.

18. *Paul H.* Nuclear stopping power and its impact on the determination of electronic stopping power // AIP Conf. Proc. 2013. V. 1525. P. 309–313.

19. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Clarendon, Oxford, 1987. 408 p.

20. *Marqués L.A., Rubio J.E., Jaraíz M., Enríquez L., Barbolla J.* An improved molecular dynamics scheme for ion bombardment simulations // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1995. V. 102. P. 7–11.

21. *Voskoboinikov R.E., Osetsky Yu.N., Bacon D.J.* Statistics of primary damage creation in high-energy displacement cascades in copper and zirconium // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2006. V. 242. P. 68–70.

22. *Воскобойников Р.Е.* Радиационные дефекты в алюминии. Моделирование первичных повреждений в объеме материала // ФММ. 2019. Т. 120. № 1. С. 3–10.

23. *Voskoboinikov R.* A contribution of $L1_0$ ordered crystal structure to the high radiation tolerance of γ-TiAl intermetallics // Instr. Meth. Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 92–97.

24. *Voskoboinikov R.* An insight into radiation resistance of $D0_{19}$ Ti_3Al intermetallics // J. Nucl. Mater. 2019. V. 519. P. 239–246.

25. *Voskoboinikov R.* MD simulations of primary damage formation in $L1_2$ Ni_3Al intermetallics // J. Nucl. Mater. 2019. V. 522. P. 123–135.

26. *Lindemann P.* Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen // Physikalische Zeitschrift. 1910. V. 11. P. 609–612.

27. *Nordlund K., Averback R.S.* Point defect movement and annealing in collision cascades // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 2421–2431.

28. *Voskoboinikov R.E., Osetsky Yu.N., Bacon D.J.* Computer simulation of primary damage creation in displacement cascades in copper. I. Defect creation and cluster statistics // J. Nucl. Mater. 2008. V. 377. P. 385–395.

29. *Nordlund K., Sand A.E., Granberg F., Zinkle S.J., Stoller R., Averback R.S., Suzudo T., Malerba L., Banhart F., Weber W.J., Willaime F., Dudarev S., Simeone D.* Primary Radiation Damage in Materials: Review of Current Understanding and Proposed New Standard Displacement Damage Model to Incorporate In-cascade Mixing and Defect Production Efficiency Effects // OECD Nuclear Energy Agency, Paris. 2015. 87 p.

30. *Bacon D.J., Osetsky Yu.N., Stoller R., Voskoboinikov R.E.* MD description of damage production in displacement cascades in copper and α-iron // J. Nucl. Mater. 2003. V. 323. P. 152–162.

31. *Norgett L.K., Robinson M.T., and Torrens I.M.* A proposed method for calculating displacement dose rates // Nucl. Eng. Design. 1975. V. 33. P. 50–54.

32. *Bacon D.J., Gao F., Osetsky Yu.N.* The primary damage state in fcc, bcc and hcp metals as seen in molecular dynamics simulations // J. Nucl. Mater. 2000. V. 276. P. 1–12.

33. *Воскобойников Р.Е.* Моделирование первичных радиационных повреждений в никеле // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 18–24.

34. *Араманович И.Г., Левин В.И.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1969. 288 с.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 679–686

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.295:539.12.043

МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ КАСКАДОВ СТОЛКНОВЕНИЙ В α-Ti. СТАТИСТИКА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

© 2023 г. Р. Е. Воскобойников[a, b, *]

[a] *Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия*

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

**e-mail: roman.voskoboynikov@gmail.com*

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.
После доработки 11.06.2023 г.
Принята к публикации 01.07.2023 г.

Проанализированы результаты моделирования первичного дефектообразования в каскадах столкновений в α-титане в широком диапазоне энергий первично выбитых атомов (ПВА) $5 \le E_{\mathrm{PKA}} \le 25$ кэВ и температур облучения $100 \le T \le 900$ K. Определены доли вакансий ε_{v} и междоузельных атомов ε_i в кластерах точечных дефектов, образованных в индивидуальных каскадах, и их средние значения $\langle\varepsilon_{\mathrm{v}}\rangle$ и $\langle\varepsilon_i\rangle$, средние размеры вакансионных $\langle N_{\mathrm{vac}}\rangle$ и междоузельных $\langle N_{\mathrm{SIA}}\rangle$ кластеров и среднее число вакансионных $\langle Y_{\mathrm{vac}}\rangle$ и междоузельных $\langle Y_{\mathrm{SIA}}\rangle$ кластеров на каскад. Предложены физические механизмы, определяющие зависимость $\langle\varepsilon_{\mathrm{v}}\rangle$, $\langle\varepsilon_i\rangle$, $\langle N_{\mathrm{vac}}\rangle$, $\langle N_{\mathrm{SIA}}\rangle$, $\langle Y_{\mathrm{vac}}\rangle$ и $\langle Y_{\mathrm{SIA}}\rangle$ от параметров (E_{PKA}, T).

Ключевые слова: α-титан, облучение, каскады столкновений, первичные повреждения, пары Френкеля, кластеры точечных дефектов, одномерная диффузия, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S001532302360048X, **EDN:** SXIYMG

ВВЕДЕНИЕ

При облучении материалов энергия, переданная от налетающих частиц первично выбитым атомам (ПВА) мишени в результате упругого рассеяния, практически полностью конвертируется в тепло. Если принять энергию образования пары "вакансия + междоузельный атом" в α-Ti, равной ≈4 эВ [1], то, например, на создание радиационных дефектов в 25 кэВ каскаде столкновений при температуре облучения $T = 100$ K в среднем потребуется менее 2% энергии ПВА [2]. Несмотря на пренебрежимо малый вклад радиационного дефектообразования в диссипацию энергии ПВА, именно формирование и накопление точечных дефектов и их кластеров определяет эволюцию структурно-фазового состояния облучаемых материалов и изменение их эксплуатационных свойств.

Результаты моделирования каскадов смещений в α-титане методом молекулярной динамики (МД) представлены в первой части статьи [2]. Моделирование проведено с применением программного обеспечения собственной разработки, которое ранее использовалось для моделирования первичных повреждений в меди [3], никеле [4], α-цирконии [5], алюминии [6] и интерметаллидах γ-TiAl [7], α_2-Ti_3Al [8] и γ′-Ni_3Al [9].

МД-моделирование выполнено при температурах облучения α-Ti $T = 100$, 300, 600 и 900 K и энергиях ПВА $E_{\mathrm{PKA}} = 5$, 10, 15, 20 и 25 кэВ. Для каждой пары параметров (E_{PKA}, T) сгенерирована репрезентативная выборка из 24 каскадов, в которых ПВА вводились в разные моменты времени, в разных местах моделируемого кристалла вдоль кристаллографических направлений типа $\langle 12\bar{3}2\rangle$, имитируя случайное временно́е и изотропное пространственное распределение. Идентификацию и визуализацию дефектов кристаллической структуры выполнили методами ячеек Вигнера–Зейтца [10], эквивалентных сфер Линдеманна [11] и кластерным анализом [3]. В методе эквивалентных сфер Линдеманна использовали пороговые смещения $0.3a_0$; для идентификации кластеров точечных дефектов при проведении кластерного анализа использован радиус второй координационной сферы.

Типичное распределение точечных дефектов и их кластеров, оставшихся после релаксации 25 кэВ каскада столкновений при $T = 600$ K показано на рис. 1. При повышенных температурах для каскадной области смещений в α-Ti характерно центрально-симметричное пространственное распределение дефектов с пересыщенным вакансия-

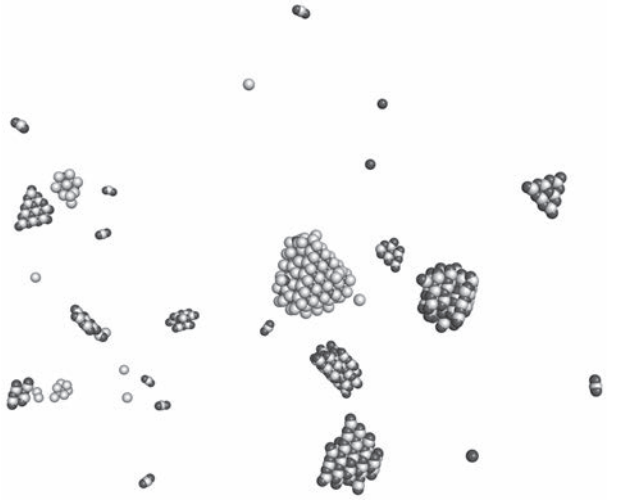


Рис. 1. Точечные дефекты и их кластеры, образованные в 25 кэВ каскаде столкновений в α-Ti при $T = 600$ K. Здесь и далее на рис. 6 и 7 вакансии и смещенные атомы показаны соответственно белым и темно-серым цветом.

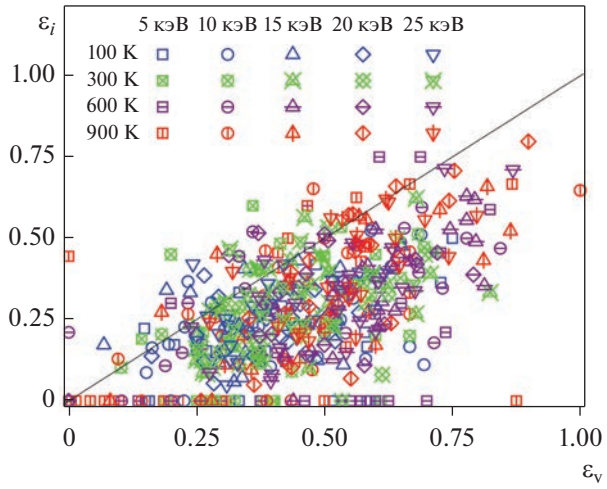


Рис. 2. Соотношение доли вакансий ε_v в вакансионных кластерах и доли междоузельных атомов ε_i в кластерах междоузельных атомов, образованных в каскадах столкновений в α-титане. Каждый символ отражает значения ε_i и ε_v в индивидуальных каскадах столкновений.

ми и вакансионными кластерами ядром и междоузельными атомами и их кластерами, расположенными на периферии.

Кластеры дефектов выступают в роли стопоров для движения дислокаций [12] и вносят основной вклад в радиационное упрочнение, охрупчивание, формирование полос скольжения и локализацию пластической деформации материалов, подвергаемых облучению быстрыми частицами [13]. С другой стороны, точечные дефекты, объединенные в кластеры, теряют мобильность и исключаются из процессов диффузионного перераспределения легирующих компонентов в облучаемых материалах.

Доля свободно мигрирующих дефектов в моделях скоростей реакций, описывающих радиационно-индуцированные сегрегации и структурно-фазовые превращения под облучением, задается факторами предпочтения при зарождении [13]. Кроме того, кластеры дефектов выступают в роли стоков для точечных дефектов и ловушек для примесных атомов, а значит можно ожидать, что генерация кластеров точечных дефектов в каскадах столкновений будет оказывать заметное влияние на эволюцию многокомпонентного твердого раствора вакансий, междоузельных атомов и атомов примесей. Таким образом, для корректного анализа радиационных эффектов в α-Ti, облучаемом быстрыми частицами, наравне с подсчетом числа пар Френкеля N_{FP}, выполненном в первой части статьи [2], оказывается принципиально важным определение доли точечных дефектов в кластерах, размера кластеров и числа кластеров на каскад в зависимости от энергии ПВА и температуры облучения.

1. ДОЛЯ ВАКАНСИЙ И МЕЖДОУЗЛИЙ В КЛАСТЕРАХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

На рис. 2 показано соотношение доли вакансий $\varepsilon_v = \Sigma N_{\text{vac}} / N_{\text{FP}}$ в вакансионных кластерах размером $N_{\text{vac}} \geq 3$ и доли междоузлий $\varepsilon_i = \Sigma N_{\text{SIA}} / N_{\text{FP}}$ в кластерах междоузельных атомов размером $N_{\text{SIA}} \geq 4$, оставшихся после релаксации каскадов столкновений в α-титане. В большинстве каскадов выполняется соотношение $\varepsilon_v \gtrsim \varepsilon_i$, т.е., в отличие от других плотноупакованных чистых металлов, см., например, [3–6], в каскадах столкновений в α-Ti доля вакансий в вакансионных кластерах превышает долю междоузлий в кластерах междоузельных атомов.

В феноменологических моделях, описывающих эволюцию микроструктуры облучаемых материалов, предполагается, что вакансионные кластеры являются нейтральными стоками для точечных дефектов при низких температурах и источниками вакансий при высоких температурах, в то время как кластеры междоузельных атомов являются стоками для точечных дефектов во всем интервале температур [13]. Это предположение выполняется в металлах с ГЦК-структурой, что косвенно подтверждается результатами моделирования каскадов столкновений в этих материалах. Так как вакансионные кластеры нестабильны при высоких температурах, вероятность их образования в каскадах столкновений при таких условиях облучения будет ниже. Это означает, что с ростом температуры облучения можно ожидать $\varepsilon_v \to 0$, что действительно наблюдается, в частности, в меди [3] и никеле [4]. Однако, на-

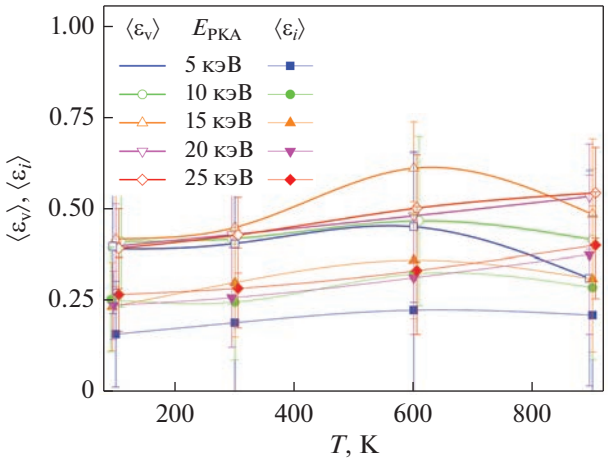


Рис. 3. Средние значения доли вакансий ε_v в вакансионных кластерах и доли междоузлий ε_i в кластерах междоузельных атомов, образованных в каскадах столкновений в α-титане, в зависимости от (E_{PKA}, T). Планками показаны среднеквадратичные отклонения средних значений $\langle\varepsilon_v\rangle$ и $\langle\varepsilon_i\rangle$.

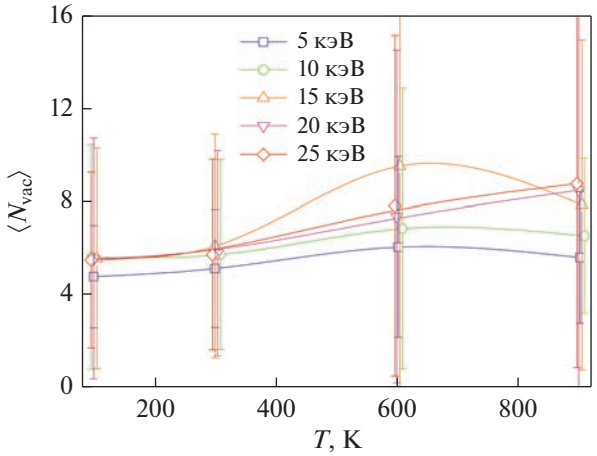


Рис. 4. Средний размер вакансионных кластеров $\langle N_{vac}\rangle$, образованных в каскадах столкновений в α-титане, в зависимости от (E_{PKA}, T). Планками показаны среднеквадратичные отклонения $\langle N_{vac}\rangle$.

пример, в облучаемом α-Zr, ε_v не зависит от T [5]. Температурная зависимость ε_v и ε_i в α-Ti неочевидна.

На рис. 3 приведены средние значения доли вакансий $\langle\varepsilon_v\rangle$ в вакансионных кластерах и доли междоузлий $\langle\varepsilon_i\rangle$ в кластерах междоузельных атомов, образованных в каскадах столкновений в α-Ti, в зависимости от параметров (E_{PKA}, T). Соотношение $\langle\varepsilon_v\rangle > \langle\varepsilon_i\rangle$ выполняется при любых (E_{PKA}, T).

Доля вакансий и междоузельных атомов в кластерах точечных дефектов зависит как от суммарного числа дефектов N_{FP}, так и от среднего числа кластеров, приходящихся на один каскад, и среднего размера вакансионных и медоузельных кластеров, образовавшихся в каскадах столкновений.

2. СРЕДНИЙ РАЗМЕР ВАКАНСИОННЫХ И МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ В КАСКАДАХ СТОЛКНОВЕНИЙ В α-Ti

На рис. 4 приведена зависимость среднего размера вакансионных кластеров $\langle N_{vac}\rangle$, образованных в каскадах в α-Ti, от энергии ПВА и температуры облучения. Зависимость $\langle N_{vac}(E_{PKA}, T)\rangle$ во всем диапазоне значений (E_{PKA}, T) повторяет зависимость $\langle\varepsilon_v(E_{PKA}, T)\rangle$, см. рис. 3.

Зарождение кластеров точечных дефектов определяется пересыщением и диффузией мономеров [14]. При низких температурах подвижность вакансий невелика, средний размер вакансионных кластеров мал вне зависимости от числа создаваемых дефектов N_{FP} и не зависит от E_{PKA}, т.к. $N_{FP} \propto E_{PKA}$.

С ростом температуры увеличивается мобильность вакансий и время релаксации каскадной области смещений, см. [2]. При энергиях $E_{PKA} \geq 20$ кэВ это ведет к монотонному увеличению среднего размера вакансионных кластеров $\langle N_{vac}\rangle$ во всем интервале рассматриваемых температур. Низкоэнергетичные каскады, инициированные ПВА с энергиями $E_{PKA} \leq 15$ кэВ, имеют меньшие размеры каскадной области смещений, и те же самые факторы наравне с кластеризацией облегчают рекомбинацию дефектов. Соответствующее уменьшение числа вакансий ведет к уменьшению $\langle N_{vac}\rangle$. На рекомбинацию дефектов в низкоэнергетичных каскадах в α-титане при высоких температурах также указывает синхронное снижение среднего размера междоузельных кластеров $\langle N_{SIA}\rangle$, которое наблюдается при тех же значениях (E_{PKA}, T), см. рис. 5.

Идеальные условия для формирования вакансионных кластеров реализуются в каскадах столкновений, инициированных ПВА с энергиями $E_{PKA} \cong 15$ кэВ, в α-титане при температуре облучения $T \cong 600$ K. При таких значениях параметров (E_{PKA}, T) мобильности вакансий и времени релаксации каскадной области смещений оказывается достаточно для формирования вакансионных кластеров, но недостаточно для преодоления пространственного разделения вакансий, расположенных в центре каскада, и междоузельных атомов на периферии и их рекомбинации.

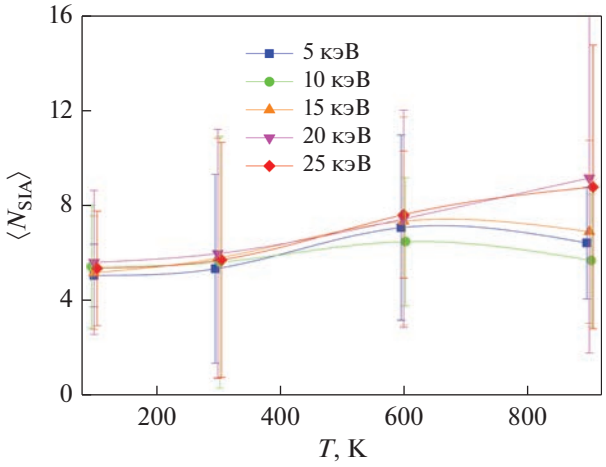


Рис. 5. Средний размер междоузельных кластеров N_{SIA}, образованных в каскадах столкновений в α-Ti, в зависимости от (E_{PKA}, T). Планками показаны среднеквадратичные отклонения N_{SIA}.

Как $\langle N_{\mathrm{vac}} \rangle$ на рис. 4 повторяет $\langle \varepsilon_{\mathrm{v}} \rangle$, так и зависимость $\langle N_{\mathrm{SIA}} \rangle$ от (E_{PKA}, T) на рис. 5 повторяет $\langle \varepsilon_i \rangle$. Исключение составляет величина $\langle \varepsilon_i \rangle$ в 5 кэВ каскадах, см. рис. 3. Отличия связаны с методом расчета. Если $\langle \varepsilon_i \rangle$ получается усреднением по всем каскадам с одинаковыми значениями (E_{PKA}, T), включая каскады с $\varepsilon_i = 0$, которых особенно много при $E_{\mathrm{PKA}} = 5$ кэВ, см. рис. 2, то при расчете $\langle N_{\mathrm{SIA}} \rangle$ учитываются только кластеры размером $N_{\mathrm{SIA}} \geq 4$.

Мобильность междоузлий и их кластеров велика даже при низких температурах [15]. Температурная зависимость $\langle N_{\mathrm{SIA}} \rangle$ в α-Ti определяется не активацией диффузионной подвижности дефектов, а анизотропией их диффузии и взаимодействием друг с другом. При температурах 100 и 300 K перемещение междоузельных атомов и их кластеров ограничено одним из трех плотноупакованных кристаллографических направлений $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, см. [16]. При повышении температуры под действием термических флуктуаций междоузельные кластеры в базисной плоскости могут менять направление движения с одного направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ на другое направление $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [17], и их диффузия из одномерной превращается в двумерную. Двумерная диффузия повышает вероятность объединения междоузельных дефектов в один кластер, увеличивая $\langle N_{\mathrm{SIA}} \rangle$ и снижая среднее число междоузельных кластеров на каскад $\langle Y_{\mathrm{SIA}} \rangle$, см. следующий раздел.

Особняком стоит формирование кластеров дефектов в каскадах столкновений в α-титане при температуре $T = 900$ K. Повышение температуры в высокоэнергетичных каскадах, инициированных ПВА с энергиями $E_{\mathrm{PKA}} \geq 20$ кэВ, ведет к частичному плавлению каскадной области смещений. В процессе неравномерного затвердевания единая расплавленная область распадается на два и более локализованных расплавленных фрагмента, см. рис. 6а и [18], плотность которых может отличаться от исходной плотности облучаемого материала. Восстановленная кристаллическая структура материала, разделяющая расплавленные области, препятствует быстрому массообмену между ними и пространственному выравниванию плотности материала. В результате затвердевания расплавленных областей с плотностью ниже исходной плотности материала формируются вакансионные кластеры. На месте расплавленных областей с плотностью выше исходной плотности материала образуются междоузельные кластеры, см. рис. 6б и [18]. Таким образом, средние значения $\langle N_{\mathrm{vac}} \rangle$ и $\langle N_{\mathrm{SIA}} \rangle$ в высокоэнергетичных каскадах в α-титане при $T = 900$ K оказываются выше, чем при меньших температурах облучения, см. рис. 4 и 5, когда плавления каскадной области смещений не наблюдается.

Энерговыделения в каскадах, инициированных ПВА с энергиями $10 \leq E_{\mathrm{PKA}} \leq 15$ кэВ в α-титане, при высоких температурах облучения также оказывается достаточно для локального нагрева и частичного плавления каскадной области смещений, см. рис. 7 и [19]. Однако, в отличие от высокоэнергетичных каскадов, размеры расплавленной области в данном случае оказываются относительно невелики, и она затвердевает как единое целое вплоть до полной кристаллизации, см. рис. 7б. Даже если в различных областях расплавленного объема на начальном этапе и возникают какие-то отклонения от исходной плотности материала, быстрому выравниванию плотности в процессе затвердевания ничто не препятствует. Формирование кластеров точечных дефектов в таких случаях не происходит, см. рис. 7в и [19], а $\langle N_{\mathrm{SIA}} \rangle$ и $\langle N_{\mathrm{vac}} \rangle$ оказываются ниже средних значений, достигаемых в каскадах, инициируемых ПВА с идентичными энергиями в α-титане, но при меньших температурах облучения, см. рис. 4 и 5.

3. СРЕДНЕЕ ЧИСЛО КЛАСТЕРОВ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ, ОБРАЗОВАННЫХ В КАСКАДАХ СТОЛКНОВЕНИЙ В α-Ti

На рис. 8 показано среднее число вакансионных кластеров $\langle Y_{\mathrm{vac}} \rangle$, образующихся в одном каскаде столкновений в α-титане, в зависимости от энергии ПВА и температуры облучения. Факторы, оказывающие влияние на значение $\langle Y_{\mathrm{vac}} \rangle$, становятся понятны, если дополнить график $\langle Y_{\mathrm{vac}}(E_{\mathrm{PKA}}, T) \rangle$ зависимостью $\langle N_{\mathrm{FP}}(E_{\mathrm{PKA}}, T) \rangle$, см. рис. 8. Таким обра-

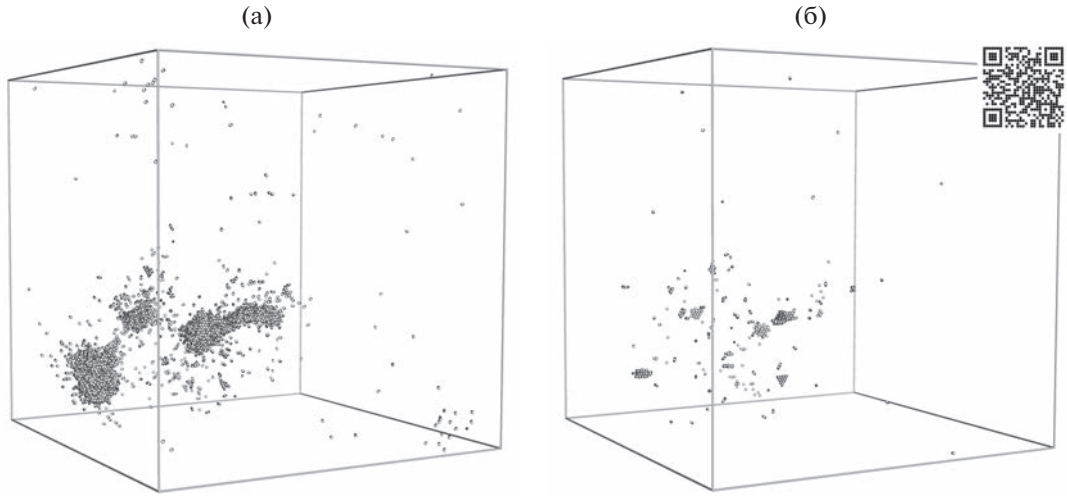


Рис. 6. (а) Образование нескольких локализованных расплавленных фрагментов в процессе релаксации каскадной области смещений 25 кэВ каскада столкновений в α-Ti при температуре $T = 900$ K. Вытянутая расплавленная область позднее также распадается на два фрагмента, см. [18]. (б) Междоузельные и вакансионные кластеры образуются на месте релаксации расплавленных областей. QR-код содержит ссылку на [18].

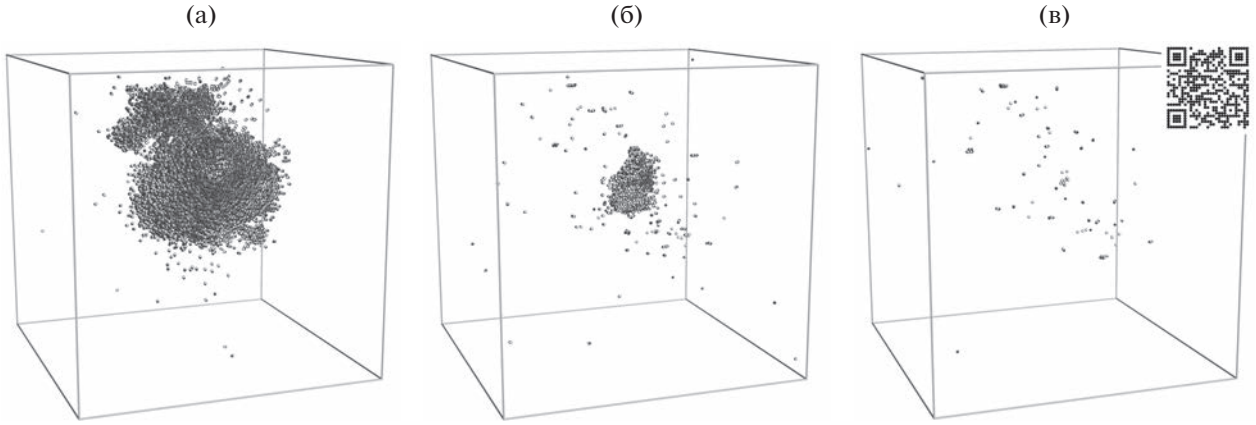


Рис. 7. (а) Каскадная область смещений 15 кэВ каскада столкновений в α-Ti при температуре $T = 900$ K [19]. (б) Энерговыделение в каскадной области смещений ведет к образованию одного зародыша жидкой фазы, который, в отличие от случая, показанного на рис. 6а, затвердевает до полной кристаллизации как единое целое. (в) Если в каскадной области смещений образуется только одна расплавленная область, кластер(ы) точечных дефектов на ее месте не формируются. QR-код содержит ссылку на [19].

зом, становится очевидно, что число вакансионных кластеров на каскад в α-титане определяется числом создаваемых пар Френкеля N_{FP} во всем интервале рассматриваемых температур облучения T и энергий ПВА E_{PKA}: $\langle Y_{\mathrm{vac}} \rangle \propto \langle N_{\mathrm{FP}} \rangle$.

На рис. 9 представлена зависимость среднего числа междоузельных кластеров $\langle Y_{\mathrm{SIA}} \rangle$, образующихся в каскадах столкновений в α-титане, как функция энергии ПВА и температуры облучения (E_{PKA}, T). В зависимости от температуры облучаемого материала можно предложить три различных сценария формирования междоузельных кластеров в каскадах столкновений в α-Ti. При температурах $T = 100$ и 300 K среднее значение $\langle Y_{\mathrm{SIA}} \rangle$ увеличивается линейно с ростом E_{PKA}. Величина $\langle N_{\mathrm{SIA}} \rangle$ одинакова для всех рассматриваемых энергий ПВА, см рис. 5, и число создаваемых кластеров при низких температурах оказывается просто пропорционально числу генерируемых дефектов N_{FP}.

Выпадение из линейной зависимости $\langle Y_{\mathrm{SIA}}(E_{\mathrm{PKA}}) \rangle$ точки $E_{\mathrm{PKA}} = 20$ кэВ на рис. 9 предположительно связано с тем, что при увеличении E_{PKA} средняя величина $\langle Y_{\mathrm{SIA}} \rangle$ растет быстрее $\langle N_{\mathrm{FP}} \rangle$.

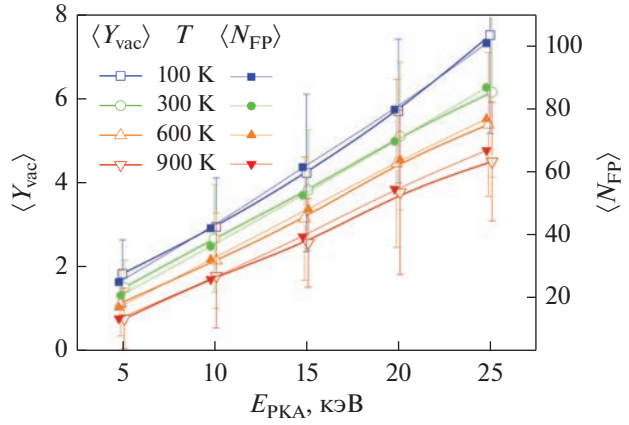


Рис. 8. Среднее число вакансионных кластеров $\langle Y_{vac} \rangle$, образующихся в каскадах столкновений в α-титане, в зависимости от (E_{PKA}, T). Планками показаны среднеквадратичные отклонения $\langle Y_{vac} \rangle$. Здесь же для наглядности приведена зависимость $\langle N_{FP}(E_{PKA}, T) \rangle$.

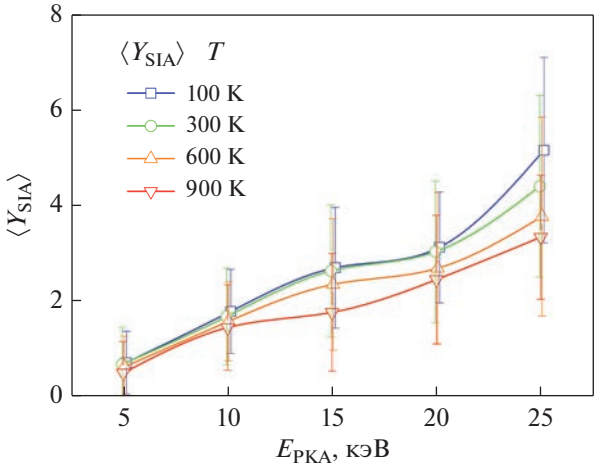


Рис. 9. Среднее число междоузельных кластеров $\langle Y_{SIA} \rangle$, образующихся в каскадах столкновений в α-титане, в зависимости от (E_{PKA}, T). Планками показаны среднеквадратичные отклонения $\langle Y_{SIA} \rangle$.

При неизменных значениях ε_i и $\langle N_{SIA} \rangle$, см. рис. 3 и 5, такой дисбаланс в какой-то момент неизбежно приведет к дефициту пар Френкеля $\langle N_{FP} \rangle$ и невозможности сохранения прежнего роста средних значений $\langle Y_{SIA} \rangle$ с увеличением E_{PKA}, что и наблюдается при низких температурах облучения α-титана ПВА с энергиями $E_{PKA} = 20$ кэВ, см. рис. 9.

Следствием увеличения температуры облучения титана до $T = 600$ K является смена механизма диффузии генерируемых междоузельных дефектов, расположенных в базисной плоскости, см. [15–19]. Изменение одномерной диффузии междоузельных атомов, ди-, три- междоузлий и т.п. на двумерную ведет к повышению вероятности их слияния и образования междоузельных кластеров бóльших размеров. Увеличение $\langle N_{SIA} \rangle$ в результате такого взаимодействия, см. рис. 5, сопровождается уменьшением $\langle Y_{SIA} \rangle$ по сравнению с соответствующими значениями, достигаемыми при низких температурах.

Дальнейшее увеличение температуры облучения α-титана до $T = 900$ K может приводить к частичному плавлению каскадной области смещений. Энерговыделения в 5 кэВ каскадах столкновений оказывается недостаточно для локального повышения температуры выше точки плавления, и зависимость Y_{SIA} от энергии ПВА в таких случаях повторяет линейную функцию $Y_{SIA} \propto E_{PKA}$, наблюдаемую на рис. 9 при других рассмотренных температурах облучения.

Диссипация энергии ПВА $E_{PKA} \geq 10$ кэВ ведет к локальному нагреву каскадной области смещений выше температуры плавления. При относительно невысоких энергиях ПВА 10 кэВ $\leq E_{PKA} \leq$ ≤ 15 кэВ размеры образующегося зародыша жидкой фазы невелики. В процессе релаксации расплавленный материал затвердевает как единое целое, и на его месте не формируются кластеры точечных дефектов, см. рис. 7. Таким образом, увеличение $\langle N_{FP} \rangle$, вызванное ростом энергии ПВА (т.к. $\langle N_{FP} \rangle \propto E_{PKA}$, см. рис. 8 или [2]) не сопровождается увеличением средних значений $\langle Y_{SIA} \rangle$ на рис. 9.

В высокоэнергетичных каскадах, инициированных $E_{PKA} \geq 20$ кэВ в α-титане при температуре $T = 900$ K, расплавленная область каскада имеет бóльшие размеры и нерегулярную форму. Затвердевание такого зародыша жидкой фазы происходит неравномерно, и в процессе кристаллизации расплавленная область распадается на несколько фрагментов, см. рис. 6, плотность которых отличается от исходной плотности материала. Как было показано в разделе 2, результатом такой “закалки из расплава” изолированных частей изначально единого зародыша жидкой фазы является образование кластеров точечных дефектов и увеличение как среднего размера $\langle N_{SIA} \rangle$, так и среднего числа кластеров на каскад $\langle Y_{SIA} \rangle$, см. рис. 9.

ВЫВОДЫ

Результаты МД-моделирования первичного дефектообразования в каскадах столкновений в α-титане [2] подвергнуты статистической обработке и анализу возможных физических механизмов, определяющих закономерности формирования кластеров точечных дефектов в широком

диапазоне энергий ПВА $5 \le E_{PKA} \le 25$ кэВ и температур облучения $100 \le T \le 900$ K. Определены доли вакансий ε_v и междоузельных атомов ε_i в кластерах точечных дефектов, образованных в индивидуальных каскадах, средние размеры вакансионных $\langle N_{vac} \rangle$ и междоузельных $\langle N_{SIA} \rangle$ кластеров и среднее число вакансионных $\langle Y_{vac} \rangle$ и междоузельных $\langle Y_{SIA} \rangle$ кластеров на каскад.

Значения ε_i и ε_v усреднены по всем каскадам в серии с одинаковыми значениями параметров (E_{PKA}, T). Показано, что при любых (E_{PKA}, T) для всех средних значений выполняется соотношение $\langle \varepsilon_v \rangle > \langle \varepsilon_i \rangle$.

Определена зависимость среднего размера вакансионных $\langle N_{vac} \rangle$ и междоузельных $\langle N_{SIA} \rangle$ кластеров, образованных в каскадах столкновений в α-Ti, от энергии ПВА E_{PKA} и температуры облучения T. Установлено, что $\langle N_{vac} \rangle$ повторяет зависимость $\langle \varepsilon_v \rangle$ от (E_{PKA}, T), а $\langle N_{SIA} \rangle$ повторяет зависимость ε_i от (E_{PKA}, T). При низких температурах $T = 100$ и 300 K $\langle N_{vac} \rangle \approx \langle N_{SIA} \rangle$ и не зависит от энергии ПВА. При температуре $T = 600$K средние значения $\langle N_{vac} \rangle$ и $\langle N_{SIA} \rangle$определяются пространственным разделением и распределением точечных дефектов в каскадной области смещений и конкурирующими процессами кластеризации и рекомбинации вакансий и междоузельных атомов.

При температуре облучения $T = 900$ K средние значения $\langle N_{vac} \rangle$ и $\langle N_{SIA} \rangle$ критически зависят от энергии ПВА. При относительно небольших энергиях ПВА $E_{PKA} \le 15$ кэВ в каскадах столкновений в α-титане при высоких температурах доминирует рекомбинация точечных дефектов. Если частичное плавление каскадной области смещений и имеет место, размеры расплавленной области невелики, а ее затвердевание не сопровождается образованием кластеров точечных дефектов. Энерговыделение в каскадах, инициированных ПВА с $E_{PKA} \ge 20$ кэВ, ведет к формированию расплавленной области, которая в процессе затвердевания распадается на несколько фрагментов, плотность которых отличается от исходной плотности α-титана. Отсутствие массообмена между фрагментами препятствует выравниванию плотности и ведет к формированию кластеров точечных дефектов и синхронному увеличению средних значений $\langle N_{vac} \rangle$ и $\langle N_{SIA} \rangle$.

Сравнение зависимости среднего числа вакансионных кластеров $\langle Y_{vac} \rangle$, образующихся в одном каскаде столкновений, и зависимости среднего числа пар Френкеля $\langle N_{FP} \rangle$ от значений параметров (E_{PKA}, T) однозначно указывает на прямую корреляцию $\langle Y_{vac} \rangle \propto \langle N_{FP} \rangle$ при всех энергиях ПВА и температурах облучения α-титана, рассмотренных в этом исследовании.

Среднее число междоузельных кластеров на каскад $\langle Y_{SIA} \rangle$ определяется температурой облучения α-титана. При относительно низких температурах $T = 100$ и 300 K выполняется соотношение $\langle Y_{SIA} \rangle \propto \langle N_{FP} \rangle$ для всех E_{PKA} за исключением $E_{PKA} = 20$ кэВ, когда наблюдается стагнация увеличения $\langle Y_{SIA} \rangle$ с повышением E_{PKA}, вызванная опережающим ростом $\langle Y_{SIA} \rangle$ по сравнению с $\langle N_{FP} \rangle$. При температуре облучения $T = 600$ K $\langle Y_{SIA}(E_{PKA}) \rangle$ повторяет зависимость $\langle Y_{SIA} \rangle$ при низких температурах, однако смена одномерной диффузии междоузельных дефектов в базисной плоскости на двумерную увеличивает $\langle N_{SIA} \rangle$ и одновременно снижает $\langle Y_{SIA} \rangle$ по сравнению с их значениями, полученными при температурах $T \le 300$ K.

Частичное плавление каскадной области смещений при температуре облучения α-титана $T = 900$ K увеличивает $\langle Y_{SIA} \rangle$ только в высокоэнергетичных каскадах. Размеры расплавленной области в каскадах, инициированных ПВА с $E_{PKA} \le 15$ кэВ, невелики, и жидкая фаза кристаллизуется как единое целое вплоть до полного затвердевания без образования кластеров. Расплавленная область в каскадах, инициированных ПВА с $E_{PKA} \le 20$ кэВ, в процессе кристаллизации распадается на несколько фрагментов с разной плотностью. На месте фрагментов с низкой плотностью после кристаллизации образуются вакансионные кластеры, а на месте фрагментов с высокой плотностью – междоузельные кластеры.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, субсидия № 075-11-2021-085, с использованием ресурсов высокопроизводительного вычислительного центра НИЯУ МИФИ, и центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, http://ckp.nrcki.ru/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raji A.T., Scandolo S., Mazzarello R., Nsengiyumva S., Haerting M., Britton D.T.* Ab initio pseudopotential study of vacancies and self-interstitials in hcp titanium // Philos. Mag. 2009. V. 89. P. 1629–1645.
2. *Воскобойников Р.Е.* МД Моделирование каскадов столкновений в α-Ti. Число дефектов, время релаксации и морфология каскадной области смещений // ФММ. 2023. Т. 124. № 8. С. 671–678.
3. *Voskoboinikov R.E., Osetsky Yu.N., Bacon D.J.* Computer simulation of primary damage creation in dis-

placement cascades in copper. I. Defect creation and cluster statistics // J. Nucl. Mater. 2008. V. 377. P. 385–395.

4. *Voskoboinikov R.* Statistics of primary radiation defects in pure nickel // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2020. V. 478. P. 201–204.
5. *Voskoboinikov R.E., Osetsky Yu.N., Bacon D.J.* Statistics of primary damage creation in high-energy displacement cascades in copper and zirconium // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2006. V. 242. P. 68–70.
6. *Воскобойников Р.Е.* Радиационные дефекты в алюминии. Моделирование первичных повреждений в объеме материала // ФММ. 2019. Т. 120. № 1. С. 3–10.
7. *Voskoboinikov R.* A contribution of $L1_0$ ordered crystal structure to the high radiation tolerance of γ-TiAl intermetallics // Instr. Meth. Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 92–97.
8. *Voskoboinikov R.* An insight into radiation resistance of $D0_{19}$ Ti_3Al intermetallics // J. Nucl. Mater. 2019. V. 519. P. 239–246.
9. *Voskoboinikov R.* MD simulations of primary damage formation in $L1_2$ Ni_3Al intermetallics // J. Nucl. Mater. 2019. V. 522. P. 123–135.
10. *Nordlund K., Averback R.S.* Point defect movement and annealing in collision cascades // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 2421–2431.
11. *Lindemann P.* Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen // Physikalische Zeitschrift. 1910. V. 11. P. 609–612.
12. *Voskoboinikov R.E., Osetsky Yu.N., Bacon D.J.* Interaction of $1/3\,11\bar{2}0\,(0001)$ edge dislocation with point defect clusters created in displacement cascades in α-zirconium // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 400–401. P. 49–53.
13. *Was G.S.* Fundamentals of Radiation Materials Science. Metals and Alloys 2nd Ed. Elsevier, Amsterdam, 2017. 1002 p.
14. *Gardiner C.* Stochastic Methods. A Handbook for the Natural and Social Sciences 4th Ed. Springer Berlin, Heidelberg, 2009. 447 p.
15. *de Diego N., Osetsky Y.N., Bacon D.J.* Mobility of interstitial clusters in alpha-zirconium // Metall Mater Trans A. 2002. V. 33. P. 783–789.
16. Пример одномерной диффузии ди-, три- и т.п. междоузлий, расположенных в базисной плоскости, вдоль плотноупакованных кристаллографических направлений $11\bar{2}0$ в α-Ti при низких температурах. https://youtu.be/RgldmdibdHs.
17. Изменение диффузионной подвижности ди-, три- и т.п. междоузлий, расположенных в базисной плоскости, с одного кристаллографического направления $11\bar{2}0$ на другое кристаллографическое направление $11\bar{2}0$ в α-Ti при температурах $T \geq 600$ K. https://youtu.be/eNluPvqktc4.
18. Релаксация каскада столкновений, инициированного ПВА с энергией $E_{\text{ПВА}} = 25$ кэВ в α-титане при температуре $T = 900$ K. https://youtu.be/roMU-RTats4.
19. Релаксация каскада смещений, инициированного ПВА с энергией $E_{\text{ПВА}} = 15$ кэВ в α-титане при температуре $T = 900$ K. https://youtu.be/JkJKSaPwcfY.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 687–691

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.1'782:537.623

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СПОСОБ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АНИЗОТРОПНОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЕЕ ПОЛНЫХ МАГНИТНЫХ ПОТЕРЬ НА ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЕ

© 2023 г. В. Ф. Тиунов*

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

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

Поступила в редакцию 08.12.2022 г.
После доработки 13.06.2023 г.
Принята к публикации 18.06.2023 г.

Описан ультразвуковой метод формирования локально-деформированных зон (ЛДЗ) в виде механических царапин, наносимых на поверхность анизотропной электротехнической стали (АЭС) для дробления ее доменной структуры с целью снижения полных магнитных потерь $P_п$. Показано, что вследствие подобной обработки на примере АЭС типа 3407 величина $P_п$ снижается в среднем на 10–15%. При этом воздействие ультразвука на рабочий инструмент приводит к существенному увеличению скорости обработки (2.0–2.5 м/с). В отличие от этого, скорость нанесения ЛДЗ обычным механическим скрайбированием не превышала 10–15 см/с при значительном давлении на рабочий инструмент.

Ключевые слова: анизотропная электротехническая сталь, магнитные потери, локальные деформированные зоны, ультразвуковая обработка

DOI: 10.31857/S0015323022601878, **EDN:** PXCKYY

ВВЕДЕНИЕ

В анизотропной электротехнической стали (АЭС), применяемой для изготовления магнитопроводов электрических машин всевозможного назначения, доля вихретоковых потерь $P_в$ среди полных $P_п$ составляет почти 70% [1]. Кроме того, известно [2], что вихретоковые потери $P_в$ наряду с другими факторами зависят в значительной мере от средней ширины $L_{ср}$ полосовых доменов 180-градусной доменной структуры (ДС): $P_в \sim (L_{ср}P_{кл})/d$. Здесь $P_{кл}$ – потери, вычисленные в предположении однородного перемагничивания образца без наличия ДС, d – его толщина. Современная АЭС имеет сравнительно крупное кристаллическое зерно, и вследствие этого относительно большую ширину $L_{ср}$. Отсюда видно, что одним из эффективных методов снижения величины $P_в$, а соответственно, и $P_п$ является искусственное дробление полосовой ДС. В настоящее время дробление ДС (скрайбирование) осуществляется путем нанесения локально-деформированных зон (ЛДЗ) на поверхность АЭС механическим способом либо лазерной обработкой. В первом случае нанесение ЛДЗ осуществляется в разных компаниях стальным шариком, зубчатым колесиком или алмазным наконечником, см. например, [3]. Во втором случае скрайбирование поверхности образцов АЭС осуществляли с помощью волоконных или газовых CO_2 лазеров, например, [4–6]. Перечисленные методы нанесения ЛДЗ имеют как положительные, так и отрицательные стороны. Например, лазерное скрайбирование поверхности, обладая наибольшей производительностью обработки АЭС, требует применения дорогостоящего специализированного оборудования, его тщательной настройки. Кроме того, процесс подобной обработки сопровождается нарушением сплошности электроизоляционного покрытия АЭС [4] и, вследствие этого, ухудшением ее коррозионной стойкости. Методы нанесения механическим способом ЛДЗ хотя и сравнительно просты, но имеют небольшую скорость указанной обработки.

Исходя из сказанного, целью настоящей работы является разработка относительно простого механического способа нанесения ЛДЗ, с достаточно высокой скоростью обработки поверхности, позволяющего использовать его, например, на небольших предприятиях для улучшения магнитных характеристик готовой АЭС. Для этого разработали механический способ нанесения ЛДЗ с помощью твердосплавного резца при воздействии на него ультразвуковых колебаний, создаваемых магнитострикционным излучателем (МСИ). Его подключали к ультразвуковому генератору электрической мощностью 200 Вт. Пакет

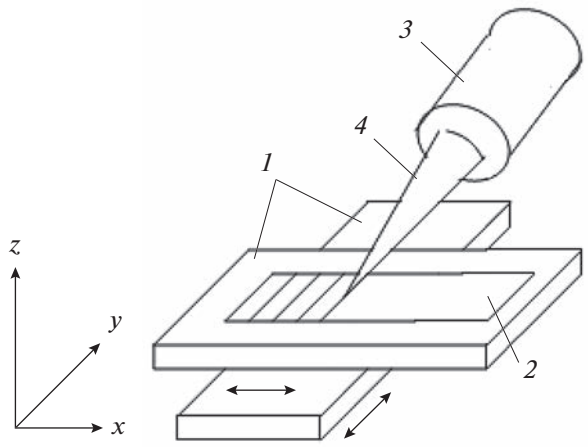


Рис. 1. *1* – направляющие 2-х координатного стола; *2* – обрабатываемый образец; *3* – МСИ; *4* – концентратор.

излучателя изготовили из пермендюра – сплава 51% Co–49% Fe. К торцу пакета припаяли твердым припоем экспоненциальный концентратор, позволяющий значительно увеличить амплитуду колебания рабочего инструмента. Его изготовили в виде небольшой треугольной пластины из сплава ВК6 и припаяли на твердый припой к концу концентратора МСИ. Частота колебаний излучателя была равна 15.0 кГц, амплитуду колебаний рабочего инструмента варьировали от 5 до 40 мкм.

На исследованных образцах измеряли величину максимальной магнитной проницаемости μ_m и полных магнитных потерь $P_п$, как в исходном состоянии образцов, так и после их обработки. При этом, как и ранее [7, 8], на образцах выявили заметную внутрилистную неоднородность магнитных свойств. Она проявлялась в значительном расхождении значений $P_п$ и μ_m по длине исследованных образцов. Причем в рассматриваемых работах высказана целесообразность обработки лишь участков с максимальной величиной μ_m. Объясняется это тем, что наибольшее значение μ_m должно быть в кристаллитах, у которых намагниченность I_s направлена наиболее близко к направлению прокатки. Исходя из этого, для получения достоверных результатов влияния скрайбирования поверхности образцов на величину $P_п$ и μ_m, измерения в настоящей работе проводили на небольших участках образцов с максимальными значениями μ_m. Для сопоставления результатов обработки указанных участков образцов скрайбировали также участки с минимальной величиной μ_m. Для проведения подобных измерений изготовили небольшой пермеаметр, состоящий из *U*-образного магнитопровода с межполюсным расстоянием 40 мм. Между полюсами располагали намагничивающую, и поверх ее измерительную катушку. Внутри катушек помещали исследуемый образец, концы которого для уменьшения магнитных полей рассеивания замыкали сверху П-образным ярмом. Величину полных магнитных потерь определяли с помощью нановаттметра Ф530. Все измерения проводили при частоте 50 Гц в интервале индукций $B_m = 0.25–1.7$ Тл. Коэффициент изменения формы K_f средней по сечению образца индукции $B_{ср}$ составлял при всех измерениях $K_f = 1.11$. Погрешность определения магнитных потерь не превышала 5%, соответственно для μ_m она составляла порядка 10–12%.

ОБРАЗЦЫ, МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Все измерения проводили на малых Эпштейновских полосах АЭС марок 3407 (толщиной 0.27 мм) и 3412 (толщиной 0.35 мм). Длина обеих полос – 280 мм.

Блок-схема устройства для скрайбирования исследованных образцов приведена на рис. 1. Обрабатываемый образец укрепляли на 2-х координатном столе, который позволял перемещать образец как в продольном, так и поперечном направлении относительно рабочего инструмента. Этим самым осуществляли нанесение царапин через заранее определенные интервалы по длине обрабатываемого образца. В зависимости от степени прижима рабочего инструмента и угла наклона концентратора к плоскости образца регулировали глубину ЛДЗ от долей до нескольких десятков мкм. Указанные размеры ЛДЗ определяли с помощью рычажно-зубчатого многооборотного индикатора типа 1МИГс линейным разрешением 1.0 мкм.

В рассматриваемом случае нагрузка на инструмент, припаянный к концу концентратора МСИ, составляла около 25 г. При этом скорость скрайбирования поверхности АЭС была около 2.0–2.5 м/с, глубина ЛДЗ составляла порядка 6.5 мкм, ширина не превышала 45 мкм. При скрайбировании поверхности образца путем простого механического нанесения царапин такой же глубины, нагрузка на инструмент достигала 350–400 г. При этом скорость скрайбирования была существенно ниже, и составляла 15–20 см/с. Отметим, что в последнем случае значительная нагрузка на инструмент обусловит значительную локальную деформацию в зоне ЛДЗ. Деформация, в свою очередь, приведет к росту магнитоупругой энергии и, соответственно, к росту гистерезисных потерь обработанного образца. Качественно объяснить высокую скорость обработки при использовании УЗИ можно тем, что в данном случае рабочий инструмент, закрепленный на конце концентратора, совершает возвратно-поступательные колебания с частотой 15.0 кГц и амплитудой $A \approx 8$ мкм. При

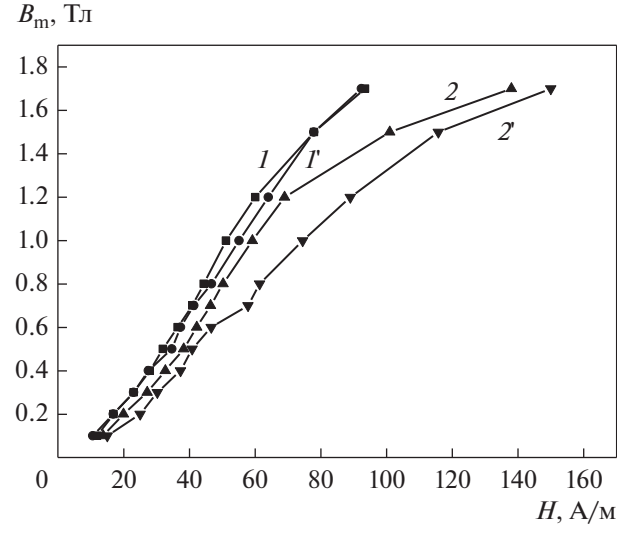


Рис. 2. Кривые намагничивания участков образца стали 3407 (0.27 мм) до и после нанесения дефектов (все подробности в тексте).

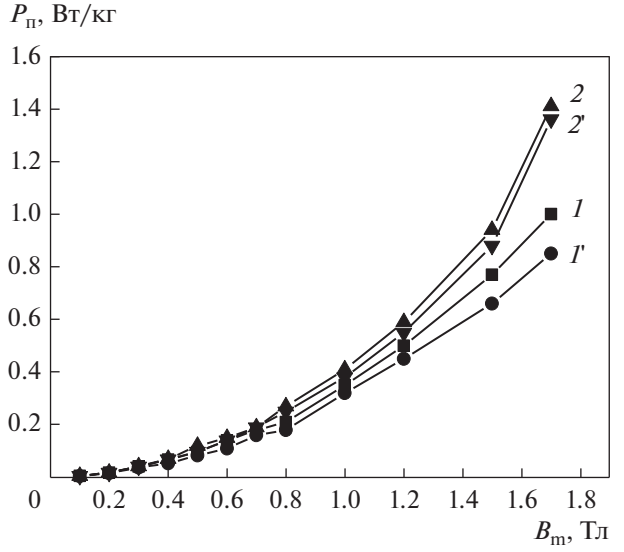


Рис. 3. Зависимость изменения магнитных потерь от индукции образца 3407 (0.27 мм) (f = 50 Гц): *1*, *2* – до обработки, *1*', *2*' – после обработки поверхности.

этом на инструмент, согласно работе [9], действует сила $F \approx (m4\pi^2 f^2 A)/g$, где m-масса инструмента, f – частота колебаний, A – амплитуда колебаний. Исходя из m = 82 мг, f = 15 кГц, $A \approx 8$ мкм, имеем $F \approx 52$ кг. Это усилие направлено вдоль длинной оси концентратора. При ее наклоне относительно плоскости образца на угол $\alpha \approx 2°–3°$ (tg $\approx$ 0.03) нормальная составляющая силы к поверхности образца составляет порядка 1.56 кГ и достаточна для прорезания электроизоляционного покрытия и нанесения ЛДЗ необходимой глубины на поверхность АЭС. Отмеченная выше скорость скрайбирования 2.0–2.5 м/с была получена при нагрузке на образец $F \approx$ 25.0 г. При ее увеличении амплитуда колебания инструмента снижается. Меняя степень прижатия концентратора, угол его наклона к полосе АЭС, а также скорость скрайбирования можно варьировать размеры локально-деформированных зон в очень широких пределах. Эти сведения о режимах обработки необходимы для оптимизации их величины, обеспечивающих максимальное снижение магнитных потерь АЭС после скрайбирования ее поверхности.

Как уже отмечали выше, на исследованных образцах измеряли величину максимальной магнитной проницаемости μ_m и полных магнитных потерь $P_п$ в разных участках образцов, как в исходном состоянии, так и после их обработки. Скрайбирование образцов АЭС с использованием МСИ проводили ранее в нашей работе [10]. В ней непосредственно на основе динамики доменной структуры объяснена целесообразность нанесения локально-деформированных зон лишь на участки образцов с наибольшим значением μ_m. Рассмотрим некоторые полученные в ней результаты. Так, изучали влияние скрайбирования поверхности образцов на кривые намагничивания $B_m = f(H_{эф})$. По максимальному наклону этих кривых относительно оси ординат определили величину μ_m. В качестве примера на рис. 2 приведены кривые $B_m = f(H_{эф})$, измеренные в исходном состоянии исследуемых участков образца *1*, *2* и после их обработки *1*', *2*'. При этом кривые *1*, *1*' получены для участка образца с наибольшим значением μ_m, а зависимости *2*, *2*', соответственно с меньшей величиной μ_m.

Нетрудно видеть, что обработка участка с наибольшим значением магнитной проницаемости практически не меняет ее величину *1*, *1*'. Напротив, скрайбирование участка с наименьшей величиной μ_m приводит к заметному ее снижению, в среднем на 15–20% (кривые *2*, *2*').

Рассмотрим влияние обработки образца на уровень его полных магнитных потерь. На рис. 3 приведены зависимости изменения магнитных потерь от амплитуды индукции $P = f(B_m)$ рассматриваемого образца. Здесь кривые *2* и *2*' измерены на участках образца с наименьшей величиной μ_m. При этом, как и ранее, график *2* получен до обработки, а *2*', соответственно после обработки указанной области образца. Напротив, кривые *1* и *1*' показывают изменение магнитных потерь на участке образца с максимальным значением μ_m до обработки 1 и после обработки *1*'. Нетрудно видеть, что скрайбирование приводит к заметному снижению полных магнитных потерь в участке образца с наибольшей магнитной проницаемостью. И в зависимости от амплитуды индукции это снижение составляет 10–15%. Напротив, ана-

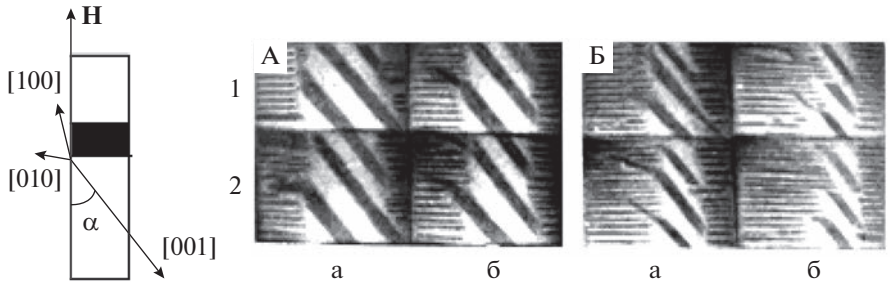


Рис. 4. Вид динамики доменной структуры монокристалла Fe–3% Si вблизи $B_m = 1.2$ Тл при перемагничивании в магнитном поле, направленном под углом $\alpha = 25°$ к оси [001]: А – 40, Б – 80 Гц.

логичная обработка участков образца *2*, *2'* с наименьшей величиной μ_m не приводит к заметному снижению магнитных потерь. Иными словами, в рассмотренной работе показано, что для снижения уровня магнитных потерь АЭС целесообразно скрайбировать не всю поверхность образцов, а лишь участки с максимальной магнитной проницаемостью. Все рассмотренные особенности изменения магнитных потерь и магнитной проницаемости образцов АЭС после нанесения локально-деформированных зон были качественно объяснены наблюдаемой перестройкой динамической доменной структуры образцов.

Целесообразность нанесения ЛДЗ на участки образца с максимальным значением μ_m обусловлена ее зависимостью от кристаллографической ориентации кристаллитов на рассматриваемых участках образца. Так, в кубическом объемноцентрированном кристалле железа вдоль основных кристаллографических направлений [100], [110], [111] выполняется соотношение для μ_m: $\mu_{m100} > \mu_{m110} > \mu_{m111}$. Исходя из этого, наибольшее значение μ_m будет в тех участках образца, где намагниченность I_s большинства кристаллитов ориентирована вдоль направления прокатки образца.

Перемагничивание таких кристаллитов осуществляется смещением 180-градусных границ полосовой ДС. Ожидалось, что обработка этих участков приведет к дроблению исходной ДС образца и соответственно обусловит снижение его полных магнитных потерь. В отличие от этого, на участках образца с наименьшей μ_m намагниченность I_s большинства кристаллитов разориентирована, по-видимому, относительно направления прокатки в плоскости образца на некоторый угол $\alpha > 0$. Для таких участков, как известно [11], вихретоковые потери, а соответственно, и полные магнитные потери растут по мере увеличения угла α, достигая максимума при $\alpha \approx 55°$. С подобной разориентацией намагниченности, вероятно, и связано превышение магнитных потерь участков образца *2* над их значением, измеренным в области *1* (рис. 3). При этом обработка участков 2 не приводит к изменению величины магнитных потерь и сопровождается заметным снижением μ_m (рис. 2, кривые *2*, *2'*). Неизменность значения магнитных потерь свидетельствует об отсутствии дробления 180-градусной ДС после нанесения ЛДЗ. Обусловлено это, по-видимому, тем, что на границе кристаллитов с разной взаимной разориентацией I_s имеется замыкающая ДС в виде совокупности мелких клиновидных доменов, например, [12]. Они компенсируют магнитные поля рассеяния на межзеренной границе и в процессе перемагничивания, прорастая на всю длину кристаллитов, превращаются в новые полосовые домены, то есть способствуют дроблению исходной ДС. После нанесения ЛДЗ вблизи них также возникают новые клиновидные домены. Однако они не приводят к дальнейшему дроблению ДС, как отмечали выше. По-видимому, образование новых 180-градусных доменных границ в данном случае становится энергетически невыгодным, поскольку приводит к значительному росту граничной энергии. Одновременно, после скрайбирования рассматриваемых участков образца их магнитная проницаемость μ_m существенно уменьшается (рис. 3). Это обусловлено, вероятнее всего, задержками смещения 180-градусных границ на клиновидных доменах. Подобное наблюдали ранее [14] при перемагничивании монокристаллов Fe–3% Si, у которых кристаллографическая плоскость [110] имела отклонение от плоскости образца на угол $\beta \approx 3°$. О целесообразности избирательной обработки образцов АЭС указывают также результаты работы [13], проведенной на монокристаллах Fe–3% Si, перемагничиваемых в магнитных полях, направленных под углом α к ОЛН. Было показано, что при $\alpha > 8°$ перемагничивание образцов осуществляется за счет смещения 90-градусных ДГ без смещения 180-градусных границ полосовой ДС. Сказанное можно видеть из двух серий по 4 фотографии (рис. 4), отражающих изменение ДС центрального участка (5 × 6 мм) монокристалла Fe–3% Si с $\alpha \approx 25°$ размером 100 × 5 × 0.35 мм. Экспозиция каждого кадра серии 20 мкс, временные интервалы между ними 300 мкс, Порядок следова-

ния кадров –сверху вниз и слева направо. Слева от серий схематично указаны особенности проведения съемки. Длинная сторона прямоугольника направлена вдоль длины образца, а выделенный участок – наблюдаемая часть образца (6 × 5 мм).

Первый кадр 1а каждой серии соответствует состоянию образца $B_{ср} = B_m$. Видно, что по мере увеличения магнитного поля, перемагничивание образца идет преимущественно за счет прорастания большой совокупности мелких доменов с левого края образца. Это так называемые *C*-домены, намагниченные вдоль двух тетрагональных направлений [100], [010]. Расшифровка подобной ДС рассмотрена в работе [11]. Как видно из приведенной серии, смещения 180-градусных границ полосовой ДС незначительны и вносят небольшой вклад в изменение намагниченности монокристалла. При последующем увеличении индукции *C*–домены полностью поглощают всю поверхность образца и его перемагничивание идет путем изменения их ширины. Из рассмотренного видно, что нанесение локально-деформированных зон перпендикулярно длине рассматриваемого образца не приведет к улучшению его магнитных характеристик. Так, дробление полосовой ДС обусловит незначительное снижение магнитных потерь образца, поскольку смещением 180-градусных границ перемагничивается его незначительная часть его объема. Во-вторых, нанесение ЛДЗ в рассматриваемом направлении приведет к значительным задержкам смещения 90-градусных границ С-доменов, которые вносят основной вклад в изменение намагниченности рассматриваемого образца. Это в свою очередь, может явиться причиной снижения его магнитной проницаемости и увеличения коэрцитивной силы, а соответственно, роста гистерезисных потерь образца после его обработки.

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ обработки поверхности АЭС с воздействием на рабочий элемент ультразвуковых колебаний, имеющий весьма высокую скорость нанесения локально-деформированных зон по сравнению с традиционным механическим методом нанесения царапин на исследуемые образцы.

2. После нанесения ультразвуковым способом локально-деформированных зон глубиной порядка 6.5 мкм полные магнитные потери снижались в среднем на 10–15%.

3. При ультразвуковом методе обработки нагрузка на рабочий инструмент минимальна и не приводит к заметной локальной деформации образца и, соответственно, к росту величины его гистерезисных потерь.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Магнит”, номер госрегистрации АААА-А18-118020290129-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дружинин В.В.* Магнитные свойства электротехнической стали. М.: Энергия, 1974. 240 с.
2. *Pry R.H., Bean C.P.* Calculation of the energy loss in magnetic sheet materials using a domain model // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 532–533.
3. *Лобанов М.Л., Юровских А.С., Кардонина Н.И., Русаков Г.М.* Методы исследования текстур в материалах: учеб.-метод. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 115 с.
4. *Puchý V., Falat L., Kovác F., Petryshynets I., Džunda R., Šebek M.* The Influence of Fiber Laser Pulse Processing on Coercivity and Nanohardness of Fe–3.2Si Grain-Oriented Electrical Steel in relation with its Surface Changes and Magnetic Domains Modifications // Acta Phys. Polonica. 2017. V. 131. № 6. P. 1445–1449.
5. *Rauschera P., Hauptmann J., Beyer E.* Laser scribing of grain oriented electrical steel under the aspect of industrial utilization using high power laser beam sources // Phys. Procedia. 2013. V. 41. P. 312–318.
6. *Пудов В.И., Драгошанский Ю.Н.* Улучшение функциональных свойств магнитопроводов локальными деформационными воздействиями / Сб. Перспективные материалы и технологии. НАН Беларуси. Брест. 2019. С. 27–31.
7. *Тиунов В.Ф.* О влиянии неоднородности перемагничивания анизотропной электротехнической стали Fe–3% Si на магнитные потери во вращающихся магнитных полях // ФММ. 2018. Т. 119. № 9. С. 876–881.
8. *Тиунов В.Ф., Корзунин Г.С.* Контроль неоднородности магнитной проницаемости листовой анизотропной электротехнической стали // Дефектоскопия. 2019. № 3. С. 46–49.
9. *Попилов Л.Я.* Справочник по электрическим и ультразвуковым методам обработки материалов. М., Л.: Машгиз, 1963. 400 с.
10. *Тиунов В.Ф.* Влияние особенностей искусственного дробления доменной структуры анизотропной электротехнической стали Fe–3% Si на эффективность снижения величины ее магнитных потерь // ФММ. 2022. Т. 123. № 3. С. 326–332.
11. *Зайкова В.А., Старцева И.Е., Филиппов Б.Н.* Доменная структура и магнитные свойства электротехнических сталей. М.: Наука, 1992. 270 с.
12. *Тиунов В.Ф., Стародубцев Ю.Н., Катаев В.А.* Динамическое поведение доменной структуры и магнитные потери бикристаллов кремнистого железа // ФММ. 1990. № 6. С. 63–68.
13. *Тиунов В.Ф., Драгошанский Ю.Н.* Влияние динамического поведения замыкающей доменной структуры на магнитные потери в кристаллах Fe–3% Si // ФММ. 1989. Т. 68. Вып. 6. С. 1117–1124.
14. *Тиунов В.Ф., Зайкова В.А.* Динамика доменной структуры и электромагнитные потери в кристаллах Fe–3% Si, перемагничиваемых непараллельно оси легчайшего намагничивания // ФММ. 1985. Т. 59. Вып. 6. С. 1129–1136.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 692–702

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.621.2:537.623

ГЕЛИМАГНИТНАЯ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕКСТУРЫ РОСТА НАНОСЛОЕВ ДИСПРОЗИЯ НА БУФЕРНЫХ СЛОЯХ $Co_{90}Fe_{10}$, Nb И β-Ta

© 2023 г. Л. И. Наумова[a, b, *], Р. С. Заворницын[a, b], М. А. Миляев[a, b], Д. И. Девятериков[a], А. С. Русалина[b], Т. П. Криницина[a], А. Ю. Павлова[a], В. В. Проглядо[a], В. В. Устинов[a, b]

[a] *Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия*

[b] *Уральский Федеральный Университет, ИЕНиМ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*

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

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.
После доработки 19.06.2023 г.
Принята к публикации 20.06.2023 г.

Нанослои диспрозия различной толщины изготовлены методом магнетронного напыления на подложках Al_2O_3(R), а также с использованием буферных слоев $Co_{90}Fe_{10}$, β-Ta и Nb. Исследована корреляция между характером кристаллографической текстуры и особенностями температурных зависимостей электросопротивления поликристаллических пленок диспрозия. Установлено, что при напылении Dy непосредственно на Al_2O_3(R) в нанослое редкоземельного металла формируется двухкомпонентная текстура. В одной компоненте гексагональная ось параллельна, а в другой – перпендикулярна плоскости пленки. Показано, что при напылении Dy на буферный слой β-Ta происходит согласование микроструктур Al_2O_3 и Dy через β-Ta, и совершенство двухкомпонентной текстуры возрастает. В антиферромагнитном состоянии компоненты текстуры становятся "фазами" с разной ориентацией оси магнитной геликоиды, и антиферромагнитное упорядочение происходит при разных температурах.

Ключевые слова: диспрозий, β-тантал, нанослой, кристаллографическая текстура, магнитный геликоид, электросопротивление

DOI: 10.31857/S0015323023600600, **EDN:** QDWNCA

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу и исследованию наноструктур, содержащих слои диспрозия [1–6], связан с перспективой получения новых функциональных характеристик, обусловленных уникальными свойствами редкоземельного металла (РЗМ). Это, в частности, гигантская магнитострикция, свойственная многим 4*f*-металлам и геликоидальное магнитное упорядочение в антиферромагнитном состоянии. Для таких наноструктур важным фактором является ориентация оси магнитной геликоиды по отношению к плоскости пленки.

Редкоземельный металл иттриевой подгруппы диспрозий обладает гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической структурой с параметрами решетки $a = 3.593$ Å и $c = 5.654$ Å. При температуре $T_N = 179$ K объемный диспрозий переходит из парамагнитного в антиферромагнитное геликоидальное состояние. Направление *c* [001] является осью геликоиды [7]. Магнитные моменты в базисных плоскостях упорядочены ферромагнитно, а угол между магнитными моментами двух соседних плоскостей уменьшается от 43.2° до 26.5° при понижении температуры от 179 до 85 K [8]. При $T_C = 85$ K диспрозий переходит в ферромагнитное состояние. Лежащее в базисной плоскости направление *a* [100] является осью легкого намагничивания. Для пленок диспрозия температуры магнитных фазовых переходов зависят от толщины [9, 10].

Микроструктура тонких слоев диспрозия зависит от типа используемой подложки, материала буферного слоя (БС) и условий, при которых происходит рост. В работе [11] показано, что при напылении на окисленный кремний с буферным слоем тантала, который обладает объемно-центрированной (ОЦК) структурой, вблизи БС в диспрозии может формироваться гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка. При дальнейшем увеличении толщины слоя формируется ГПУ-структура, и преобладающая текстура зависит от температуры подложки. Слои диспрозия с ГПУ-структурой и аксиальной текстурой $\langle 002 \rangle$, ось которой нормальна поверхности пленки, были получены в работах [12, 13] магнетронным напылением на подложки R- и A-сапфира с буферным слоем Nb и Ta при повышенной температуре.

Особенностью переходного редкоземельного металла диспрозия являются аномалии на температурной зависимости электросопротивления $R(T)$. Экспериментальные исследования электропроводности монокристаллического диспрозия показали, что ниже T_N электросопротивление в базисной плоскости резко уменьшается, и аномалия на $R(T)$ зависимости выглядит как излом. При протекании электрического тока вдоль оси c в некотором интервале температур вблизи T_N при охлаждении происходит возрастание, а затем резкое понижение электросопротивления [14–17]. Знак температурного коэффициента электросопротивления изменяется, и аномалия на $R(T)$ имеет вид "колена".

Ранее мы наблюдали эти аномалии при измерении температурных зависимостей электросопротивления тонких поликристаллических пленок диспрозия, напыленных на разные буферные слои [10, 18]. Микроструктура пленок изменялась в зависимости от используемого БС. Важным наблюдением является то, что характер аномалии при этом тоже изменялся. Аномалии на кривых $R(T)$ для поликристаллических пленок были подобны полученным ранее другими авторами при протекании тока в базисной плоскости и вдоль оси c монокристалла диспрозия.

Информация об ориентации кристаллитов поликристаллической пленки по отношению к плоскости подложки и к направлению тока важна для создания новых магнитных материалов на основе наноструктур, содержащих слои гелимагнитных металлов, а также для постановки экспериментов по наблюдению теоретически предсказанных спиновых эффектов [19–21].

В настоящей работе, исследуя корреляцию между характером кристаллографической текстуры и аномалиями на температурных зависимостях электросопротивления поликристаллических пленок, мы оцениваем превалирующую ориентацию оси магнитной геликоиды в антиферромагнитном состоянии слоя диспрозия.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанослои Dy получены методом прецизионного магнетронного напыления при давлении рабочего газа аргона 0.1 Па и мощности 100 Вт. Базовое давление остаточных газов в камере напыления составляло ~3×10^{-7} Па. Скорость напыления диспрозия составляла 1.1 Å/с. Напыление проводили при комнатной температуре. Ранее [22] было показано, что при близких скоростях роста слои Dy, напыленные при температуре подложки 350°C, обладают более совершенной текстурой. Тем не менее в данной работе нагрев подложки не использовался. Такие условия были выбраны для того, чтобы замедлить процесс диффузии на границе CoFe/Dy [23].

Монокристаллические сапфировые подложки, в зависимости от способа разрезания монокристалла и, соответственно, кристаллографической плоскости, параллельной поверхности подложки, принято обозначать следующим образом: A-ориентация (110), M-ориентация (100), R-ориентация (102) и C-ориентация (001).

В данной работе использовали подложки из Al_2O_3 ориентации R и стекла с буферными слоями Ta, Nb и сплава $Co_{90}Fe_{10}$. В качестве защитного материала для слоя Dy использовался Ta. Состав образцов: Al_2O_3/БС(0 или 5 нм)/Dy(t_{Dy})/Ta(6 нм). Толщина слоя Dy варьировалась и составляла t_{Dy} = = 5, 10, 20, 40, 60 и 80 нм. На подложке из стекла был изготовлен образец композиции Ta(5 нм)/Dy(40 нм)/Ta(6 нм).

Измерение электросопротивления проведено четырехконтактным способом при протекании тока в плоскости пленки на образцах размера 2 мм × 8 мм с напыленными с помощью маски медными контактными площадками. Температурные зависимости электросопротивления получены в интервале температур 85–250 K на установке, собранной на базе электромагнита, прокачного криостата и температурного контроллера.

Исследования микроструктуры тонких пленок проведены с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке Tecnai $G^2$30 и рентгеновской дифракции (Θ–2Θ-скан) в излучении Co$K\alpha$ на дифрактометре PANalytical Empyrean. Для исследования кристаллографической текстуры использовали метод кривых качания (ω-скан). Измерения шероховатости поверхности проводили при помощи атомного силового микроскопа NT-MDT Solver Next.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура и свойства буферных слоев. Ферромагнитный сплав $Co_{90}Fe_{10}$ часто используется при синтезе наноструктур, обладающих гигантским магниторезистивным эффектом (ГМР). В нанослоях этого сплава при магнетронном напылении формируется ГЦК структура. Параметры решетки ГЦК-структуры сплава $Co_{90}Fe_{10}$ близки к параметрам меди, которая обычно используется в ГМР-структурах в качестве немагнитного разделяющего слоя. Высокая спиновая поляризация, а также близкая к нулю магнитострикция сплава $Co_{90}Fe_{10}$ позволяют получать максимальные величины магнитосопротивления. Отметим, тем не менее, что структура буферного слоя $Co_{90}Fe_{10}$ не имеет ничего общего с ГПУ-структурой диспрозия.

Переходные металлы Nb и Ta обладают близкими параметрами кристаллической ОЦК-структуры, однако тантал может формироваться в разных аллотропных модификациях. ОЦК-структу-

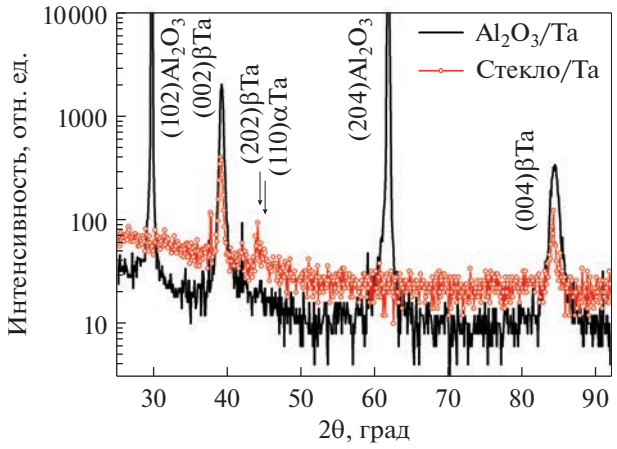


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные от пленок тантала толщиной 57 нм, напыленных на разные подложки: Al_2O_3 ориентации R и стекло.

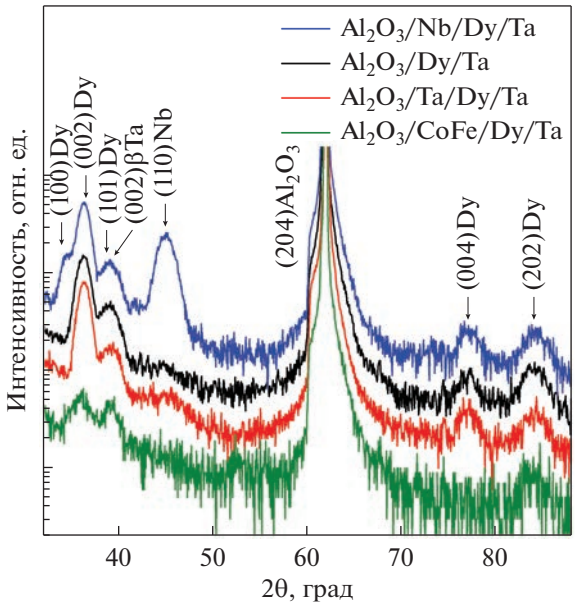


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные от наноструктур Al_2O_3//БС (5 нм)/Dy(10 нм)/Ta(6 нм) при отсутствии буферного слоя и с буферными слоями Ta, Nb и $Co_{90}Fe_{10}$.

ра характерна для α-тантала, а β-тантал обладает тетрагональной кристаллической решеткой [24] и на порядок большим удельным электрическим сопротивлением [25]. При используемых в данной работе режимах магнетронного напыления формируется именно β-тантал [26]. На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы, полученные от пленок тантала, напыленных на подложки из монокристаллического Al_2O_3 и стекла.

На дифрактограмме видны рефлексы (002) и (004) от тетрагональной структуры β-тантала. При напылении на стекло интенсивность рефлексов существенно ниже, и имеется еще один слабый пик, который может относиться к (202) β-Ta или (110) α-Ta. Таким образом, особенности микроструктуры буферного слоя Ta зависят от типа используемой при напылении подложки. Соответственно, можно предположить появление различий и в последующих напыляемых слоях диспрозия.

Исследования микроструктуры слоев диспрозия. Дифрактограммы были получены для всех образцов с разным материалом БС и разными толщинами слоя диспрозия. На рис. 2 показаны данные для диспрозия толщиной $t_{Dy} = 10$ нм, напыленного непосредственно на подложку Al_2O_3, а также с использованием буферных слоев Ta, Nb, и $Co_{90}Fe_{10}$.

На всех дифрактограммах имеется пик от монокристаллической подложки (204) Al_2O_3. Высокая интенсивность пика (110) Nb для образца с БС ниобия может быть следствием существования соответствующей текстуры. Формирование аксиальной текстуры ⟨110⟩ (с осью текстуры нормальной поверхности пленки) в слое ниобия, напыленном на подложку Al_2O_3 ориентации R, наблюдали и ранее [13]. В том же диапазоне углов для образца Ta/Dy/Ta имеется размытый дифракционный пик, который по положению соответствует (202) β-Ta или (110) α-Ta. Более интенсивный пик (002) β-Ta не разрешается из-за совпадения с рефлексом (101) Dy.

На всех дифрактограммах рефлекс от плоскостей (002) Dy является наиболее интенсивным по отношению к остальным пикам, полученным от ГПУ-структуры Dy. Дифрактограммы наноструктур без БС и с буферными слоями Ta и $Co_{90}Fe_{10}$, похожи тем, что на них не виден рефлекс (100) от ГПУ-структуры диспрозия, а имеются только (002) и (101), а также отражения второго порядка: (004) и (202). За исключением образца CoFe/Dy/Ta, для которого пик (004) не наблюдается.

Иначе выглядит дифрактограмма образца с БС ниобия. В этом случае видны не только рефлексы (002) и (101), но и рефлекс (100) диспрозия. Исследования показали, что слои диспрозия, напыленные на подложку Al_2O_3 и на буферные слои Ta и CoFe, имеют схожую микроструктуру, которая отличается от микроструктуры слоя Dy, напыленного на БС ниобия. При увеличении t_{Dy} наблюдали изменения дифракционных картин, причем характер этих изменений для образцов с БС ниобия отличался от того, который наблюдали для образцов без БС и с буферными слоями Ta и CoFe.

Для сравнения показаны некоторые дифрактограммы, полученные для слоев диспрозия, напыленных на буферный слой Ta (рис. 3) и Nb (рис. 4). С увеличением толщины слоя диспрозия, напыленного на Ta, интенсивность рефлекса (002)Dy растет, а интенсивность (101)Dy не меня-

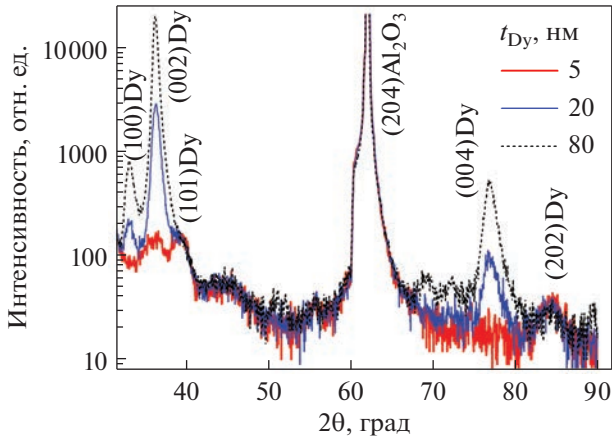


Рис. 3. Дифрактограммы, полученные от наноструктур Ta (5 нм)/Dy(t_{Dy})/Ta(6 нм).

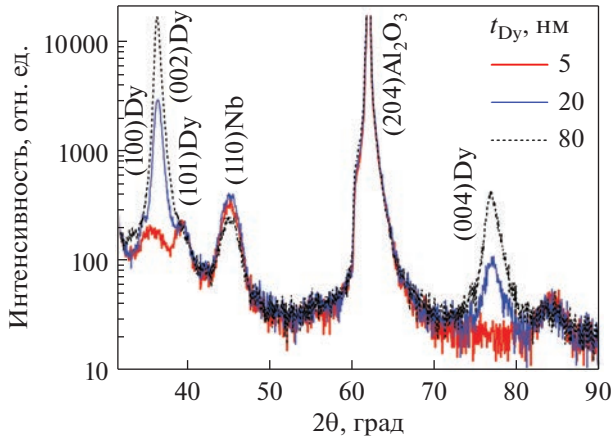


Рис. 4. Дифрактограммы, полученные от наноструктур Nb (5 нм)/Dy (t_{Dy})/Ta(6 нм).

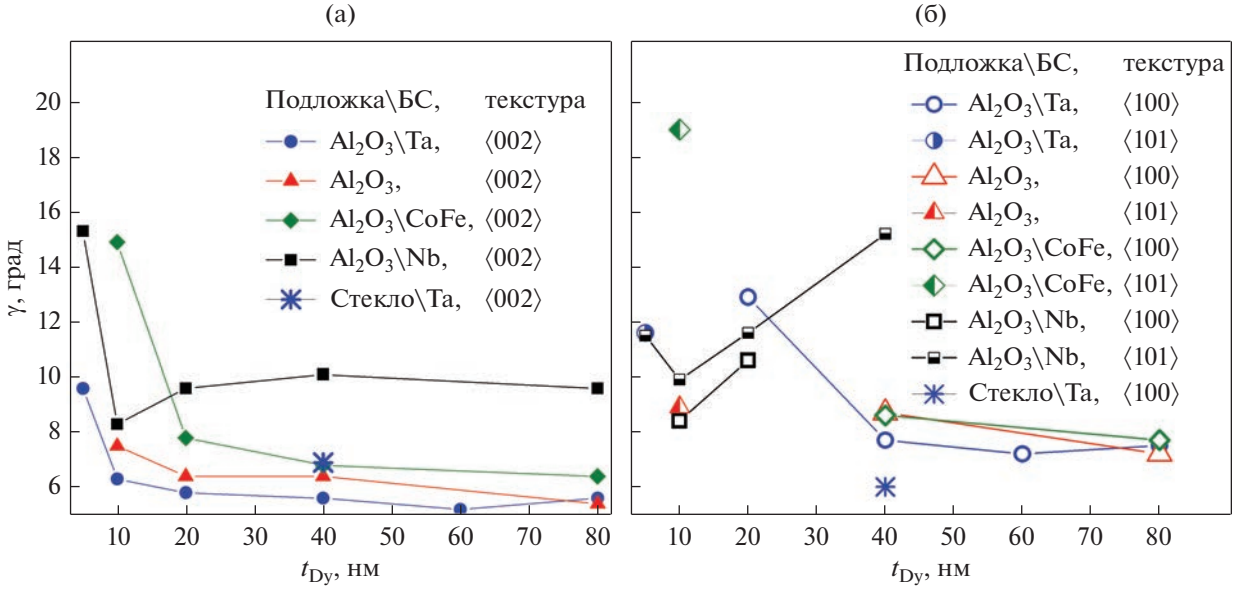


Рис. 5. Зависимости углов рассеяния текстуры ⟨002⟩ (а) и ⟨100⟩, ⟨101⟩ (б) от толщины слоя диспрозия в наноструктурах Al_2O_3//БС(5 нм)/Dy(t_{Dy})/Ta(6нм) при отсутствии БС и при использовании в качестве буферного слоя Ta, Nb и сплава $Co_{90}Fe_{10}$.

ется. При t_{Dy} = 20 нм появляется рефлекс (100)Dy. Дальнейшее увеличение t_{Dy} приводит к возрастанию интенсивности пиков (002)Dy и (100)Dy. Основное отличие образцов с БС ниобия состоит в том, что увеличение t_{Dy} не приводит к возрастанию интенсивности пика (100)Dy, и при $t_{Dy} \geq 40$ нм рефлексы от (002)Dy превалируют.

Для исследования кристаллографической текстуры в слоях диспрозия различной толщины были измерены кривые качания вокруг пиков (002), (100) и (110) диспрозия. В качестве характеристики совершенства текстуры использовали величину (γ) среднего угла отклонения выделенных направлений в кристаллитах поликристаллического слоя от нормали к плоскости образца. Угол γ оценивали как ширину на полувысоте кривой качания (ω-скан). На рис. 5а показаны зависимости γ от t_{Dy} для пика (002).

Самая совершенная текстура ⟨002⟩ формируется в диспрозии при напылении на буферный слой Ta. При t_{Dy} = 10 нм угол γ составляет 6 градусов. Близкие величины γ были получены при напылении диспрозия непосредственно на подложку Al_2O_3. Использование в качестве БС сплава CoFe приводит к возрастанию γ. Наибольший угол рассе-

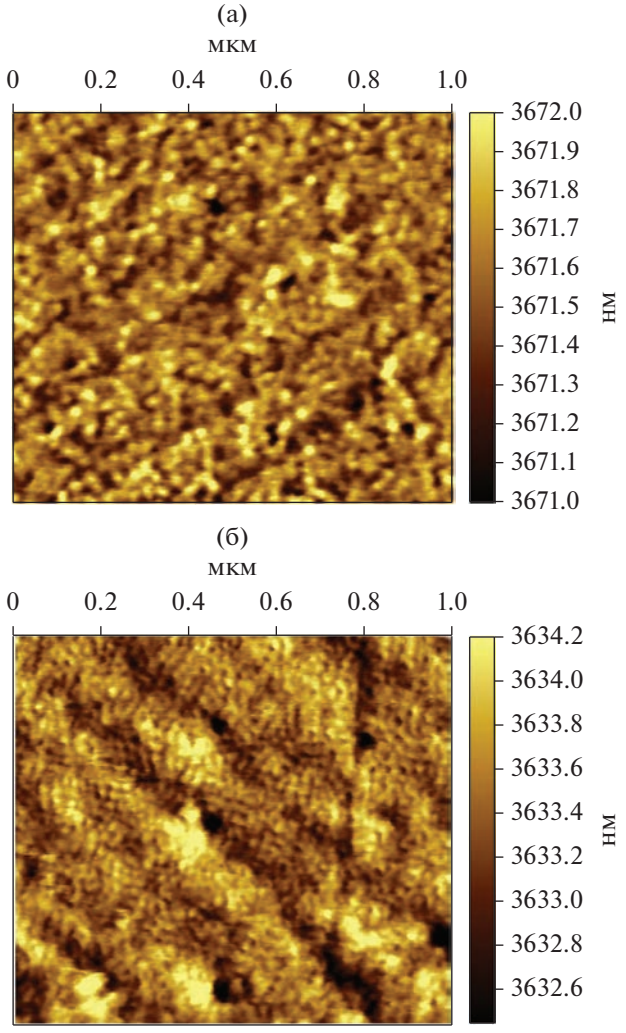


Рис. 6. Изображения поверхности пленок диспрозия толщиной 20 нм, напыленных на буферные слои Nb (а) и β-Ta (б) и покрытых защитным слоем Ta.

яния и наименее совершенная текстура ⟨002⟩ наблюдается при использовании буферного слоя Nb.

Результаты измерения величины γ для пиков (100) и (101) показаны на рис. 5б. При $t_{Dy} < 20$ нм для всех образцов ⟨002⟩ не является единственным выделенным направлением. В слоях диспрозия, напыленных на Nb, были выявлены еще две компоненты текстуры: ⟨100⟩ и ⟨101⟩ . В остальных образцах, в дополнение к ⟨002⟩, наблюдалась только одна компонента текстуры ⟨101⟩. С увеличением t_{Dy} для слоев, напыленных на БС ниобия, наблюдалась деградация текстур ⟨100⟩ и ⟨101⟩, и неизменность текстуры ⟨002⟩. Для остальных образцов наблюдались принципиально другие изменения, а именно, появление еще одной компоненты текстуры ⟨100⟩ , совершенство которой возрастало с увеличением t_{Dy}.

Далее проведено сравнение результатов, полученных для слоев диспрозия, напыленных на буферные слои Ta и Nb. При напылении на Nb в слоях диспрозия при $t_{Dy} > 40$ нм преобладает текстура ⟨002⟩, которая, однако, является наименее совершенной для исследуемых наноструктур. При напылении на буферный слой Ta была получена самая совершенная текстура ⟨002⟩, тем не менее в слое диспрозия при всех исследованных толщинах наблюдались также и компоненты текстуры с другой выделенной ориентацией. А именно, при $t_{Dy} = 5$ и 10 нм наблюдалась компонента текстуры ⟨101⟩, а при $t_{Dy} \geq 20$ нм – компонента ⟨100⟩ .

На рис. 6 показаны характерные изображения поверхности пленок диспрозия, напыленных на буферные слои Nb и β-Ta и покрытых защитным слоем. Изображения были получены методом атомной силовой микроскопии. Шероховатость поверхности оценивали по результату усреднения пяти измерений, сделанных на разных участках образца. На площади 1 × 1 мкм для образцов с БС ниобия и тантала шероховатость поверхности характеризуется среднеквадратичным отклонением $Rms = 0.2$ и 0.4 нм соответственно.

Проведенные ранее исследования [18] показали, что при использовании подложек из стекла с буферным слоем Ta в слое диспрозия толщиной 40 нм также формируется двухкомпонентная текстура ⟨100⟩ + ⟨002⟩ с углами рассеяния $\gamma = 6°$ и 7° соответственно. На рис. 5 для сравнения показаны величины γ для наноструктуры Ta(5)/Dy(40)/Ta(5) напыленной на стекло. Видно, что в этом случае совершенство текстуры ⟨002⟩ ниже, а текстуры ⟨100⟩ выше, чем при напылении на Al_2O_3 ориентации R.

Для понимания связи между высоким совершенством текстуры ⟨002⟩ в слое диспрозия и особенностями микроструктуры буферного слоя β-Ta, напыленного на подложку Al_2O_3, были проведены исследования методами просвечивающей электронной микроскопии.

Типичная электронограмма, полученная от наноструктуры Ta/Dy/Ta на подложке Al_2O_3, показана на рис. 7. Электронограмма с рефлексами в виде пятен характерна для монокристалла или для структуры с малой разориентацией кристаллитов. Наиболее яркие рефлексы образуют сетку, совпадающую со стандартной сеткой узлов обратной решетки гексагональной структуры Al_2O_3.

Рефлексы, отмеченные цифрами 2, 5 и 6, выглядят как не одинарные, из-за совпадения дифракционных максимумов от ряда семейств плоскостей гексагональной структуры Al_2O_3 и тетрагональной структуры β-Ta, а также структу-

ры Al_2O_3, ГПУ-структуры диспрозия и тетрагональной структуры β-Ta (рефлексы 5). Такое совпадение говорит о том, что при формировании буферного слоя тантала происходит подстройка его микроструктуры к монокристаллической подложке Al_2O_3, а сам буферный слой формируется в виде блочного кристалла с малым углом разориентации блоков. По-видимому, подобная микроструктура формируется и в нанослое диспрозия при напылении его на поверхность Al_2O_3/Ta, так как рефлексы от диспрозия также представляют собой набор точек. Совпадение точечных рефлексов от подложки, буферного слоя и слоя диспрозия, в частности для рефлексов, обозначенных как (5), позволяет предположить, что происходит согласование микроструктур Al_2O_3 и Dy через буферный слой β-Ta. Это предположение объясняет также и то, что слои диспрозия напыленные непосредственно на Al_2O_3 и на Al_2O_3/Ta очень близки по микроструктуре (рис. 2) и кристаллографической текстуре $\langle 002 \rangle$ (рис. 5).

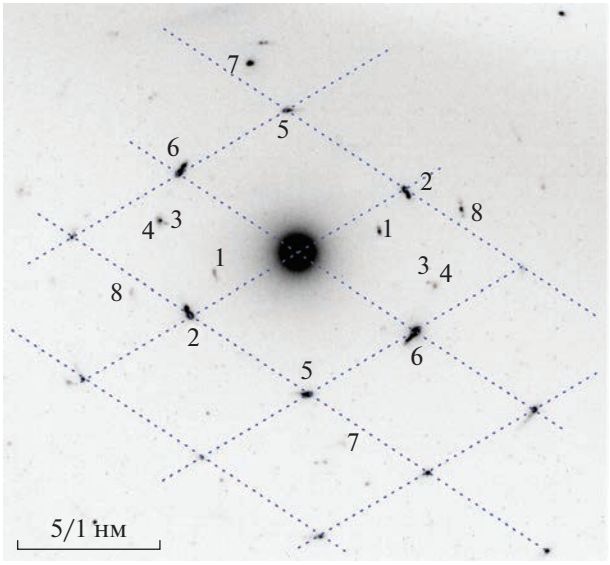


Рис. 7. Электронограмма образца Al_2O_3//Ta (5 нм)/Dy(80 нм)/Ta(6нм). Рефлексы от Al_2O_3 образуют сетку. Цифрами обозначены рефлексы от следующих семейств плоскостей: 1 – Ta{310}; 2 – Al_2O_3{110}, Ta{202}; 3 – Ta{222}; 4 – Ta{312}; 5 – Al_2O_3{113}, Ta{302}, Dy{102}; 6 – Al_2O_3{202}, Ta{430}; 7 – Dy{210}; 8 – Ta{441}. Межплоскостные расстояния Al_2O_3 рассчитаны по описанию с гексагональными осями.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Напомним, что направление [001] в диспрозии совпадает с осью магнитной геликоиды *c*. Результаты исследования микроструктуры позволяют заключить, что угол между осью *c* и плоскостью пленки для кристаллитов поликристаллического слоя диспрозия зависит от материала БС и может изменяться по мере увеличения t_{Dy}. Магнитный порядок в 4*f*-металлах влияет не только на магнитные, но и на оптические, тепловые, электрические и другие свойства, в формировании которых играют роль электроны проводимости [17]. У гелимагнетиков электросопротивление монокристаллов в базисной плоскости значительно выше, чем вдоль оси *c*. В базисной плоскости температурную зависимость сопротивления $R(T)$ можно представить в виде двух линейных участков, пересекающихся вблизи T_N. Вдоль оси *c* зависимость $R(T)$ имеет область с отрицательным коэффициентом электросопротивления вблизи T_N [27].

Для поликристаллической пленки диспрозия характер $R(T)$ при пропускании тока в плоскости пленки, вероятно, зависит от преимущественной ориентации кристаллитов. Для нанослоев диспрозия, напыленных на подложки из Al_2O_3 без БС и с использованием буферных слоев β-Ta, CoFe и Nb, были получены зависимости $R(T)$. По аномалиям на $R(T)$ (рис. 8, 9) была проведена оценка температуры (T_h), при которой формируется антиферромагнитное геликоидальное упорядочение в диспрозии. Величину T_h оценивали по положению локального минимума на температурной зависимости dR/dT. На рис. 8б показаны результаты, полученные для слоя диспрозия толщиной 80 нм, напыленного на БС ниобия. Наклон зависимости изменяется при $T = T_h$, на кривой $R(T)$ виден характерный излом, а на температурной зависимости производной имеется соответствующий локальный минимум. Близкие результаты были получены для образцов с $t_{Dy} = 20$ и 40 нм. Для монокристаллов диспрозия такая форма кривой $R(T)$ появляется при протекании тока в базисной плоскости. Можно предположить, что при $t_{Dy} \geq 20$ нм в поликристаллической пленке диспрозия, напыленной на БС ниобия, преобладают кристаллиты у которых базисная плоскость лежит в плоскости пленки, а ось *c* направлена вдоль нормали к ней.

Это предположение полностью согласуется со структурными данными.

При $t_{Dy} = 10$ нм наклон $R(T)$ изменяется плавно, а на $dR/dT(T)$ отсутствует локальный минимум (рис. 8а). По-видимому, изменение электросопротивления, обусловленное формированием антиферромагнитного упорядочения, происходит по-разному в областях с текстурой $\langle 002 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 101 \rangle$, которые были выявлены в данном образце. В результате аномалии $R(T)$ зависимости, свойственные монокристаллам диспрозия, не проявляются в данном случае.

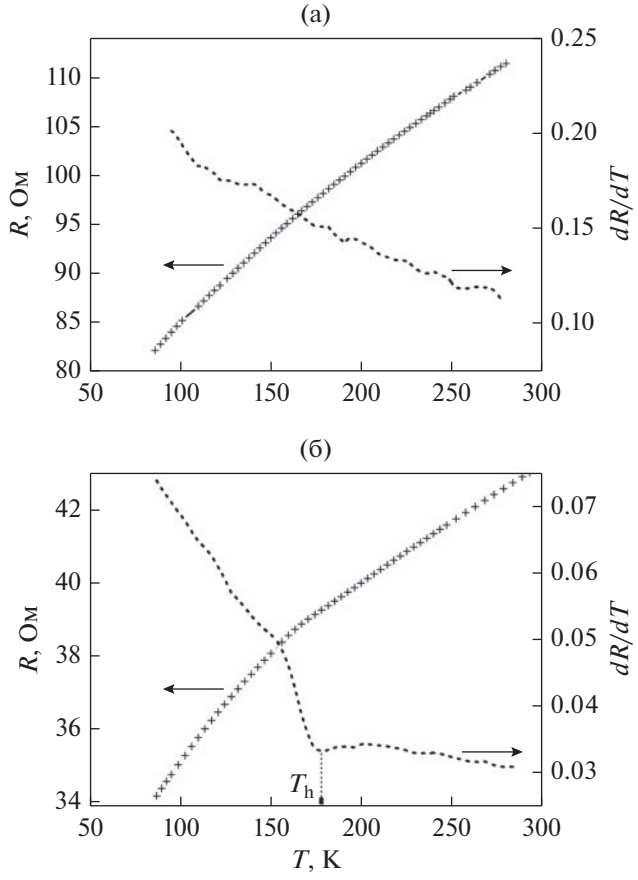


Рис. 8. Температурные зависимости сопротивления и производной сопротивления для образцов Al_2O_3/Nb/Dy(t_{Dy})/Ta с толщинами слоя диспрозия: а)10 и б) 80 нм.

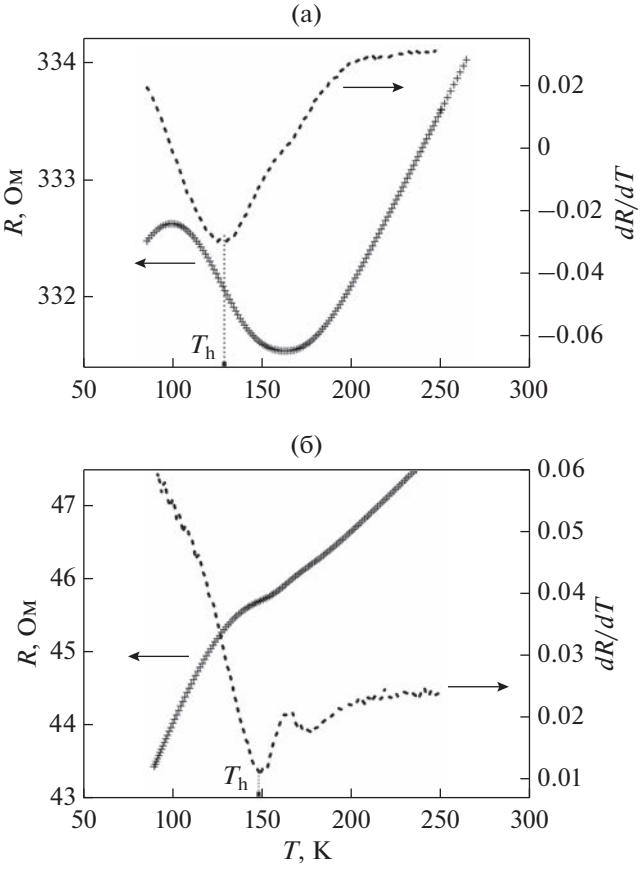


Рис. 9. Температурные зависимости сопротивления и производной сопротивления для образцов Al_2O_3/Ta/Dy(t_{Dy})/Ta с толщинами слоя диспрозия: а)10 и б) 80 нм.

На рис. 9 показаны данные для слоев диспрозия, напыленных на буферный слой Та. При t_{Dy} = = 10 нм на кривой $R(T)$ имеется область, соответствующая отрицательному температурному коэффициенту сопротивления. Для монокристаллов диспрозия такой вид аномалии появляется при протекании тока вдоль оси *c*. При увеличении t_{Dy} характер аномалии на $R(T)$ изменяется (рис. 9б и 10). Область, соответствующая отрицательному температурному коэффициенту сопротивления, минимизируется, а на $dR/dT(T)$ появляется второй локальный минимум.

При малых толщинах t_{Dy} вид аномалии на $R(T)$ для поликристаллической пленки аналогичен зависимостям, полученными для монокристаллов при протекании тока вдоль оси *c* [14–17], следовательно, в пленке преобладают кристаллиты, в которых ось *c* отклонена на малый угол или лежит в плоскости пленки. Это предположение согласуется с данными исследования структуры. При толщинах t_{Dy} = 5 и 10 нм помимо компоненты текстуры $\langle 002 \rangle$, в слое диспрозия присутствует компонента $\langle 101 \rangle$ (ось *c* отклонена от плоскости пленки на угол ≈28 градусов), а с увеличением t_{Dy} появляется компонента $\langle 100 \rangle$ (ось *c* лежит в плоскости пленки). При $t_{Dy} \geq 20$ нм формируется двухкомпонентная текстура $\langle 002 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Угол рассеяния γ обеих компонент уменьшается с увеличением толщины слоя. Тем не менее при t_{Dy} = 80 нм, исходя из формы аномалии на $R(T)$, можно предположить преобладание в поликристаллическом слое диспрозия компоненты текстуры $\langle 002 \rangle$, в которой ось геликоиды *c* ориентирована вдоль нормали к пленке. На рис. 10ж, 10з видно, что на температурных зависимостях.

dR/dT, полученных для образцов с t_{Dy} = 40 и 80 нм, имеется не один, а два локальных минимума.

Известно, что вдоль гексагональной оси монокристалла РЗМ магнитострикция больше, чем в базисной плоскости [28–30]. Механические напряжения могут неодинаково изменять магнитные свойства в областях диспрозия с компонен-

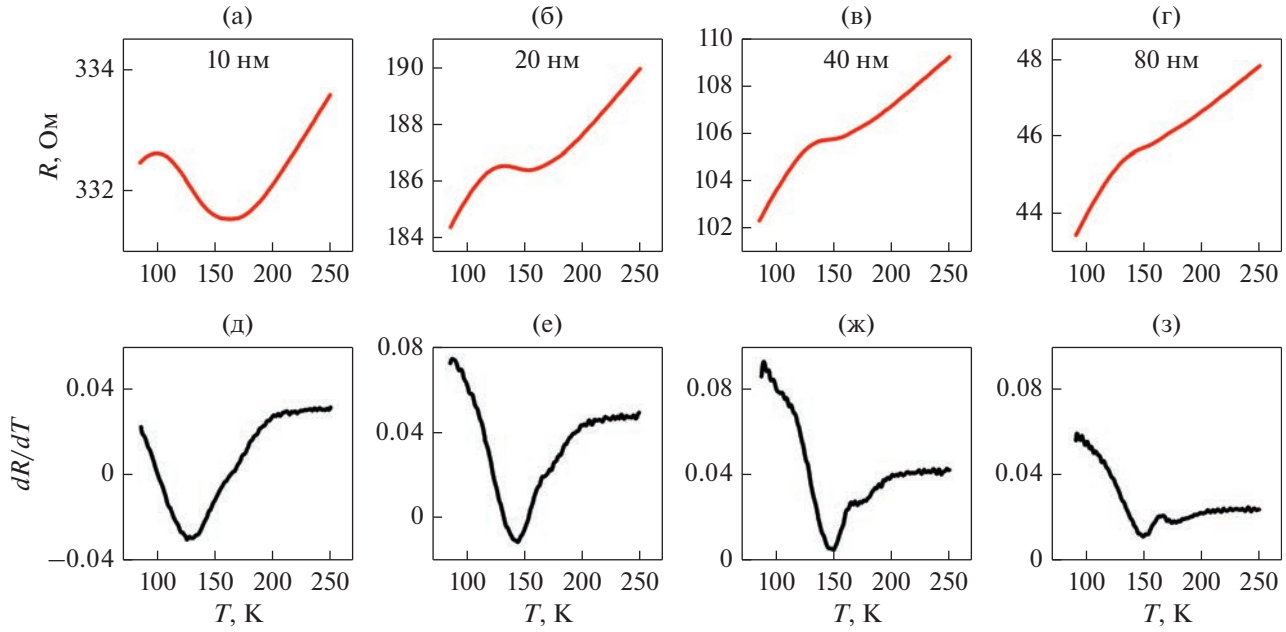


Рис. 10. Температурные зависимости сопротивления (а–г) и производной сопротивления по температуре (д–з) для образцов Al_2O_3//Ta (5 нм)/Dy(t_{Dy})/Ta(6 нм) с разной толщиной слоя Dy, а, д – 10, б, е – 20, в, ж – 40, г, з – 80 нм.

тами текстуры ⟨100⟩ и ⟨002⟩. Ранее [31, 32] было показано, что T_N диспрозия и сплавов на основе тербия [33] изменяется при воздействии давления. В работе [34] проведены исследования эпитаксиальных пленок диспрозия и обнаружено, что температура Кюри возрастает с увеличением эпитаксиальных напряжений, приложенных вдоль оси *c*. В нашем случае из-за различия в распределении механических напряжений, переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние в областях диспрозия с компонентами текстуры ⟨100⟩ и ⟨002⟩ происходит при разных температурах, что приводит к появлению двух локальных минимумов на $dR/dT(T)$.

Для слоев диспрозия, напыленных непосредственно на Al_2O_3 и на БС сплава CoFe, характер зависимостей $R(T)$ и $dR/dT(T)$, а также изменения их формы с увеличением t_{Dy}, аналогичны тем, которые показаны для образцов с БС тантала. На рис. 11 показаны зависимости температуры T_h от толщины слоя диспрозия для образцов с разным материалом буферного слоя. Для всех образцов уменьшение толщины слоя диспрозия приводит к снижению T_h. Для слоя диспрозия, напыленного на БС ниобия, при всех t_{Dy} температура T_h выше, чем при использовании других буферных слоев. Этот результат представляется закономерным, с учетом структурных различий, обусловленных разным материалом буферного слоя.

МИКРОСТРУКТУРА ПЛЕНОК ДИСПРОЗИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ НА Al_2O_3 И БУФЕРНЫХ СЛОЯХ β-Ta, СПЛАВА CoFe и Nb

Сформированное на основе совместного анализа данных представление о текстуре и ориентации гексагональной оси в пленках диспрозия показано на рис. 12.

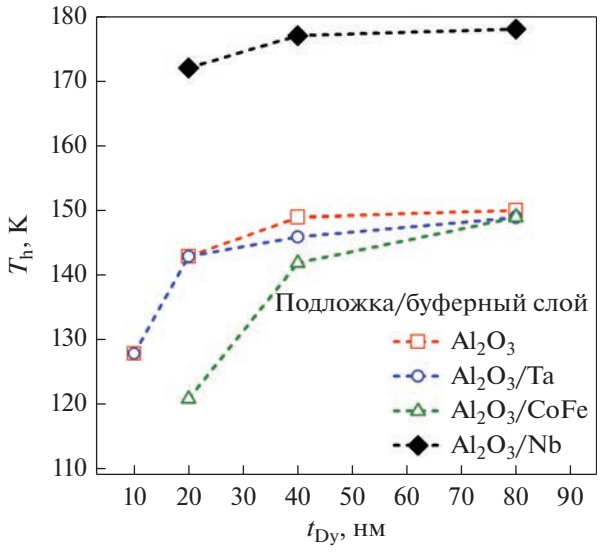


Рис. 11. Зависимости температуры, при которой происходит переход парамагнетик–антиферромагнетик, от толщины слоя диспрозия в образцах композиции Al_2O_3//БС/Dy(t_{Dy})/Ta. Материал буферного слоя указан в правой нижней части рисунка.

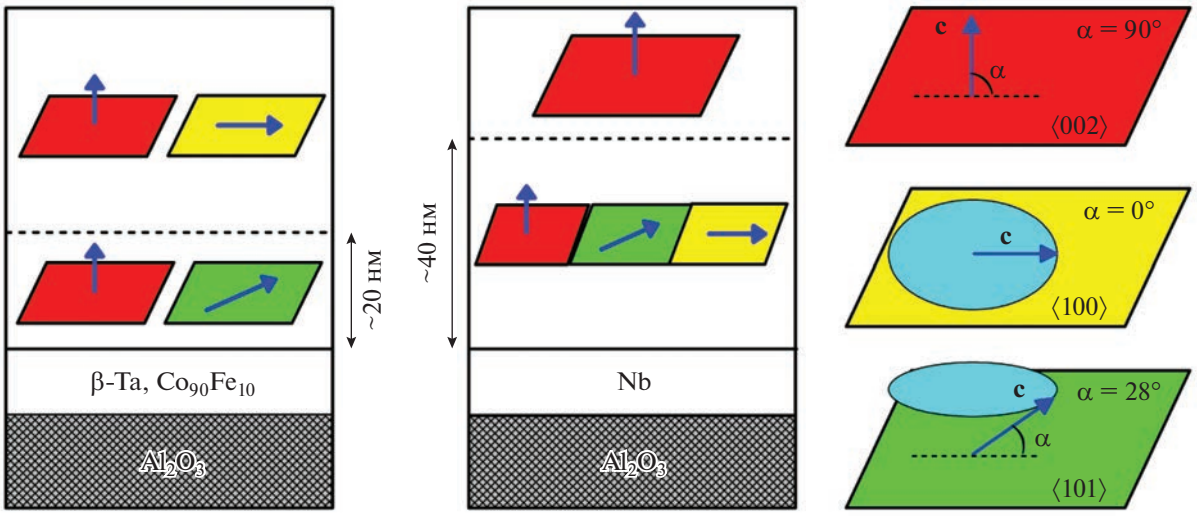


Рис. 12. Схема распределения областей, обладающих текстурой $\langle 101 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 002 \rangle$, по толщине пленки диспрозия и соответствующие ориентации гексагональной оси *c* для разных материалов буферного слоя.

При напылении непосредственно на Al_2O_3 и Al_2O_3 с буферным слоем β-Ta в пленке диспрозия вначале формируются текстуры $\langle 002 \rangle$ и $\langle 101 \rangle$, в которых ось *c*, соответственно, перпендикулярна пленке и отклонена от ее поверхности на угол ≈28 градусов. При увеличении t_{Dy} рост кристаллитов ориентации $\langle 101 \rangle$ прекращается и происходит замещение их кристаллитами с ориентацией $\langle 100 \rangle$, в которой ось *c* лежит в плоскости пленки. При $t_{Dy} \geq 20$ нм пленка диспрозия содержит две компоненты текстуры $\langle 002 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, которые обладают низким углом рассеяния. При переходе парамагнетик-антиферромагнетик изменение магнитного упорядочения в областях с разными компонентами текстуры происходит при разных температурах. Близкие данные были получены для слоя диспрозия, напыленного на БС сплава CoFe.

При напылении на Al_2O_3 с буферным слоем ниобия в пленке диспрозия при малых толщинах имеются компоненты текстуры $\langle 101 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 002 \rangle$. При $t_{Dy} \geq 40$ нм компонента $\langle 002 \rangle$ становится преобладающей. Тем не менее в слоях диспрозия, напыленных на буферный слой β-Ta, текстура $\langle 002 \rangle$ выявлена уже при $t_{Dy} = 5$ нм, и угол рассеяния ее при всех толщинах слоя диспрозия примерно в 1.5–2 раза меньше, чем при использовании БС ниобия.

Таким образом, двухкомпонентная текстура формируется при напылении непосредственно на подложку Al_2O_3 или на буферный слой бета тантала. В последнем случае, по результатам просвечивающей электронной микроскопии, происходит согласование микроструктур Al_2O_3 и Dy через буферный слой β-Ta. Это согласование и высокая степень совершенства обеих компонент текстуры позволяет предположить, что на начальной стадии роста слоя диспрозия происходит зарождение кристаллитов двух разных ориентировок. Каждая из них наследует структуру Al_2O_3, но ориентационные соотношения разные. Возможно, выбор комбинации подложки и буферного слоя является эффективным способом получения однокомпонентной совершенной текстуры $\langle 002 \rangle$ в нанослоях диспрозия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из совместного анализа данных исследования микроструктуры и температурных зависимостей сопротивления пленок диспрозия, полученных магнетронным напылением непосредственно на Al_2O_3 ориентации R и с использованием буферных слоев Nb, β-Ta и сплава $Co_{90}Fe_{10}$, можно сделать следующие выводы об ориентации гексагональной оси *c* и, соответственно, оси магнитной геликоиды в нанослоях диспрозия.

Использование подложек Al_2O_3 ориентации R без буферного слоя приводит к формированию двухкомпонентной текстуры, причем в одной из компонент ($\langle 002 \rangle$) ось магнитной геликоиды нормальна к плоскости пленки, а в другой ($\langle 101 \rangle$) отклонена от нее, а с увеличением толщины слоя диспрозия укладывается в плоскость пленки ($\langle 100 \rangle$). Совершенство всех компонент текстуры незначительно снижается при использовании буферного слоя $Co_{90}Fe_{10}$, и возрастает при использовании буферного слоя β-Ta.

Показано, что происходит согласование микроструктур Al_2O_3 и Dy через буферный слой β-Ta.

В пленках диспрозия, напыленных непосредственно на Al_2O_3 и на буферные слои β-Ta и $Co_{90}Fe_{10}$, в областях с разной ориентацией гексагональной оси формирование антиферромагнитного упорядочения происходит при разных температурах из-за различия в распределении микронапряжений.

При использовании буферного слоя Nb на начальном этапе напыления в слое диспрозия формируются три компоненты текстуры: $\langle 101 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 002 \rangle$. При увеличении толщины слоя до 40 нм и более компонента $\langle 002 \rangle$ становится преобладающей, а текстура однокомпонентной. Тем не менее средний угол отклонения гексагональной оси *c* от нормали к плоскости пленки почти в два раза больше, чем в слоях диспрозия, напыленных на буферный слой β-Ta.

Использование буферных слоев β-Ta при напылении на Al_2O_3 (R) приводит к формированию поликристаллических пленок диспрозия, в которых даже при малой толщине (5–10 нм) имеются кристаллиты с осью магнитного геликоида перпендикулярной плоскости пленки.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 22-22-00220 в части исследования температурных зависимостей электросопротивления и в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, № 122021000036-3) в части проведения структурных исследований.

Электронно-микроскопические исследования проведены в отделе электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fust S., Mukherjee S., Paul N., Stahn J., Kreuzpaintner W., Böni P., Paul A.* Realizing topological stability of magnetic helices in exchange- coupled multilayers for all spin-based system // Sci. Reports. 2016. V. 6. P. 1–14.
2. *Tamion A., Ott F., Berche P.-E., Talbot E., Bordel C., Blavette D.* Magnetization depth profile of (Fe/Dy) multilayers // JMMM. 2008. V. 320. P. 2650–2659.
3. *Svalov A.V., Kurlyandskaya G.V., Vas'kovskiy V.O.* Thermo-sensitive spin valve based on layered artificial ferrimagnet // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 063504.
4. *Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O., Kurlyandskaya G.V.* Influence of the Size and Structural Factors on the Magnetism of Multilayer Films Based on 3d and 4f Metals // Phys. Met. Metal. 2017. V. 118. № 13. P. 1263–1299.
5. *Ali Akbar, Murtaza Saleem, Shahid Atiq, Muhammad Sabieh Anwar.* Magnetic Dynamics and All-Optical Switching in 5 nm Dy–Fe Nanostructures // IEEE Trans. on Magn. 2018. V. 54. P. 2–11.
6. *Kim M., Hupalo M., Tringides M.C., Thiel P.A., Hoand K-M., Wang C-Z.* Controlling selective nucleation and growth of dysprosium islands on graphene by metal intercalation // Phys. Rev. Mater. 2022. V. 6. P. 094003 (1–8).
7. *Белов К.П., Левитин Р.З., Никитин С.А.* Ферро- и антиферромагнетизм редкоземельных металлов // УФН. 1964. Т. 82. № 3. С. 449–498.
8. *Wilkinson M.K., Koehler W.C., Wollan E.O., Cable J.W.* Neutron diffraction investigation of magnetic ordering in dysprosium // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 48–49.
9. *Dumesnil K., Dufour C., Mangin Ph., Marchal G.* Magnetic structure of dysprosium in epitaxial Dy films and in Dy/Er superlattices // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 6407–6420.
10. *Заворницын Р.С., Наумова Л.И., Миляев М.А., Макарова М.В., Криницина Т.П., Проглядо В.В., Устинов В.В.* Неколлинеарное магнитное упорядочение в слое диспрозия и магнитотранспортные свойства спинового клапана, содержащего структуру CoFe/Dy/CoFe //ФММ. 2020. Т. 121. С. 688–694.
11. *Scheunert G., Ward C., Hendren W.R., Lapicki A.A., Hardeman R., Mooney M., Gubbins M. and Bowman R.M.* Influence of strain and polycrystalline ordering on magnetic properties of high moment rare earth metals and alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. № 1. P. 415005 (13 pp.).
12. *Девятериков Д.И., Кравцов Е.А., Проглядо В.В., Жакетов В.Д., Никитенко Ю.В.* Исследование гелимагнетизма в тонких пленках Dy и Ho методом нейтронной рефлектометрии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. Т. 6. С. 3–9.
13. *Девятериков Д.И., Васьковский В.О., Жакетов В.Д., Кравцов Е.А., Макарова М.В., Проглядо В.В., Степанова Е.А., Устинов В.В.* Магнитные свойства тонких пленок Dy, выращенных на подложках Al_2O_3 с различной кристаллографической ориентацией //ФММ. 2020. Т. 121. С. 1229–1233.
14. *Rhyne J.J., McGuire T.R.* Magnetism of Rare-Earth Elements, Alloys, and Compounds // IEEE Trans. on Magn. 1972. V. Mag-8. P. 105–130.
15. *Hall P.M., Legvold S. and Spedding F.H.* Electrical Resistivity of Dysprosium Single Crystals // Phys.Rev. 1960. V. 117. P. 971–973.
16. *Boys D.W., Legvold S.* Thermal Conductivities and Lorenz Functions of Dy, Er, and Lu Single Crystals // Phys. Rev. 1968. V. 174. P. 377–384.
17. *Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А.* Электронная теория переходных металлов I // УФН. 1962. Т. LXXVII. С. 377–446.
18. *Naumova L.I., Milyaev M.A., Zavornitsyn R.S., Krinitsina T.P., Proglyado V.V., Ustinov V.V.* Spin valve with a composite dysprosium-based pinned layer as a tool for determining Dy nanolayer helimagnetism // Current Appl. Phys. 2019. V. 19. P. 1252–1258.
19. *Ustinov V.V., Bebenin N.G., Yasyulevich I.A.* Spin current polarization and electrical conductivity in metal helimagnets // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1389. P. 012151.
20. *Ustinov V.V., Yasyulevich I.A.* Electrical magnetochiral effect and kinetic magnetoelectric effect induced by chiral exchange field in helical magnetics // Phys. Rev.B. 2020. V. 102. P. 134421.

21. *Ustinov V.V., Yasyulevich I.A.* Chirality-dependent spin-transfer torque and current-induced spin rotation in helimagnets // Phys. Rev. B. 2022. V. 106. P. 64417–64428.

22. *Scheunert G., Hendren W.R., Lapicki A.A., Jesudoss P., Hardeman R., Gubbins M., Bowman R.M.* Improved magnetization in sputtered dysprosium thin films // J. Phys. D: App. Phys. 2013. V. 46. P. 152001.

23. *Наумова Л.И., Миляев М.А., Заворницын Р.С., Криницина Т.П., Чернышова Т.А., Проглядо В.В., Устинов В.В.* Магнитотранспортные свойства псевдо спиновых клапанов в условиях интердиффузии слоев диспрозия и ферромагнитного сплава CoFe // ФММ. 2019. Т. 120. № 5. С. 464–470.

24. *Zuo J.D., Wang Y.Q., Wu K., Zhang J.Y., Liu G., Sun J.* Phase tailoring of Ta films via buffer layer-thicknesses controlling // Scripta Mater. 2022. V. 212. P. 114582.

25. *Magnuson M., Greczynski G., Eriksson F., Hultman L., Högberg H.* Electronic Structure of b-Ta Films from X-ray Photoelectron Spectroscopy and First-principles Calculations // Appl. Sulf. Sci. 2019. V. 470. P. 607–612.

26. *Ellis Elizabeth A.I., Chmielus M., Baker Shefford P.* Effect of sputter pressure on Ta thin films: Beta phase formation, texture, and stresses // Acta Mater. 2018. V. 150. P. 317–326.

27. *Никитин С.А.* Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 248 с.

28. *Белов К.П., Катаев Г.И., Левитин Р.З., Никитин С.А., Соколов В.И.* Гигантская магнитострикция // УФН. 1983. Т. 140. № 2. С. 271–313.

29. *Lee E.W., Alberts L.* The Magnetostriction of Dysprosium Metal // Proc. Phys. Soc. 1962. V. 79. P. 977–980.

30. *Legvold S., Alstad J., and Rhyne J.* Giant magnetostriction in dysprosium and holmium single crystals // Phys. Rev. Let. 1963. V. 10. P. 509–511.

31. *Samudrala G.K., Tsoi G.M., Weir S.T., Vohra Y.K.* Magnetic ordering temperatures in rare earth metal dysprosium under ultrahigh pressures // High Pressure Research: An International J. 2014. V. 34. P. 266–272.

32. *Greenough R.D., Isci C., Palmer S.B.* The influence of internal strain on the neel temperature of rare earth metals // Physica. 1977. V. 86–88B. P. 61–62.

33. *Yoshida H., Abe S., Kaneko T. and Kamigaki K.* Pressure effect on the Neel temperature of GdCu, GdAg, TbCu and TbAg // JMMM. 1987. V. 70. P. 275–276.

34. *Dumesnil K., Dufour C., Mangin P., Marchal G., Hennion M.* Magnetoelastic and Exchange Contributions to the Helical-Ferromagnetic Transition in Dysprosium Epitaxial Films // Europhys. Lett. 1995. V. 31. P. 43–48.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 703–709

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.26:537.622.4

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПРОЦЕССОВ НАМАГНИЧИВАНИЯ В ЗАКАЛЕННОМ СОСТОЯНИИ ЛЕНТЫ АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2023 г. Н. А. Скулкина[a], *, **, Е. С. Некрасов[a]

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

**e-mail: nadezhda-skulkina@yandex.ru*

***e-mail: nadezhda.skulkina@urfu.ru*

Поступила в редакцию 22.04.2023 г.
После доработки 22.04.2023 г.
Принята к публикации 22.06.2023 г.

Представлены результаты исследования неоднородности процессов намагничивания в закаленном состоянии ленты аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B). Исследования показали, что первопричиной неоднородности магнитных характеристик и процессов намагничивания является неоднородность внутренних закалочных напряжений. Косвенной характеристикой таких напряжений служит объем доменов с ортогональной намагниченностью. В области смещения 180-градусных доменных границ обнаружены бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости и полевой сдвиг петель гистерезиса, которые являются следствием неоднородности ленты по ее толщине. Полевой сдвиг и асимметрия формы петель гистерезиса находят объяснение в рамках формирования однонаправленной обменной анизотропии на поверхности раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз компонент планарной намагниченности, ориентированных вдоль оси ленты. Исчезновение полевого сдвига и асимметрии петель гистерезиса по ширине ленты может быть интерпретировано уменьшением толщины оксидного антиферромагнитного слоя CoO из-за различия концентраций и глубины проникновения внедренных в поверхность ленты атомов кислорода и водорода при изготовлении ленты в результате взаимодействия с атмосферным паром.

Ключевые слова: аморфные магнитомягкие сплавы, закаленное состояние, термообработка, магнитная проницаемость, распределение намагниченности, неоднородность магнитных характеристик, полевой сдвиг петель гистерезиса, бимодальная полевая зависимость проницаемости

DOI: 10.31857/S0015323023600648, **EDN:** SQBUSW

ВВЕДЕНИЕ

Оптимизация магнитных характеристик лент аморфных магнитомягких сплавов является важной научно-практической задачей. Вследствие высокого уровня закалочных напряжений и их неоднородности наблюдается существенная неоднородность магнитных характеристик в исходном состоянии лент быстрозакаленных сплавов. Это не способствует получению состояния с однородными характеристиками и после термообработки [1]. Исследования неоднородности магнитных свойств аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B) в закаленном состоянии показали [1], что по длине ленты имеет место периодическое синусоидальное изменение максимальной магнитной проницаемости (μ_{max}) и объема доменов с ортогональной намагниченностью ($V_{орт}$). Период изменения этих характеристик коррелирует с размерами охлаждающего диска стандартных установок по производству ленты. При этом максимальная магнитная проницаемость и объем доменов с ортогональной намагниченностью изменяются в противофазе. Повышение объема доменов с ортогональной намагниченностью способствует усилению стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью и снижению максимальной магнитной проницаемости. Значения магнитных характеристик по длине ленты отличаются в 3 раза. Исследование двух серий образцов, полученных разрезанием ленты пополам, показало, что неоднородность магнитных характеристик по ширине ленты также весьма существенна. Значения максимальной магнитной проницаемости двух серий образцов находятся в пределах (28000–63000) и (69000–225000), а объемов доменов с ортогональной намагниченностью – (15.7–60) и (7.0–15.6)%. На участках, соответствующих максимальной магнитной проницаемости и минимальным зна-

Таблица 1. Магнитные характеристики ленты аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B в закаленном состоянии

Образцы	μ_{max}	H_c, А/м	$V_{орт}$, %	$\eta = V_{180}/V_{90}$
Серия 1	50000	1.04	28.0	2.4
Серия 2	196000	0.89	7.0	2.6

чениям объема доменов с ортогональной намагниченностью, обнаружена бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости, которая может быть следствием неоднородности характеристик по толщине ленты [1]. Основной причиной высокой неоднородности магнитных характеристик является неоднородность внутренних напряжений, обусловленная различной скоростью теплоотвода при изготовлении ленты.

Улучшение магнитных свойств аморфной ленты достигается в основном с помощью термообработок (ТО) в результате структурной релаксации и релаксации внутренних напряжений [2–5]. Тем не менее неоднородность внутренних напряжений в закаленном состоянии не способствует получению оптимального уровня магнитных характеристик и их однородности после термообработки, так как для релаксации разного уровня напряжений необходима различная длительность изотермической выдержки [1, 6–8].

Следовательно, изучение неоднородности лент аморфных магнитомягких сплавов в закаленном состоянии и влияния этого фактора на процессы намагничивания способствует возможности повышения однородности магнитных характеристик в закаленном состоянии и после термообработок. Поэтому в настоящей работе представлены результаты исследования связи процессов намагничивания с неоднородностью ленты в закаленном состоянии. Настоящая работа является продолжением исследований, представленных в работе [1].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах в форме полос, вырезанных из промышленной ленты шириной 20 мм производства НИИМЭТ (Калуга), размерами 110 × 10 × 0.022 мм. Сформировано две серии образцов, полученных разрезанием ленты на две части по ширине. Кривые намагничивания и петли гистерезиса измеряли индукционно-импульсным методом с погрешностью измерения магнитной индукции и поля, не превышающей 2%, магнитной проницаемости – 3%. Объем доменов с ортогональной намагниченностью ($V_{орт}$) является косвенной характеристикой уровня внутренних напряжений. Его значения определяли по корреляционной зависимости между максимальными значениями остаточной индукции и относительным объемом доменов с ортогональной намагниченностью, полученной с помощью мессбауровских исследований [9, 10]. Распределение намагниченности в плоскости ленты: относительные объемы доменов с планарной намагниченностью ($V_{пл}$), ориентированной вдоль (V_{180}) и поперек оси ленты (V_{90}), определяли с использованием зависимости остаточной индукции (B_r) от максимальной (B_m), измеренной по частным петлям гистерезиса. Относительная погрешность определения распределения намагниченности не превышала 5% [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены магнитные характеристики образцов исследуемого сплава, которым внутри серии соответствуют наибольшие значения максимальной магнитной проницаемости и наименьшие значения относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью.

Зависимости $B_r(B_m)$, измеренные для этих образцов, изображены на рис. 1. Штриховые линии разграничивают области, соответствующие различным процессам намагничивания. Линейный участок (область 1) соответствует процессам смещения 180-градусных доменных границ, поскольку они стабилизированы в объеме границы. Область 2 соответствует смещению 90-градусных доменных границ, стабилизированных в объеме домена. В области 3 протекают безгистерезисные процессы вращения намагниченности [9, 10]. Полевые зависимости магнитной проницаемости этих образцов отличаются по виду: для образца второй серии наблюдается бимодальная полевая зависимость, что соответствует большей неоднородности этой части ленты по толщине (рис. 2). Это может быть связано с различием уровня внутренних напряжений, обусловленного градиентом температуры в этом направлении при изготовлении ленты [1]. Максимальная магнитная проницаемость для образца 1 серии (рис. 2а) достигается при индукции 0.074 Тл, в то время как для образца 2 серии – в интервале индукций 0.79–0.293 Тл. Это соответствует области 1, представленной на рис. 1а и 2а, т.е. в области смещения 180-градусных доменных границ.

Петли гистерезиса, измеренные при напряженности магнитного поля и индукции, соответствующих максимальной магнитной проницаемости, показаны на рис. 3. В этом случае процессы перемагничивания образцов в обоих случаях осуществляются смещением 180-градусных доменных границ. Петля гистерезиса образца второй серии обладает высокой прямоугольностью. Прямоугольность петли гистерезиса первой серии образцов несколько ниже. Это обусловлено

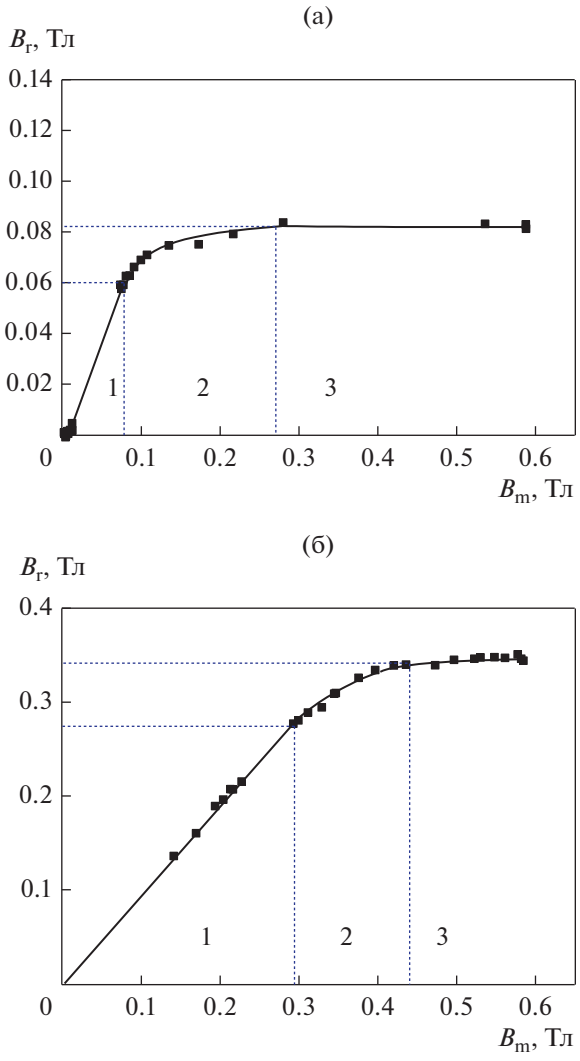


Рис. 1. Зависимость остаточной индукции от максимальной образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б).

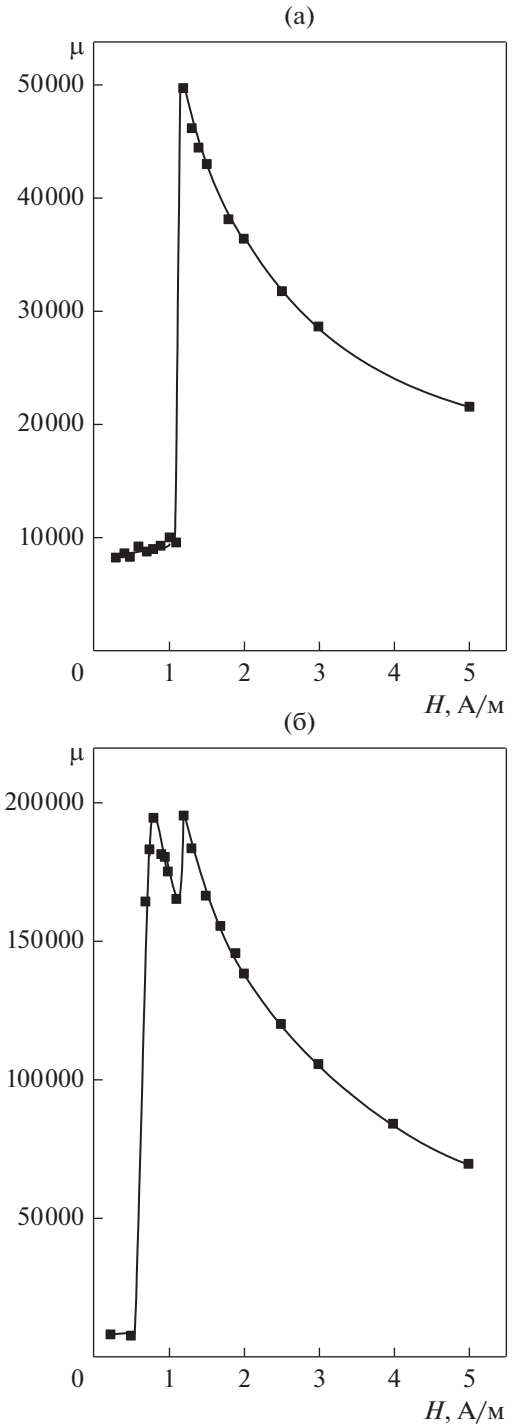


Рис. 2. Полевая зависимость магнитной проницаемости образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б).

более сильной стабилизацией границ доменов планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью, поскольку значения $V_{орт}$ для этой серии образцов существенно выше.

Особенность петель гистерезиса для образца серии 2 заключается в том, что в этой области наблюдаются асимметричные петли гистерезиса с полевым сдвигом. Различие коэрцитивных полей для петли, представленной на рис. 3, в этом случае составляет 33%. Для образца второй серии сдвиг петли гистерезиса в области слабых полей явно не выражен (не более 10%), тем не менее некоторая асимметрия петли имеет место.

На рис. 4 для сравнения приведены частные петли гистерезиса, измеренные в области смещения 180 и 90-градусных доменных границ, соответствующие участкам 1 и 2 рис. 1. Сравнительный анализ показывает, что участие смещения 90-градусных доменных границ в процессе перемагничивания способствует исчезновению полевого сдвига петель гистерезиса и асимметрии их формы, при этом коэрцитивная сила частных петель гистерезиса возрастает. Тем не менее форма

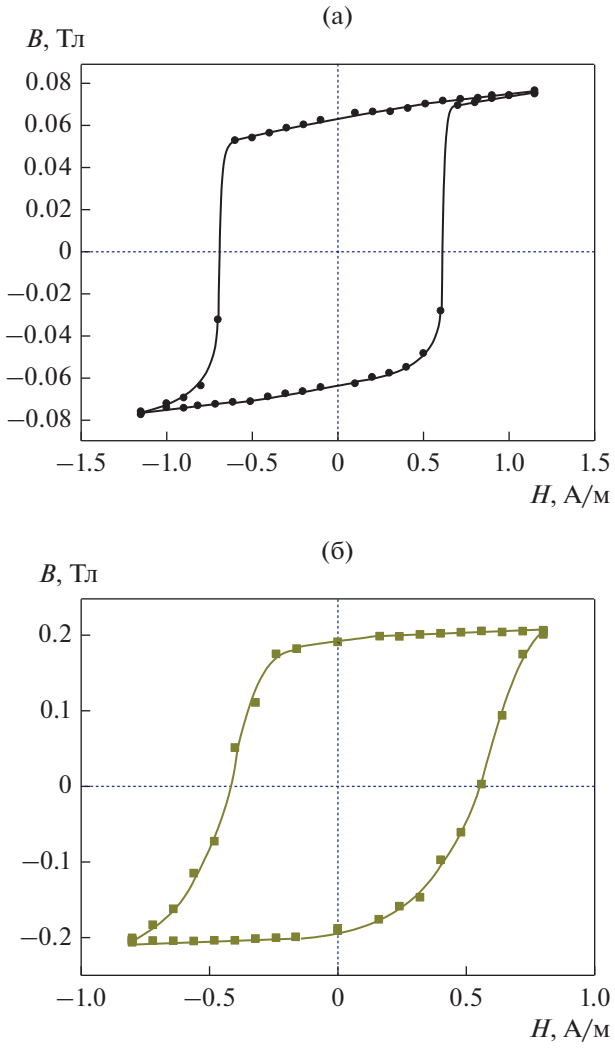


Рис. 3. Петли гистерезиса образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr—Mn—Si–B серий 1 (а) и 2 (б), измеренные в области смещения 180-градусных доменных границ.

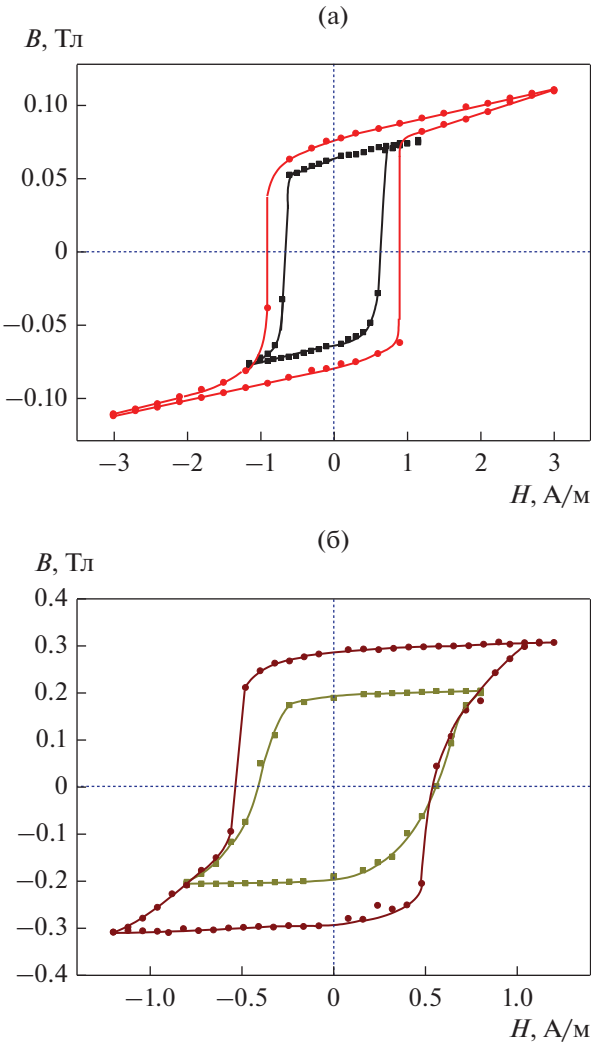


Рис. 4. Петли гистерезиса образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б), измеренные в области смещения 180 и 90-градусных доменных границ.

частных петель гистерезиса образцов 1 и 2 серий различна. Повышение роли смещения 90-градусных доменных границ в процессе перемагничивания способствует увеличению коэрцитивного поля частных петель гистерезиса (рис. 1б и 5б), которое достигает насыщения с уменьшением кривизны участка 2 зависимости $B_r(B_m)$ (рис. 1а, рис. 5а). Увеличение магнитного поля влечет за собой изменение вида процессов намагничивания и перемагничивания образцов. На петлях обеих серий образцов в области вращения намагниченности (области 3 рис. 1) появляются безгистерезисные участки. Тем не менее эти петли совпадают с предельными петлями гистерезиса в той области полей, где процессы вращения намагниченности отсутствуют (рис. 6). При дальнейшем увеличении поля наблюдается лишь увеличение участка петель, соответствующего безгистерезисному вращению намагниченности (рис. 7). Процессы вращения намагниченности в этом случае также не приводят к росту коэрцитивной силы и полевому сдвигу петель гистерезиса (рис. 6, рис. 7), что соответствует известным литературным данным. Анализ петель гистерезиса двух исследуемых серий образцов показывает, что в одном и том же поле намагничивание и перемагничивание ленты осуществляется с помощью разных процессов. Этому способствует неоднородное распределение намагниченности по ширине ленты, которое связано с неоднородностью внутренних напряжений при ее изготовлении. В результате в разных частях ленты имеет место разная степень стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью.

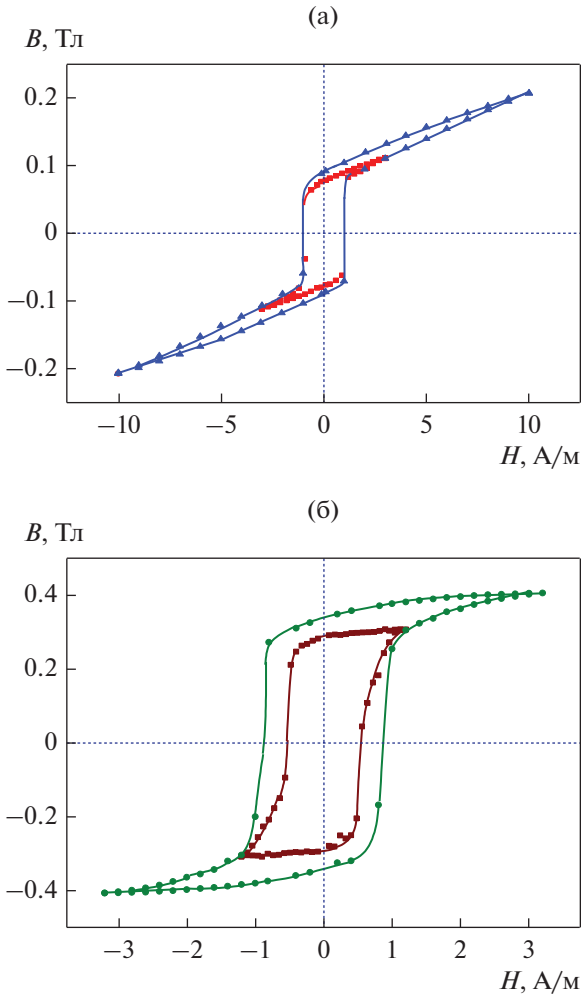


Рис. 5. Петли гистерезиса образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б), измеренные в области смещения 90-градусных доменных границ.

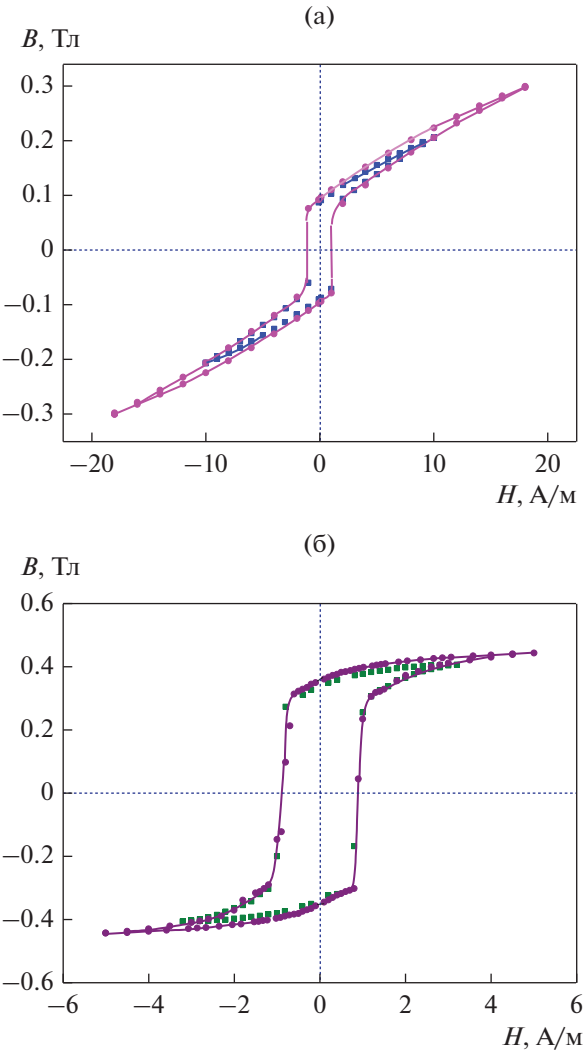


Рис. 6. Петли гистерезиса образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б), измеренные в области смещения 90-градусных доменных границ и вращения намагниченности.

Полевой сдвиг петель гистерезиса имеет место в тонких пленках в результате формирования однонаправленной обменной анизотропии на поверхности раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз [11–15]. Механизм возникновения обменной анизотропии связан с межслойным обменным взаимодействием между ферромагнитно и антиферромагнитно упорядоченными спинами атомов пленок, которое осуществляется через границу раздела между пленками. Поле обменного сдвига зависит от толщины антиферромагнитного слоя и исчезает при малых толщинах. Для сплава $Fe_{50}Mn_{50}$ критическая толщина антиферромагнитного слоя составляет около 6 нм.

Полевой сдвиг петель гистерезиса обнаружен и при исследовании влияния термообработки на магнитные свойства ленты аморфного сплава $Co_{75}Si_{10}B_{15}$ при температурах выше и ниже температур кристаллизации ε-Co из аморфной матрицы [16]. На основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, микроструктурного анализа и магнитных измерений показано, что полевой сдвиг петель гистерезиса имеет место при появлении кристаллов ε-Co в объеме, а не на поверхностях ленты. Кристаллизация способствует появлению асимметрии петель гистерезиса и усилению сдвига петли с увеличением числа дискретных кристаллов ε-Co или кристаллических кластеров. Полевые сдвиги петель гистерезиса, связанные с поверхностными магнитными фазами как в сплавах на основе железа, так и в сплавах на основе кобальта, могут приводить к асимметрии петель в область более низких индукций [16].

Анализируя представленные выше результаты этих разноплановых исследований, можно за-

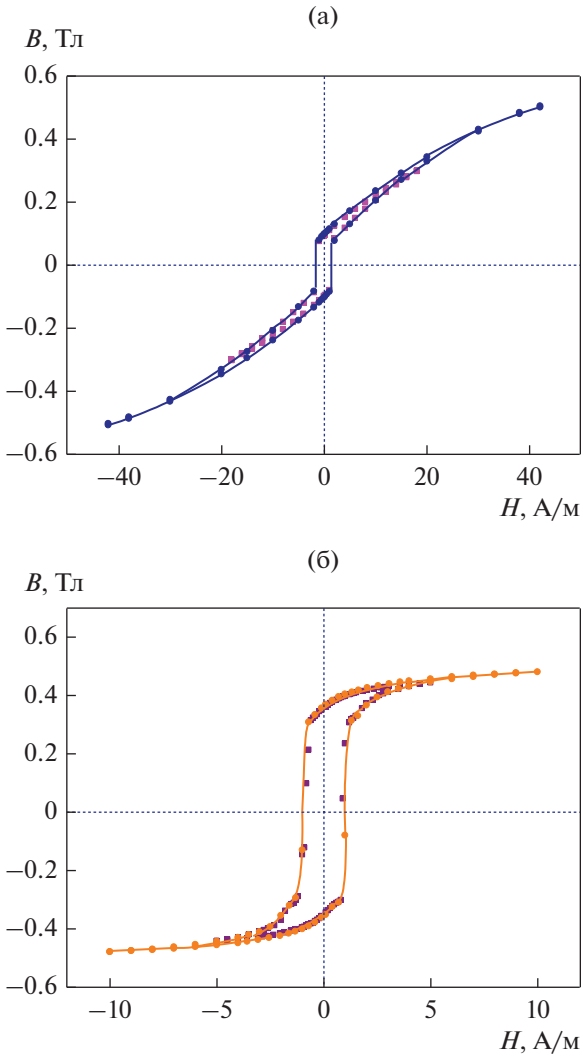


Рис. 7. Петли гистерезиса образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б), измеренные в области вращения намагниченности.

ключить, что общей причиной наблюдаемого полевого сдвига петель гистерезиса является наличие неоднородности исследуемых объектов по толщине. В настоящей работе представлены результаты исследования неоднородности магнитных характеристик ленты аморфного сплава в закаленном состоянии, следовательно, объемная кристаллизация в ленте не может быть причиной полевого сдвига петель гистерезиса в области смещения 180-градусных доменных границ. Значительно окисленный поверхностный слой глубиной до 150 нм имеет место даже в исходном (закаленном) состоянии ленты [17, 18]. Образующийся при этом оксид кобальта CoO является антиферромагнитным [13]. Заметим, что полевой сдвиг петель гистерезиса наблюдается в области смещения 180-градусных доменных границ. Это дает основание предположить, что он обусловлен формированием однонаправленной обменной анизотропии на поверхности раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз компонент планарной намагниченности, ориентированных вдоль оси ленты. Сравнивая образцы серий 1 и 2, видим, что полевой сдвиг нивелируется по ширине ленты, а поле обменного сдвига уменьшается с уменьшением толщины антиферромагнитного слоя и исчезает при малых толщинах. Следовательно, можно предположить, что при изготовлении ленты градиенты теплоотвода способствуют формированию анизотропной концентрации по ширине и толщине внедренных в поверхность атомов кислорода и водорода при ее взаимодействии с атмосферным паром [6, 7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B в закаленном состоянии, представленные в настоящей работе, показали, что неоднородность магнитных характеристик связана с соответствующей неоднородностью процессов намагничивания. Первопричиной этого является обусловленная изготовлением ленты неоднородность внутренних напряжений, косвенной характеристикой которых является объем доменов с ортогональной намагниченностью.

Помимо неоднородности ленты по длине и ширине существенную роль играет неоднородность по ее толщине. Следствием этого является наблюдаемая в ленте бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости и полевой сдвиг петель гистерезиса в области смещения 180-градусных доменных границ.

Полевой сдвиг и асимметрия формы петель гистерезиса находят объяснение в рамках формирования однонаправленной обменной анизотропии на поверхности раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз компонент планарной намагниченности, ориентированных вдоль оси ленты. Исчезновение полевого сдвига и асимметрии петель гистерезиса по ширине ленты может быть интерпретировано уменьшением толщины оксидного антиферромагнитного слоя CoO из-за различия концентраций и глубины проникновения внедренных в поверхность ленты атомов кислорода и водорода при изготовлении ленты.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FEUZ-2023-0020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скулкина Н.А., Некрасов Е.С., Денисов Н.Д., Кузнецов П.А., Мазеева А.К.* Неоднородность магнитных характеристик аморфного сплава на основе кобальта в закаленном состоянии // ФММ. 2021.

Т. 122. № 11. С. 1135–1141.
https://doi.org/10.31857/S0015323021110140

2. *Dai J., Wang Y.G., Yang L., Xia G.T., Zeng Q.S., Lou H.B.* Structural aspects of magnetic softening in Fe-based metallic glass during annealing // Scr. Mater. 2017. V. 127. P. 88–91.
3. *Орлова Н.Н.* Влияние механических напряжений на структуру, фазовые превращения и свойства аморфных сплавов / Дис. ... канд. физ.-мат. наук. 01.04.07. Институт физики твердого тела РАН. Черноголовка, 2014. 133 с.
4. *Evenson Z., Koschine T., Wei S., Gross O., Bednarcik J., Gallino I., Kruzic J.J., Rätzke K., Faupel F., Busch R.* The effect of low-temperature structural relaxation on free volume and chemical short-range ordering in a $Au_{49}Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3}$ bulk metallic glass // Scr. Mater. 2015. V. 103. P. 14–17.
5. *Nagel C., Rätzke K, Schmidtke E., Wolff J.* Free-volume changes in the bulk metallic glass $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}B_{27.5}$ and the undercooled liquid // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 17. P. 10224.
6. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А.* Длительность изотермической выдержки во время термообработки на воздухе и магнитные свойства лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // ФММ. 2011. Т. 112. № 6. С. 613–619.
7. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А.* Влияние параметров термообработки на магнитные свойства и распределение намагниченности в лентах аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // ФММ. 2013. Т. 114. № 5. С. 411–418.
8. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Шубина Л.Н., Блинова О.В.* Распределение намагниченности в исходном состоянии ленты аморфного магнитомягкого сплава и эффективность термической обработки // ФММ. 2016. Т. 117. № 11. С. 1121–1129.
https://doi.org/0.7868/S0015323016110127
9. *Скулкина Н.А.* Распределение намагниченности и магнитные свойства кристаллических, аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов / Дис. ...д-ра. физ.-мат. наук. 01.04.11. Уральский государственный университет, Екатеринбург, 2008, 340 с.
10. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Михалицына Е.А., Денисов Н.Д., Чекис В.И.* Влияние полимерного покрытия и прессующего давления на магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта // ФММ. 2017. Т. 118. № 12. С. 1248–1256.
https://doi.org/10.7868/S0015323017120026
11. *Яминский И. В., Тишин А. М.* Магнитная силовая микроскопия поверхности // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 3. С. 194–205.
12. *Kools J.C.S.* Exchange-Biased Spin-Valves for Magnetic Storage // IEEE Trans. Magn. 1996. V. 4(32). P. 3165–3184.
13. *Dan Dahlberg E., Miller B., Hill B., Jonsson B. J., Strom V., Rao K.V., Nogues J., Schuller I.K.* Measurements of the ferromagnetic/antiferromagnetic interfacial exchange energy in CO/CoO and Fe/FeF2 // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 6893.
14. *Berkowitz A.E., Takano K.* Exchange anisotropy // J. Magn. Magn. Mat. 1999. V. 200. P. 552–570.
15. *Чернышова Т.А.* Магнитные и магниторезистивные свойства спиновых клапанов с синтетическим ферримагнетиком и микрообъектов на их основе: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11: Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург. 2018. 149 с.
16. *Shaikh A.K., Wexler D., Delamore G.W.* Effect of annealing on the magnetic properties and microstructure of amorphous $Co_{75}Si_{10}B_{15}$ // J. Magnetism and Magnetic Materials. 1996. V. 152. № 3. P. 345–352.
https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00480-7
17. *Flanders P.J., Liebermann H.H., Graham C.D.* Changes in curie temperature, physical dimensions, and magnetic anisotropy during annealing of amorphous magnetic alloys // IEEE Trans. Magn. 1977. V. 13. № 5. P. 1541–1543.
18. *Bulavin L.A., Karbivskyy V., Artemyuk V., Karbivska L.* Relaxation and vitrification processes of disordered iron-based systems // Springer Proceed. Phys. 2018. V. 197. P. 331–372.
19. *Masanori Fujinami Yusuke Ujihira.* Transmission and conversion electron Mossbauer studies of the crystallization transformation in the quaternary amorphous $Fe_{80.5}B_{12}Si_{(4.5+x)}C_{3x}$ ($x = 0, 2$) ribbons // J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 69. P. 361–369.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 710–716

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4:53.098

МАГНИТОИМПЕДАНСНАЯ ТОМОГРАФИЯ АМОРФНЫХ ПРОВОДОВ CoFeTaSiB

© 2023 г. Д. А. Букреев[a], *, М. С. Деревянко[a], А. А. Моисеев[a], А. В. Семиров[a]

[a] *Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия*

**e-mail: da.bukreev@gmail.com*

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.
После доработки 05.07.2023 г.
Принята к публикации 09.07.2023 г.

Представлены результаты исследования радиального распределения магнитной проницаемости аморфного провода $Co_{66}Fe_4Ta_{2.5}Si_{12.5}B_{15}$ радиусом 55 мкм, выполненного с помощью магнитоимпедансной томографии в диапазоне частот переменного тока от 0.01 до 100 МГц. Обнаружено, что величина магнитной проницаемости существенно зависит от радиальной координаты. При этом внутренние области провода имеют преимущественно аксиальную анизотропию, а внешний слой толщиной около 2.5 мкм – циркулярную. Показано, что магнитоупругий механизм не является основным при формировании магнитной анизотропии в поверхностном слое провода.

Ключевые слова: магнитоимпедансная томография, магнитный импеданс, метод конечных элементов, компьютерное моделирование, аморфные провода

DOI: 10.31857/S0015323023600673, **EDN:** SVSWIM

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные магнитомягкие провода, полученные быстрой закалкой из расплава, являются материалами, в которых наблюдается значительный магнитоимпедансный эффект (МИ) [1]. Данный эффект заключается в сильной зависимости электрического импеданса от напряженности внешнего магнитного поля, приложенного к образцу, и достигает сотен процентов даже в слабых магнитных полях [2]. Последнее обуславливает неослабевающий практический интерес к МИ. К настоящему времени предложены высокочувствительные МИ-сенсоры магнитных полей, в том числе адаптированные для биомедицинских приложений [3–5].

Магнитоимпедансный эффект можно объяснить в терминах скин-эффекта. Эффективное сечение проводника при протекании по нему переменного тока определяется толщиной скин-слоя [6]:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \sigma \mu_0 \mu}}, \qquad (1)$$

где f – частота переменного тока, μ_0 – магнитная постоянная, μ – эффективная поперечная (относительно направления переменного тока) магнитная проницаемость, σ – удельная проводимость. Изменение магнитного поля приводит к изменению магнитной проницаемости. Это, в свою очередь, приводит к изменению δ. Чем больше δ отличается от радиуса цилиндрического проводника, тем больше модуль импеданса отличается от сопротивления на постоянном токе R_{DC}. Решая уравнения Максвелла, можно получить следующее выражение для импеданса однородного цилиндрического проводника радиуса r [6]:

$$\frac{\dot{Z}}{R_{DC}} = \frac{1}{2} kr \frac{J_0(kr)}{J_1(kr)}, \qquad (2)$$

где R_{DC} – сопротивление проводника постоянному току, $k = (1 + j)/\delta$, j – мнимая единица, J_0 и J_1 – функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков.

Важно обратить внимание, что толщина скин-слоя δ зависит не только от электромагнитных параметров проводника, но и от частоты переменного тока. Чем выше f, тем меньше δ. Другими словами, с повышением частоты вклад в импеданс от внутренних областей уменьшается, а поверхностных, напротив, увеличивается. Благодаря этому с помощью зависимостей МИ от частоты переменного тока можно восстановить распределение магнитных параметров по сечению проводника. Такой метод можно назвать магнитоимпедансной томографией (МИТ).

Для аморфного провода, полученного быстрой закалкой из расплава, характерно неоднородное радиальное распределение электромагнитных параметров, вызванное закалочными напряжениями. Его магнитную структуру можно упрощенно

описать моделью “core–shell”, согласно которой провод имеет аксиально намагниченную внутреннюю область и радиально или циркулярно намагниченную оболочку [7, 8]. Детали этого распределения могут быть выяснены с помощью МИТ. Это может быть востребовано при определении оптимальных режимов эксплуатации аморфных проводов. Как известно, МИ-отклик аморфного провода можно изменять, варьируя его состав [9–11] или подвергая термообработке [12]. Зная радиальное распределение электромагнитных параметров и то, как оно меняется в зависимости от выбора условий изготовления и дальнейшей термообработки, можно целенаправленно настраивать характеристики МИ-сенсоров под конкретные задачи.

Реализация МИТ, основанная на решении уравнений Максвелла методом конечных элементов, была предложена в работе [13]. В рамках этой реализации частотные зависимости МИ, смоделированные при различных радиальных распределениях магнитной проницаемости, сопоставляются с экспериментальными. Благодаря этому определяется приближение к реальному радиальному распределению магнитной проницаемости. Дальнейшее развитие данного подхода позволит учесть, что сечение проводов не строго круговое, а также рассмотреть планарные МИ-элементы, такие как аморфные ленты и многослойные пленки, которые можно использовать в задачах биодетектирования [14].

В настоящей работе представлены результаты МИТ быстрозакаленного аморфного провода состава CoFeTaSiB в магнитных полях различной напряженности.

МОДЕЛИРОВАНИЕ, ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Магнитоимпедансная томография была реализована следующим образом.

1. Модель провода представляет собой n коаксиальных цилиндрических областей, имеющих внешние границы радиусов r_i. Для каждой области провода задавали значение циркулярной магнитной проницаемости μ_i и удельной электропроводности σ_i:

$$\begin{cases} \mu_1,\ \sigma_1,\ \text{если}\ \ r \le r_1; \\ \quad\quad \cdots \\ \mu_i,\ \sigma_i,\ \text{если}\ \ r_{i-1} \le r \le r_i; \\ \quad\quad \cdots \\ \mu_n,\ \sigma_n,\ \text{если}\ \ r_{n-1} \le r \le r_n. \end{cases} \qquad (3)$$

Величина r_n равна радиусу провода, $\sigma_1 = \cdots = \sigma_i = \cdots = \sigma_n = \text{const}$. Рассматривали модели с n от 1 до 7.

2. Расчеты выполняли методом конечных элементов в программном пакете Comsol Multiphysics (лицензия № 9602434), который хорошо себя зарекомендовал в моделировании МИ [15]. Частоту f изменяли в диапазоне от 0.01 до 100 МГц. Используя решения для электрического и магнитного полей, рассчитывали зависимости приведенного импеданса от частоты переменного тока $Z(f)/R_{DC}$. При построении конечно-элементной сетки следили, чтобы размер ее элементов был меньше толщины скин-слоя.

3. В массиве смоделированных зависимостей $Z(f)/R_{DC}$ находили зависимость, имеющую наименьшее абсолютное отклонение от аналогичной зависимости, полученной экспериментальным путем.

4. Комбинация μ_i и r_i, при которой смоделированная зависимость $Z(f)/R_{DC}$ имеет наименьшее отклонение от экспериментальной, является, предположительно, приближением реального радиального распределения этих величин.

Образцами для экспериментального исследования МИ служили отрезки аморфного быстрозакаленного провода $Co_{66}Fe_4Ta_{2.5}Si_{12.5}B_{15}$ радиусом $r_n = 55$ мкм и длиной 90 мм. Активная длина образца (расстояние между контактами измерительной ячейки) составляла 24 мм, при этом образец располагали в ячейке симметрично. Константа магнитострикции провода малая положительная [16].

Измерения модуля электрического импеданса Z были выполнены на измерительном комплексе магнитоимпедансной спектроскопии [17] в диапазоне частот переменного тока, f, (0.01–100) МГц, протекающего вдоль длины образца. Действующее значение силы тока составляло 1 мА. Вдоль длины образца было ориентировано и внешнее магнитное поле H, максимальная напряженность которого составляла $H_{max} = \pm 12.3$ кА/м.

МИ рассчитывали по формуле:

$$\Delta Z/Z(H) = \frac{Z(H) - Z(H_{max})}{Z(H_{max})} \times 100\%. \qquad (4)$$

Петли магнитного гистерезиса получали индукционным методом. Перемагничивающее магнитное поле, ориентированное вдоль длины образца, изменяли с частотой 1 кГц, его амплитуда составляла 1.2 кА/м. Эти исследования проводили на образцах длиной от 30 до 90 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По петлям гистерезиса была определена зависимость отношения B_r/B_s от длины провода l, где B_r – остаточная индукция, $B_s \approx 0.4$ Тл – магнитная индукция насыщения (рис. 1). Видно, что с увеличением длины провода отношение B_r/B_s увеличивается и выходит на плато при $l > 60$ мм. Такая

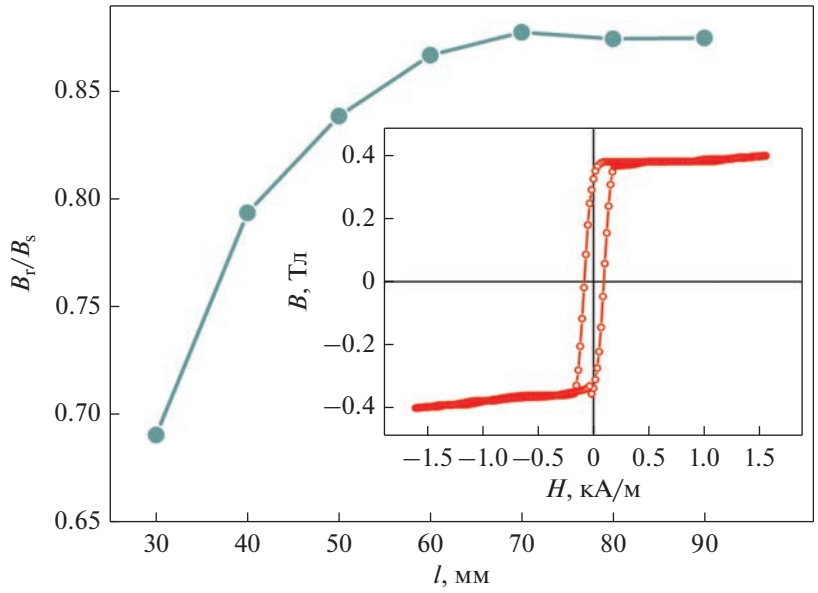


Рис. 1. Зависимость отношения B_r/B_s от длины аморфного провода $Co_{66}Fe_4Ta_{2.5}Si_{12.5}B_{15}$. На вставке: петля магнитного гистерезиса провода $Co_{66}Fe_4Ta_{2.5}Si_{12.5}B_{15}$ длиной 90 мм.

зависимость может быть связана с наличием замыкающих доменов на торцах провода, уменьшающих энергию взаимодействия намагниченности с размагничивающим полем. Чем больше длина, тем меньше напряженность размагничивающего поля и объем замыкающих доменов. По этой причине отношение B_r/B_s растет с увеличением длины провода. Характер зависимости, приведенной на рис. 1, говорит о том, что при $l > 60$ мм влиянием замыкающих доменов можно пренебречь. Тогда радиус центральной аксиально намагниченной области провода можно оценить с помощью выражения $r_c = r_n(B_r/B_s)^{1/2}$ [18]. Для $l = 90$ мм получили $r_c \approx 51$ мкм.

Далее обратились к зависимостям МИ от напряженности внешнего магнитного поля $\Delta Z/Z(H)$, полученным на разных частотах переменного тока (рис. 2). Результаты предыдущих исследований говорят о том, что по характеру зависимости $\Delta Z/Z(H)$ можно оценить преимущественную ориентацию осей магнитной анизотропии в объеме провода, соответствующем толщине скин-слоя [19]. Так, зависимость вида “один пик”, как в нашем случае при $f < 2$ МГц (рис. 2а, 2б), формируется в случае преимущественно аксиальной или радиальной ориентации оси магнитной анизотропии. Зависимости вида “два пика”, наблюдаемые на частотах переменного тока $f \geq 2$ МГц (рис. 2в, 2г), свидетельствуют о циркулярной компоненте магнитной анизотропии. Поле пика увеличивается от $H_{p1} = 0.04$ кА/м при $f = 2$ МГц до $H_{p2} = 0.13$ кА/м при $f = 100$ МГц.

Принимая во внимание скин-эффект, описанное изменение зависимостей $\Delta Z/Z(H)$ с ростом частоты переменного тока говорит о том, что поверхностная область провода имеет преимущественно циркулярную анизотропию, тогда как внутренняя с учетом петли гистерезиса (рис. 1, вставка) – преимущественно аксиальную. Таким образом, объем провода содержит как минимум две соосные (из соображений симметрии) области с отличающимися ориентациями осей магнитной анизотропии.

Максимальный МИ $(\Delta Z/Z)_{max}$ с повышением частоты переменного тока сначала увеличивается, достигая наибольшего значения вблизи 6 МГц, а затем уменьшается (рис. 3). При этом наибольшее значение $(\Delta Z/Z)_{max}$ составляет более 700%, что может представлять практический интерес при разработке МИ-датчиков магнитного поля.

Неоднородная магнитная структура провода отражается и на характере частотных зависимостей приведенного импеданса $Z(f)/R_{DC}$ (рис. 4). Видно, что в малых магнитных полях экспериментальные зависимости $Z(f)/R_{DC}$ значительно отличаются от зависимостей, рассчитанных с помощью формулы (2) в предположении, что магнитная проницаемость провода по всему сечению одинакова (рис. 4, круглые маркеры). В полях, близких к H_{max}, экспериментальная и расчетная зависимости расходятся не столь сильно, т.к. магнитная структура провода по мере приближения к насыщению становится более однородной (рис. 4б, круглые маркеры) [13]. Отметим, что зависимости, смоделированные с помощью метода конечных элементов при $n = 1$, практически неотличимы от зависимостей, рассчитанных с помощью (2), поэтому на рисунке не приводятся.

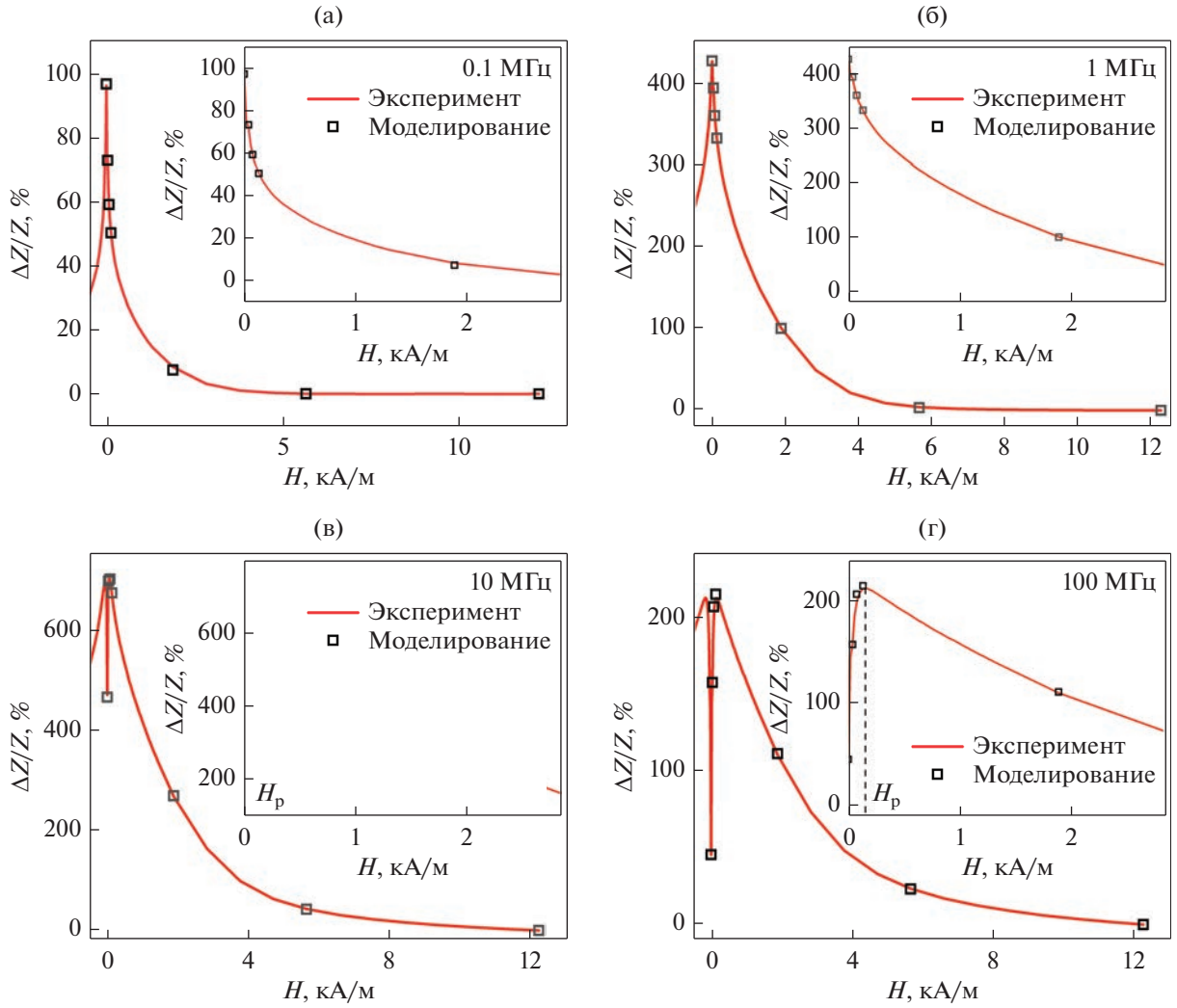


Рис. 2. Зависимости величины МИ в проводе $Co_{66}Fe_4Ta_{2.5}Si_{12.5}B_{15}$ от напряженности внешнего магнитного поля $\Delta Z/Z(H)$, полученные на частотах переменного тока 0.1 (а); 1 (б); 10 (в); 100 МГц (г). На вставках: более подробно в диапазоне от 0 до 3 кА/м.

Как было показано в работе [13], чем больше n, тем более детальную информацию о радиальном распределении магнитной проницаемости можно получить с помощью МИТ. Однако с увеличением n пропорционально увеличивается число возможных комбинаций определяемых параметров и для их моделирования требуется значительно больше вычислительных мощностей. В настоящей работе максимальное значение n было равно 7. При этом отклонение смоделированных зависимостей $Z(f)/R_{DC}$ от экспериментальных не превышало 2% (рис. 4, квадратные маркеры). Величина МИ, определенная на основе смоделированных зависимостей $Z(f)/R_{DC}$, практически совпала с экспериментальными значениями во всем исследованном диапазоне частот переменного тока и интервала магнитных полей (рис. 2).

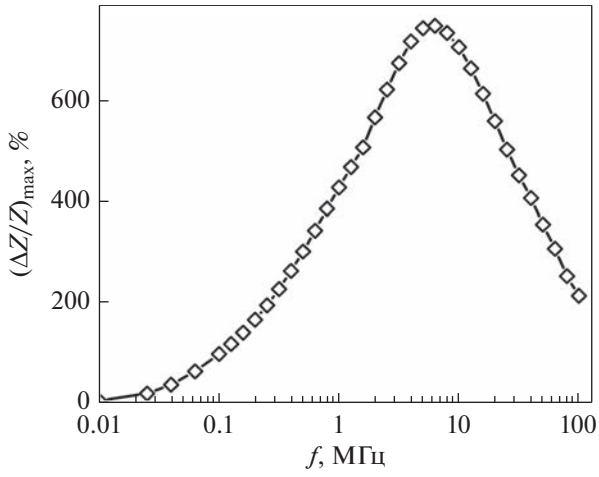
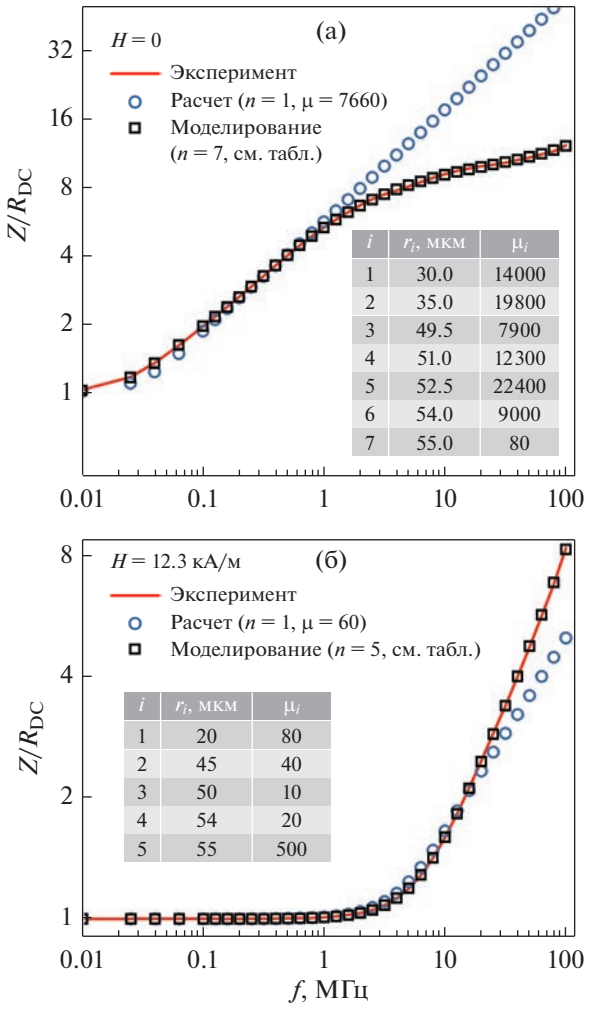


Рис. 3. Зависимость максимального значения МИ в проводе $Co_{66}Fe_4Ta_{2.5}Si_{12.5}B_{15}$ от частоты переменного тока $(\Delta Z/Z)_{max}(f)$.



i	r_i, мкм	μ_i
1	30.0	14000
2	35.0	19800
3	49.5	7900
4	51.0	12300
5	52.5	22400
6	54.0	9000
7	55.0	80

i	r_i, мкм	μ_i
1	20	80
2	45	40
3	50	10
4	54	20
5	55	500

Рис. 4. Зависимости приведенного импеданса от частоты переменного тока $Z(f)/R_{DC}$, полученные в отсутствие внешнего магнитного поля (а) и во внешнем магнитном поле напряженностью 12.3 кА/м (б).

Радиальные распределения циркулярной магнитной проницаемости, восстановленные с помощью МИТ для некоторых значений напряженности магнитного поля, приведены на рис. 5. Можно видеть, что проницаемость внешних слоев провода (r > 52.5 мкм) в нулевом магнитном поле не превышает 900. С ростом H их проницаемость сначала увеличивается, а затем уменьшается. Из этого можно сделать вывод, что их магнитная анизотропия преимущественно циркулярная [13]. Обратим внимание, что значение 52.5 мкм близко к определенному выше из отношения B_r/B_s значению r_c = 51 мкм. Также нужно отметить, что проницаемость тонкого поверхностного слоя толщиной 1 мкм достигает максимального значения при 0.13 кА/м, тогда как проницаемость слоя, заключенного между 52.5 и 54 мкм, скачкообразно достигает максимального значения при 0.04 кА/м. Данные значения напряженности внешнего магнитного поля равны найденным выше значениям H_{p1} и H_{p2}.

Магнитная проницаемость областей, ограниченных r = 52.5 мкм, с ростом напряженности внешнего магнитного поля уменьшается, стремясь к 1 (рис. 5). Такое поведение μ, принимая во внимание отношение B_r/B_s (рис. 1), соответствует преимущественно аксиальной магнитной анизотропии.

Магнитная анизотропия проводов, полученных быстрой закалкой из расплава, имеет преимущественно магнитоупругую природу. Согласно теории вязко-упругости [8], описывающей радиальное распределение внутренних закалочных напряжений, в области провода между $0.6r_n$ и $0.8r_n$ можно ожидать минимальное значение константы магнитной анизотропии. В данной области магнитная проницаемость должна быть выше про-

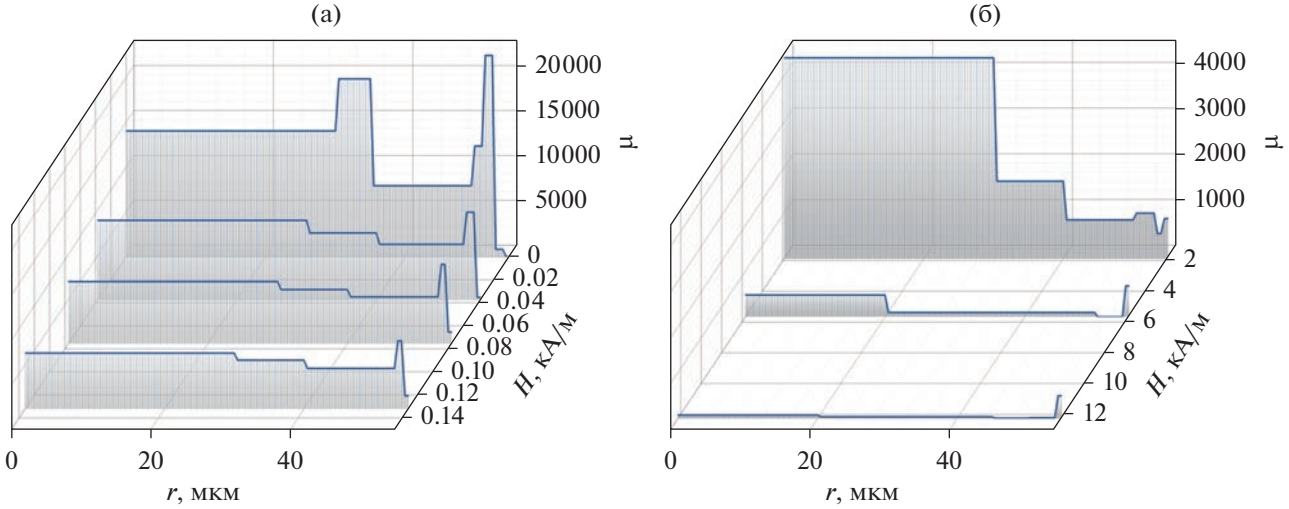


Рис. 5. Восстановленное с помощью МИТ радиальное распределение магнитной проницаемости провода $Co_{66}Fe_4Ta_{2.5}Si_{12.5}B_{15}$ в магнитных полях напряженностью 0, 0.04, 0.08, 0.13 кА/м (а) и 1.9, 5.7, 12.3 кА/м (б).

ницаемости соседних областей, что качественно согласуется с результатами МИТ (рис. 5а). С другой стороны, согласно теории вязко-упругости в поверхностных слоях провода преобладают циркулярные сжимающие напряжения, которые с учетом положительной константы магнитострикции должны приводить к формированию преимущественно аксиальной или радиальной магнитной анизотропии. Последнее не согласуется с полученными результатами, указывающим на значительную циркулярную компоненту магнитной анизотропии. Данное несоответствие может свидетельствовать о нескольких механизмах формирования магнитной анизотропии в исследуемых образцах. Вероятно, одним из факторов, влияющих на ориентацию намагниченности в поверхностных слоях, являются неоднородности рельефа провода [20].

Отметим, что магнитная проницаемость при переходе от одной области провода к другой, вероятно, изменяется плавно. Резкие изменения, наблюдаемые на результатах МИТ (рис. 5), могут быть сглажены при увеличении n.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью магнитоимпедансной томографии восстановлены распределения магнитной проницаемости по сечению аморфного провода $Co_{66}Fe_4Ta_{2.5}Si_{12.5}B_{15}$ радиуса 55 мкм в аксиальных магнитных полях напряженностью до 12.3 кА/м.

Показано, что в малых полях величина магнитной проницаемости существенно зависит от радиальной координаты. По мере приближения к 12.3 кА/м распределение становится более однородным. При этом поверхностный слой провода толщиной около 2.5 мкм имеет преимущественно циркулярную анизотропию, тогда как внутренние области – преимущественно аксиальную. Данный вывод находится в хорошем согласии с результатами, полученными из петель магнитного гистерезиса.

Показано, что магнитоупругий механизм не является основным при формировании магнитной анизотропии в поверхностном слое. Существенное влияние могут оказывать неоднородности рельефа провода.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-00709, https://rscf.ru/project/22-22-00709/ ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, Иркутская обл.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beach R.S., Berkowitz A.E.* Giant magnetic field dependent impedance of amorphous FeCoSiB wire // Appl. Phys. Letters. 1994. V. 64. P. 3652–3654.
2. *Букреев Д.А., Деревянко М.С., Голубев Д.Н., Моисеев А.А., Семиров А.В.* Магнитная предыстория и стрессимпедансный эффект в аморфных проводах CoFeNbSiB // ФММ. 2022. Т. 123. С. 767–772.
3. *Wang K., Tajima S., Asano Y., Okuda Y., Hamada N., Cai C., Uchiyama T.* Detection of P300 brain waves using a Magneto-Impedance sensor // International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems. 2020. V. 7. P. 1–4.
4. *Chen J., Li J., Li Y., Chen Y., Xu L.* Design and Fabrication of a Miniaturized GMI Magnetic Sensor Based on Amorphous Wire by MEMS Technology // Sensors. 2018. V. 18. P. 732.
5. *Fodil K., Denoual M., Dolabdjian C., Treizebre A., Senez V.* In-flow detection of ultra-small magnetic particles by an integrated giant magnetic impedance sensor // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 173701.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 621 с.
7. *Vázquez M., Hernando A.* A soft magnetic wire for sensor applications // J. Physics D: Applied Physics. 1996. V. 29. P. 939–949.
8. *Antonov A.S., Borisov V.T., Borisov O.V., Pozdnyakov V.A., Prokoshin A.F., Usov N.A.* Residual quenching stresses in amorphous ferromagnetic wires produced by an in-rotating-water spinning process // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. 1788–1794.
9. *Eggers T., Thiabgoh O., Jiang S.D., Shen H.X., Liu J.S., Sun J.F., Srikanth H., Phan M.H.* Tailoring circular magnetic domain structure and high frequency magneto-impedance of melt-extracted $Co_{69.25}Fe_{4.25}Si_{13}B_{13.5}$ microwires through Nb doping // AIP Adv. 2017. V. 7. P. 056643.
10. *Shen H., Liu J., Wang H., Xing D., Chen D., Liu Y., Sun J.* Optimization of mechanical and giant magneto-impedance (GMI) properties of melt-extracted Co-rich amorphous microwires // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. 2014. V. 211. P. 1668–1673.
11. *Sarkar P., Basu Mallick A., Roy R.K., Panda A.K., Mitra A.* Structural and Giant Magneto-impedance properties of Cr-incorporated Co–Fe–Si–B amorphous microwires // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. P. 1551–1556.
12. *Knobel M., Sánchez M.L., Gómez-Polo C., Marín P., Vázquez M., Hernando A.* Giant magneto-impedance effect in nanostructured magnetic wires // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 1646–1654.
13. *Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Svalov A.V., Semirov A.V.* The Study of the Distribution of Electrical and Magnetic Properties over the Conductor Cross-Section Using Magnetoimpedance Tomography: Modeling and Experiment // Sensors. 2022. V. 22. P. 9512.
14. *Melnikov G.Y., Lepalovskij V.N., Svalov A.V., Safronov A.P., Kurlyandskaya G.V.* Magnetoimpedance Thin Film Sensor for Detecting of Stray Fields of Magnetic Particles in Blood Vessel // Sensors. 2021. V. 21. P. 3621.

15. *Букреев Д.А., Деревянко М.С., Моисеев А.А., Кудрявцев В.О., Курляндская Г.В., Семиров А.В.* Моделирование и экспериментальное изучение частотных зависимостей импеданса композитных проводов // ФММ. 2022. V. 123. С. 949–954.

16. *Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V.* Effect of tensile stress on cobalt-based amorphous wires impedance near the magnetostriction compensation temperature // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 500. P. 166436.

17. *Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V, Savin P.A., Kurlyandskaya G.V.* Magneto-impedance and Stress-Impedance Effects in Amorphous CoFeSiB Ribbons at Elevated Temperatures // Mater. 2020. V. 13. P. 3216.

18. *Severino A.M., Gómez-Polo C., Marín P., Vázquez M.* Influence of the sample length on the switching process of magnetostrictive amorphous wire // J. Magn. Magn. Mater. 1992. V. 103. P. 117–125.

19. *Usov N.A., Antonov A.S., Lagar'kov A.N.* Theory of giant magneto-impedance effect in amorphous wires with different types of magnetic anisotropy // J. Magn. Magn. Mater. 1998. V. 185. P. 159–173.

20. *Гаврилюк А.А., Ковалева Н.П., Гаврилюк А.В., Гаврилюк Б.В., Семенов А.Л., Моховиков А.Ю.* Влияние неоднородного рельефа поверхности на магнитные и магнитоупругие свойства аморфных металлических сплавов на основе железа // Изв. вузов. Физика. 2005. Т. 48. № 7. С. 32–39.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 717–725

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4,538.955

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВЫХ НАНОПРОВОЛОК Ni/Cu

© 2023 г. Д. А. Бизяев[a], Д. Р. Хайретдинова[b, c, d], Д. Л. Загорский[b, *], И. М. Долуденко[b], Л. В. Панина[c, d], А. А. Бухараев[a], А. Ризванова[c]

[a]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Сибирский тракт, 18, Казань, 420029 Россия*

[b]*Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский просп., 59, Москва, 119333 Россия*

[c]*Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Ленинский просп., 4, Москва 119049 Россия*

[d]*Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, ул. А. Невского, 14, Калининград, 236041 Россия*

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

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.
После доработки 03.07.2023 г.
Принята к публикации 09.07.2023 г.

Исследованы магнитные свойства слоевых нанопроволок (НП), состоящих из чередующихся слоев никеля и меди. В таких структурах магнитные свойства определяются несколькими факторами – аспектным отношением ферромагнитых слоев, дипольным взаимодействием между соседними слоями внутри одной НП, а также взаимодействием соседних НП. Массивы НП были получены методом матричного синтеза. Слои никеля имели фиксированную толщину 400 нм, толщину слоев меди варьировали от 25 до 300 нм. Были изучены магнитные характеристики таких НП в двух состояниях: в матрице (интегральные магнитные характеристики, определяемые с помощью вибрационной магнитометрии) и для отдельных НП (локальная намагниченность, визуализируемая с помощью магнитной силовой микроскопии (МСМ)). Для НП в матрице петли гистерезиса, измеренные для двух направлений магнитного поля, становятся идентичными при увеличении толщины слоя Cu до 300 нм, что обусловлено ослаблением дипольного взаимодействия между слоями Ni внутри НП и усилением роли дипольного взаимодействия между соседними НП. При этом остаточная намагниченность возрастает при приложении поля параллельно плоскости матрицы. Методом МСМ изучены образцы с толщинами слоев Cu 300 нм. Поэтапно продемонстрировано, как приложение внешнего магнитного поля приводит к перемагничиванию. Выявлено, что перемагничивание пары НП происходит двухступенчатым образом, как для двухфазной системы с двумя характерными полями: $H_{c1} = 40–50$ Э для образования пары с противоположным направлением намагниченности и $H_{c2} = 160$ Э для полного переключения намагниченности. Последнее значение близко к величине коэрцитивной силы для массива НП в матрице.

Ключевые слова: нанопроволоки, электроосаждение, магнетизм, ферромагнетизм, дипольное взаимодействие, анизотропия формы

DOI: 10.31857/S0015323023600545, **EDN:** PYDMJD

ВВЕДЕНИЕ

Развитие метода матричного синтеза с использованием трековых мембран или пористого оксида алюминия [1–5] открыло путь к созданию композитных ферромагнитных наноматериалов с включениями в виде нанопроволок (НП), свойства которых в значительной степени определяются анизотропией формы и дипольными взаимодействиями. Соответственно, магнитные свойства можно регулировать за счет изменения нескольких параметров: состава и диаметра отдельной НП, расстояния между соседними НП. Это обуславливает широкие перспективы практического применения: в спинтронике [6, 7], для создания нанокомпозитных магнитов с высокой коэрцитивной силой без использования редкоземельных металлов [8], магнитных сред для записи информации с высокой плотностью [9], для сенсорики и биомаркеров [10, 11].

Особый интерес могут представлять структуры с чередующимися магнитными слоями, так как их анизотропные свойства определяются еще и соотношением толщин слоев ферромагнитных и немагнитных металлов. Основные перспективы их применения связаны с разработками сред с более высокой плотностью записи информации [12, 13]. Для таких НП также показана возможность выделения отдельных магнитных слоев в

виде частиц цилиндрической формы контролируемых размеров [14], которые можно использовать для адресной доставки лекарств и гипертермии [15].

Структуры, включающие НП с чередующимися слоями из различных ферромагнитных металлов, можно использовать для генерации электромагнитного излучения при пропускании тока в результате спиновой инжекции электронов [16].

Для многих приложений необходимо контролировать магнитные свойства композитов. В случае слоевых НП было показано, что, изменяя геометрические параметры, такие как соотношение диаметра и толщины ферромагнитных слоев, расстояния между НП, толщины немагнитных слоев, можно менять эффективную константу анизотропии и направление осей легкого намагничивания (ОЛН) [17–20]. Экспериментальные результаты можно качественно объяснить в рамках теории, основанной на введении эффективных размагничивающих факторов. Между тем, в рамках этой теории не представляется возможным проанализировать поведение коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Для этого нужно исследовать процессы намагничивания на локальном уровне. Измерение намагниченности отдельной НП не может быть выполнено стандартными методами, так как магнитный момент такой структуры очень мал и имеет порядок 10^{-11} эме. Одним из немногих методов, способных предоставить информацию на локальном уровне, является магнитно-силовая микроскопия (МСМ). Например, исследование распределения намагниченности в гомогенных НП было проведено в работах [21–23]. В ряде работ с помощью МСМ были исследованы особенности магнитного состояния слоевых НП. Так, для НП Ni/Cu диаметром 30 нм было показано, что слои Ni представляли собой однодоменные области [24]. В работе [25] метод применили для визуализации магнитных областей в НП Co/Au. Сопоставление макроскопических магнитных параметров с наблюдением МСМ в других типах слоевых НП дано в работах [26, 27]. Несмотря на то, что метод показал свою информативность, его использование для исследования распределения намагниченности в НП остается ограниченным. Представляется интересным продолжение работ в этом направлении. При этом весьма интересная информация может быть получена при совместном использовании методов, включающих интегральный и локальный подходы, например, магнитометрию массивов НП и МСМ отдельных НП.

В настоящей работе были использованы оба подхода для изучения магнитных свойств слоевых Ni/Cu НП с различными толщинами слоя Cu. Для этого была предложена методика выделения отдельных НП из матрицы. Основное внимание уделяли оценке роли дипольного взаимодействия между соседними слоями в пределах одной НП и взаимодействия между слоями в соседних НП.

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Массивы НП были получены методом матричного синтеза. В качестве матрицы использовали полимерные трековые мембраны производства ОИЯИ (г. Дубна) со следующими параметрами: плотность пор – 1.2×10^9 пор/см^2, диаметр пор D – 100 нм. Для электроосаждения использовали электролит следующего состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 200 г/л; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 6 г/л; H_3BO_3 – 32 г/л. В качестве источника тока применяли потенциостат-гальваностат Elins P–2X. Осаждение проводили в так называемом импульсном режиме: при подаче низкого напряжения (0.6 В) происходило осаждение только меди, при подаче более высокого напряжения (1.8 В) происходило осаждение преимущественно никеля. В работе была получена серия образцов с различной толщиной медного слоя h_{Cu}, которую изменяли от 25 до 300 нм, при этом толщина слоев никеля h_{Ni} во всех случаях составляла 400 нм. Количество осаждаемого за цикл металла, которое определяло толщину слоев, определяли значением протекшего заряда. На основе предварительных расчетов величина протекшего заряда составляла 690 мКл для осаждения в массиве НП слоя никеля толщиной 400 нм. При осаждении слоев меди с толщиной от 25 до 300 нм величина протекшего заряда пропорционально изменялась от 67 до 810 мКл соответственно. Отметим, что при использовании метода контроля заряда длительность импульсов в последовательности возрастала из-за обеднения электролита вблизи рабочей зоны. Более подробные детали синтеза приведены в работе [28].

Для СЭМ-исследований необходимо было отделить полимерную матрицу. Для этого образцы помещали в концентрированный 6Н раствор NaOH с температурой 60°C на 2–3 ч. При этом единичные НП оставались “закрепленными” на общем основании ростового слоя меди. Для МСМ-исследований проводили т.н. “выкладку” отдельных НП на поверхность держателя. При этом удаляли и общее основание, и полимерную матрицу. Агломерацию отдельных НП предотвращали путем приложения вращающегося магнитного поля. Полученные образцы с отдельными НП на подложке затем металлизировали для отвода статического заряда и для дополнительной их фиксации.

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6000plus. Использован режим вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ с кратностью увеличения до 5000.

Петли магнитного гистерезиса измеряли на вибрационном магнетометре ВМ-07 с диапазоном напряженности магнитного поля от –8.3 до +8.3 кЭ. Измерения проводили несколько раз с последующим усреднением. Поле прикладывали в двух направлениях относительно плоскости матрицы: параллельно (IP) и перпендикулярно (OOP). При этом относительно оси НП поле было направлено перпендикулярно и параллельно ей соответственно.

Зондовая микроскопия использована для изучения единичных НП. Измерения магнитных характеристик на локальном уровне проводили на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Solver P47 Pro. СЗМ работал в двух режимах – атомной силовой микроскопии (АСМ) и МСМ. Использовали стандартные коммерческие кантилеверы Multi75M-G (BudgetSensor) с кобальтовым магнитным покрытием.

Сначала получали АСМ-изображение поверхности с исследуемыми НП. Далее полученное АСМ-изображение загружали в программу в виде шаблона. Использование такого подхода позволяет сканировать один и тот же участок поверхности, прикладывая к образцу внешние воздействия, например, магнитное поле. МСМ-изображение формируется посредством регистрации изменений амплитуды или фазы колебаний кантилевера. Более чувствительным является изменение фазы, поэтому при МСМ-измерениях регистрируют сдвиг фазы колебаний кантилевера, который пропорционален градиенту силы, действующей на кантилевер со стороны образца. Это позволяет визуализировать картину распределения магнитных полюсов. Прибор был оснащен электромагнитом, создающим внешнее магнитное поле в плоскости образца в диапазоне от –160 до +160 Э. Поле изменяли с шагом 5 Э. Ввиду малой площади сканирования СЗМ магнитное поле можно считать однородным с высокой точностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроскопия. Все полученные в работе образцы были аттестованы методом СЭМ. Примеры полученных результатов представлены на рис. 1. Анализ СЭМ-изображений массива показал, что распределение НП по длине достаточно однородно, а их диаметр соответствует диаметру пор матрицы. Изучение СЭМ-изображений НП после удаления подложки и ростовой матрицы показывает, что несмотря на проведенное “разделение”, присутствуют не только единичные НП, но и их агломераты. На единичных НП удалось увидеть чередование слоев. Полученная по данным СЭМ оценка длины слоев соответствует длинам, рассчитанным по условиям роста.

Магнитометрия. При исследовании образцов Ni/Cu НП методом магнитометрии были получены петли магнитного гистерезиса для различных толщин слоя Cu и двух направлений магнитного поля: в плоскости матрицы (IP) и перпендикулярно ей (OOP) (рис. 2). Кристаллическая анизотропия Ni относительно небольшая, поэтому магнитные свойства в основном определяются анизотропией формы слоев и их дипольным взаимодействием внутри НП. Поскольку расстояние L между НП в матрице составляет порядка 250 нм, то и дипольное взаимодействие между слоями Ni также может быть существенным. Анализ процессов намагничивания можно провести в рамках приближения эффективных размагничивающих факторов: $\tilde{N}_{\text{oop}}$, $\tilde{N}_{\text{ip}}$ [18]. Эти параметры включают дипольное взаимодействие между слоями Ni в отдельной НП и между соседними НП. В приближении однородной намагниченности и пренебрежении краевыми эффектами $\tilde{N}_{\text{ip}} = \dfrac{1-\tilde{N}_{\text{oop}}}{2}$. Тогда дипольная энергия U_{d} записывается в виде [18]:

$$U_{\text{d}} = M_{\text{s}}^2\left(1-3\tilde{N}_{\text{oop}}\right)\sin^2\theta/4, \qquad (1)$$

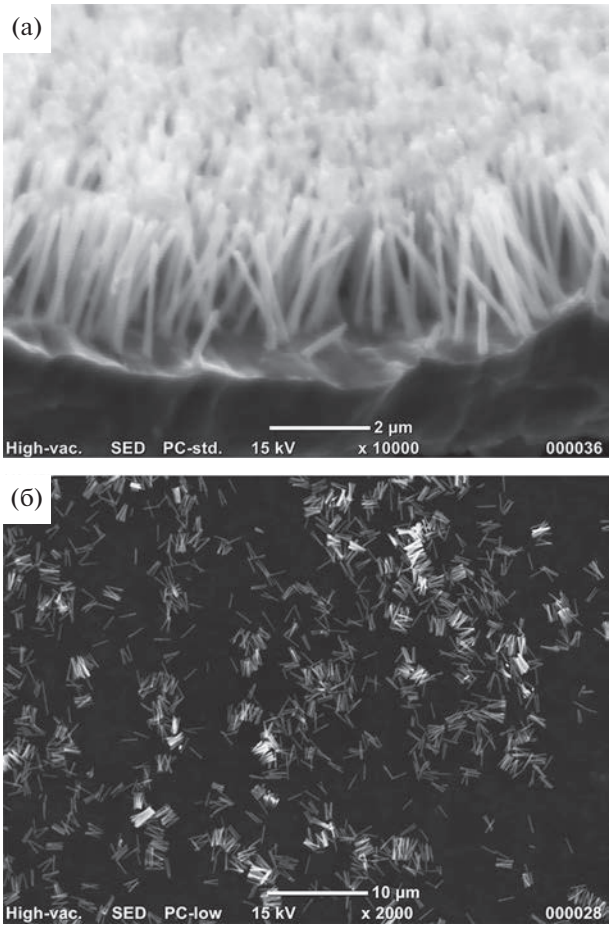


Рис. 1. СЭМ-изображения НП (а) на общем основании; (б) после “выкладки”.

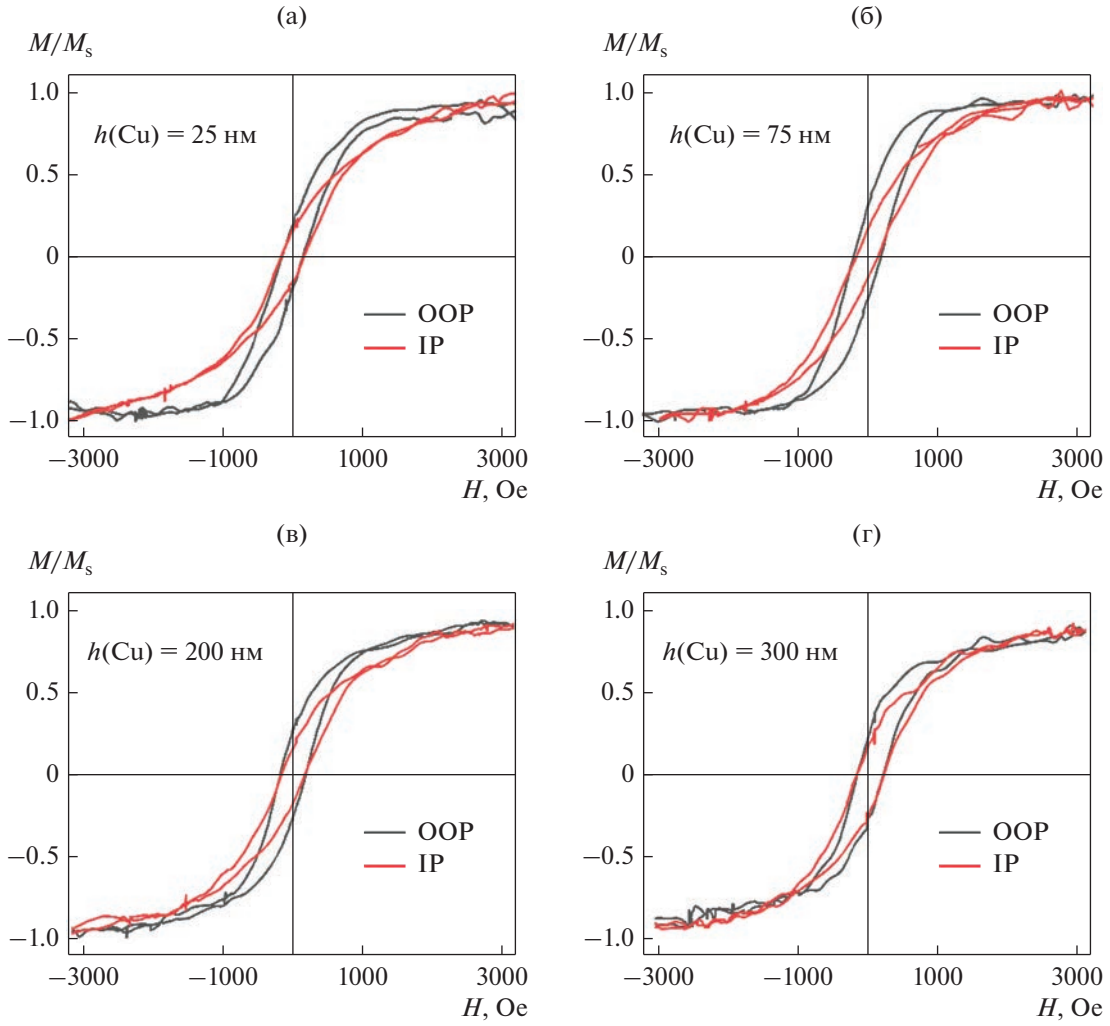


Рис. 2. Петли гистерезиса для образцов слоевых НП Ni/Cu с различной толщиной слоя Cu: а) 25, б) 75, в) 200, г) 300 нм.

где M_s – намагниченность насыщения, θ – угол между вектором намагниченности и осью НП. Соответственно, если $\tilde{N}_{oop}$ становится меньше 1/3, происходит переход от анизотропии типа легкая ось к анизотропии типа легкая плоскость. При малых значениях толщины слоя Cu $h_{Cu} = 25$–75 нм, дипольное взаимодействие между слоями Ni внутри НП значительно, и при $h_{Ni}/D = 4$ ОЛН преимущественно направлена вдоль оси НП, так как $\tilde{N}_{oop} \ll 1$. При этом имеется значительное различие кривых намагничивания, измеренных в направлениях OOP и IP (рис. 2а, 2б). Поле насыщения в направлении трудного намагничивания, наблюдаемое в эксперименте, соответствует размагничивающему полю для бесконечного цилиндра: $H_d = 2\pi M_s = 3.05$ кЭ (M_s(Ni) = 485 Гс). При увеличении толщины слоя Cu (200–300 нм) различие в петлях гистерезиса в обоих направлениях поля практически исчезает (рис. 2в, 2г), что обусловлено влиянием магнито-дипольного взаимодействия между слоями Ni в соседних НП, приводящего к увеличению $\tilde{N}_{oop}$. Для параметров $h_{Ni}/h_{Cu} \sim 1$, $L = 250$ нм, $D = 100$ нм оценки дают $\tilde{N}_{oop} \sim 0.15$. При $h_{Ni} > D$, $\tilde{N}_{oop} < 1/3$, т.е. состояния с анизотропией типа легкая плоскость не должно наблюдаться. Между тем отношение M_r/M_s, M_r – остаточная намагниченность, для IP направления поля возрастает с увеличением h_{Cu}, как видно из рис. 3. Хотя значение этого параметра остается меньше, чем для конфигурации ООП, это указывает на некоторое изменение направления оси легкого намагничивания.

Коэрцитивная сила в обоих направлениях изменяется незначительно, в пределах 150–190 Э при увеличении толщины слоя меди. В большей

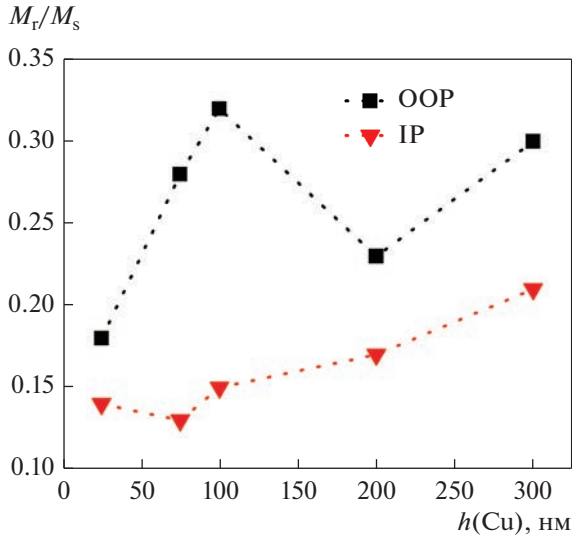


Рис. 3. Зависимость M_r/M_s (за M_s принимается значение в максимальном поле) от толщины медного слоя в НП для двух направлений магнитного поля.

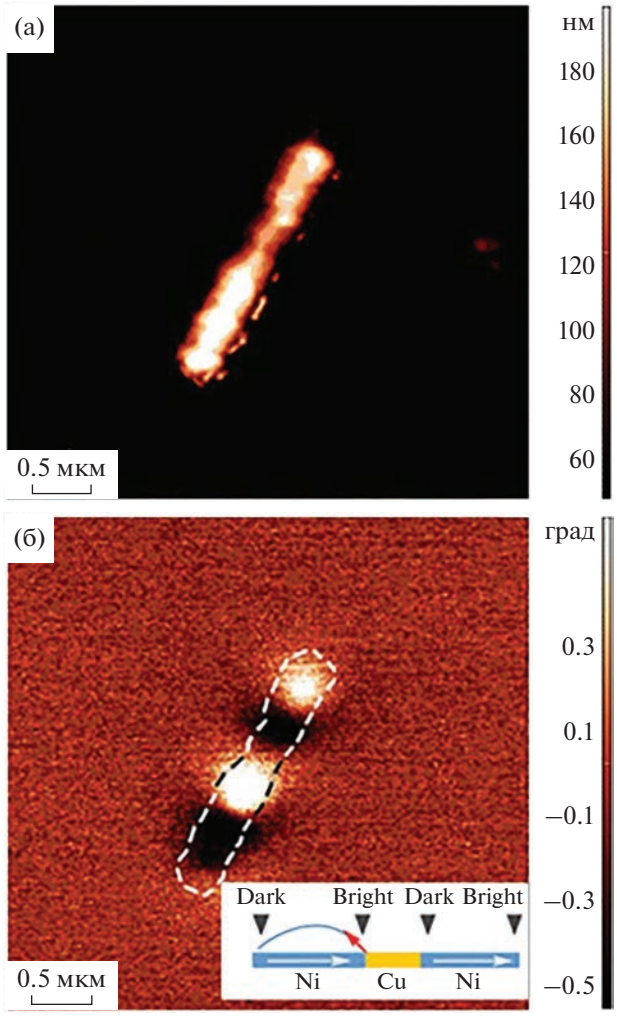


Рис. 4. АСМ (а) и МСМ (б) изображения фрагмента отдельной НП со слоями Ni и Cu длиной 400 и 300 нм, соответственно. Штриховыми линиями на МСМ-изображении показан контур частиц из АСМ-изображения. Вставка на (б) показывает схему образования светлого и темного контрастов для магнитных полюсов.

степени на нее влияют возможные дефекты и распределение намагниченности внутри слоя никеля, что не учитывается в модели эффективных размагничивающих факторов. Для визуализации распределения намагниченности в индивидуальных НП был проведен МСМ-анализ.

Зондовая микроскопия. Результаты совместных АСМ и МСМ-исследований (соответственно топография и распределение намагниченности) для единичной НП со слоями меди 300 нм приведены на рис. 4.

На АСМ-изображении контраст соответствует чередующимся слоям никеля и меди, несколько различающимся по диаметру. На МСМ-изображении в свою очередь также виден светлый и темный контраст. В этом случае он связан с силой взаимодействия магнитных моментов объекта и кантилевера и обусловлен распределением намагниченности в образце. На рис. 4б фазовый контраст отражает разные полюса намагниченности в НП. Расстояние между полюсами соответствует размерам магнитных областей (400 нм). Отметим, что для определения длины магнитной области берется расстояние не между краями светлого и темного контраста, а между их центрами. Это обусловлено дальнодействующим характером взаимодействия между магнитным зондом и образцом, а также размерами кончика зонда. Известно, что самый интенсивный сигнал получается над концом магнитной области образца [29].

Далее были изучены сдвоенные НП, пример полученных изображений приведен на рис. 5. Видно, что характер “соединения” двух НП соответствует расположению полюсов. НП находятся в магнитостатическом взаимодействии и магнитные части с противоположными полюсами притягиваются.

Последующие измерения проводили в магнитном поле (рис. 6, магнитное поле параллельно плоскости рисунка). Сначала было включено поле величиной +160 Э, после чего поле −160 Э и затем снова +160 Э. Тем самым удалось достигнуть определенной намагниченности в направлении поля. После повторного установления поля +160 Э было получено МСМ-изображение, представленное на рис. 6а. Далее величину внешнего магнитного поля изменяли с шагом 5 Э до значения −160 Э. На каждом шаге получали МСМ-изобра-

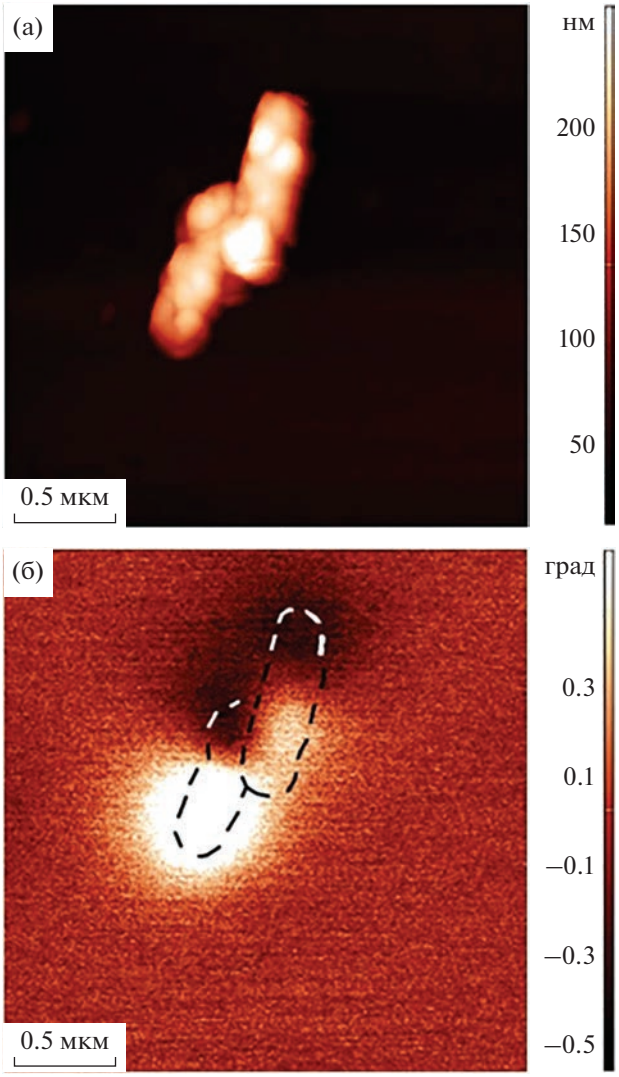


Рис. 5. АСМ (а) и МСМ (б) изображения двух НП. Штриховыми линиями на МСМ-изображении показан контур частиц из АСМ-изображения.

жения, некоторые из них представлены на рис. 6б–6г. Было обнаружено, что при величине поля –40 Э (рис. 6б) произошли первые изменения в распределении намагниченности двух НП. Расположения полюсов соответствуют антипараллельному направлению намагниченности в соседних слоях. В поле величиной –50 Э (рис. 6в) это состояние закрепляется, и далее изменений в распределении намагниченности не происходит вплоть до поля величиной –160 Э (рис. 6г). Можно сделать вывод, что локальное перемагничивание пары НП происходит двухступенчатым образом, как для двухфазной системы с двумя характерными полями: H_{c1} = 40–50 Э для образования пары с противоположным направлением намагниченности, и H_{c2} = 160 Э для полного переключения намагниченности. Последнее значение близко к величине H_c для НП в матрице. Таким образом, эти измерения позволили прояснить процесс перемагничивания НП, который включает существование антипараллельного упорядочения в интервале полей вплоть до H_{c2}.

Агломераты из НП были также исследованы методами АСМ и МСМ. На рис. 7 представлены изображения одного из таких агломератов, полученное без приложения внешнего поля. Видно, что распределение намагниченности в данном агломерате имеет довольно сложный характер, учитывая взаимодействие ферромагнитных слоев между собой. При приложении внешнего поля до 160 Э значимых изменений магнитного состояния в агломератах не наблюдали.

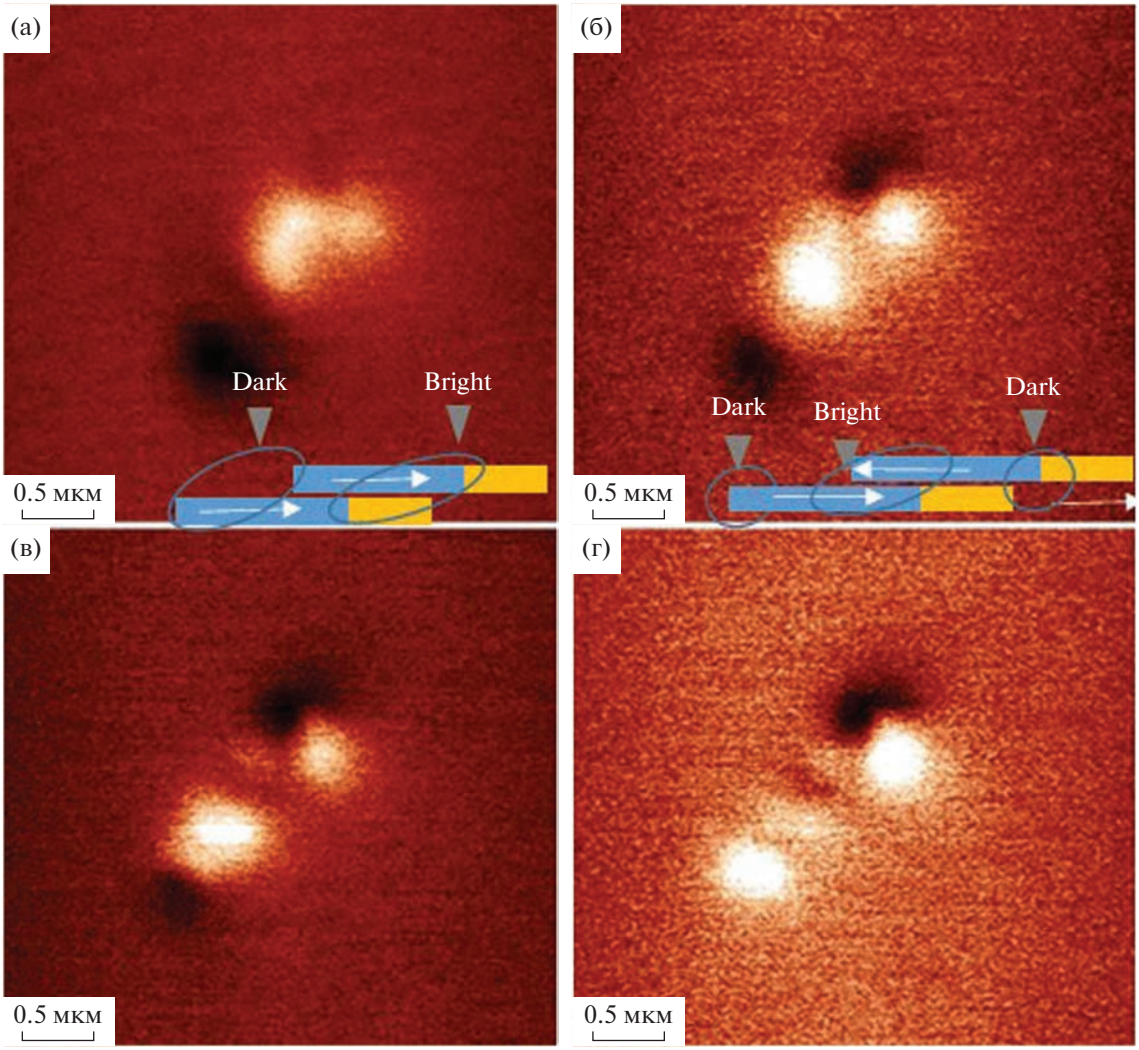


Рис. 6. МСМ-изображения пары НП во внешнем магнитном поле величиной +160 (а), –40 (б), –5 (в) и –160 Э (г). Размах контраста составляет для: (а) 0.8°, (б) 1°, (в) 1° и 1.2° (г). Вставки показывают расположение полюсов.

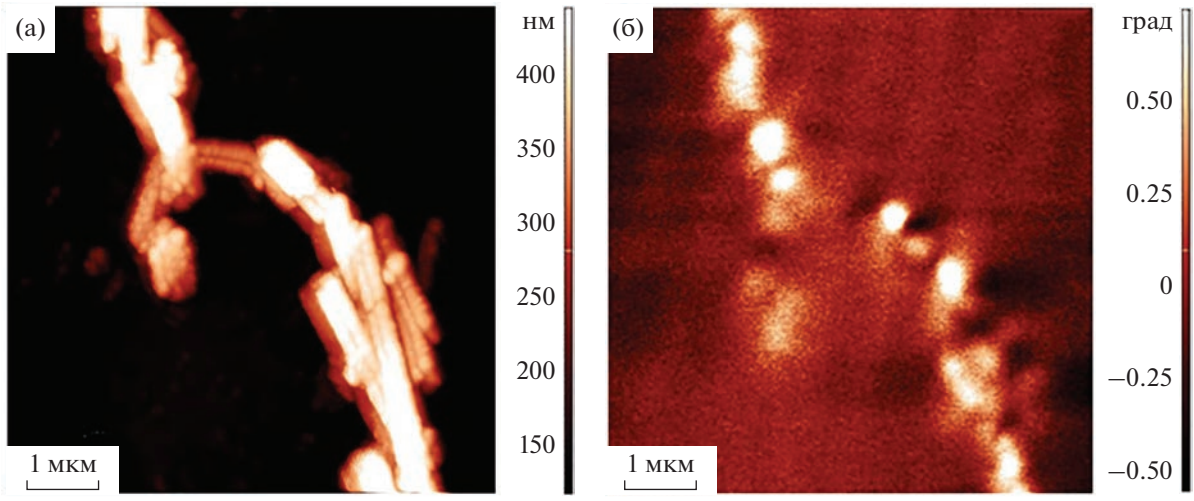


Рис. 7. АСМ (а) и МСМ (б) изображения агломерата из нескольких НП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние немагнитных медных слоев на магнитные свойства слоевых нанопроволок состава Ni/Cu, полученных методом матричного синтеза.

Показано, что при увеличении толщины слоя меди практически исчезает различие между петлями гистерезиса, измеренными в полях с конфигурациями параллельно (IP) и перпендикулярно (OOP) плоскости матрицы. Это свидетельствует об изменении направления оси легкого намагничивания в результате усиления роли дипольного взаимодействия между слоями Ni в соседних проволоках.

Проведено сравнение магнитных свойств слоевых НП, находящихся в ростовой матрице, и расположенных по отдельности. Оценочные величины коэрцитивной силы, даваемые "локальным" и "интегральным" методами (магнитная силовая микроскопия и магнитометрия соответственно) заметно различаются: МСМ дает значения 40–50 Э, в то время как магнитометрия –150–200 Э, т.е. значительно выше. Между тем поле переключения намагниченности пары НП оказывается порядка коэрцитивной силы НП в ростовой матрице. Вероятно, что процесс перемагничивания происходит двухступенчатым образом, при котором образуются устойчивое антипараллельное намагничивание соседних слоев Ni, обусловленное их взаимодействием друг с другом в матрице. Можно предположить, что рост коэрцитивной силы в матрице происходит из-за дипольного взаимодействия соседних НП.

Работа выполнена при поддержке Гранта РНФ (проект № 22-22-00983. https://rscf.ru/project/22-22-00983/ Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin C.R.* Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach // Science. 1994. V. 268. № 5193. P. 1961–1966.
2. *Vazquez M.* Magnetic nano- and microwires: design, synthesis, properties and applications. Amsterdam: Elsevier-Woodhead Publishing, 2015. 847 p.
3. *Wang P., Gao L., Wang L., Zhang D., Yang S., Song X., Qiu Z., Murakami R.* Magnetic properties of FeNi nanowires arrays assembled on porous AAO template by AC electrodeposition// Int. J. Mod. Phys. B. 2010. V. 24. P. 2302–2307.
4. *Давыдов А.А., Волгин В.М.* Темплатное электроосаждение металлов // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 9. С. 905.
5. *Masuda H., Fukuda K.* Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // Science. 1995. V. 268. № 5216. P. 1466–1468.
6. *Борисенко В.Е., Данилюк А.П., Мигас Д.Б.* // Спинтроника. М.: Лаборатория знаний, 2017. 231 с.
7. *Lupu N.* Electrodeposited Nanowires and Their Applications. Croatia: Intech, 2010. 228 p.
8. *Gandha K., Elkins K., Poudyal N., Liu X., Liu J.P.* High Energy Product Developed from Cobalt Nanowires // Sci. Rep. 2014. V. 4. № 1. P. 5345.
9. *Samardak A.S., Sukovatitsina E.V., Ognev A.V., Chebotkevich L.A., Mahmoodi R., Peighambari S.M., Hosseini M.G., Nasirpouri F.* High-density nickel nanowire arrays for data storage applications // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 345. № 1. P. 012011.
10. *Zamani Kouhpanji M.R., Ghoreyshi A., Visscher P.B., Stadler B.J.H.* Facile decoding of quantitative signatures from magnetic nanowire arrays // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 15482.
11. *Zamani Kouhapanji M.R., Nemati Z., Modiano J.F., Franklin R.R., Stadler B.J.H.* Realizing the principles for remote and selective detection of cancer cells using magnetic nanowires // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. № 28. P. 7742–7749.
12. *Ivanov Y.P., Chuvilin A., Lopatin S., Kosel J.* Modulated magnetic nanowires for controlling domain wall motion: toward 3D magnetic memories // ACS Nano. 2016. V. 10. № 5. P. 5326–5332.
13. *Um J., Zama Kouhpanji M.R., Liu S., Porshokouh Z.N., Sung S.Y., Kosel J., Stadler B.* Fabrication of Long-Range Ordered Aluminum Oxide and Fe/Au Multilayered Nanowires for 3-D Magnetic Memory // IEEE Trans. Magn. 2020. V. 56. № 2. P. 1–6.
14. *Долуденко И.М., Михеев А.В., Бурмистров И.А., Трушина Д.Б., Бородина Т.Н., Букреева Т.В., Загорский Д.Л.* Получение цилиндрических магнитных наночастиц для функционализации полиэлектролитных микрокапсул // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 9. С. 1435–1441.
15. *Abdellahi M., Tajally M., Mirzaee O.* The effect of the particle size on the heating and drug release potential of the magnetic nanoparticles in a novel point of view // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 530. P. 167938.
16. *Zagorskiy D.L., Doludenko I.M., Chigarev S.G., Vilkov E.A., Kanevskii V.M., Panas A.I.* Ensembles of layered nanowires, obtained by matrix synthesis technique, for generation of THz irradiation // IEEE Transactions on Magnetics. 2022. V. 58. № 2. P. 2300605.
17. *Chen M., Searson P.C.* Micromagnetic behavior of electrodeposited Ni/Cu multilayer nanowires // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 10. P. 8253–8255.
18. *Carignan L.-P., Lacroix C., Ouimet A., Ciureanu M., Yelon A., Ménard D.* Magnetic anisotropy in arrays of Ni, CoFeB, and Ni/Cu nanowires // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 2. P. 0239054.
19. *Moraes S., Navas D., Béron F., Proenca M.P., Pirota K.R., Sousa C.T., Araújo J.P.* The Role of Cu Length on the Magnetic Behaviour of Fe/Cu Multi-Segmented Nanowires // Nanomaterials. 2018. V. 8. № 7. P. 490–502.
20. *Черкасов Д.А., Загорский Д.Л., Хайбуллин Р.И., Муслимов А.Э., Долуденко И.М.* Структура и магнит-

ные свойства слоевых нанопроволок из 3d-металлов, полученных методом матричного синтеза // ФТТ. 2020. Т. 62. № 9. С. 1531–1541.

21. *Nielsch K., Hertel R., Wehrspohn R.B.* High-Density Nickel Nanowire Arrays / Ordered Porous Nanostructures and Applications. Nanostructure Science and Technology. Boston: Springer, 2005. P. 165–184.
22. *Ivanov Yu.P., Chuvilin A., Vivas L.G., Kosel J., Chubykalo-Fesenko O., Vázquez M.* Single crystalline cylindrical nanowires – toward dense 3D arrays of magnetic vortices // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 23844.
23. *Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Хайбуллин Р.И., Лядов Н.М., Загорский Д.Л., Бедин С.А., Долуденко И.М.* Магнитно-силовая микроскопия металлических нанопроволок железа и никеля, полученных методом матричного синтеза // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 3. С. 212–221.
24. *Liu R.S., Chang S.C., Hu S.F., Huang C.Y.* Highly ordered magnetic multilayer Ni/Cu nanowires // Phys. Stat. Sol. 2006. V. 2. № 5. P. 1339–1342.
25. *Samardak A.Yu., Jeon Y.S., Kozlov A.G., Rogachev K.A., Ognev A.V., Jeong E., Kim G.W., Ko M.J., Samardak A.S., Kim Y.K.* Inter-wire and Intra-wire Magnetostatic Interactions in Fe-Au Barcode Nanowires with Alternating Ferromagnetically Strong and Weak Segments // Small. 2022. P. 2203555.
26. *Marqués-Marchán J., Fernandez-Roldan J.A., Bran C., Puttock R., Barton C., Moreno J.A., Kosel J., Vazquez M., Kazakova O., Chubykalo-Fesenko O., Asenjo A.* Distinguishing Local Demagnetization Contribution to the Magnetization Process in Multisegmented Nanowires // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 12. P. 1968.
27. *Bochmann S., Döhler D., Trapp B., Stano M., Fruchart O., Bachmanna J.* Preparation and physical properties of soft magnetic nickel-cobalt nanowires with modulated diameters // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. № 16. P. 163907.
28. *Zagorskiy D., Doludenko I., Zhigalina O., Khmelenin D., Kanevskiy V.* Formation of nanowires of various types in the process of galvanic deposition of iron group metals into the pores of track membrane // Membranes. 2022. V. 12. № 2. P. 195.
29. *Bukharaev A.A., Biziaev D.A., Borodin P.A., Ovchinnikov D.V.* In situ Magnetization Reversal Measurement of Magnetic Tips in a Magnetic Force Microscope // Phys. Low-Dim. Struc. 2004. V. 1. № 2. P. 153.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 726–731

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.322.11

ВЛИЯНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ПОЛЯ НА ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ПРОВОДЯЩИХ НЕОДНОРОДНЫХ МАГНИТНЫХ СТРУКТУРАХ

© 2023 г. И. И. Ляпилин[a, b, *]

[a]*ИФМ УрО РАН им. М.Н. Михеева, С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия*

[b]*УрФУ, им. Б.Н. Ельцина, Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*

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

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.
После доработки 11.07.2023 г.
Принята к публикации 11.07.2023 г.

Рассмотрено влияние калибровочного (“сопутствующего”) спин-зависимого электрического поля и силы, индуцируемых динамикой намагниченности проводящих неоднородных магнитных структур, на транспортные явления. Показано, что явления переноса, связанные с проявлением спин-зависимого электрического поля, приводят к эффекту спинового кулоновского увлечения носителей заряда.

Ключевые слова: калибровочные поля, спинтроника, эффект увеличения, спиновой ток

DOI: 10.31857/S0015323023600995, **EDN:** SXDJAO

Существенное различие времен релаксации $\tau^{\uparrow}$ и $\tau^{\downarrow}$, фигурирующих в формуле для проводимости означает, что несмотря на отсутствие поляризации по спину *s*-электронов, возникающий в ферромагнитном 3*d*-металле ток будет поляризован по спину. т.е. электрический ток будет сопровождаться переносом механического и магнитного моментов. Это объясняется тем, что плотности энергетических состояний на уровне Ферми в *s*- и *d*-подзонах существенно различаются. При этом рассеяние подвижных носителей заряда из *s*-состояний в *d*-состояния с сохранением ориентации спина в значительной степени определяет проводимость переходных металлов $\sigma = \sigma^{\uparrow} + \sigma^{\downarrow} = \frac{e^2}{m}(n^{\uparrow}\tau^{\uparrow} + n^{\downarrow}\tau^{\downarrow})$ (*e*, *m* – заряд и масса электронов. $n^{\uparrow,\downarrow}$ концентрации электронов с ориентацией спина $\uparrow,\downarrow$. $\tau^{\uparrow,\downarrow}$ – времена релаксации импульса электронов с различной ориентацией спина.

Существует и обратный процесс, при котором пространственно временное изменение намагниченности $\vec{M}(\vec{r},t)$, описываемое феноменологическим уравнением Ландау–Лифшица–Гильберта [1], индуцирует дополнительные (“сопутствующие”) спин-зависящие электромагнитные поля $\vec{\mathscr{E}}_s, \vec{\mathscr{B}}_s$, действующие на *s*-электроны. Эти поля генерируют спин-движущую силу $\vec{\mathscr{F}}_s$. Обусловленная действием этих полей спин-движущая сила впервые предсказана Берже [2] и переформулирована путем обобщения закона Фарадея [3].

Благодаря спин-движущей силе [2] реализуется передача энергии между подсистемами проводящих и локализованных электронов. Как результат, магнитная энергия, запасенная намагниченностью кристалла, может быть преобразована в электрическое напряжение.

Таким образом, подобно взаимной индукции между электрическими и магнитными полями (в силу законов Фарадея и Максвелла), спиновый ток и намагниченность системы индуцируют взаимную динамику посредством спин-вращательного эффекта (spin torque effect) и спин-движущей силы. Что касается спин- вращательного эффекта, то многолетние иссследования показали: эффект является мощным инструментом для изучения динамики намагниченности в ферромагнитных наноструктурах. Меньшее внимание исследователей привлекли спин-движущие силы, что в значительной мере обусловлено их малой величиной [6].

УНИТАРНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ. СПИНОВЫЕ ПОЛЯ

Явные выражения для индуцированных электромагнитных спиновых полей можно найти, следуя схеме вычисления, представленной в [4]. Подход, основанный на калибровочных преобразованиях, открывает широкую перспективу, позволяя, например, рассмотреть влияние спиновых

полей и электрон-электронных взаимодействий, на транспортные явления, обусловленные спин-поляризованными носителями заряда.

Суть калибровочного преобразования введение "нового физического поля", которое "чувствует" внутреннее пространство, в котором мы производим фазовые вращения.

Явные выражения для спин-зависимых полей – результат канонического преобразования гамильтониана проводящего текстурированного ферромагнетика. Выражения для полей могут быть записаны через углы $(\theta(\vec{r},t),\phi(\vec{r},t))$, определяющие пространтсвенно-временной профиль локальной намагниченности:

$$\vec{M}(\vec{r},t) = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta).$$

Матрица унитарного преобразования: $U^{\dagger} = \exp\{i\theta\sigma_y/2\}\exp\{i\phi\sigma_z/2\}$, диагонализирует *sd* обменное взаимодействие $-J_{sd}\vec{\sigma}\cdot\vec{M}(\vec{r},t)$ (J_{sd} – интеграл обменного взаимодействия; $\vec{\sigma}(\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z)$ – вектор матриц Паули). В результате унитарно-преобразованный гамильтониан имеет вид:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}' &= U^{\dagger}\mathcal{H}U - i\hbar U^{\dagger}(\partial/\partial t)U = \\ &= (\vec{p} + e\vec{\mathcal{A}}')^2/2m - J_{sd}\sigma_z - e\mathcal{A}'_o.\end{aligned} \tag{1}$$

Здесь $\mathcal{H}$ гамильтониан исходной системы. $\vec{\mathcal{A}}', \mathcal{A}'_o$ – векторный и скалярный потенциалы

$$\vec{\mathcal{A}}' = (i\hbar/e)U^{\dagger}\nabla, \quad \mathcal{A}'_o = (i\hbar/e)U^{\dagger}(\partial/\partial t)U. \tag{2}$$

Полагая, что спины направлены параллельно (антипараллельно) намагниченности $\vec{M} = (0,0,1)$, выражения для спин-зависимых электромагнитных полей можно представить в виде [4–6]:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_i^{\uparrow,\downarrow} &= \pm\frac{\hbar}{2e}\vec{m}\cdot(\partial_i\vec{m}\times\partial_i\vec{m}), \\ \mathcal{B}_i^{\uparrow,\downarrow} &\mp \frac{\hbar}{2e}\epsilon_{ijk}\vec{m}\cdot(\partial_j\vec{m}\times\partial_k\vec{m}).\end{aligned} \tag{3}$$

Здесь $\vec{m} = \vec{M}/|\vec{M}|$ – единичный вектор, направленный вдоль намагниченности $\vec{M}(\vec{r},t)$.

Генерируемая спиновыми полями (3), спин-зависимая сила $\vec{F}_s^{\uparrow,\downarrow}$ аналогична силе Лоренца $\vec{F}_s^{\uparrow,\downarrow} = e\left(\vec{\mathcal{E}}_s + \vec{v}\times\vec{\mathcal{B}}_s^{\uparrow,\downarrow}\right)$. Проявление спин-движущей силы является универсальным явлением в магнитном металле и может быть понято на основе калибровочной теории поля, уравнения движения и спиновой фазы Берри [8, 9]. Концепция спин-зависимой силы обсуждалась для немагнитных материалов в условиях неоднородных магнитных полей [9], так и для ферромагнетиков [5, 10], включая спин-орбитальное взаимодействие [11].

Несмотря на малость, спиновые поля – реальные поля, обнаруживаемые в транспортных измерениях. Они связаны со спиновой поляризацией электронов проводимости $\mathcal{P} = (n^{\uparrow} - n^{\downarrow})/(n^{\uparrow} + n^{\downarrow})$ и детектируются при измерении спинового тока $\vec{J}_s = \mathcal{P}\vec{J}_e$, ($\vec{J}_e$ – зарядовый ток). Электрическая составляющая $\vec{\mathcal{E}}_s$ наблюдалась непосредственно как генерация напряжения из динамики намагниченности в случае движущейся доменной границы и вихрей [12] (сигналы напряжения порядка мкV). Проявления спинового магнитного поля $\vec{\mathcal{B}}_s$, связанного с фазой Берри, приводит к реализации Спин–Холл-эффекта, детектируемого как аномальный эффект Холла [13].

В отличие от обычных электромагнитных полей, спиновые $\vec{\mathcal{E}}_s, \vec{\mathcal{B}}_s$ поля кардинальным образом влияют на кинетику электронов проводимости. В поле $\vec{\mathcal{B}}_s$ спин-зависимая сила $\vec{F}_s$ отклоняет носители заряда, в зависимости от ориентации спина $(\uparrow,\downarrow)$, в противоположные стороны, индуцируя тем самым холловское напряжение и спиновый ток, если концентрации электронов $n_{\uparrow} \neq n_{\downarrow}$. Поле $\vec{\mathcal{E}}_s$ приводит к дрейфу электронов со спинами $(\uparrow,\downarrow)$ в противоположных направлениях; индуцируя спин-поляризованный ток $\vec{J}_s = (n^{\uparrow} - n^{\downarrow})e\vec{v}_s$. $\vec{v}_s$, – дрейфовая скорость носителей обусловленная спиновым полем $\vec{\mathcal{E}}_s$ (рис. 1). Как видно из выражения (3), спиновое поле $\vec{\mathcal{E}}_s$ зависит как от $\partial_t\vec{m}$, так и от $\nabla_i\vec{m}$, т.е. зависит от производных по времени и пространству. Следовательно и появление спин-движущей силы ограничено переменными во времени и пространственно неоднородными областями намагниченности. Как было показано [11], в системе со спин-орбитальным взаимодействием могут быть реализованы дополнительные спиновые электрические поля, зависящие только от временных производных. Дальнейшее развитие теории спин-движущей силы и поля $\vec{\mathcal{E}}_s$ было сделано в работе [5], в которой в системе со статической и однородной намагниченностью $\vec{m}$ и спин-орбитальным взаимодействием предсказана возможность генерации спин-движущей силы за счет переменного во времени электрического $\vec{E}(t)$ поля $\vec{\mathcal{E}}_s \sim (\vec{m}\times\partial\vec{E}/\partial t)$.

Таким образом, спиновые электромагнитные $\vec{\mathcal{B}}_s, \vec{\mathcal{E}}_s$ поля селектируют свободные носители заряда в зависимости от направления $(\uparrow,\downarrow)$ спина. В результате систему электронов проводимости можно рассматривать как совокупность двух спиновых подсистем, каждая из которых характеризуется своим направлением спина.

Рис. 1. Воздействие спиновых $\vec{\mathcal{B}}_s, \vec{\mathcal{E}}_s$ полей на электроны с противоположными спинами.

ЭФФЕКТЫ УВЛЕЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Здесь мы хотим обратить внимание еще на одно проявление действия спинового поля $\vec{\mathcal{E}}_s$. Смещения носителей, обусловленные действием силы $\vec{\mathcal{F}}_s$, приводят к тому, что дрейфовые скорости спин-поляризованных электронов в спиновых подсистемах становятся разными: ($\vec{v}^{\uparrow} \neq \vec{v}^{\downarrow}$). Тем самым реализуются условия, при которых становятся возможными проявления эффектов связанных с взаимодействием между носителями заряда в различных спиновых подсистемах. Одним из возможных таких взаимодействий является электрон-электронное (кулоновское) рассеяние электронов. Сохраняя полный импульс системы в целом, межэлектронное взаимодействие перераспределяет его между носителями заряда в спиновых ($\uparrow$ или $\downarrow$) каналах, при котором "быстрые" электроны могут разгонять медленные и наоборот замедляться ими, придавая общему электронному потоку в конечном итоге некоторую среднюю величину импульса (рис. 2).

Электрон-электронные (e–e) взаимодействия играют ведущую роль в различных явлениях, начиная от высокотемпературной сверхпроводимости, дробного квантового эффекта Холла, вигнеровской кристаллизации, моттовского перехода и др. Однако как величину, так и влияние (e–e) взаимодействия на кинетические свойства кристаллов трудно измерить. Одним из методов, который доказал свою эффективность при измерении скоростей рассеяния непосредственно за счет кулоновского взаимодействия является эффект кулоновского увлечения носителей заряда. Суть эффекта – возникновение отклика в виде создаваемого напряжения (или электрического тока) в проводящей системе при пропускании тока через другую проводящую пленку, отделенную от первой диэлектрическим слоем [14, 15]. В основе эффекта увлечения лежит *межслойное кулоновское взаимодействие электронов проводимости, разделенных диэлектриком*.

Проявление эффекта увлечения носителей заряда возможно и в однослойной проводящей системе, если носители заряда спин-поляризованы. Если дрейфовые скорости спин-поляризованных носителей заряда в $\uparrow,\downarrow$ подсистемах различны, то, благодаря кулоновскому взаимодействию, более быстрые носители, передавая часть импульса медленным, будут увлекать их, реализуя тем самым эффект *спинового кулоновского увлечения*. Некоторые из возможных сценариев проявления эффекта спинового кулоновского увлечения рассмотрены в работе [16]. Очевидно, что при спиновом эффекте увлечения зарядовый ток $\vec{J}_e = e(n^{\uparrow} + n^{\downarrow})\vec{v}_d$ ($\vec{v}_d$ – дрейфовая скорость, формируемая электрическими полями) не меняется, в отличие от спинового тока $\vec{J}_s = \mathcal{P}\vec{J}_e$.

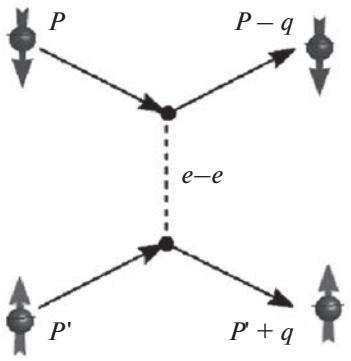


Рис. 2. Электрон-электронное взаимодействие спин-поляризованных электронов.

ЭФФЕКТ СПИНОВОГО КУЛОНОВСКОГО УВЛЕЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Можно полагать, что локальное изменение намагниченности $\vec{M}(\vec{r},t)$ в неоднородных магнитных структурах, индуцируя спиновое поле $\vec{\mathcal{E}}_s$, естественным образом реализует условия необходимые для проявления эффекта спинового кулоновского увлечения.

Количественной мерой спинового эффекта увлечения является сопротивление увлечения (transresistivity) $\rho_{\uparrow\downarrow}$, которое определяется как отношение градиента электрохимического потенциала $\varsigma_{\uparrow}$ для электронов со спином $\uparrow$ к электрическому току $\vec{J}_{\downarrow}, (\vec{J}_{\downarrow} = 0)$. Это определение аналогично тому, которое имеет место при эффекте кулоновского увлечения в двух пространственно разделенных слоях. Результаты вычисления для трехмерного электронного газа в приближении хаотических фаз представлены в [14, 17].

Покажем, что связанная с сопутствующим спиновым электрическим полем сепарация носителей заряда по их спиновому состоянию, при учете кулоновского взаимодействия между носителями заряда приводит к спиновому эффекту увлечения.

Рассмотрим вначале эффект спинового увлечения чисто феноменологически. Исходим из уравнения движения $md\vec{v}/dt\sum_i \vec{F}_i$. Дрейфовые скорости электронов $\vec{v}^{\uparrow},\vec{v}^{\downarrow}$ формируются действующими на электроны силами, обусловленными электрическими полями и кулоновским взаимодействием между электронами:

$$\vec{v}^{\uparrow\downarrow} = \left\langle \vec{F}_{\vec{E}_o} + \vec{F}_c)\tau/m \right\rangle,$$

где $\vec{F}_{\vec{E}_o}$ – силы, действующие на электроны со стороны электрических полей $\vec{E}_o = \vec{E}_0 + \vec{\mathscr{E}}_s$, ($\vec{E}_0$ – постоянное тянущее электрическое поле), а также обусловлены кулоновским взаимодействием $\vec{F}_c$. Время τ характеризует диссипативные процессы в спиновых подсистемах (например, примесное рассеяние). Пусть $n^{\uparrow} \gg n^{\downarrow}$. Запишем уравнение движения для электронов спиновой подсистемы со спином ($\uparrow$). Имеем:

$$\dot{\vec{p}}^{\uparrow} = (i\hbar)^{-1}[\vec{p}^{\alpha},\mathscr{H}] = -en^{\uparrow}\vec{E}_o + \vec{\mathscr{F}}_c^{\uparrow,\downarrow} + \dot{\vec{p}}_{ev}. \qquad (4)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения описывает взаимодействие электронов с электрическими полями. Второе – кулоновское взаимодействие между электронами с разной ориентацией спинов (в разных подсистемах). Очевидно, $\vec{\mathscr{F}}_c^{\uparrow,\downarrow} = \vec{\mathscr{F}}_c^{\downarrow,\uparrow}$. Кулоновское взаимодействие только перераспределяет импульс электронов между носителями из разных ($\uparrow,\downarrow$) спиновых подсистем. При этом $\left|n^{\uparrow}\vec{v}_c\right| = \left|n^{\downarrow}\vec{v}_c\right|$, где $\vec{v}_c$ импульс, теряемый (приобретаемый) в единичном акте рассеяния электронов. Последнее слагаемое в правой части $\dot{\vec{p}}_{ev} = (i\hbar)^{-1}[\vec{p}^{\alpha},\mathscr{H}_{ev}]$ – можно записать в приближении времени релаксации. $\mathscr{H}_{ev}$ – гамильтониан взаимодействия электронов с рассеивателями (фононами, примесями) [18].

Принимая это во внимание, запишем выражения для спинового тока $\vec{J}_s$. Каждая из действующих на электроны проводимости сил, вносит свой вклад в формирование дрейфовой скорости, а межэлектронное взаимодействие между носителями из разных спиновых каналов приводит к перекачке импульса из подсистемы $\uparrow$ в подсистему $\downarrow$. Имеем:

$$\vec{J}_s = \mathscr{P}\vec{J}_e + en(\vec{v}_s - \vec{v}_c).$$

Если $\mathscr{P} = 0$ (неполяризованные носители заряда), то поле $\mathscr{E}_s$ приводит к реализации спинового тока и спиновому эффекту увлечения, если $\vec{v}_s \neq \vec{v}_c$. Если носители заряда спин-поляризованы ($\mathscr{P} \neq 0$), то эффект спинового увлечения будет проявляться до тех пор, пока возможна перекачка электронного импульса между спиновыми подсистемами. При $\vec{v}_s = \vec{v}_c$ эффект увлечения обращается в нуль и мы имеем обычное выражение для спинового тока $\vec{J}_s = \mathscr{P}\vec{J}_e$. Аналогичным образом можно рассмотреть влияние кулоновского взаимодействия на зарядовый ток.

Перейдем к микроскопическому описанию эффекта спинового кулоновского увлечения. Вычисление величины $\rho_{\uparrow,\downarrow}$ в этом случае аналогично вычислению обычного кулоновского сопротивления между параллельными слоями электронов (или дырочного газа), хотя и отличается некоторыми принципиальными деталями, обусловленными перенормировкой энергетического спектрв зонных носителей заряда при унитарном преобразовании исходного гамильтониана [7]. Выражение для $\rho_{\uparrow,\downarrow}$ в борновском приближении по взаимодействию может быть получено различными методами (формализм функций Грина, методом проекционных операторов [18] или в рамках кинетического уравнения Больцмана [19]).

Задача состоит в построении макроскопических уравнений баланса импульса спиновых подсистем электронов проводимости, взаимодействующих с внешним постоянным $\vec{E}_o(\vec{r})$ и спиновым $\vec{\mathscr{E}}_s(\vec{r},t)$ полями. В качестве источников рассеяния импульса электронов внутри каждой спиновой подсистемы рассмотрим рассеяние на хаотически расположенных примесных центрах ($\mathscr{H}_{en}$) и (e–e) рассеяние электронов ($\mathscr{H}_{ee}$), для носителей, находящихся в разных спиновых каналах. Полагаем, что унитарное преобразование исходного гамильтониана системы, о котором говорилось выше выполнено.

После унитарного преобразования гамильтониана системы представим в следующем виде:

$$\mathscr{H}(\vec{r},t) = \sum_i \mathscr{H}^i_e + \mathscr{H}^i_{ef}(\vec{r},t) + \mathscr{H}^i_v, \quad i = \uparrow,\downarrow. \qquad (5)$$

Здесь $\mathscr{H}^i_e$ – гамильтониан кинетической энергии электронов в канале i с определенным значением спина; $\mathscr{H}^i_{ef}$ – гамильтониан взаимодействия электронов с электрическими полями. $\mathscr{H}^i_v(\vec{r}) = \mathscr{H}_{en} + \mathscr{H}_{ee}$ гамильтониан рассеивателей электронов проводимлсти. Гамильтониан $\mathscr{H}_{en}$ имеет вид:

$$\mathscr{H}_{en}(x) = \sum_n U(\vec{r} - \vec{X}_n) = \sum_{\vec{q}\neq 0} G_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{r}}_{\nu',\nu}\rho_{-\vec{q}} a^{+}_{\nu'} a_{\nu}, \qquad (6)$$

где a^{+}_{ν}, a_{ν} – ферми-операторы электронов в состояниях ν и энергией ε_{ν}. $\rho_{\vec{q}} = \sum_n \exp\{i\vec{q}\vec{X}_n\}$ – фурье образ распределения примесных центров. X_n координаты примесных центров. $G(q)(4\pi e^2)\big/(q^2 + q_o^2)$,

q_o – обратный радиус дебаевского экранирования. Благодаря полю $\vec{\mathscr{E}}_s$, электроны проводимости в каналах $n^{\uparrow}, n^{\downarrow}$, имеют разные скорости дрейфа, поэтому кулоновское азпимодействие между носителями заряда из разных спиновых подзон, может быть эффективным механизмом релаксации импульса электронов.

Гамильтониан (e-e) взаимодействия $\mathscr{H}_{ee}$ имеет вид:

$$\mathscr{H}_{ee} = \sum_{\vec{p},\vec{p}'} V_q a^{+}_{\vec{p}-\vec{q},\uparrow} a^{+}_{\vec{p}'-\vec{q},\downarrow} a_{\vec{p},\uparrow} a_{\vec{p}',\downarrow}, \qquad (7)$$

где $V_q = 4\pi e^2/q^2$ – фурье-компонента кулоновского взаимодействия. Объем системы полагаем равным единице. Таким образом, гамильтониан рассеивателей $\mathscr{H}_v = \mathscr{H}_{ee} + \mathscr{H}_{en}$

Величина поляризации электронов проводимости в ферромагнетных материалах, характеризуемая величиной $\mathscr{P}$, определяется типом исходного магнитного материала. Она составлет величину порядка 0.3–0.8. В этом случае макроскопический дрейф электронов $\uparrow,\downarrow$, обусловленный полями $\vec{E}_o, \mathscr{E}_s$ приводит к реализации спинового тока $\vec{J}_s$. Очевидно, что реализация эффекта увлечения носителей заряда, возникающего в электронной системе, должна определяется соотношением между частотами столкновений электронов проводимости с примесными центрами, и процессами рассеяния электронов ($\uparrow$ и $\downarrow$) вследствие межэлектронного взаимодействия.

Для построения макроскопических уравнений баланса импульса электронов проводимости найдем микроскопические уравнения баланса импульса:

$$\dot{P}^i(\vec{r}) = (i\hbar)^{-1}[P^i(\vec{r}), \mathscr{H}],$$

($P^i(\vec{r}) = \sum_i \{P^i; \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\}$ – плотность электронного импульса ($\{A;B\} = (1/2)(AB + BA)$), и усреднim их по неравновесному статистическому оператору $\rho(\vec{r},t)$ [18]: $\left\langle \dot{P}^i(\vec{r}) \right\rangle^t = Sp\{\dot{P}^i(\vec{r})\rho(t)\}$.

Неравновесный статистический оператор $\rho(\vec{r},t)$, построенный из инвариантов, определяющих неравновесное состояние системы, имеет вид [20]:

$$\rho(\vec{r},t) = Q^{-1}\exp\{-\beta(\mathscr{H}^i_e - (\mu^i - mv^{i2}/2) - \vec{v}^i\vec{p}^i(\vec{r},t))\},$$
$$Q = Sp\exp\{-\beta(\mathscr{H}^i_e - (\mu^i - mv^{i2}/2) - \vec{v}^i\vec{p}^i(\vec{r},t))\}. \qquad (8)$$

Здесь $\beta^{-1} = k_{\text{в}}T$. $k_{\text{в}}$ – постоянная Больцмана. $\vec{v}^i$ – дрейфовые скорости электронов в канале $i = \uparrow,\downarrow$. $\mu^i(\vec{r})$ – электрохимический потенциал электронов проводимости канала i, перенормированный унитарным преобразованием гамильтониана. $n^i(\vec{r}) = \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}^i_j)$ – оператор плотности числа частиц в подзоне i.

Записывая оператор $\rho(\vec{r},t)$ в линейном приближении по дрейфовым скоростям $\vec{v}^i$ и усредняя с ним микроскопические уравнеия, получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle P^i(r)\right\rangle^t = -\nabla I_{P_i}(\vec{r}) + \dot{P}_{i(ef)}(\vec{r},t) + \dot{P}_{i,(ee)}(\vec{r}) + \dot{P}_{i,(en)}(\vec{r}),$$
$$i = \uparrow,\downarrow. \qquad (9)$$

Здесь $\dot{A}_{i,(v)} = (i\hbar)^{-1}[A_i, \mathscr{H}_v]$. Первое слагаемое в правой части уравнения (9) определет поток соответствующих импульсов $I_{P_i}(\vec{r}) = \sum_j \{P_j/m; \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)\}$. Выражение $\dot{P}_{i(ef)}(\vec{r},t)$ представляет собой среднее по распределению значения эффективной силы Лоренца, обусловленной действием $\vec{E}_o(\vec{r}), \vec{\mathscr{E}}_s(\vec{r},t)$ полей:

$$\dot{P}_{i(ef)}(\vec{r},t) = e\{(n^{\uparrow} + n^{\downarrow})E^i_o + n^i\mathscr{E}^i_s\}. \qquad (10)$$

Последние два слагаемых – диссипативные – обусловленны взаимодействием электронов с немагнитными примесными центрами и (e–e) рассеянием. Они отвечают за взаимодействие между подсистемами и являются основными при описании эффекта.

Уравнение (9) позволяет провести анализ влияния взаимодействия между рассматриваемыми подсистемами на спин-волновой ток и оценить вклад рассматриваемого эффекта. Ограничимся для краткости стационарным случаем и линейным приближением по дрейфовым скоростям $\vec{v}^i$. В этом случае для усредененного уравнения (9), получаем:

$$\dot{P}_{i(ef)}(\vec{r},t) = (v_i - v_j)\sum_v \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} L^{i,j}_{i,ev}(\vec{r},\vec{r}',t'),$$
$$\epsilon \to 0, \qquad (11)$$

где

$$L^{i,i}_{i(en)}(\vec{r},\vec{r}',t') = (\dot{P}_{i(en)}(\vec{r}),\ \ \dot{P}_{i(en)}(\vec{r}',t')),$$
$$L^{i,j}_{i(ee)}(\vec{r},\vec{r}',t') = (\dot{P}_{i(ee)}(\vec{r}),\ \ \dot{P}_{j(ee)}(\vec{r}',t')), \qquad (12)$$

(A, B) – корреляционные функции Кубо [18].

Вводя обратные времена релаксации полного импульса электронов за счет их взаимодействия с примесными центрами ω_{en} и электрон-электронном рассеянии носителей заряда из разных спиновых каналов ω_{ee}:

$$\omega_{(ek)} = (P_i, P_i)^{-1}_o \int_{-\infty}^{0} dt e^{\epsilon t} \int_0^{\beta} d\tau \left\langle (\dot{P}_{i(ek)}(\vec{r}), \dot{P}_{i(ek)}(t + i\hbar\tau)\right\rangle_o,$$
$$\langle \ldots\rangle_o = Sp(\rho_o \ldots), \quad k = n,e; \quad \epsilon \to 0, \qquad (13)$$

представим уравнение баланса электронного импульса в виде:

$$e\{(n^{\uparrow}+n^{\downarrow})E_o^i + n^i\mathscr{E}_s^i\} = \nu_i \frac{\omega_{(en)}\omega_{(ee)}}{\omega_{(en)}+\omega_{(ee)}}\bar{P}_i, \qquad (14)$$

где $\bar{P}_i = (P_i, P_i)_o$.

Из уравнения (13) следует, что рассматриваемый эффект приводит к изменению частоты столкновений. При этом величина

$$\Omega_{en} = \frac{\omega_{(ee)}\omega_{(en)}}{\omega_{(en)}+\omega_{(ee)}} \qquad (15)$$

представляет собой обратное время релаксации электронного импульса за счет рассеяния на примесных центрах и кулоновского рассеяния электронов.

Из выражения (13) следует, что при наличии поля $\bar{\mathscr{E}}_s$ электрон-электронное рассеяние приводит к изменению частоты электрон-примесных столкновений. В случае выполнения неравенства $\omega_{(en)} > \omega_{(ee)}$ приобретенный электронами импульс релаксирует в процессах электрон-электронного рассеяния. Это приводит к выравниванию дрейфовых скоростей электронов в спиновых каналах $(\uparrow,\downarrow)$, что в конечном итоге дожно приводить к уменьшнию спинового тока. При выполнении обратного неравенства $\omega_{(en)} < \omega_{(ee)}$ утечка электронного импульса происходит медленнее и основной вклад в эффект определяется в основном механизмом электрон-примесного (упругого рассеяния) носителей заряда, находящихся в различных спиновых каналах. Доминирование того или иного механизма рассеяния и их влияние на спиновый эффект увлечения требует вычисления частот релаксации ω_{en}, ω_{ee} в рассматриваемых приближениях, что будет выполнено нами в дальнейшем.

Таким образом, мы рассмотрели новый эффект, обусловленный "сопутствующим" спиновым электрическим полем, индуцируемым динамикой намагниченности неоднородных магнитных структур, на транспортные явления. Влияние электрической составляющей спин-зависмой силы, отклоняющей носители заряда, в зависимости от ориентации спина $(\uparrow,\downarrow)$, в противоположные стороны индуцирует электронный спиновый ток. Электрон-электронное рассеяние электронов носителей заряда в рассмотреннвх условиях, проявляется в эффекте спинового кулоновского увлечения электронов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема "Спин" Г. р. № 122021000036-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tserkovnyak Y., Brataas A., Bauer G.E.W.* Enhanced Gilbert Damping in Thin Ferromagnetic Films // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 117601-1–17601-4.
2. *Berger L.* Possible existence of a Josephson effect in ferromagnets // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 1572–1578.
3. *Barnes S.E., Maekawa S.* Generalization of Faraday's law to include nonconservative spin forces // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 246601-1–24601-4.
4. *Volovik G.E.* Linear momentum in ferromagnets // J. Phys. C 1987. V. 20. P. L83–L87.
5. *Yamane Y., Ieda J., Ohe J. et al.* Equation-of-motion approach of spin-motive force // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 07C735-1–07C35-3.
6. *Ohe J., Maekawa S.* Spin motive force in magnetic nanostructures // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 07C706-1–07C706-3.
7. *Tatara G.* Effective gauge field theory of spintronics // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2019. V. 106. P. 208–238.
8. *Berry M.V.* Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes // Proc. R. Soc. Lond. A. 1984. V. 392. P. 45–57.
9. *Stern A.* Berry's Phase, Motive Forces, and Mesoscopic Conductivity // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 1022–1025.
10. *Ieda J., Yamane Y., Maekawa S.* Spinmotive force in magnetic nanosrtuctures // SPIN. 2013. V. 03. P. 1330004-1–1330004-15.
11. *Kim K.W., Moon J.H., Lee K.J., Lee H.W.* Prediction of Giant Spin Motive Force due to Rashba Spin-Orbit Coupling // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 217202-1–217202-5.
12. *Yang S.A., Beach G.S.D., Knutson C., Xian D., Nin Q., Tsoi M., Erskine J.I.* Universal Electromotive Force Induced by DomainWall Motion // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 067201-1–067201-4.
13. *Nagaosa N.* Anomalous Hall effect // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82 P. 1539–1593.
14. *Rojo A.G.* Electron-drag effects in coupled electron systems // J. Phys. Condens. Matter. 1999. V. 11. P. R31–R52.
15. *Narozhny B.N., Levchenko A.* Coulomb drag // Rev. Mod. Phys. 2016. V. 88. P. 025003-1–025003-55.
16. *D'Amico I., Vignale G.* Spin diffusion in doped semiconductors: The role of Coulomb interactions // Europhys. Lett. 2001. V. 55. P. 566–572.
17. *D'Amico I., Vignale G.* Theory of spin Coulomb drag in spin-polarized transport // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 4853–4857.
18. *Lyapilin I.I., Bikkin H.M.* Coulomb drag of conduction electrons in spatially separated two-dimensional layers // Fiz. Tverd. Tela. 2003. V. 45. P. 339–344.
19. *Antti-Pekka Jauho, Smith H.* Coulomb drag between parallel two-dimensional electron systems // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 4420–4428.
20. *Bikkin H.M., Lyapilin I.I.* Non-equilibrium thermodynamics and physical kinetics, Walter deGruyter, Berlin, 2021. P. 436.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 732–738

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24:620.186.8:539.219.3

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИММЕТРИЧНОЙ И АСИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НАКЛОНА Σ5 ⟨001⟩ В НИОБИИ: СТРУКТУРА, ЭНЕРГИЯ, ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ САМОДИФФУЗИЯ

© 2023 г. М. Е. Ступак[a], М. Г. Уразалиев[a], В. В. Попов[a, *]

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

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

Поступила в редакцию 24.05.2023 г.
После доработки 20.06.2023 г.
Принята к публикации 22.06.2023 г.

Методами компьютерного моделирования исследованы симметричная и три асимметричные границы зерен наклона Σ5 ⟨001⟩ в ниобии. Методом молекулярно-статического моделирования рассчитаны структура и энергии рассматриваемых границ, а также энергии образования точечных дефектов в них. Проанализированы зависимости энергий образования точечных дефектов от расстояния от плоскости границы зерна. Методом молекулярной динамики рассчитаны коэффициенты зернограничной самодиффузии для рассматриваемых границ.

Ключевые слова: границы зерен, молекулярная статика, молекулярная динамика, точечные дефекты, зернограничная диффузия

DOI: 10.31857/S0015323023600879, **EDN:** PIKNUR

ВВЕДЕНИЕ

Структура и энергия границ зерен (ГЗ), энергия образования в них точечных дефектов и скорость зернограничной диффузии существенно влияют на многие свойства поликристаллических материалов [1]. Поскольку прямое экспериментальное определение этих параметров связано со значительными трудностями, широкое распространение получило атомистическое моделирование структуры и свойств ГЗ. Для ниобия соответствующих исследований относительно немного. Так, в работе [2] было выполнено моделирование структуры и энергии границ кручения ⟨110⟩, в работах [3, 4] были рассчитаны структуры и энергии нескольких симметричных и асимметричных границ наклона ⟨100⟩, а в работах [5, 6] рассчитаны структуры и энергии границ наклона ⟨110⟩. Однако очень мало исследований, в которых выполнены расчеты параметров зернограничной самодиффузии в ниобии. Лишь в нашей недавней работе были выполнены расчеты зернограничной самодиффузии в Nb для нескольких симметричных ГЗ ⟨110⟩ [6], а в работе [7] выполнен расчет для границ зерен общего типа.

В настоящей работе была поставлена задача рассчитать структуру и энергию симметричной и асимметричных ГЗ наклона Σ5 ⟨001⟩ с углом разориентации 36.86°, оценить энергии образования точечных дефектов в них и рассчитать параметры зернограничной диффузии.

МЕТОДОЛОГИЯ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В настоящей работе были рассмотрены симметричная ГЗ наклона Σ5 ⟨001⟩ (310) с углом разориентации 36.86° и три асимметричные ГЗ Σ5 ⟨001⟩, имеющие такой же угол разориентации, и различные углы отклонения от симметричной ГЗ: 18.43°, 30.96°, 32.47°. В отличие от симметричной границы, плоскость границы зерна асимметричной ГЗ не является одинаковой кристаллографической плоскостью для обоих зерен. В случае асимметричной ГЗ на границе сопрягаются разные кристаллографические плоскости соседних кристаллитов. Термин “угол отклонения Ф” используется для определения относительного поворота плоскости границы зерна вокруг оси наклона по отношению к симметричной границе (310). Углы отклонения были выбраны таким образом, чтобы узлы на плоскости ГЗ принадлежали обоим кристаллитам.

Схема изменения угла отклонения от симметричной ГЗ наклона Σ5[001](310) к асимметричной ГЗ наклона с углом отклонения Ф приведена на рис.

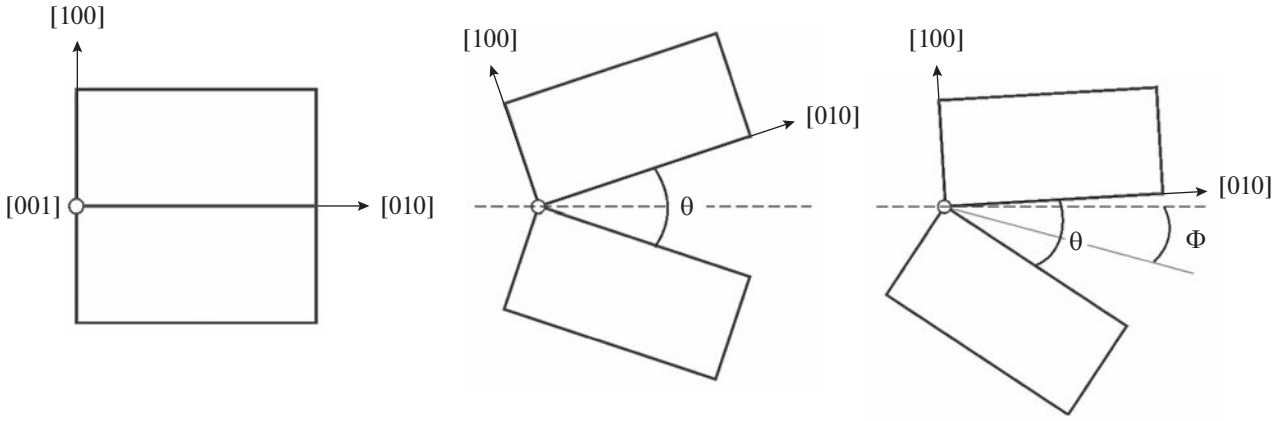


Рис. 1. Схема изменения угла отклонения от симметричной ГЗ наклона Σ5[001](310) к асимметричной ГЗ наклона с углом отклонения Φ: а – идеальный монокристалл; б – симметричная ГЗ наклона Σ5 [001](310); в – асимметричная ГЗ наклона, полученная поворотом обеих кристаллических решеток на рис. 1(б) на угол Φ по часовой стрелке относительно пунктирной линии.

1. На этой схеме плоскость границы зерен представлена длинной штриховой горизонтальной линией, а решетка показана прямоугольником для плоскости (001) элементарной ячейки ОЦК-кристаллической решетки. Рисунок 1а представляет собой идеальный монокристалл, поскольку кристаллические решетки в обеих областях идентичны.

На рис. 1б показана симметричная граница наклона Σ5 [001](310), $\Phi = 0°$, полученная путем поворота решеток (рис. 1а) на $+18.43°$ и $-18.43°$ (т.е. угол разориентации $\theta = 36.86°$) вокруг оси наклона (001).

На рис. 1в показана асимметричная граница наклона, полученная поворотом обеих кристаллических решеток на рис. 1б на угол Φ по часовой стрелке. При этом угол разориентации $\theta = 36.86°$ не меняется.

В табл. 1 для исследуемых ГЗ приведены углы отклонения Φ, плоскости двух соседних зерен, отвечающих ГЗ, размеры блоков моделирования, число атомов в них, энергии ГЗ и минимальные энергии образования точечных дефектов в них.

Для расчета структуры и энергии ГЗ и энергий образования точечных дефектов в них был использован метод молекулярной статики (МС). В данном методе по умолчанию отсутствует движение, поэтому считается, что отсутствие температуры соответствует условному 0 K. Расчеты проводили с использованием программы LAMMPS [8].

Моделирование проводили для расчетных ячеек, состоящих из двух зерен с периодическими граничными условиями Борна–Кармана по всем трем направлениям. Схема построения как симметричной, так и асимметричных границ была аналогична использованной в работах [9, 10]. В ячейке моделирования имеется две кристаллографически идентичных ГЗ: одна периодическая ГЗ в верхней и нижней границах ячейки моделирования ($ГЗ_1$) и одна ГЗ в середине ячейки ($ГЗ_2$) (рис. 2).

Таблица 1. Параметры структуры исследуемых ГЗ, энергия ($E_{ГЗ}$), размер блока моделирования, количество атомов, и минимальная энергия образования вакансий (E_{vac}) и собственных атомов внедрений (E_{int}) в ГЗ

Угол отклонения	Плоскости ГЗ	Размеры блока моделирования			Количество атомов в блоке моделирования	$E_{ГЗ}$, мДж/м^2	E_{vac}, эВ	E_{int}, эВ
		L_x, Å	L_y, Å	L_z, Å				
0°	(310)	167.29	125.47	33.06	38400	1137	1.41	0.91
18.43°	$(430)_1/(100)_2$	165.85	129.37	33.17	39400	1432	0.23	0.37
30.96°	$(670)_1/(920)_2$	182.99	121.99	33.08	40800	1469	0.50	0.41
32.47°	$(13.16.0)_1/(410)_2$	136.46	136.47	33.10	34080	1513	0.26	–3.41

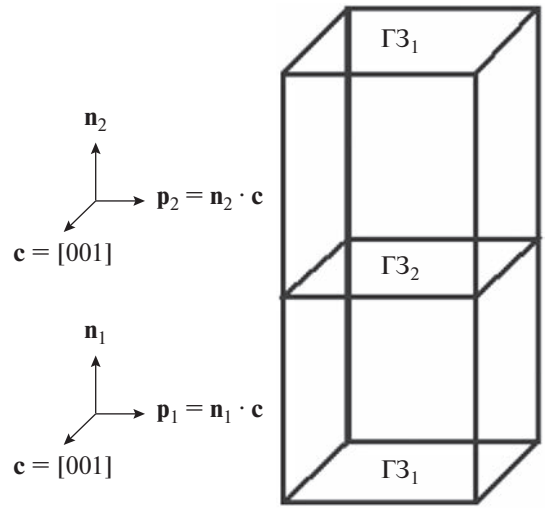


Рис. 2. Схема трехмерной периодической бикристаллической расчетной ячейки с обозначением ориентации кристалла: **c** – ось наклона, $\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{n}_2$ нормали к плоскости границы.

Компоненты направляющих векторов блоков определяли следующим образом. Один из векторов – это нормаль к плоскости границы зерна. Два других вектора лежат в плоскости границы, один из которых – это вектор оси наклона **c**, другой получается векторным произведением векторов нормали и оси наклона.

При расчетах использовали потенциал погруженного атома Финнеса–Синклера [11]. Выбор этого потенциала обусловлен тем, что потенциал предназначен для исследования при относительно высоких температурах (1600–2200 K), при которых и исследована самодиффузия.

В качества визуализатора для анализа структур использована программа OVITO [12].

Структуру и энергию ГЗ для каждой взаимной ориентировки блоков получали для различных начальных конфигураций в результате поиска локального минимума энергии методом сопряженных градиентов [13]. В дальнейшем анализировали структуру, соответствующую глобальному минимуму энергии.

Энергию ГЗ, E_{GB}, рассчитывали с помощью выражения:

$$E_{GB} = \frac{E_p - NE_{coh}}{2S}, \quad (1)$$

где E_p – полная потенциальная энергия релаксированного бикристалла, N – число атомов в системе, E_{coh} – энергия когезии (энергия связи, приходящаяся на один атом решетки идеального кристалла), S – площадь ГЗ. Наличие двух границ учитывает удвоенная площадь S в знаменателе.

В работе были рассчитаны энергии образования точечных дефектов в разных позициях в исследуемых ГЗ и на разном расстоянии от плоскости границы.

Энергию образования точечных дефектов рассчитывали по формуле:

$$E_{pd} = E_f - (N_0 \pm 1)\frac{E_i}{N_0}. \quad (2)$$

Здесь E_i – начальная энергия системы, до удаления или добавления атома, N_0 – общее число атомов, E_f – энергия системы после удаления или добавления атома. Член E_i/N_0 – энергия, приходящаяся на один атом.

Энергия образования вакансии определяется как энергия, необходимая для удаления атома из позиции в ГЗ и созданию его бесконечно далеко от ГЗ. Это соответствует знаку минус в формуле (2).

Энергия образования собственных атомов внедрения определяется как энергия создания атома в позиции внедрения в ГЗ и удаления его в решетке бесконечно далеко от ГЗ. Это соответствует знаку плюс в формуле (2).

Расчет коэффициента диффузии выполнен методом прямой молекулярной динамики с использованием изотермо-изобарического ансамбля (NPT). Изменение температуры контролировалось при помощи термостата Нозе–Гувера [14, 15].

В случае МД-моделирования при повышенных температурах может происходить миграция границ блока. Для предотвращения миграции использовали фиксированные условия на краях блока моделирования. Фиксированные условия достигали путем отключения термостата в атомах, находящихся в этой области (ширина области порядка 0.5 нм). Аналогичный подход использован в работах [5, 16].

Коэффициент самодиффузии рассчитывали в течение 10 нс на основании среднего квадратичного смещения в диапазоне температур от 1600 до 2000 K. Предварительно границу отжигали в течение 0.5 нс.

Самодиффузию рассчитывали по формуле:

$$D_{eff} = \left\langle r_i^2(t) \right\rangle / 6t, \quad (3)$$

где $\left\langle r_i^2(t) \right\rangle$ – среднее квадратичное смещений атомов за время t.

При повышенных температурах ГЗ имеет тенденцию мигрировать, в частности, для асимметричных ГЗ данный эффект наблюдали в работе [17]. Данное явление создает трудности при расчете коэффициента зернограничной самодиффузии.

Чтобы обойти эту трудность, использовали следующий подход. Сначала рассчитывали эф-

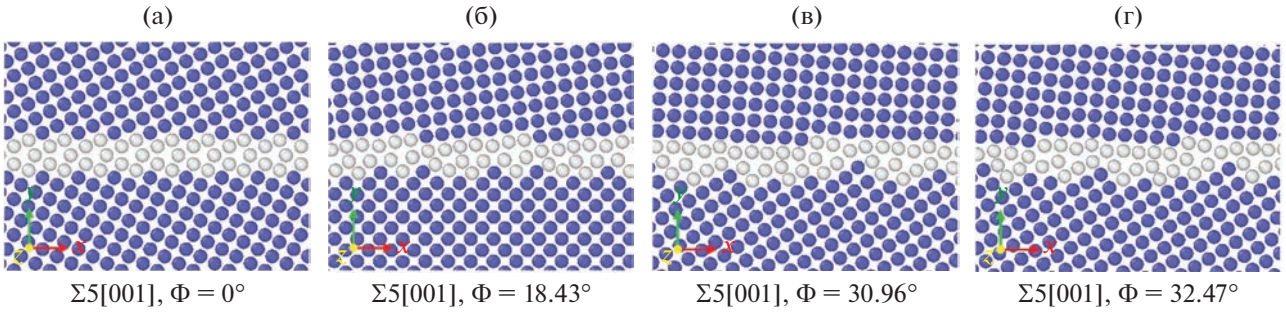


Рис. 3. Структура ГЗ, построенная с использованием модификатора CNA [21] в программе OVITO. Синим цветом отмечены атомы, соответствующие структуре ОЦК, белым – атомы, отклоняющиеся от регулярной решетки, т.е. граница зерна.

фективный коэффициент самодиффузии D_{eff} для всего блока моделирования, а затем вычисляли значение коэффициента зернограничной самодиффузии, используя уравнение Харта для параллельного расположения ГЗ в направлении диффузии [18]:

$$D_{\text{eff}} = gD_{\text{gb}} + (1-g)D_V, \qquad (4)$$

где D_V – коэффициент объемной самодиффузии, g – объемная доля ГЗ.

Используя это выражение, можно рассчитать коэффициент зернограничной самодиффузии, используя рассчитанные значения эффективного коэффициента самодиффузии. Для этого необходимо знать объемную долю границ зерен и коэффициент объемной диффузии.

Объемная доля границы зерна в бикристалле принималась равной отношению диффузионной ширины границы зерна к ширине блока моделирования. При этом диффузионную ширину ГЗ, следуя работе [19], полагали равной 0.5 нм. Коэффициент объемной самодиффузии в ниобии взят из работы [20]:

$$D_V = \left(3.84^{+0.98}_{-0.78}\right)\times 10^{-6} \times \exp\left[-\frac{256.13.3\ \text{кДж/моль}}{RT}\right] \text{м}^2/\text{с}. \qquad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры ГЗ, исследованные в настоящей работе, показаны на рис. 3. Структуры границ видны перпендикулярно оси наклона. Все структуры релаксированные. Для визуализации использовали встроенный в программу OVITO модификатор CNA [21] (алгоритм вычисления локального окружения) с применением интервального анализа общих соседей [22]. Эта процедура позволяет показать, где имеется регулярная ОЦК-кристаллическая решетка, и где имеются отклонения от нее. Темные окружности обозначают позиции атомов в регулярной ОЦК-решетке, белые окружности – позиции атомов в искаженных областях ГЗ. Рассчитанные значения энергии исследованных границ приведены в табл. 1.

Зависимость энергии ГЗ от угла отклонения Φ показана на рис. 4. Видно, что имеет место существенное различие энергий симметричной и асимметричных ГЗ, а энергии асимметричных ГЗ с различными углами разориентации отличаются мало. Показано, что энергии симметричных границ наклона ниже, чем асимметричных. Аналогичный эффект был отмечен в работе [4]. Это может быть связано с нерегулярной атомной конфигурацией для асимметричных ГЗ наклона.

Для сравнения нами был проведен расчет энергии симметричной и асимметричной ГЗ, используя потенциал [23]. Энергии ГЗ получилось ниже, чем при использовании потенциала [11] и ниже, чем в работах [3, 4], но имеют аналогичную зависимость энергии ГЗ от угла отклонения.

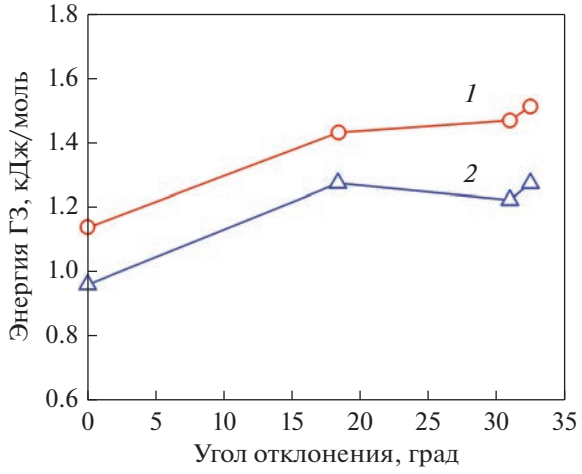


Рис. 4. Зависимость энергии границы зерен ∑5(310) с углом разориентации θ = 36.86° от угла отклонения, рассчитанные с использованием потенциалов [11] (*1*) и [23] (*2*).

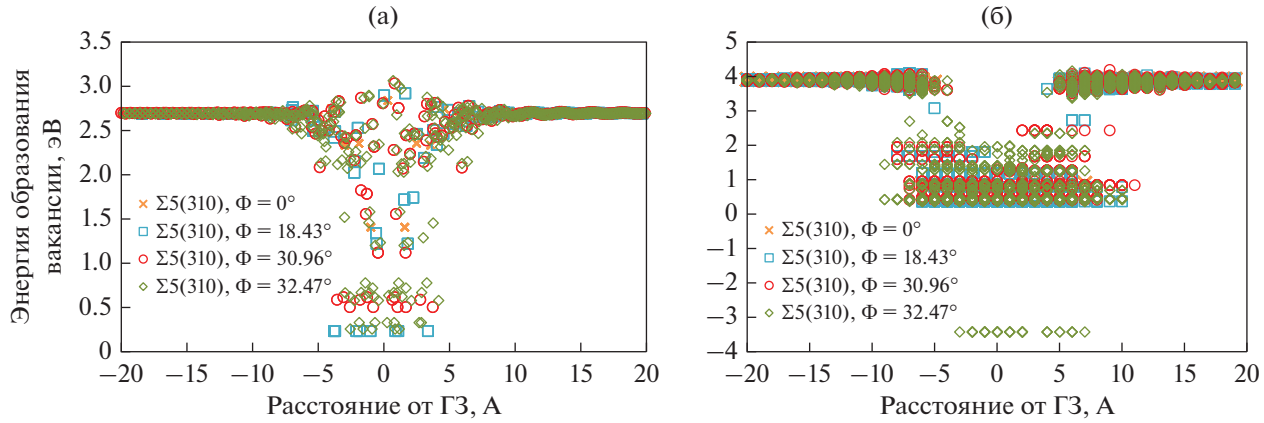


Рис. 5. Зависимости энергий образования вакансий (а) и внедренных атомов (б) от расстояния от плоскости ГЗ.

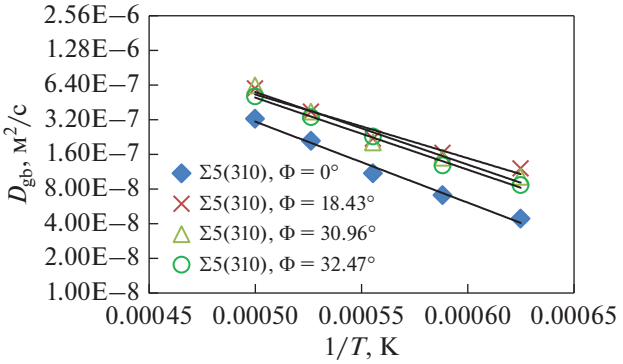


Рис. 6. Расчетные температурные зависимости коэффициентов самодиффузии по границам зерен.

Нами были рассчитаны энергии образования точеных дефектов в исследуемых ГЗ. Минимальные энергии образования вакансий и внедренных атомов в рассмотренных ГЗ приведены в табл. 1, а на рис. 5 показаны зависимости энергий образования вакансий и внедренных атомов в зависимости от расстояния от плоскости ГЗ.

Как видно из рис. 5, ширина приграничной области, в которой энергия образования точечных дефектов существенно меньше, чем в объеме, составляет ~10 Å для вакансий, и ~20 Å для атомов внедрения. Обращает на себя внимание, что для ГЗ с углом отклонения 32.47° энергия образования внедренных атомов в ГЗ отрицательна. Подобную ситуацию наблюдали в работе [24] для точечных дефектов в асимметричных ГЗ в α-Fe. Отрицательная энергия дефекта означает, что данная ГЗ отклонилась от своего равновесного состояния, но имеет более выраженную способность к поглощению дефектов, чем в равновесном состоянии.

Таблица 2. Энтальпия активации зернограничной диффузии для симметричной и асимметричных ГЗ Σ5 ⟨001⟩

Угол отклонения	Плоскости ГЗ	$\Delta H_{ГЗ}$, эВ
0°	(310)	1.40
18.43°	$(430)_1/(100)_2$	1.10
30.96°	$(670)_1/(920)_2$	1.25
32.47°	$(13.16.0)_1/(410)_2$	1.25

Сравнение минимальных энергий образования точечных дефектов в симметричной и асимметричных ГЗ показывает, что энергии образования как вакансий, так и внедренных атомов для асимметричных ГЗ существенно меньше, чем для симметричной границы.

В работе были выполнены расчеты зернограничной самодиффузии для всех рассмотренных ГЗ. Рассчитанные температурные зависимости коэффициентов зернограничной самодиффузии в Nb приведены на рис. 6, а в табл. 2 приведены значения энтальпии активации. Видно, что значения коэффициента зернограничной самодиффузии для асимметричных ГЗ заметно больше, а энтальпия активации меньше, чем для симметричной ГЗ.

Более высокие значения коэффициента зернограничной самодиффузии и более низкие значения энергии активации для асимметричных ГЗ показывают, что диффузия по ним протекает легче. Это объясняется их менее совершенной структурой, что также отмечено для асимметричных границ Σ5 в работе [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярно-статического моделирования рассчитаны структуры и энергии симметричной ГЗ наклона Σ5 ⟨001⟩(310) с углом разориентации 36.86° и трех асимметричных ГЗ Σ5 ⟨001⟩, имеющих такой же угол разориентации, и

различные углы отклонения от симметричной ГЗ: 18.43°, 30.96°, 32.47° в ниобии. Показано, что асимметричные ГЗ имеют менее совершенную структуру и большие энергии по сравнению с симметричной границей.

Проанализированы зависимости энергий образования вакансий и внедренных атомов от расстояния от плоскости границы. Из анализа данных МС-моделирования следует, что ширина приграничной области, для которой энергии образования вакансий и внедренных атомов существенно меньше, чем в объеме, составляет ~10 Å для вакансий и ~20 Å для внедренных атомов.

Показано, что минимальные энергии образования точечных дефектов для асимметричных ГЗ существенно меньше, чем для симметричной границы.

Определены коэффициенты зернограничной самодиффузии для исследованных ГЗ. Показано, что значения коэффициента зернограничной самодиффузии для асимметричных ГЗ заметно больше, а энтальпий активации меньше, чем для симметричной ГЗ, что, по-видимому, обусловлено менее совершенной структурой асимметричных ГЗ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00063, https://rscf.ru/project/21-13-00063/, ИФМ УрО РАН).

При проведении работ был использован суперкомпьютер “Уран” ИММ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sutton A.P., Balluffi R.W.* Interfaces in Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford, 1995. 819 p.
2. *Liu Z.-H., Feng Y.-X., Shang J.-X.* Characterizing twist grain boundaries in BCC Nb by molecular simulation: Structure and shear deformation // Appl. Surface Sci. 2016. V. 370. P. 19–24. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.097
3. *Singh D., Parashar A.* Effect of symmetric and asymmetric tilt grain boundaries on the tensile behaviour of bcc-Niobium // Comp. Mater. Sci. 2018. V. 143. P. 126–132. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.11.005
4. *Singh D., Sharma P., Parashar A.* Atomistic simulations to study point defect dynamics in bi-crystalline niobium // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 255. P. 123628. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123628
5. *Singh D., Parashar A.A.* Comparison between Σ3 Asymmetrical Tilt Grain Boundary Energies in Niobium Obtained Analytically and through Molecular Dynamics Based Simulations // Mater. Sci. Forum Submitted. 2020. V. 998. P. 179–184. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.998.179
6. *Popov V.V., Stupak M.E., Urazaliev M.G.* Atomistic Simulation of Grain Boundaries in Niobium: Structure, Energy, Point Defects and Grain-Boundary Self-Diffusion // J. Phase Equilib. Diffus. 2022. V. 43. P. 401–408. https://doi.org/10.1007/s11669-022-00981-6
7. *Lipnitskii A.G., Nelasov I.V., Golosov E.V., Kolobov Y.R., Maradudin D.N.* A molecular-dynamics simulation of grain-boundary diffusion of niobium and experimental investigation of its recrystallization in a niobium-copper system // Russian Phys. J. 2013. V. 56(3). P. 330–337. https://doi.org/10.1007/s11182-013-0036-2
8. *Plimton S.* Fast Parallel Algorithms for Short_Range Molecular Dynamics // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1–19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039
9. *Tschopp M.A., McDowell D.L.* Structures and energies of Σ 3 asymmetric tilt grain boundaries in copper and aluminium // Phil. Mag. 2007. V. 87(22). P. 3147–3173. https://doi.org/10.1080/14786430701255895
10. *Уразалиев М.Г., Ступак М.Е., Попов В.В.* Структура и энергия симметричных границ наклона с осью ⟨110⟩ в Ni и энергии образования вакансий в границах зерен // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 713–720. https://doi.org/10.1134/S0031918X21070139
11. *Zhang Y., Ashcraft R., Mendelev M.I., Wang C.Z., Kelton K.F.* Experimental and molecular dynamics simulation study of structure of liquid and amorphous $Ni_{62}Nb_{38}$ alloy // J. Chem. Phys. 2016. V. 145(20). P. 204505. https://doi.org/10.1063/1.4968212
12. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. P. 015012. https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012
13. *Polyak B.T.* The conjugate gradient method in extremal problems // USSR Comput. Math. Math. Phys. 1969. V. 9(4). P. 94–112. https://doi.org/10.1016/0041-5553(69)90035-4
14. *Nosé S.* A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 511. https://doi.org/10.1063/1.447334
15. *Hoover W.G., Holian B.L.* Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution // Phys. Lett. Sect. A Gen. Solid State Phys. 1996. V. 211. P. 253–257. https://doi.org/10.1016/0375-9601(95)00973-6
16. *Novoselov I.I., Kuksin A.Y., Yanilkin A.V.* Energies of formation and structures of point defects at tilt grain boundaries in molybdenum // Phys. Solid State. 2014. V. 56. P. 1401–1407. https://doi.org/10.1134/S1063783414070282
17. *Mendelev M.I., Zhang H., Srolovitz D.J.* Grain boundary self-diffusion in Ni: Effect of boundary inclination // J. Mater. Res. 2005. V. 20. No. 5. P. 1146–1153. https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0177
18. *Hart E.W.* On the role of dislocations in bulk diffusion // Acta Metal. 1957. V. 5. Issue 10. P. 597. https://doi.org/10.1016/0001-6160(57)90127-X
19. *Divinski S.V., Bokstein B.S.* Recent Advances and Unsolved Problems of Grain Boundary Diffusion // Defect and Diffusion Forum 2011. V. 309–310. P. 1–8. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.1

20. *Koppers M., Mishin Yu., Herzig Chr.* Diffusion of cobalt along stationary and moving grain boundaries in niobium // Acta Metal, Mater. 1994. V. 42. № 8. P. 2859–2868. https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90227-5
21. *Faken Daniel, Jónsson Hannes.* Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics // Comp. Mater. Sci. 1994. V. 2. Issue 2. P. 279–286. https://doi.org/10.1016/0927-0256(94)90109-0
22. *Larsen P.M.* Revisiting the common neighbour analysis and the centrosymmetry parameter, arXiv preprint arXiv:2003.08879 (2020). https://doi.org/10.48550/arXiv.2003.08879
23. *Fellinger M.R., Park H., Wilkins J.W.* Force-matched embedded atom method potential for niobium // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2010. V. 81. P. 144119. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144119
24. *Tschopp M.A., Solanki K.N., Gao F., Sun X., Khaleel M.A., Horstemeyer M.F.* Probing grain boundary sink strength at the nanoscale: Energetics and length scales of vacancy and interstitial absorption by grain boundaries in α-Fe // Phys. Rev. 2012. V. 85. P. 064108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064108
25. *Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н.* Зернограничное проскальзывание по специальным асимметричным границам зерен в бикристаллах Al. Атомистическое молекулярно-динамическое моделирование// ФММ. 2021. Т. 122. № 11. С. 1187–1195. https://doi.org/10.31857/S0015323021110073

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 739–747

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 536.425:539.25

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА NbTiHfVZr

© 2023 г. Ю. А. Абзаев[a], *, С. А. Гуда[b, c], А. А. Гуда[b, c], А. А. Зеленков[a], В. И. Колесников[c]

[a] *Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, Томск, 634009 Россия*

[b] *Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, ул. Андрея Сладкова, 178/24, Ростов-на-Дону, 344090 Россия*

[c] *Ростовский государственный университет путей сообщения, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, 2, Ростов-на-Дону, 344038 Россия*

**e-mail: Abzaev2010@yandex.ru*

Поступила в редакцию 13.04.2023 г.
После доработки 22.06.2023 г.
Принята к публикации 01.07.2023 г.

Приведены результаты исследования стабильности высокоэнтропийного сплава NbTiHfVZr на основе анализа критических показателей Юм-Розери, энтальпии двойных сплавов методом Miedema, энтропии смешения сплава NbTiHfVZr вблизи температуры плавления. Методом обратных выпуклых оболочек (InveseHubWeb) обнаружены температурные интервалы стабильности, которые для сплава NbTiHfVZr распространяются от температуры плавления до 1200 K. В случае NbTiHfZr температурный интервал стабильности распространяется вплоть до комнатной температуры. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сплавы NbTiHfVZr, NbTiHfZr относятся к высокоэнтропийным, решетки которых принадлежат к классу однофазных одноэлементных твердых растворов. Методом Ритвельда на основе известной экспериментальной дифрактограммы было установлено, что кубические решетки HfNbTiVZr, $Hf_2Nb_2Ti_2V_2Zr_2$, NbHfTiZr и $Hf_2Nb_2Ti_2Zr_2$ с пространственной группой *P*1, найденные с помощью кода USPEX, вносят доминирующий вклад в интегральную интенсивность. В работе для кубических решеток HfNbTiVZr, $Hf_2Nb_2Ti_2V_2Zr_2$, NbHfTiZr и $Hf_2Nb_2Ti_2Zr_2$ была установлена полная структурная информация: параметры решеток, координаты атомов, пространственная группа, занятость узлов и т.д. Указанные сплавы характеризуются высокой связанной энергией, стабильны и в соответствии с найденными упругими модулями при комнатной температуре относятся к высокопрочным материалам. Кубические решетки HfNbTiVZr, $Hf_2Nb_2Ti_2V_2Zr_2$, NbHfTiZr и $Hf_2Nb_2Ti_2Zr_2$ могут быть включены в кристаллографическую базу данных, используемой для идентификации структурного состояния ВЭС сплавов NbTiHfZr, NbTiHfVZr.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, выпуклые оболочки, стабильность решеток, энергия смешения

DOI: 10.31857/S0015323023600636, **EDN:** SNGOAW

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) с эквиатомным содержанием чистых компонентов характеризуются высокой конфигурационной энтропией, вклад которой в стабилизацию растворов оказывается существенно выше по сравнению с легированными сплавами. К характерным особенностям ВЭС относятся как высокая энтропия смеси, так и низкая атомная диффузия, решеточные искажения, формирование структур простых решеток (ГЦК. ОЦК, ГПУ) [1–11]. Интерес к ВЭС также связан, в частности, с исключительными прочностными характеристиками при высоких температурах [4, 7], пластичностью, ударной вязкостью при криогенных температурах, сочетанием прочности и пластичности [7, 8]. Фундаментальные исследования ВЭС существенно расширили список однофазных высокоэнтропийных материалов [5–11]. В многоэлементных ВЭС 2-го поколения обнаружили однофазные твердые растворы на основе простых кубических решеток в кристаллическом и аморфном состояниях [9]. В случае ВЭС 2-го поколения в решетке присутствует Nb и добавки Ti, V, Zr и Hf, которые могут приводить к высокой отрицательной энтальпии образования и компенсируют энтропийный вклад [9]. Определенный интерес вызывает анализ структурного состояния сплавов указанного элементного состава. Однако в связи со сложностью определения полной структурной информации данное заключение о решетках, как правило, оказывается качественным. В самом деле, в работе [1] приведены

экспериментальные дифрактограммы сплава $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}X_{20}$, из которых следует, что решетка сплава должна быть отнесена к ОЦК-структуре. По основному рефлексу дифрактограмм, а также закону Вегарда в работе [1] оценены параметры решеток. Однако отсутствуют координаты атомов в суперячейках (100 атомов), и, как следствие, не предложены теоретические дифрактограммы, которые можно было бы сравнивать с экспериментальными. Неясно применение правила Вегарда к пятиэлементному сплаву. Представляется актуальным исследование структурного состояния высокоэнтропийного сплава NbTiHfVZr, эквимолярного (эквиатомного) элементного состава. Анализ стабильности структурного состояния, термодинамических, механических характеристик сплава NbTiHfVZr, составленного из *d*-элементов 4 группы (Ti, Zr, Hf) и элементов 5 группы с пятью валентными электронами [12]. В литературе к основным критическим показателям стабильности ВЭС относятся критерии Юм-Розери, энергия смешения двойных сплавов, энтропия смешения пятиэлементного сплава. К особенностям формирования твердого раствора NbTiHfVZr, относится также то, что не все из элементов могут образовывать двойные сплавы. В указанных условиях актуальным представляется прогнозирование стабильной решетки однофазного сплава NbTiHfVZr как на основе критических показателей, так и эволюционным методом в программе USPEX [13, 14] с использованием вычислений на основе теории функционала электронной плотности. Анализ структурных и термодинамических характеристик обнаруженных эталонных решеток может быть реализован с использованием электронных ресурсов [15, 16] в online режиме, в частности энергии образования фаз, упругих модулей и т.д.

МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования был выбран сплав NbTiHfVZr. Оценивали критические показатели Юм-Розери (дисторсия, электроотрицательность, концентрация валентных электронов, температура плавления) для двойных сплавов, энтальпию смешения в модели обратной выпуклой оболочки (InverseHubWeb), энтропию смешения [17]. В методе InverseHubWeb предложено двумерное графическое представление стабильности ВЭС на основе данных об энергии смешения фаз и энергии формирования продуктов реакций относительно уровня энергии реактантов. Выбранные критерии позволяют прогнозирование интервалов стабильности сплава NbTiHfVZr. В методе InverseHubWeb в рамках графического представления предложены диаграммы температурных интервалов стабильности одиночных ВЭС. Диаграммы выпуклых оболочек ВЭС построены на базе эталонов, рассчитанных в проекте Material Project [16] с реактантами (интерметаллиды) в температурных интервалах существования стабильных и метастабильных сплавов.

Для оценки термомеханических свойств ВЭС представляется важным определение полной структурной информации решеток. Критические показатели, термодинамические свойства сплава NbTiHfVZr не позволяют определить полную структурную информацию стабильного твердого раствора. В методе InverseHubWeb производятся *ab initio* оценки свободной энергии решеток на основе кластерного метода, используемого в работе [18] для ВЭС, однако также без указания структурной информации. В настоящей работе проведено прогнозирование модельных структур (эталонов) NbTiHfVZr в программе USPEX с интерфейсом VASP на суперкомпьютере “Блохин” Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета [13, 14, 28]. В USPEX рассмотрена энтальпия решеток фиксированного эквиатомного состава TiZrHfNb, TiZrHfNbV. Доля поколений, генерированная из случайных структур и обусловленная наследственностью, составляла 0.3 и 0.5 соответственно, из мутаций – 0.2. Доля текущего поколения, которая использована для генерации следующего поколения, составляла 0.6. В каждой генерации рассматривали популяции из 30 атомов, начальный размер составлял 30 атомов. Расчеты производили с 6 шагами оптимизации в коде VASP. Расчеты энергии решеток эталонов производили в рамках функционала электронной плотности в градиентном псевдопотенциале электронной плотности (GGA). Детали расчетов в коде приведены в работах [18, 19]. Полная энергия решеток определена для 0 K. Расчеты орбиталей электронных состояний, распределение одноэлектронной плотности и энергии основного состояния производили самосогласованным образом. Волновые функции валентных электронов атомов фаз анализировали в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии в 330 эВ. В этом случае сходимость полной энергии составляла ~0.5×10^{-6} эВ/атом. Дополнительно расчеты стабильности решеток из первых принципов проводили в VASP для 0 K и давлении 0 Па в рамках функционала электронной плотности (DFT) с помощью ресурса [15]. В расчетах использовали градиентные потенциалы атомов (GGA) с радиусом обрезания 520 эВ, учитывали также спиновую поляризацию. Использовали метод Монкхорста–Пака для выбора точек в обратном пространстве с центром в точке *G*.

Таблица 1. Температура жидкой фазы, энтальпия, энтропия смешения двойных сплавов

Свойства	TiV	TiHf	TiNb	TiZr	VHf	VNb	VZr	HfNb	HfZr	NbZr
$T_{пл}$, K	2062	2223.5	2345.5	2034.5	2190	2466.5	2155.5	2311	2317	2439
ΔH, кДж/моль	−1.467	0.1312	1.968	−0.193	−1.684	−0.908	−2.733	3.461	−0.196	3.46
ΔS, кДж/(K моль)	11.88	12.81	13.52	11.73	12.62	14.21	12.42	13.32	13.35	14.06

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Принадлежность сплава NbTiHfVZr к ВЭС была оценена из анализа традиционно используемой группы критических показателей [21–23]. Стабильность в этом случае оценивается вблизи температуры плавления, а также значений критических показателей на основе критериев Юм-Розери, которые включают в себя в частности, дисторсию:

$$\delta = 100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i\left(1 - r_i \Big/ \left(\sum_{i=1}^{n} c_i r_i\right)\right)^2}, \quad (1)$$

где r_i – радиус атомных элементов, критерий δ не должен превышать 8.5%. Индекс i изменяется от 1 до 5. Были выбраны следующие ионные радиусы атомов Ti, V, Hf, Nb и Zr: r_i = 1.462, 1.316, 1.578, 1.429 и 1.603 соответственно [18], тогда критический показатель равен δ = 7.07. Критерий электроотрицательности формирования твердых растворов для ВЭС определяется следующим выражением [21–23]:

$$\chi = \sum_{i=1}^{n} c_i\left(1 - \frac{\chi_i}{\sum_{i=1}^{n} c_i\chi_i}\right), \quad (2)$$

где χ_i – электроотрицательность атомных элементов, для Ti, V, Hf, Nb, Zr χ_i = 1.54, 1.63, 1.3, 1.6, 1.33 соответственно [22]. Для эквиатомного ВЭС NbTiHfVZr критический показатель равен $\Delta\chi \sim 0$. Критерий концентрации валентных электронов, используемый при оценке фазовой стабильности интерметаллидов, равен [21–23]:

$$\mathrm{VEC} = \sum_{i=1}^{n} c_i\,(\mathrm{VEC})_i, \quad (3)$$

где $(\mathrm{VEC})_i$ – электронная концентрация валентных электронов i-го элемента, для атомов Ti, V, Hf, Nb, Zr $(\mathrm{VEC})_i$ = 4, 5, 4, 5, 4 соответственно, тогда критический показатель равен VEC = 4.4. В работах [22, 23] была предложена также классификация стабильных высокоэнтропийных сплавов, основанная на энтропии смеси ВЭС:

$$S_{\mathrm{mix}} = R\sum_{i=1}^{n} c_i \ln c_i, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, c_i – атомная концентрация элементов. Из формулы следует, что в случае сплавов эквиатомного состава суммарный вклад в энтропию должен быть наибольшим. Энтальпия смеси (H_{mix}) определяется выражением:

$$H_{\mathrm{mix}} = \sum_{i\neq j}^{n} 4c_i c_j \Delta H_{\mathrm{mix}}^{AB}, \quad (5)$$

где H_{mix}^{AB} – энтальпия бинарных сплавов вблизи температуры плавления, элементы AB которых входят в состав ВЭС сплава. В случае NbTiHfVZr для оценки энтальпии H_{mix} необходимо использовать следующие двойные сплавы с кубической решеткой: TiV, TiHf, TiNb, TiZr, VHf, VNb, VZr, HfNb, HfZr, NbZr. При расчетах энтальпии смеси H_{mix} необходимо также знать температуру плавления двойных сплавов, которые определяются по формуле:

$$T_{\mathrm{пл}} = \sum_{i=1}^{n} c_i T_i, \quad (6)$$

где T_i – температура плавления чистых элементов. Для чистых элементов Nb, Ti, Hf, V, Zr были выбраны $T_{\mathrm{пл}\,i}$ = 2750, 1941, 2506, 2183, 2128 K соответственно [24]. Эффективные температуры плавления двойных сплавов, найденные по формуле (6), приведены в табл. 1. Энтропия смеси (4) равна S_{mix} = 1.61R, или исследуемое относится к высокоэнтропийным сплавам. Прогнозируемая температура плавления сплава NbTiHfVZr равна $T_{\mathrm{mix}} \approx$ 2254.4 K, тогда $T_{\mathrm{mix}}S_{\mathrm{mix}} \approx$ 3607R, которое значительно превышает энтальпию смешения H_{mix}. Для исследуемого сплава NbTiHfVZr критические показатели равны: дисторсия δ = 7.0%, электроотрицательность $\Delta\chi \sim 0$, концентрация валентных электронов VEC = 4.4. На основе полученных значений T_{mix} были определены энтальпия смешения, а также энтропийный вклад в свободную энергию двойных сплавов в рамках модели Miedema [24], результаты расчетов приведены в табл. 1. Тогда эффективная энтальпия смеси, найденная по формуле (3), оказывается равной H_{mix} = 0.294 кДж/моль, а энтропийный вклад – S_{mix} = 12.992 Дж/(K моль). Результаты свидетельствуют о том, что энтропийный вклад двойных сплавов составляет высокую долю в свободной энергии. Критические показатели позволяют вы-

сказать гипотезу о структурном состоянии пятиэлементного сплава NbTiHfVZr на основе классификаций, предложенных в работах [21–23]. Совокупность полученных критических показателей совместно с энтальпией смешения и энтропией позволяет сделать вывод о принадлежности сплава NbTiHfVZr к классу высокоэнтропийных материалов. В классе ВЭС-материалов выделяются следующие группы (типы): аморфные фазы, твердые растворы и интерметаллические соединения [22, 24, 26]. Сравнительный анализ критических показателей с литературными данными [23, 24] показал, что высокоэнтропийный однофазный сплав NbTiHfVZr в целом относится к твердым растворам или фазам с аморфной структурой. В самом деле, для стабильных ВЭС интервалы критических показателей равны [22]: $\delta \approx$ $\approx$ (~4–19); $\Delta\chi$ = (~0.1...~0.31); VEC = 4.4; H_{mix} = = (–50...~0) кДж/моль; S_{mix} = (~5–18) Дж/(К моль). Прогнозирование стабильных ВЭС возможно также методом обратных выпуклых оболочек (InveseHubWeb) [17]. Интервалы стабильного структурного состояния сплава NbTiHfVZr могут быть установлены на основе удельной энтальпии смешения сплавов, энтропии сплава NbTiHfVZr. Традиционное графическое представление выпуклых оболочек на диаграммах стабильности пятиэлементных сплавов осложнено присутствием большого числа твердых растворов разного композиционного состава, интерметаллидов в стабильном и квазистабильном состояниях. А также тем, что построение традиционного барицентрического (N – 1)-мерного представления возможно только в проекциях трехмерного композиционного пространства, где N – число элементов в сплаве. В методе обратной выпуклой оболочки для визуализации результатов предложена 2D-диаграмма с осями энергии образования и энергией нулевого уровня в выпуклой оболочке, уровень которой определяется движущей силой фазового разделения на низкокомпонентные реактанты. Сплавы с энергией смешения, превышающей нулевой уровень, относятся к квазистабильным структурам. Вершинами выпуклой оболочки являются стабильные фазы (реактанты выпуклой оболочки) или интерметаллические сплавы, найденные в кристаллографической базе Material Project [16]. Состав фаз на качественном уровне регулируется формой и цветовой градацией маркеров, а стрелки и их ширина свидетельствуют о реакции соседних сплавов и долю фаз. Форма маркеров определяет число компонент в фазе. Стабильность сплавов определяется выражением [18]:

$$\Delta G = \Delta H - TS; \tag{7}$$

$$\Delta S_{ss} = k_{\text{B}} \sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i = R\ln(n), \tag{8}$$

где G – свободная энергия Гиббса, ΔH – энтальпия смешения, ΔS_{ss} – энтропия смешения твердых растворов, x_i – молярная доля i элемента в ВЭС. Для ВЭС учитывается разделение низкокомпонентных реактантов, поэтому формула (8) должна быть модифицирована следующим образом:

$$\Delta S_{ss} = R\ln\left(\frac{n}{n-1}\right). \tag{9}$$

Энтальпия ΔH n-атомной смеси равна

$$\Delta H = \sum_i \sum_{i>j} \Omega_{i,j} x_i x_j = \sum_i \sum_{i>j} \Omega_{i,j} \left(\frac{1}{n}\right)^2,$$

где $\Omega_{i,j}$ – бинарное взаимодействие, и для эквиатомного состава определяется выражением [18]:

$$\Omega_{i,j} = 4\left[E_{ij}^{SQS} - \frac{1}{2}\left(E_i - E_j\right)\right], \tag{10}$$

где E_{ij}^{SQS} – энергия бинарной решетки, определяемой из первых принципов в рамках кластерного приближения в коде ATAT [27], E_i, E_j – энергии решеток чистых компонентов. Результаты расчетов стабильности по формуле (7) приведены на рис. 1. Расчеты показали, что ВЭС-сплав NbTiHfVZr после затвердевания находится в стабильном состоянии, примерно до 1200 K. Энтальпия смешения оказывается отрицательной в указанном интервале температур, однако при дальнейшем понижении температуры сплав NbTiHfVZr квазистабилен. Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что эквиатомный 4-х элементный сплав NbTiHfZr оказывается даже более стабильным по сравнению с пятиэлементным сплавом NbTiHfVZr. В самом деле, моделирование стабильности методом обратной выпуклой оболочкой показало, что для сплава NbTiHfZr энергия смешения меньше, чем в сплаве NbTiHfVZr, и интервал стабильности распространяется вплоть до комнатной температуры, рис. 2. Поиск решеток эквиатомных составов для сплавов NbTiHfVZr, NbTiHfZr может быть реализован в коде USPEX [13, 14, 28]. В результате прогнозирования решеток было обнаружено около 300 стабильных и квазистабильных эталонов фиксированного состава как для NbTiHfVZr, так и NbTiHfZr, которые включали в себя и простые кубические решетки с разным пространственным распределением атомов (рис. 3, рис. 4). Необходимо отметить, однако, что решетки кубического класса с пространственной группой (185–230) на конечном этапе симметризации не были обнаружены. Параметры решеток, пространственная группа приведены в табл. 1–3, а пространственное распределение атомов в решетках на рис. 3, 4. Необходимо отметить также, что для всех решеток известны координаты атомов, однако вследствие большого объема эти данные в статье не приводятся. В табл. 1–3 приведены энергии решеток фаз, найденные из первых принципов в

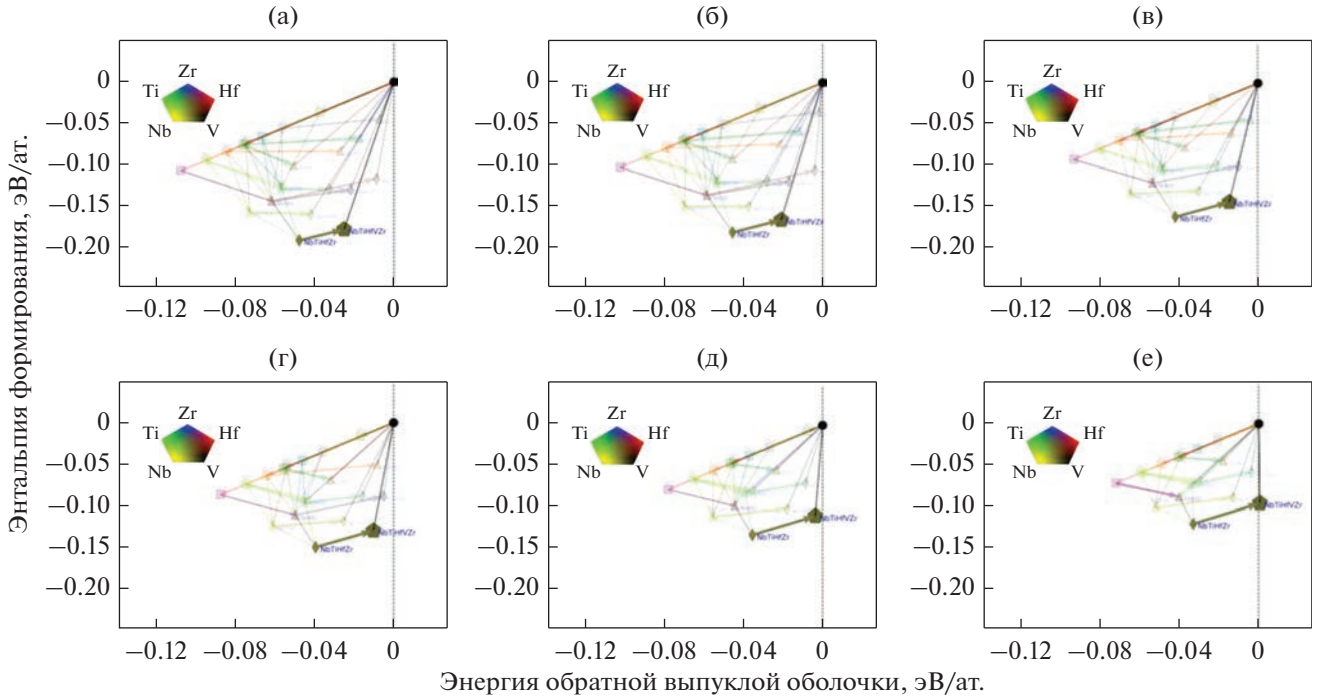


Рис. 1. Обратная выпуклая оболочка ВЭС NbTiHfVZr при разных температурах: а – $T = 1850$; б – 1600; в – 1550; г – 1300; д – 1300; е – 1200 K.

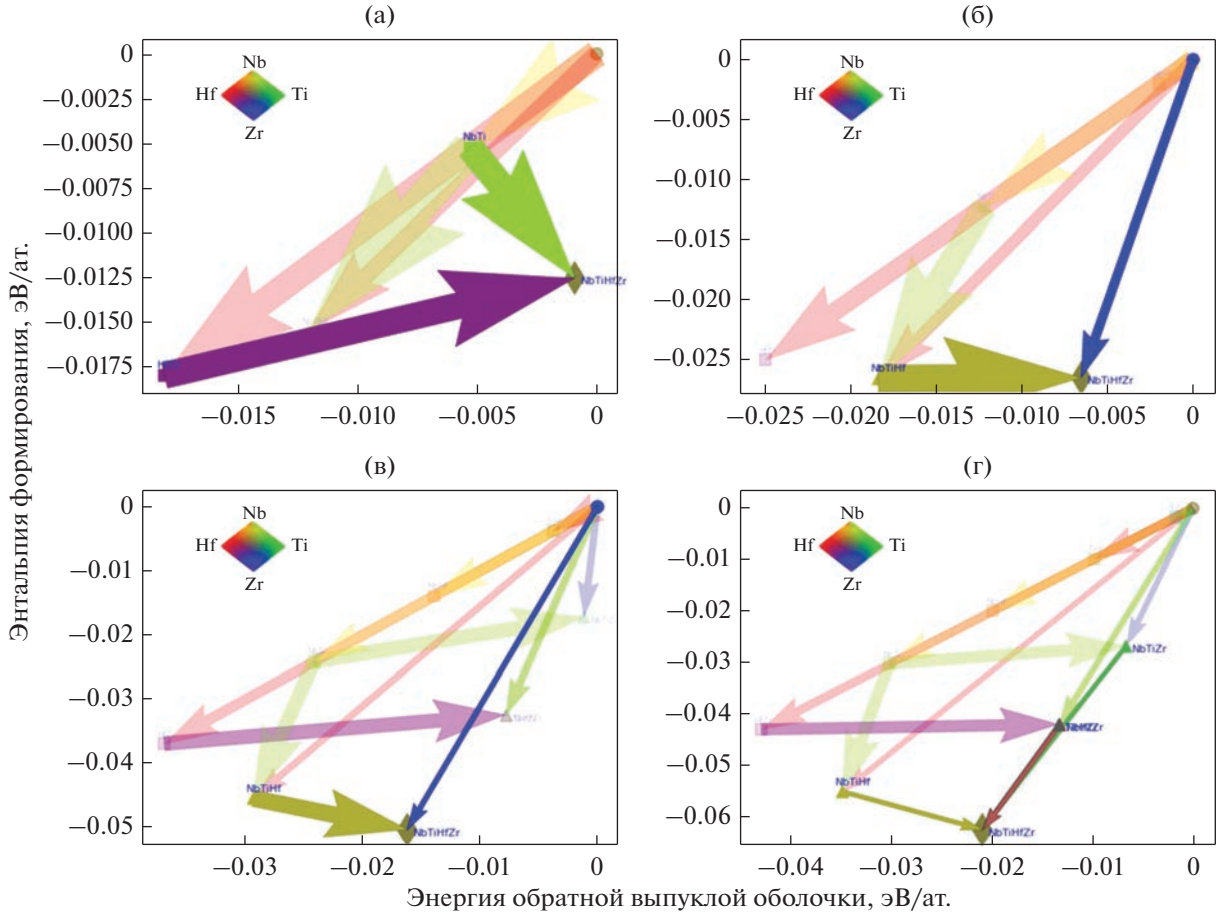


Рис. 2. Обратная выпуклая оболочка ВЭС NbTiHfZr при разных температурах: а – $T = 293$; б – 409; в – 609; г – 709 K.

Таблица 2. Структурные параметры решеток и доля фаз в сплаве NbTiHfVZr

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	alpfa	beta	gamma	E, эВ	K_{wp}, %	Простр. группа
NbTiHfVZr-1	4.757	4.757	4.757	90.00	90.00	90.00	−13585.103	12.44	*P*1, Triclinic
NbTiHfVZr-2	4.150	4.150	4.150	90.00	90.00	90.00	−6807.276	20.57	

коде CASTEP в настоящей работе, детали расчетов в коде обсуждаются в работах [19, 20]. Результаты анализа критических показателей, расчеты стабильности в методе InverseHubWeb свидетельствуют о том, обнаруженные эволюционным кодом простые кубические решетки как для сплава NbTiHfVZr, так и NbTiHfZr, находятся в стабильном состоянии в соответствующих температурных интервалах. Необходимо отметить, однако, что в процессе прогнозирования интервалов стабильности по формулам (7)–(10) рассматривается только химическое взаимодействие, без торсионного вклада, магнитного упорядочения и т.д. В этих условиях невозможно предсказать сложнейшие процессы релаксации решеток, экспериментально наблюдаемых в ВЭС NbTiHfZr [10].

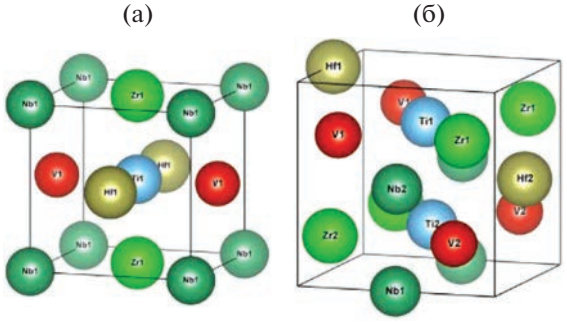


Рис. 3. Пространственное распределение атомов в решетках сплава NbTiHfVZr: а – NbTiHfVZr-1; б – NbTiHfVZr-2.

Для определения структурного состояния актуальна экспериментальная дифрактограмма сплава NbTiHfVZr [1]. Дифрактограмма позволяет количественно оценить вклады эталонов в интегральную интенсивность методом Ритвельда [19, 20]. В качестве приложения полученных результатов в работе была рассмотрена модель экспериментальной дифрактограммы ВЭС NbTiHfVZr, которая может быть некоторым приближением к эксперименту. В работе модельная дифрактограмма была построена на основе известного углового распределения основных рефлексов ОЦК-решетки, которые приведены в работах [1, 20], а также параметра решетки [1].

На следующем этапе указанная модель была использована для полнопрофильного уточнения интегральной интенсивности эталонных решеток из кристаллографической базы, созданной посредством USPEX. Рассматривали только эталоны кубического класса с пространственной группой P1 ВЭС NbTiHfZr, NbTiHfVZr, включая и близкие к простым ОЦК-решеткам (рис. 3а, рис. 4в, 4г). В эталонах присутствуют атомы, распределенные как по вершинам куба, так и в центре [0.5 0.5 0.5]. Для удобства решетки обозначены следующим образом: NbTiHfVZr-1, NbTiHfVZr-2, NbTiHfZr-79, NbTiHfZr-187, NbTiHfZr-39, NbTiHfZr-74. Теоретические дифрактограммы эталонов приведены на рис. 5, 6. Сходимость к экспериментальной модели (рис. 6б) количественно оценивали критерием согласия (K_{wp}, табл. 2, 3). Оценки свидетельствуют о том, что теоретические полнопро-

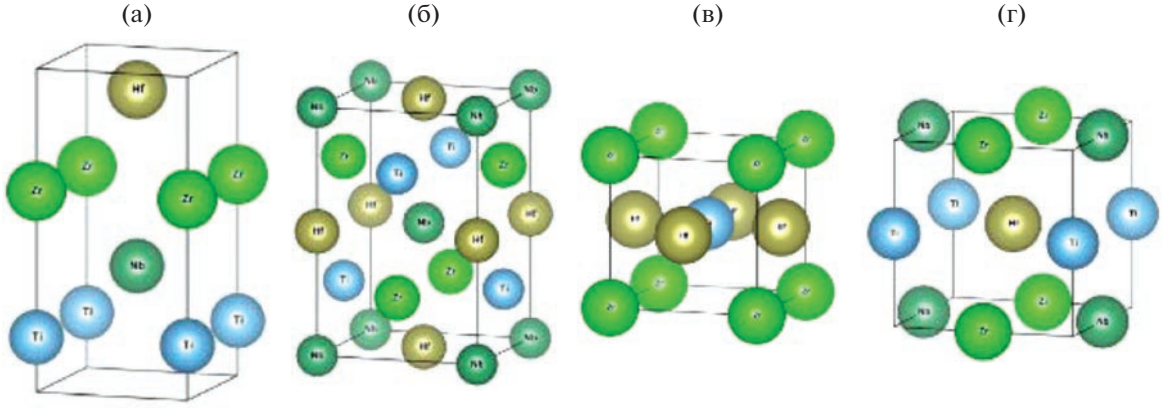


Рис. 4. Пространственное распределение атомов в решетках ВЭС соединения NbTiHfZr: а – NbTiHfZr-79; б – NbTiHfZr-187; в – NbTiHfZr-39; г – NbTiHfZr-74.

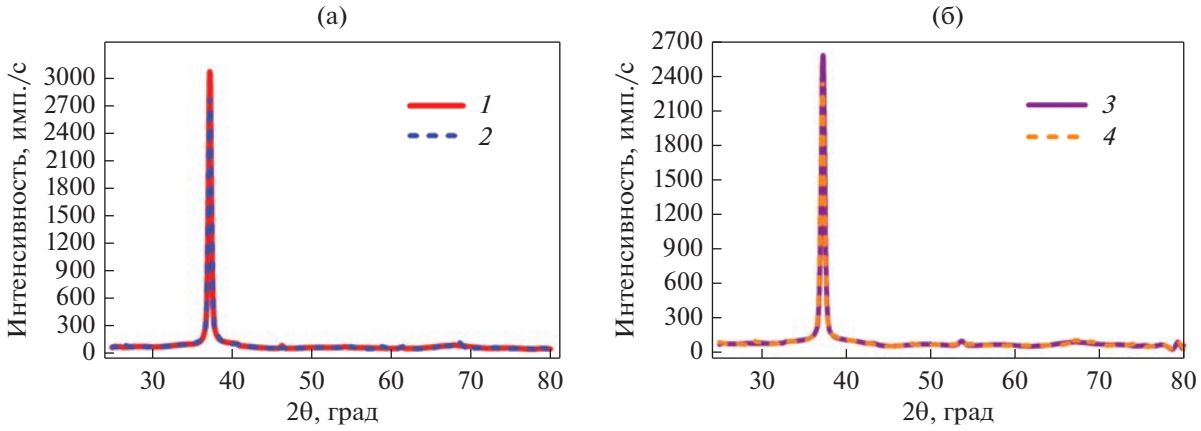


Рис. 5. Теоретические дифрактограммы различных эталонов ВЭС соединения NbTiHfZr: (а) *1* – NbTiHfZr-39, *2* – NbTiHfZr-187; (б) *3* – NbTiHfZr-74, *4* – NbTiHfZr-79.

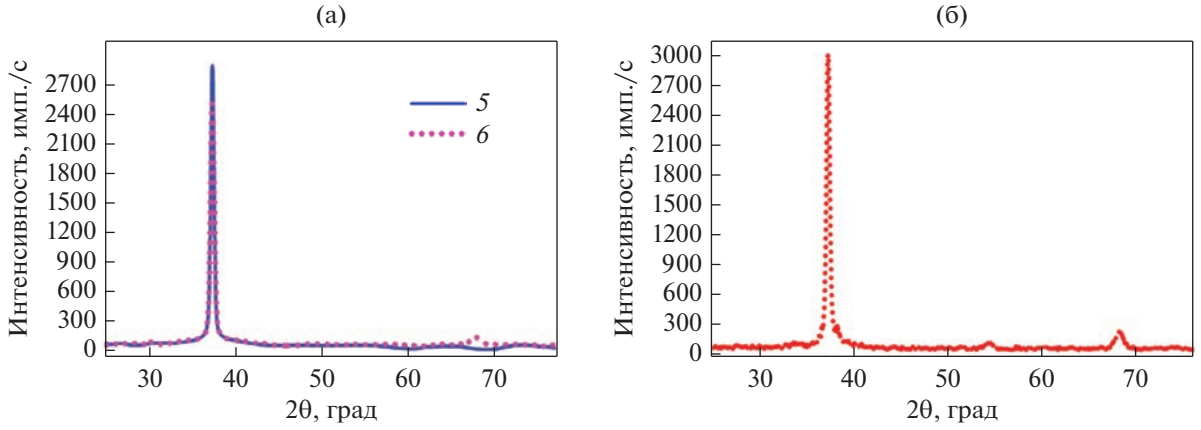


Рис. 6. Дифрактограммы ВЭС соединения NbTiHfVZr: (а) *5* – NbTiHfVZr-1, *6* – NbTiHfVZr-2; (б) модель экспериментальной дифрактограммы [1].

фильные интенсивности исследуемых решеток составляют значительную долю (табл. 2, 3, рис. 5, 6). Расходимости интенсивностей оказываются менее 23%, (K_{wp} < 22.56%). На рис. 3, 4 приведены 3*D*-модели решеток NbTiHfVZr, NbTiHfZr, вклад которых в интегральную интенсивность оказывается значительным. Полная структурная информация эталонов NbTiHfVZr-1, NbTiHfVZr-2, NbTiHfZr-79, NbTiHfZr-187, NbTiHfZr-39, NbTiHfZr-74 позволяет оценить термомеханические свойства решеток, в частности, при комнатной температуре с помощью электронного ресурса [13]. Оценки производятся в рамках первопринципных расчетов в коде VASP [13]. Результаты расчетов приведены в табл. 4. В таблице указаны удельная энергия (E), объемный модуль упругости (B), модуль сдвига (E), удельная теплоемкость (C_p), температура Дебая (T_D) и коэффициент линейного расширения (k). Необходимо отметить,

Таблица 3. Структурные параметры решеток в сплаве NbTiHfZr

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	alpfa	beta	gamma	E, эВ	K_{wp}, %	Простр. группа
NbTiHfZr-79	3.385	3.385	3.385	90.00	90.00	90.00	–4844.362	22.56	*P*1, Triclinic
NbTiHfZr-187	4.721	4.721	4.721	90.00	90.00	90.00	–9687.994	17.44	
NbTiHfZr-39	3.406	3.406	3.406	90.00	90.00	90.00	–6546.091	16.87	
NbTiHfZr-74	4.181	4.181	4.181	90.00	90.00	90.00	–4843.534	19.94	

Таблица 4. Термомеханические свойства ВЭС соединений при 293 K

Фаза	Состав	E, эВ/яч.	B, ГПа	E, ГПа	C_p, k_b/яч.	T_D, K	k, 10^{-5}, K^{-1}
NbTiHfVZr-1	$Hf_2Nb_2Ti_2V_2Zr_2$	−7.35	224.11	116.5	28.04	410.49	5.41
NbTiHfVZr-2	HfNbTiVZr	−7.47	186.39	91.32	14.05	354.37	5.34
NbTiHfZr-79	NbHfTiZr	−7.47	236.87	157.8	11.21	409.25	5.46
NbTiHfZr-187	HfNbTiZr	−7.9	147.79	50.86	11.72	287.2	5.34
NbTiHfZr-39	HfNbTiZr	−7.9	135.45	46.74	11.65	270.47	5.33
NbTiHfZr-74	$Hf_2Nb_2Ti_2Zr_2$	−7.91	136.71	48.79	11.72	277.39	5.34

что теплоемкость C_p приведена в единицах постоянной Больцмана (k_B). Результаты свидетельствуют о том, что эталонные решетки NbTiHfVZr-1, NbTiHfVZr-2, NbTiHfZr-79, NbTiHfZr-187, NbTiHfZr-39 NbTiHfZr-74 обладают высокой связанной энергией ($|E|$), по уровню значений упругих модулей относятся к высокопрочным материалам, а по величине связанной энергии к ВЭС 2-го поколения. Важно также отметить, что значения удельной энергии $|E|$ решеток NbTiHfZr оказываются выше, чем для NbTiHfVZr, что согласуется с более высокой стабилизацией указанных сплавов. Полученные данные по значениям модулей упругости удовлетворительно согласуются также с результатами работ [1, 2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе была использована полная группа критических показателей, которая однозначно идентифицирует структурное состояние NbTiHfVZr как ВЭС, его принадлежность к стабильным однофазным материалам на основе твердых растворов, аморфных фаз. Более детальное прогнозирование стабильности NbTiHfVZr методом InverseHubWeb показало, что сплав эквиатомного состава NbTiHfVZr относится к стабильным высокоэнтропийным сплавам при температурах, превышающих $T \approx 1200$ K (и до $T_{пл}$) на основе твердого раствора.

Методом InverseHubWeb было установлено, что к стабильным сплавам относится также NbTiHfZr с интервалом стабильности вплоть до комнатной температуры. Прогноз решеток эквиатомного состава эволюционным методом позволил создать 4-, 5-элементные сплавы эталонов (NbTiHfZr, NbTiHfVZr), и в соответствии с типом твердого раствора ВЭС выделяются простые кубические решетки (эталоны) с пространственной группой $P1$.

Совокупность данных, первопринципные оценки энергии эталонов, энергии смешения, результаты анализа критических показателей, метод InverseHubWeb, указывают на то, что простые кубические решетки сплавов NbTiHfZr, NbTiHfVZr находятся в стабильном состоянии в соответствующих температурных интервалах.

Применение модели экспериментальной дифрактограммы позволило идентифицировать структурное состояние ВЭС NbTiHfZr, NbTiHfVZr. Показано, что оно связано с простыми решетками кубического класса. Простые кубические решетки NbTiHfVZr-1, NbTiHfVZr-2, NbTiHfZr-79, NbTiHfZr-187, NbTiHfZr-39, NbTiHfZr-74 стабильны, составляют высокую долю в экспериментальной дифрактограмме, и для них известна полная структурная информация. Как следствие, указанные решетки могут быть основой кристаллографической базы данных, используемой для идентификации структурного состояния ВЭС NbTiHfZr, NbTiHfVZr, и использования в последующем фазовом, термомеханическом анализе в широких температурных интервалах стабильности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30007 https://rscf.ru/project/21-79-30007/, ФГБОУ ВО Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростовская обл.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fazakas É., Zadorozhnyy V., Varga L.K., Inoue A., Louzguine-Luzgin D.V., Tian F., Vitos L.* Experimental and theoretical study of $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}X_{20}$ (X = V or Cr) refractory high-entropy alloys // Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2014. V. 47. P. 131–138.
2. *Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T., Si J.J., Zhu J., Wang Y.D., Hui X.D.* A refractory $Hf_{25}Nb_{25}Ti_{25}Zr_{25}$ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties // Mater. Letters. 2014. V. 130. P. 277–280.
3. *Senkov O.N., Wilks G.B.* Mechanical properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ refractory high entropy alloys // Intermetallics. 2011. V. 19(5). P. 698–706.
4. *Li Z., Pradeep K., Deng Y., Raabe D., Tasan C.C.* Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off // Nature. 2016. V. 534. P. 227–230.
5. *Li R., Xie L., Wang W., Liaw P.K., Zhang Y.* High-Throughput Calculations for High-Entropy Alloys: A Brief Review // Frontier in Materials. 2020. V. 7. P. 1–12.

6. *Lee K., Ayyasamy M.V., Delsa P., Hartnett T.Q., Balachandran P.V.* Phase classification of multi-principal element alloys via interpretable machine learning // Comp. Mater. 2022. V. 8. 25. P. 1–12.
7. *Rajendrachari S.* An Overview of High-Entropy Alloys Prepared by Mechanical Alloying Followed by the Characterization of Their Microstructure and Various Properties // Alloys. 2022. V. 1 (2). P. 116–134.
8. *Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P., Chen G.L., Liaw P.K.* Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys // Adv. Eng. Mater. 2008. V. 10. P. 534–538.
9. *Eshed E., Larianovsky N., Kovalevsky A., Popov V.Jr., Gorbachev I., Popov V., Katz-Demyanetz A.* Microstructural Evolution and Phase Formation in 2nd-Generation Refractory-Based High Entropy Alloys // Materials. 2018. V. 11. P. 75. https://doi.org/10.3390/ma11020175
10. *Ryltsev R.E., Estemirova S.Kh., Gaviko V.S., Yagodin D.A., Bykov V.A., Sterkhov E.V., Cherepanova L.A., Sipatov I.S., Balyakin I.A., Uporov S.A.* Structural evolution in TiZrHfNb high-entropy alloy // Materialia. 2022. V. 21. P. 101311. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101311
11. *Rogachev A., Kovalev D., Fourmont A. Vadchenko S., Kochetov N., Shkodich N., Baras F, Politano O., Moskovskikh D.* Structural Transformations in Medium- and High-Entropy Alloy Systems in Course of High-Energy Ball Milling // Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth. 2022. V. 31. P. 62–68.
12. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. Учеб. Для вузов. 4-е издание. М.: Высш. шк. Изд-во “Академия”, 2001. 743 с.
13. *Oganov A.R., Glass C.W.* Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // J. Chem. Phys. 2006. V. 124 (24). P. 244704. https://doi.org/10.1063/1.2210932
14. *Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M.* How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works and Why // Accounts Chem. Research. 2011. V. 44 (3). P. 227–237.
15. Электронный доступ: https://www.aflowlib.org/search.
16. Электронный доступ: https://materialsproject.org/.
17. *Evans D., Chen J., Bokas G., Chen W., Hautier G., Sun W.* Visualizing temperature-dependent phase stability in high entropy alloys // Comput. Mater. 2021. V. 7. № 151. P. 1–9.
18. *Bokas G.B., Chen W., Hilhorst A., Jacques P.J., Gorsse S., Hautier G.* Unveiling the thermodynamic driving forces for high entropy alloys formation through big data ab initio analysis // Scripta Materialia. 2021. V. 202. P. 1–5.
19. *Kosmachev P.V., Abzaev Yu.A., Vlasov V.A.* Quantitative phase analysis of plasma-treated high-silica materials // Russian Physics Journal. 2018. V. 61. № 2. P. 264–269.
20. *Ivanov Yu.F., Abzaev Y.A., Gromov V.E., Konovalov S.V., Klopotov A A. and Semin A.P.* Phase analysis and structural state of AlCoFeCrNi high-entropy alloy of non-equiatomic composition // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2509. P. 020087. https://doi.org/10.1063/5.0085244
21. *Guo S., Liu C.T.* Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // Progress Natural Sci.: Material International. 2020. V. 21. P. 43–446.
22. *Yeh J, Chen S, Lin S, Gan J, Chin T, Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Advance Engineering Materials. 2004. V. 6 (5). P. 299–303.
23. *Yeh J.W.* Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // JOM. 2013. V. 65. P. 1759–1771.
24. *Zhang R.F., Zhang S.H., He Z.J., Jing J., Sheng S.H.* Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema’s Theory // Computer Physics Communications. 2016. V. 209. P. 58–69.
25. Электронный доступ: https://en.wikipedia.org/wiki/Melting_points_of_the_elements.
26. *Daryoush S., Mirzadeh H., Ataie A.* Amorphization, mechano-crystallization, and crystallization kinetics of mechanically alloyed AlFeCuZnTi high-entropy alloys // Materials Letters. 2022. V. 307. P. 131098. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131098
27. *Bäker M.* Calculating phase diagrams with ATAT //arXiv: 1907.10151v1. https://doi.org/10.48550/arXiv.1907.10151
28. Электронный доступ: http://nano.sfedu.ru/ru/structure/facilities/supercomputer-blokhin/.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 748–755

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15-194.56:621.785.52:620.179.147

ВЛИЯНИЕ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

© 2023 г. Р. А. Саврай[a, *], П. А. Скорынина[a], А. В. Макаров[a, b], Л. Х. Коган[b], А. И. Меньшаков[c, d]

[a] *Институт машиноведения им. Э.С. Горкунова УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия*

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

[c] *Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия*

[d] *Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*

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

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.
После доработки 22.06.2023 г.
Принята к публикации 01.07.2023 г.

Исследованы микротвердость и электромагнитные характеристики 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 повышению микротвердости поверхности стали от 200 до 1100 *HV* 0.025. Общая глубина упрочнения составила 25 мкм после цементации при $T = 350$°C и 300 мкм после цементации при $T = 500$°C. Фрикционная обработка приводит к повышению микротвердости стали до 600 *HV* 0.025 при общей глубине упрочнения 500 мкм. Показано, что диффузионно-активный слой с дисперсной структурой, сформированный в результате предварительной фрикционной обработки, способствует дополнительному упрочнению стали (до 1275 *HV* 0.025) при последующей низкотемпературной (350°C) цементации. Комбинированная обработка с цементацией при температуре 500°C приводит к повышению микротвердости стали до 820 *HV* 0.025, а общая глубина упрочнения составляет 500 мкм для обоих режимов комбинированной обработки. Установлено также, что плазменная цементация исследованной стали приводит к снижению показаний вихретокового прибора по сравнению со сталью в закаленном состоянии и их росту по сравнению со сталью, подвергнутой фрикционной обработке, что может быть использовано для разработки методик контроля качества таких обработок.

Ключевые слова: коррозионностойкая аустенитная сталь, плазменная цементация, фрикционная обработка, микротвердость, электромагнитные характеристики

DOI: 10.31857/S0015323023600697, **EDN:** OMIVLC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из перспективных направлений упрочнения поверхности изделий из аустенитных нержавеющих сталей является применение методов низкотемпературного химического модифицирования, таких как плазменная цементация или плазменное азотирование, в сочетании с деформационным воздействием [1–10]. Важнейшими характеристиками модифицированной стали являются ее твердость и глубина упрочнения. Известно, что плазменная цементация приводит к существенному повышению твердости поверхности аустенитных сталей до 680–1100 *HV* [11–16]. Комбинированная обработка, включающая деформационное воздействие, позволяет существенно повысить твердость стали по сравнению с плазменной обработкой [1, 3]. Отметим, что последовательность технологических операций при комбинированной обработке может быть разной, однако предварительная деформация позволяет сформировать модифицированный слой большей глубины за счет ускорения диффузии углерода или азота [3]. Наше предыдущее исследование также показало, что комбинированная обработка аустенитной стали AISI 321, включающая фрикционную обработку скользящим индентором и последующую плазменную цементацию при температурах 350 и 500°C, способствует формированию диффузионно-активного слоя с дисперсной структурой [17]. Следовательно, в случае проведения плазменной

цементации аустентной стали после предварительной фрикционной обработки можно ожидать большей твердости и глубины упрочнения, однако этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Упрочняющие деформационные, плазменные и комбинированные обработки приводят к формированию поверхностных слоев, которые могут существенно отличаться от материала основы не только по механическим, но и по физическим свойствам. Изучение физических свойств модифицированных сталей представляется актуальной задачей, поскольку физические характеристики могут быть использованы в качестве параметров физического неразрушающего контроля качества модифицирующих обработок. Для исследования упрочненных слоев широкое распространение получили ультразвуковой [18], магнитный [19, 20] и вихретоковый [21–24] методы, при этом к преимуществам последнего можно отнести возможность контроля свойств материалов с низкой магнитной проницаемостью [25–27]. Данные методы используют для оценки глубины цементованного слоя [18], объемной доли карбидов [19], содержания углерода [22], микротвердости [23] и фазового состава [20, 23, 24] в аустенитных нержавеющих сталях, подвергнутых различным поверхностным обработкам. Однако в литературе отсутствуют работы, посвященные исследованию физических свойств аустенитных сталей после комбинированной обработки, включающей фрикционную обработку и последующую плазменную цементацию.

Цель настоящей работы – исследование микротвердости и электромагнитных характеристик 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 (аналог 12Х18Н9Т) 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 × 25 × × 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 воду, механическому шлифованию и электролитическому полированию в сернофосфорном 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).

Таблица 1. Виды обработки стали AISI 321

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

Фрикционную обработку образцов проводили на лабораторной установке в безокислительной 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, с нагрузкой на индентор $P = 392$ Н и однократном сканировании поверхности образца со смещением индентора $d = 0.1$ мм на каждый двойной ход. Цементацию образцов проводили в аргоно-ацетиленовой ($Ar + C_2H_2$) плазме низкоэнергетичного электронного пучка при температуре $T = 350$ и 500°C. Подробное описание технологических параметров плазменной цементации и схема лабораторной установки представлены в работе [17].

Микротвердость по методу восстановленного отпечатка определяли на твердомере Shimadzu HMV-G21DT при нагрузке 0.245 Н, скорости нагружения 40 мкм/с и выдержке под нагрузкой 15 с. Изменение микротвердости по глубине модифицированного слоя исследовали на поперечном шлифе. Методики и результаты структурных исследований представлены в работе [17].

Измерения электромагнитных параметров выполняли на лабораторном макете вихретокового прибора с использованием дифференциально включенных накладных трансформаторных вихретоковых преобразователей с плоской торцевой поверхностью на частотах возбуждения преобразователя $f = 24$; 36; 72; 96, 112 и 124 кГц. Показание вихретокового прибора α находили как среднее арифметическое по 5–6 измерениям. Абсолютная погрешность измерений величины α составила $\Delta\alpha = 3$ дел. Подробное описание и схема вихретокового прибора, порядок балансировки схемы

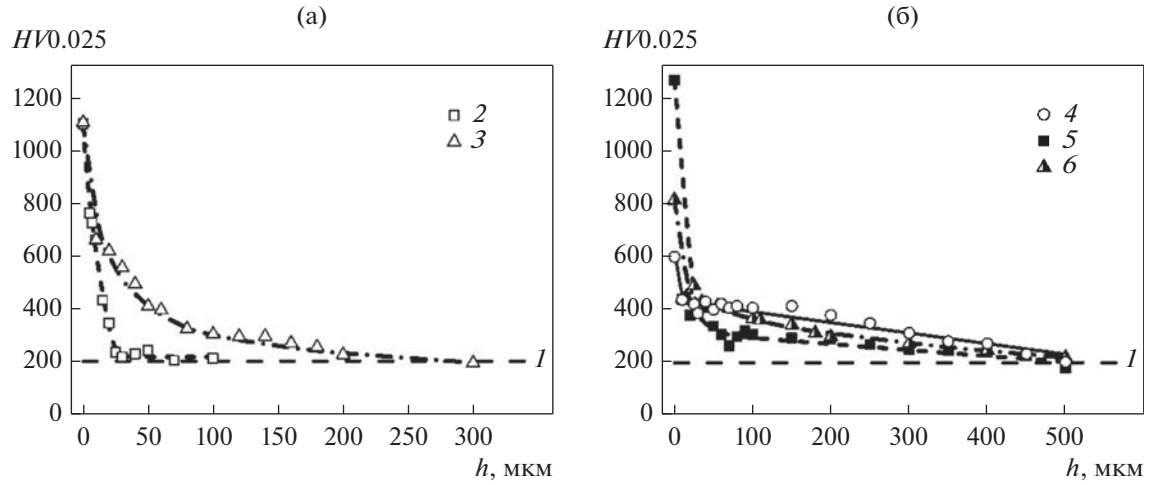


Рис. 1. Распределение микротвердости *HV*0.025 в поверхностном слое стали AISI 321, подвергнутой закалке (а) и поверхностной фрикционной обработке (б); после закалки (*1*), после плазменной цементации при температуре T = = 350 (*2*) и 500°C (*3*), после фрикционной обработки (*4*), после фрикционной обработки и плазменной цементации при T = 350 (*5*) и 500°C (*6*).

измерений и настройки чувствительности, а также схематическое изображение использованного преобразователя с указанием размеров обмотки возбуждения и сердечников приведены в [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения микротвердости стали AISI 321 после различных обработок представлены на рис. 1. Как видно из этих данных, плазменная цементация при температурах T = 350 и 500°C приводит к повышению микротвердости поверхности стали AISI 321 в 5.5 раза, а именно от 200 до 1100 *HV* 0.025 (рис. 1а). Следовательно, поверхность стали после плазменной цементации при обеих температурах имеет близкий уровень твердости. Однако, как было показано в работе [17], структурное состояние стали AISI 321 после цементации при температурах T = 350 и 500°C отличается. В первом случае фазовый состав можно определить как $\gamma_C + \gamma + Cr_{23}C_6$ (где γ_C – пересыщенный углеродом аустенит [29]), во втором случае как $\gamma + Cr_{23}C_6 + Fe_3C$ (после закалки сталь AISI 321 находится в аустенитном состоянии). Соответственно, основными механизмами упрочнения при цементации являются твердорастворное упрочнение вследствие насыщения аустенита углеродом и дисперсионное упрочнение в результате выделения карбида хрома $Cr_{23}C_6$ и цементита Fe_3C. После цементации при T = 350°C преобладающий вклад, по-видимому, вносит твердорастворное упрочнение, тогда как после цементации при T = 500°C возрастает роль дисперсионного упрочнения. Отметим, что после цементации при T = 350°C общая глубина упрочнения практически соответствует глубине наблюдаемого в [17] модифицированного слоя (25 мкм), а после цементации при T = 500°C общая глубина упрочнения (300 мкм) существенно превосходит глубину этого слоя (45–50 мкм) с видимым изменением структуры. При этом формируемые упрочненные слои являются градиентными, однако переход к неупрочненной основе после цементации при T = 350°C более резкий (рис. 1а).

Фрикционная обработка приводит к повышению микротвердости поверхности стали AISI 321 в 3 раза, а именно, от 200 до 600 *HV*0.025, при общей глубине упрочнения около 500 мкм (рис. 1б). Рост микротвердости обусловлен деформационным упрочнением и формированием мартенсита деформации в количестве 72 об. % [17]. С увеличением глубины до 20–25 мкм микротвердость резко снижается, а на глубине более 25 мкм наблюдается ее плавное снижение (рис. 1б). Это обусловлено тем, что на глубине до 20–25 мкм формируется слой с наиболее дисперсной структурой, которая на большей глубине переходит в структуру деформированного аустенита [17]. Отметим, что достигнутые значения микротвердости поверхности не являются максимально возможными для данного вида обработки (более 800 *HV*0.025), когда в поверхностном слое стали формируется 100 об. %. мартенсита деформации [30].

Комбинированная обработка, включающая фрикционную обработку и плазменную цементацию при температуре T = 350°C, приводит к дополнительному упрочнению поверхности стали по сравнению с фрикционной обработкой. При этом микротвердость достигает величины 1275 *HV*0.025 (рис. 1б). Фазовый состав после такой обработки можно определить как $\alpha' + \gamma + Cr_{23}C_6$, при этом

количество α-фазы не изменяется и остается на уровне 72 об. % [17]. Следовательно, такой значительный рост микротвердости обусловлен твердорастворным упрочнением вследствие насыщения поверхностного слоя углеродом и дисперсионного упрочнения в результате выделения карбида хрома $Cr_{23}C_6$. Однако с увеличением глубины микротвердость резко снижается до значений, характерных для стали, упрочненной только с помощью фрикционной обработки, и даже несколько ниже вследствие протекающих процессов возврата в наклепанном аустените при нагреве в процессе цементации. Общая глубина упрочнения при этом сохраняется (рис. 1б). Таким образом, очевидно, что диффузионно-активный слой с дисперсной структурой, сформированный в результате предварительной фрикционной обработки, способствует дополнительному упрочнению при последующей цементации.

В результате комбинированной обработки, включающей фрикционную обработку и плазменную цементацию при температуре $T = 500$°C, микротвердость поверхности составила 820 *HV*0.025, что на 455 единиц ниже, чем для стали, подвергнутой фрикционной обработке и цементации при $T = 350$°C (рис. 1б). Более того, микротвердость поверхности также на 280 единиц ниже, чем для стали, подвергнутой только цементации при $T = 500$°C (рис. 1а). Фазовый состав после такой обработки можно определить как $\gamma + Cr_{23}C_6 + Fe_3C$, при этом α-фаза полностью отсутствует в структуре стали [17]. Следовательно, более низкие значения микротвердости обусловлены, с одной стороны, отсутствием мартенсита деформации, а с другой стороны, выделением более крупных карбидов [17], в результате чего эффективность дисперсионного упрочнения существенно снижается. Тем не менее, с увеличением глубины общий уровень микротвердости после фрикционной обработки и цементации при $T = 500$°C выше, чем после фрикционной обработки и цементации при $T = 350$°C (рис. 1б), что обусловлено увеличением скорости диффузии углерода в стали при более высокой температуре обработки. Общая глубина упрочнения для обоих режимов комбинированной обработки составляет 500 мкм, что соответствует глубине деформационного упрочнения при фрикционной обработке. Однако комбинированную обработку, включающую фрикционную обработку и плазменную цементацию, целесообразно проводить при температуре цементации 350°C, поскольку в этом случае достигается более высокий уровень упрочнения поверхности стали.

Результаты измерения электромагнитных характеристик стали AISI 321 после различных обработок приведены на рис. 2. Как видно из представленных данных, показания вихретокового прибора α для стали в закаленном состоянии не являются монотонными (рис. 2а, кривая *1*). Это связано с присутствием в закаленной стали характерной полосчатой структуры, которая представляет собой чередующиеся полосы зерен аустенита с меньшим или большим количеством включений [24]. Механизм влияния неметаллических включений на электромагнитные характеристики обусловлен тем, что включения повышают удельное электросопротивление стали AISI 321. Показания вихретокового прибора являются комплексным параметром и определяются начальной магнитной проницаемостью $\mu_н$ и удельным электрическим сопротивлением ρ объекта измерения при заданной частоте возбуждения *f* вихретокового преобразователя $\alpha \sim \sim \{f/(\mu_н\rho)\}^{1/2}$ [31]. Соответственно, рост электросопротивления будет сопровождаться снижением величины α. Поскольку глубина проникновения электромагнитного поля δ уменьшается с ростом частоты возбуждения *f* вихретокового преобразователя [32], то количество включений в анализируемом объеме материала для каждого значения частоты также будет отличаться. Отметим, что для стали AISI 321 с полностью аустенитной структурой, величина $\delta = 2.710-1.192$ мм в диапазоне частот $f = 24-124$ кГц [24].

Показания вихретокового прибора α при измерении на разных частотах для закаленной (рис. 2а, кривая *1*) и цементованной (рис. 2а, кривые *2*, *3*) стали носят качественно одинаковый характер, однако отличаются по величине. Как видно из рис. 2б, для всех частот возбуждения вихретокового преобразователя цементация в плазме электронного пучка приводит к снижению величины α, при этом после цементации при температуре $T = 350$°C (рис. 2б, кривая *2*) снижение величины α более сильное, чем после цементации при температуре $T = 500$°C (рис. 2б, кривая *3*). Это обусловлено тем, что поверхностные слои стали AISI 321 в результате цементации насыщаются углеродом и при температуре $T = 350$°C формируется пересыщенный углеродом аустенит γ_C, что должно приводить к росту удельного электросопротивления и снижению показаний вихретокового прибора. После цементации при температуре $T = 500$°C вследствие образования большого количества карбидов γ_C-фаза не образуется [17], соответственно, удельное электросопротивление поверхностных слоев стали AISI 321 после цементации при температуре $T = 350$°C будет выше. Отметим, что карбиды также вносят вклад в повышение удельного электросопротивления цементованной стали, однако они образуются при обеих температурах. Важно подчеркнуть, что наблюдаемое снижение показаний вихретокового прибора зависит от частоты. При этом наибольшее изменение величины α наблюдается на частоте $f = 72$ кГц, а не на

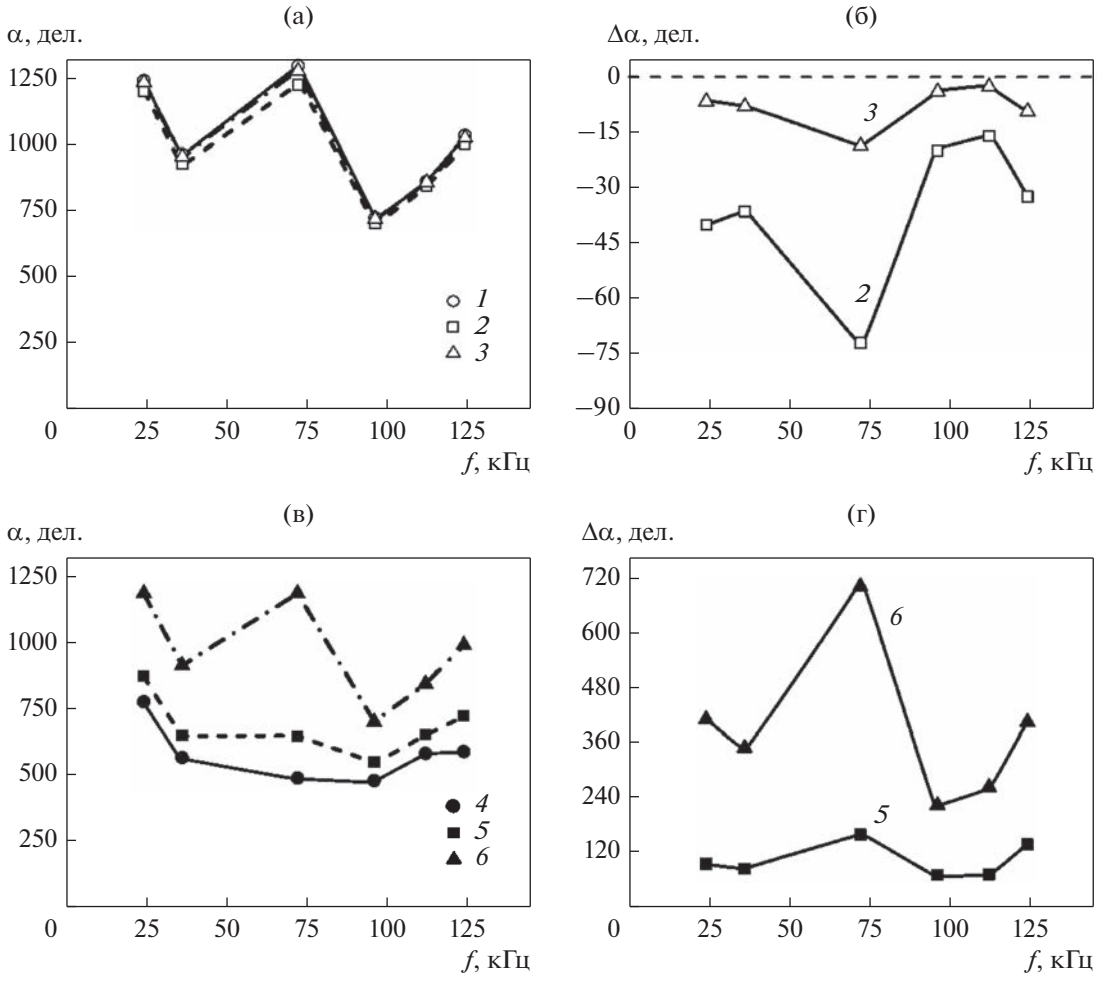


Рис. 2. Влияние частоты возбуждения вихретокового преобразователя f на показания вихретокового прибора α и их изменение Δα при измерении на образцах стали AISI 321, подвергнутой закалке (а, б) и поверхностной фрикционной обработке (в, г); после закалки (*1*), после плазменной цементации при температуре $T = 350$ (*2*) и 500°C (*3*), после фрикционной обработки (*4*), после фрикционной обработки и плазменной цементации при $T = 350$ (*5*) и 500°C (*6*). Δα – изменение величины α относительно базовых значений, за которые приняты показания вихретокового прибора после закалки (*1*) и после фрикционной обработки (*4*).

максимальной использованной частоте $f = 124$ кГц. Хотя в последнем случае анализируется поверхностный слой наименьшей глубины, свойства которого наиболее сильно отличаются от свойств неупрочненной основы. По-видимому, это обусловлено влиянием на электромагнитные характеристики полосчатой структуры и неметаллических включений. Таким образом, на чувствительность вихретокового контроля структурного состояния цементованной стали AISI 321 существенное влияние оказывает состояние неупрочненной основы, что необходимо учитывать в методике контроля.

Фрикционная обработка существенным образом влияет на показания вихретокового прибора α (рис. 2в, кривая *4*). При этом по сравнению с закаленным состоянием (рис. 2а, кривая *1*), после фрикционной обработки величина α снижается для всех используемых частот вихретокового преобразователя и характеризуется немонотонным изменением в зависимости от частоты. Снижение показаний вихретокового прибора обусловлено образованием в упрочненных поверхностных слоях деформационно нестабильной стали AISI 321 ферромагнитной α-фазы (мартенсита деформации), что сопровождается ростом начальной магнитной проницаемости. Однако, как было отмечено выше, фрикционная обработка также приводит к сильному диспергированию структуры поверхностного слоя и резкому увеличению в нем плотности дислокаций. Как показали исследования, например, отожженной стали Ст3 [33], это сопровождается уменьшением начальной магнитной проницаемости и ростом удельного электросопротивления стали. Причиной этого является рост уровня микронапряжений и их градиентов, и, соот-

ветственно, затруднение процессов перемагничивания вследствие увеличения значений критических полей взаимодействия доменных границ с дефектами, границами зерен и фрагментов [34, 35]. Важно подчеркнуть, что наиболее сильно фрикционная обработка влияет именно на начальную магнитную проницаемость [33]. Таким образом, степень деформации с одной стороны, и количество мартенсита деформации с другой стороны, оказывают на величину магнитной проницаемости стали конкурирующее влияние. Исследования стали AISI 321, подвергнутой фрикционной обработке, показали, что величина остаточных напряжений и количество мартенсита деформации неодинаковы на различной глубине. В частности, с увеличением глубины уровень остаточных напряжений снижается значительно более интенсивно, чем количество мартенсита деформации [24]. Поэтому увеличение частоты f, т.е. уменьшение глубины анализируемого слоя, сначала сопровождается снижением величины α вследствие преимущественного влияния возрастающего количества мартенсита деформации, а затем ее ростом вследствие конкурирующего влияния резко возрастающего уровня остаточных напряжений (рис. 2в, кривая *4*). Отметим, что образование ферромагнитной α-фазы существенно снижает глубину проникновения электромагнитного поля. Для стали AISI 321 при содержании мартенсита деформации в поверхностном слое в количестве 100 об. %, величина $\delta = 0.188–0.083$ мм в диапазоне частот $f = 24–124$ кГц [24].

Для стали AISI 321, подвергнутой комбинированной обработке, показания вихретокового прибора α при измерении на разных частотах отличаются как по величине, так и по характеру зависимости (рис. 2в, кривые *5*, *6*). Как видно из рис. 2г, для всех частот возбуждения вихретокового преобразователя цементация в плазме электронного пучка приводит к росту величины α, при этом после цементации при температуре $T = 350$°C (рис. 2г, кривая *5*) рост величины α менее сильный, чем после цементации при температуре $T = 500$°C (рис. 2г, кривая *6*). Как было отмечено выше, цементация при температуре $T = 350$°C не приводит к уменьшению количества ферромагнитной α-фазы. Однако в результате цементации происходит насыщение α-фазы углеродом, что, с одной стороны, должно приводить к росту удельного электросопротивления, а, с другой стороны, снижению начальной магнитной проницаемости. Известно, что увеличение содержания углерода в сталях оказывает на начальную магнитную проницаемость более сильное влияние, чем на удельное электросопротивление [36]. Поэтому результирующий эффект, даже с учетом влияния карбидной фазы, повышающей удельное электросопротивление, выражается в росте показаний вихретокового прибора (см. рис. 2г, кривая *5*). После цементации при температуре $T = 500$°C ферромагнитная α-фаза полностью отсутствует в структуре стали [17], что приводит к резкому снижению начальной магнитной проницаемости и соответствующему росту показаний вихретокового прибора (рис. 2г, кривая *6*). При этом зависимость показаний вихретокового прибора α от частоты возбуждения вихретокового преобразователя для стали AISI 321, подвергнутой фрикционной обработке и цементации при температуре $T = 500$°C (рис. 2в, кривая *6*), качественно не отличается от соответствующей зависимости для цементованной стали без фрикционной обработки (рис. 2а, кривая *3*), однако несколько ниже по величине. Это обусловлено образованием большого количества карбидов, в частности, неферромагнитного карбида хрома $Cr_{23}C_6$ и слабо ферромагнитного цементита Fe_3C, которые приводит к повышению удельного электросопротивления и, в незначительной степени, начальной магнитной проницаемости стали, что способствует снижению показаний вихретокового прибора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование микротвердости и электромагнитных характеристик 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.

Установлено, что плазменная цементация при $T = 350$ и 500°C приводит к повышению микротвердости поверхности стали AISI 321 от 200 до 1100 HV0.025. Общая глубина упрочнения составила 25 мкм после цементации при $T = 350$°C и 300 мкм после цементации при $T = 500$°C. Фрикционная обработка приводит к повышению микротвердости поверхности стали AISI 321 до 600 HV0.025, при общей глубине упрочнения около 500 мкм. При этом формируемые упрочненные слои являются градиентными.

Показано, что диффузионно-активный слой с дисперсной структурой, сформированный в результате предварительной фрикционной обработки, способствует дополнительному упрочнению поверхности стали (до 1275 HV 0.025) в процессе цементации при $T = 350$°C. Однако комбинированная обработка с цементацией при $T = 500$°C приводит к повышению микротвердости стали только до 820 HV 0.025. Общая глубина упрочнения составляет 500 мкм для обоих режимов комбинированной обработки.

Установлено, что плазменная цементация стали AISI 321 приводит к снижению показаний вихретокового прибора по сравнению со сталью в за-

каленном состоянии и их росту по сравнению со сталью, подвергнутой фрикционной обработке. Полученные результаты могут быть использованы для разработки методик контроля качества поверхностных упрочняющих, в том числе комбинированных обработок аустенитных хромоникелевых сталей.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИМАШ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020790147-4, ИФМ УрО РАН по темам № 122021000033-2 “Структура” и 122021000030-1 “Диагностика”, ИЭФ УрО РАН по теме № 122011200365-3. Измерение микротвердости выполнено в ЦКП “Пластометрия” ИМАШ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsujikawa M., Egawa M., Sone T., Ueda N., Okano T., Higashi K.* Modification of S phase on austenitic stainless steel using fine particle shot peening // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 228. P. S318–S322.
2. *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.
3. *Menezes M.R., Godoy C., Buono V.T.L., Schvartzman 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.
4. *Макаров А.В., Гаврилов Н.В., Самойлова Г.В., Мамаев А.С., Осинцева А.Л., Саврай Р.А.* Влияние непрерывного и газоциклического плазменного азотирования на качество наноструктурированной поверхности аустенитной нержавеющей стали // Обр. металлов (технология, оборудование, инструменты). 2017. № 75. С. 55–66.
5. *Макаров А.В., Самойлова Г.В., Гаврилов Н.В., Мамаев 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.
6. *Makarov A.V., Samoilova G.V., Gavrilov N.V., Mamayev 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 steel in electron beam plasma // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1915. Art. 030011.
7. *Lezhnin N.V., Makarov A.V., Gavrilov N.V., Osintseva A.L., Savrai R.A.* Improving the scratch test properties of plasma-nitrided stainless austenitic steel by preliminary nanostructuring frictional treatment // AIP Conf. Proc. 2018. V. 2053. Art. 040050.
8. *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.
9. *Zhidkov I.S., Kukharenko 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. № 125492.
10. *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.
11. *Lewis D.B., Leyland A., Stevenson P.R., Cawley J., Matthews A.* Metallurgical study of low-temperature plasma carbon diffusion treatments for stainless steels // Surf. Coat. Technol. 1993. V. 60. P. 416–423.
12. *Tsujikawa M., Yoshida D., Yamauchi N., Ueda N., Sone T., Tanaka S.* Surface material design of 316 stainless steel by combination of low temperature carburizing and nitriding // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 507–511.
13. *Adachi S., Ueda N.* Surface hardness improvement of plasma-sprayed AISI 316L stainless steel coating by low-temperature plasma carburizing // Adv. Powder Technol. 2013. V. 24. P. 818–823.
14. *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.
15. *Liu H.Y., Che H.L., Li G.B., Lei M.K.* Low-pressure hollow cathode plasma source carburizing technique at low temperature // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 422. Art. 127511.
16. *Liu H.Y., Che H.L., Gao J.Y., Li G.B., Lei M.K.* Low-pressure hollow cathode plasma source carburizing of AISI 304L austenitic stainless steel at low temperature // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 442. Art. 128548.
17. *Саврай Р.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Меньшаков А.И., Гавико В.С.* Влияние фрикционной обработки и низкотемпературной плазменной цементации на структуру и фазовый состав метастабильной аустенитной стали // ФММ. 2023. Т. 124. № 5. С. 409–416.
18. *Mao H., Li Q., Mao H., Huang Zh., Tang W., Huang H., Yi X., Qing G., Li X.* Nonlinear ultrasonic characterization of carburized case depth // NDT and E Int. 2020. V. 112. Art. 102244.
19. *Silva I.C., Rebello J.M.A, Bruno A.C., Jacques P.J., Nysten B., Dille J.* Structural and magnetic characterization of a carburized cast austenitic steel // Scripta Mater. 2008. V. 59. P. 1010–1013.
20. *Putilova E.A., Goruleva L.S., Zadvorkin S.M.* Effect of frictional treatment of the AISI 321 steel on the change of its hardness and magnetic characteristics [Electronic resource] // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2022. Is. 5. P. 40–49. http://dream-journal.org/issues/2022-5/2022-5_364.html.
21. *Макаров А.В., Коган Л.Х., Горкунов Э.С., Колобылин Ю.М.* Вихретоковый контроль износостойко-

сти цементированной хромоникелевой стали 20ХН3А // Дефектоскопия. 2001. № 2. С. 67–78.

22. *Amiri M.Sh., Kashefi M.* Application of eddy current nondestructive method for determination of surface carbon content in carburized steels // NDT and E Int. 2009. V. 42. P. 618–621.
23. *Макаров А.В., Горкунов Э.С., Скорынина П.А., Коган Л.Х., Юровских А.С., Осинцева А.Л.* Вихретоковый контроль фазового состава и твердости метастабильной аустенитной стали после различных режимов наноструктурирующей фрикционной обработки // Дефектоскопия. 2016. № 11. С. 15–26.
24. *Саврай Р.А., Коган Л.Х.* Влияние упрочняющей фрикционной обработки на особенности вихретокового контроля усталостной деградации метастабильной аустенитной стали при гигацикловом контактно-усталостном нагружении // Дефектоскопия. 2022. № 8. С. 52–61.
25. *Бакунов А.С., Мужицкий В.Ф., Шубочкин С.Е.* Современное решение задач вихретоковой структуроскопии // Дефектоскопия. 2004. № 5. С. 79–84.
26. *Макаров А.В., Горкунов Э.С., Коган Л.Х.* Применение вихретокового метода для оценки износостойкости β-титанового сплава ВТ35, легированного водородом // Дефектоскопия. 2007. № 1. С. 27–33.
27. *Макаров А.В., Горкунов Э.С., Малыгина И.Ю., Коган Л.Х., Саврай Р.А., Осинцева А.Л.* Вихретоковый контроль твердости, износостойкости и толщины покрытий, полученных методом газопорошковой лазерной наплавки // Дефектоскопия. 2009. № 11. С. 68–78.
28. *Саврай Р.А., Коган Л.Х.* Вихретоковый контроль усталостной деградации метастабильной аустенитной стали при гигацикловом контактно-усталостном нагружении // Дефектоскопия. 2021. № 5. С. 56–63.
29. *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.
30. *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.
31. *Дякин В.В., Сандовский В.А.* Теория и расчет накладных вихретоковых преобразователей. М.: Наука, 1981. 136 с.
32. *Дорофеев А.Л.* Индукционная структуроскопия. М.: Энергия, 1973. 176 с.
33. *Макаров А.В., Саврай Р.А., Горкунов Э.С., Малыгина И.Ю., Коган Л.Х., Поздеева Н.А., Колобылин Ю.М.* Влияние упрочняющей фрикционной обработки на особенности магнитного и вихретокового контроля отожженной конструкционной стали, подвергнутой циклическому нагружению // Дефектоскопия. 2008. № 7. С. 74–92.
34. *Михеев М.Н., Горкунов Э.С.* Магнитные методы структурного анализа и неразрушающего контроля. М.: Наука, 1993. 252 с.
35. *Jiles D.C.* The effect of compressive plastic deformation of AISI 4130 steels with various mikrostruktures. J. Phys. D. Appl. Phys. 1998. № 21. P. 1196–1204.
36. *Коган Л.Х., Ничипурук А.П., Гаврилова Л.Д.* Влияние содержания углерода на магнитные электрические свойства термообработанных углеродистых сталей и возможности контроля качества отпуска изделий из них вихретоковым методом // Дефектоскопия. 2006. № 9. С. 72–90.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 756–762

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.15-194.57:539.374

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТПУСКЕ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ МИКРОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

© 2023 г. В. М. Фарбер[a], В. А. Хотинов[a], *, О. В. Селиванова[a], А. Б. Овсянников[a], М. С. Карабаналов[a]

[a] *ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*

**e-mail: v.a.khotinov@urfu.ru*

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.
После доработки 09.06.2023 г.
Принята к публикации 20.06.2023 г.

Прослежена эволюция структуры и механических свойств закаленной стали 38Г2Ф (в мас. %: 0.42 C, 1.3 Mn, 0.09 V) в ходе отпуска при 650°C. Показано, что изменение микроструктуры и разупрочнение стали при увеличении продолжительности изотермического отпуска $\tau_{отп}$ от 2 до 3000 мин соответствует двум стадиям: средней (II стадия) и высокотемпературной (III стадия). Интенсивное падение прочностных свойств $\Delta\sigma/\Delta\tau_{отп}$ ~ 100 МПа/мин на стадии II сменяется весьма инертным разупрочнением $\Delta\sigma/\Delta\tau_{отп}$ ~ 0.1 МПа/мин на стадии III. Методами ПЭМ-, EBSD- и рентгеноструктурного анализа прослежена эволюция микроструктуры и проведена количественная оценка компонент упрочнения и их относительного вклада в предел текучести на разных стадиях отпуска. С использованием параметра отпуска показано, как данные по структурно-фазовому состоянию и прочности, полученные при кратковременном нагреве при 650°C, можно сопоставить с результатами отпуска различной продолжительности при 500 и 550°C (II стадия).

Ключевые слова: среднеуглеродистые стали, мартенсит, разупрочнение при отпуске, прочностные свойства, механизмы упрочнения, плотность дислокаций, карбиды, субструктура

DOI: 10.31857/S0015323023600612, **EDN:** QFAESX

ВВЕДЕНИЕ

Для получения необходимого комплекса функциональных свойств широкая номенклатура изделий из конструкционных сталей подвергается термоулучшению – закалке с последующим отпуском по различным температурно-временным ($t_{отп}$, $\tau_{отп}$) режимам. По изменению физико-механических свойств отпуск углеродистых сталей подразделяется на низкий (стадия I – 150–300°C), средний (стадия II – 350–550°C) и высокий (стадия III – 600–720°C) [1, 2]. Температурные интервалы стадий отпуска ориентировочны и весьма условны, так как изменяются при легировании сталей, скорости или длительности нагрева. Отсутствие данных по длительности нагрева справедливо в силу того, что, как известно из практики термообработки и термодинамики, температура нагрева является более сильнодействующим фактором, чем время.

При выборе параметров отпуска сталей более научно-обоснованным является термокинети-ческий подход, при котором взаимосвязь температуры отпуска $T_{отп}$ [K] и его продолжительности $\tau_{отп}$ [ч] выражена через параметр отпуска P в уравнении Холломона–Иоффе [3]: $P = T_{отп}(C + \lg\tau_{отп}) \times 10^{-3}$, где C – константа, зависящая от химического состава стали и режима ее термообработки. Кроме того, отыскание температурных интервалов стадий отпуска и их параметров необходимо проводить не только по изменению физических (тепловому расширению, теплоемкости и др.), но и прочностных характеристик (твердости, пределу текучести, временному сопротивлению), знание которых более актуально для производителей и потребителей стальных изделий.

Отпуск мартенсита сталей представляет собой теснейшую взаимосвязь процессов изменения дефектной структуры матрицы и превращений цементита M_3C и специальных карбидов, которые выделяются из пересыщенного по углероду и атомам легирующих элементов твердого раствора на основе α-Fe, сформировавшегося из аустенита при закалке. При этом на всех стадиях отпуска перестройка структуры матрицы контролируется поведением частиц выделяющихся карбидных фаз [4–8].

В легированных сталях выделения специальных карбидов закрепляют внутриреечные дисло-

кации, которые ранее служили подложками для зарождения цементитных частиц. Поскольку образование специальных карбидов происходит при среднем отпуске: $(Cr, Fe)_7C_3$ при 400–450°C, Mo_2C и VC при 500–550°C, то они, задерживая разупрочнение, смещают температурно-временной интервал II стадии в сторону более высоких температур и продолжительности [5, 7–9].

В зависимости от назначения стали заключительной операцией ее термообработки является нагрев до температур, соответствующих области среднего отпуска (повышенная прочность при удовлетворительном уровне вязкопластических характеристик) или области III стадии отпуска ($t_{отп} \geq 600$°C), что обеспечивает наилучшую конструкционную прочность изделия [5, 10, 11].

Первоначально изучение отпуска мартенсита проводилось по одной-двум методикам [1–6]. В последние годы появляется все больше работ [7–13], где параллельно с исследованием механических свойств используются различные методы изучения структуры и фазового состава, как традиционные (металлография, рентгеновский структурный и фазовый анализы), так и современные (просвечивающая и растровая электронная микроскопия, дифракция обратно рассеянных электронов (EBSD) и др.).

Итак, сегодня по-прежнему актуальными являются исследования эволюции структуры и фазового состава при отпуске мартенсита сталей с параллельным использованием разнообразных экспериментальных методов. Это дает возможность на основе термокинетического подхода с использованием параметра отпуска P создать целостную картину превращений и выделить факторы упрочнения на отдельных стадиях отпуска. Целью настоящей работы являлось отыскание на основе анализа прочностных свойств стадий распада мартенсита и происходящих на них структурно-фазовых превращений, а также оценка вклада основных компонент упрочнения в предел текучести стали 38Г2Ф.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом исследования была конструкционная сталь 38Г2Ф (0.42 мас. % C, 1.3 мас. % Mn, 0.09 мас. % V) промышленной выплавки. Для изучения структуры и проведения механических испытаний темплеты длиной 60 мм, сечением 13 × 13 мм подвергали закалке от 900°C в воде и отпуску при температуре 650°C с выдержкой в течение 2, 8, 16, 32, 64, 3000 мин с последующим охлаждением на воздухе.

Отпуск темплетов проводили в предварительно нагретой на выбранную температуру лабораторной печи; согласно теплофизическим расчетам [11] время нагрева центра темплета до температуры печи составляло ~5 мин и этот момент принимался за начало отсчета длительности изотермической выдержки ($\tau_{отп}$).

Для сравнительной оценки механических свойств при разных температуре и продолжительности отпуска использовался параметр отпуска P. Варьирование режимов отпуска для получения заданного уровня твердости позволило экспериментально установить, что для образцов исследованной стали на II стадии отпуска коэффициент $C = 6$ в уравнении Холломона–Иоффе.

Микроструктуру стали изучали с помощью электронных микроскопов – просвечивающего JEM 2100 и растрового Jeol JSM-6490LV, а также электронно-ионного TermoFicher Scios2 LoVac с приставкой для построения карт дифракции обратно рассеяных электронов Oxford Symmetry (EBSD). Для оценки размеров кристаллов и их разориентировки проводили панорамное сканирование шлифов с шагом 0.025 мкм на участке площадью 900 мкм^2, включающем не менее 20 бывших аустенитных зерен; для расшифровки результатов использовали программно-аппаратный комплекс Oxford *HKL* Channel 5.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре “Bruker Advance D8” в медном K_α-излучении с применением энергодисперсионного детектора, регистрировали интерференционную линию 220, физическое уширение которой β определяли методом аппроксимации. Плотность дислокаций $\rho_д$ определяли по уравнению [14]:

$$\rho_д = \frac{3E}{Gb^2(1+2\nu)} M\beta^2 = KM\beta^2, \qquad (1)$$

где E и G – модули Юнга и сдвига армко-железа соответственно; b – вектор Бюргерса; ν – коэффициент Пуассона, величина множителя, включающего эти параметры, является константой K; M – подгонный множитель. Такая оценка величины $\rho_д$ допустима, когда физическая ширина линии заметно превышает инструментальную ширину.

Механические испытания на одноосное растяжение при комнатной температуре проводили на испытательной машине Instron 3382 на цилиндрических образцах диаметром 6 мм и рабочей длиной 40 мм; при этом испытывали не менее двух образцов, подвергнутых обработке по каждому режиму отпуска.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства. После выдержки $\tau_{отп} = 2$ мин при 650°C сталь находится в высокопрочном состоянии ($\sigma_{0.2} = 1630$ МПа, $\sigma_в = 1770$ МПа,

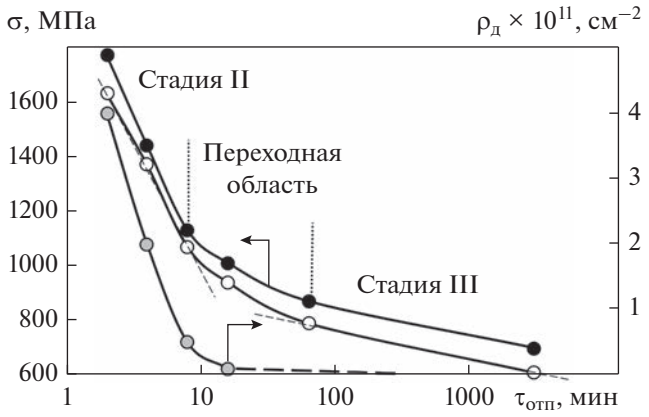


Рис. 1. Зависимость прочностных свойств и плотности дислокаций стали 38Г2Ф от продолжительности отпуска $\tau_{отп}$ при 650°С: ○ – предел текучести $\sigma_{0.2(т)}$, ● – временное сопротивление $\sigma_в$, ◍ – плотность дислокаций $\rho_д$.

$\sigma_{0.2}/\sigma_в = 0.92$, $\delta = 9\%$, $\psi = 50\%$). На зависимости изменения прочностных свойств стали от продолжительности нагрева при 650°С можно выделить две стадии отпуска (рис. 1). Падение прочностных свойств стали в первые 2–8 мин соответствует II стадии, поскольку величина параметра отпуска $P = 4.17–4.73$, обеспечивающего такое изменение прочности, соответствует среднему отпуску при 550°С в течение $\tau_{отп} = 7–34$ мин. или при 500°С продолжительностью $\tau_{отп} = 15–80$ мин. Такой нагрев приводит к линейному, крутому падению прочности с одинаковой интенсивностью ($\Delta\sigma/\Delta\tau_{отп} \sim 100$ МПа/мин). Поскольку упрочнение на равномерной стадии деформации связано с повышением плотности дислокаций, то параллельный ход кривых $\sigma_{0.2} = f(\tau_{отп})$ и $\sigma_в = f(\tau_{отп})$ свидетельствует, что разупрочнение на II стадии отпуска связано со снижением $\rho_д$ (рис. 1).

В переходной области ($\tau_{отп} = 8–64$ мин) темп падения кривых $\sigma = f(\tau_{отп})$ замедляется из-за постепенного изменения моды разупрочнения. На III стадии отпуска (при $\tau_{отп} \geq 64$ мин) разупрочнение весьма незначительно ($\Delta\sigma/\Delta\tau_{отп} \sim 0.1$ МПа/мин), и даже после длительной выдержки в 3000 мин прочностные свойства стали сохраняются на относительно высоком уровне ($\sigma_{0.2} = 610$ МПа, $\sigma_в = 700$ МПа, $\sigma_{0.2}/\sigma_в = 0.87$).

Таким образом, преимущество исследования изотермического нагрева образцов по сравнению с изучением набора образцов, нагретых на различную $t_{отп}$, состоит в возможности изучения протяженной переходной области между стадиями.

Микроструктура и карбидные фазы. По данным ПЭМ и EBSD на II стадии отпуска сохраняется унаследованная от мартенсита реечная структура (рис. 2а, 2б, рис. 3а). На EBSD-картах разориентации структурных элементов в условиях высокой плотности дислокаций значительная часть малоугловых границ (МУГр) реек не разрешается (рис. 3а), тогда как на гистограммах распределения границ по углу разориентировки Θ видно (рис. 3в), что после четырехминутной выдержки при 650°С доля МУГр реек с $\Theta \leq 5°$ составляет ~50% (в закаленном состоянии ~70%). При этом относительное количество большеугловых границ, разделяющих бывшие аустенитные зерна и пакеты внутри них, не меняется, как и средний размер структурных элементов, равный $\bar{d}_р \sim 0.65$ мкм (рис. 3г).

При анализе EBSD-карт размер кристаллитов рассчитывали, исходя из их площади на шлифе, без учета вытянутости. В анализируемом по данной методике участке образца содержится не менее 20 хаотически ориентированных бывших зерен аустенита, в каждом из которых имеется несколько взаиморазориентированных пакетов, объединяющих рейки [15]. Это как бы нивелирует вытянутость

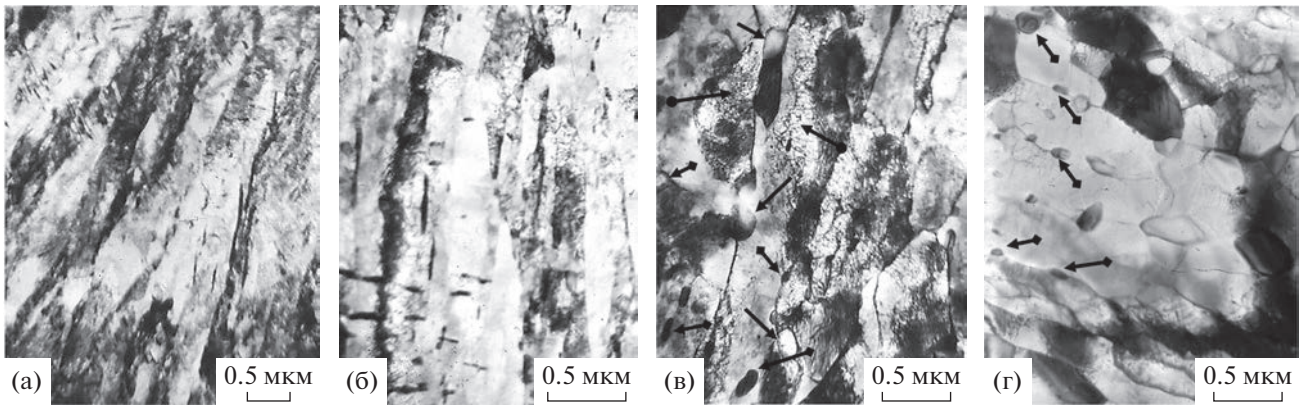


Рис. 2. Микроструктура стали 38Г2Ф после закалки и отпуска при 650°С различной продолжительности $\tau_{отп}$: а – 2, б – 8, в – 64, г – 3000 мин.

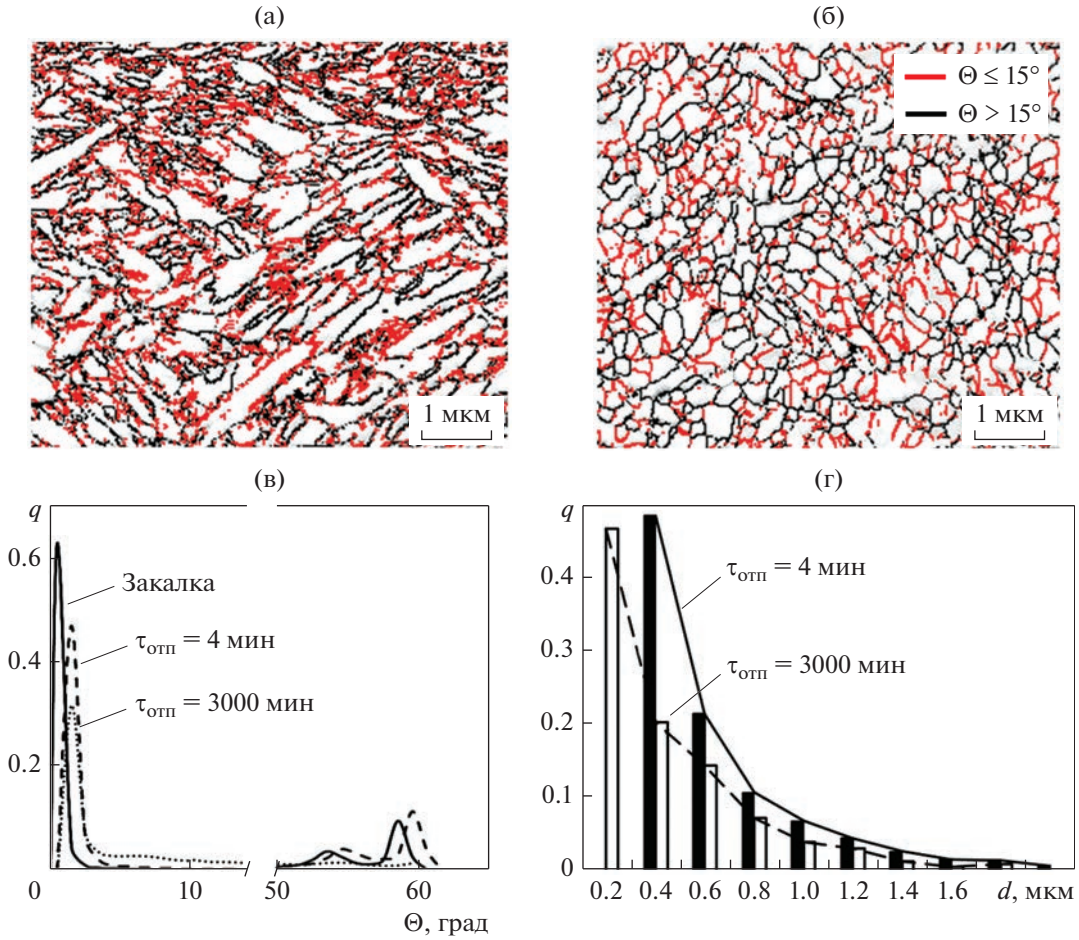


Рис. 3. Микрокарты разориентации структурных элементов в стали 38Г2Ф после отпуска при 650°С в течение 4 мин (а) и 3000 мин (б), гистограммы распределения по углу разориентировки Θ границ (в) и по размеру реек ($\tau_{отп}$ = 4 мин) и субзерен ($\tau_{отп}$ = 3000 мин) (г), РЭМ в режиме EBSD.

реек и позволяет найденную среднюю величину реек $\bar{d}_р$ соотносить с их шириной. По данным анализа 10 полей зрения при исследовании структуры методом ПЭМ $\bar{d}_р$ ~ 0.70 мкм (например, рис. 2а–2в). Близость значений $\bar{d}_р$, найденных по обеим методикам, позволяет считать величину $\bar{d}_р$ ~ 0.65 мкм, полученную по данным EBSD, достоверной и имеющей большую статистическую значимость.

После отпуска в течение $\tau_{отп}$ = 8 мин видманштеттовые частицы цементита размером до ~0.15 мкм располагаются внутри реек (рис. 2а, 2б). Более крупные частицы цементита декорируют границы реек, пакетов, бывших аустенитных зерен. Увеличение выдержки до $\tau_{отп}$ = 64 мин вызывает коагуляцию цементита: постепенное растворение внутриреечных частиц и рост вдоль границ реек почти сплошных лентообразных выделений, которые закрепляют границы, препятствуя стоку в них дислокаций (рис. 2в). В отдельных участках начинается сфероидизация частиц Fe_3C (◆⟷ на рис. 2в), которая в дальнейшем интенсифицируется, и при $\tau_{отп}$ = 3000 мин в структуре присутствуют только сферические частицы цементита (◆⟷ на рис. 2г).

Электронно-микроскопически выделения VC впервые наблюдались в тонкой фольге после $t_{отп}$ = 500°С, $\tau_{отп}$ = 120 мин и немного раньше на экстракционных репликах [4], указанный режим отпуска соответствует II стадии. Частицы VC размером 100–200 Å в настоящей работе обнаруживаются только в тех участках фольги, где контраст от дислокаций ослаблен (●⟷ на рис. 2в). Статистически достоверно определить в тонкой фольге расстояние между частицами VC, их плотность выделения $N_ч$ (количество частиц в единице объема) затруднительно. В силу малого содержания ванадия в стали (0.09 мас. %) $N_ч$ настолько мала, что частицы VC не могут существенно препятствовать перестройке дислокаций, и плотность

дислокаций $\rho_д$ снижается почти на порядок в первые 16 мин отпуска (рис. 1).

Необходимость использования рентгено-структурного анализа для оценки плотности дислокаций связана с тем, что он является интегральной методикой, дающей информацию о $\rho_д$ в больших по объему участках исследуемого образца, тогда как просвечивающая электронная микроскопия – крайне локальный метод, обладающий низкой статистической значимостью. Применение ПЭМ для оценки плотности дислокаций и, особенно, ее изменений при низком и среднем отпуске мартенсита используется редко [6] и обычно не рекомендуется в силу того, что при $\rho_д \geq 1 \times 10^{10}$ см$^{-2}$ контраст от соседних дислокаций накладывается друг на друга, а в отдельных микрообъемах дислокации могут быть невидимы. К тому же в среднеуглеродистых сталях мартенсит имеет два морфологических типа с различной “тонкой” структурой [15].

Постепенное растворение карбидных частиц внутри реек приводит к высвобождению дислокаций, их перестройке и глубокой аннигиляции, а оставшиеся дислокации образуют субграницы. Обычно, это субграницы наклона, образованные упорядоченными стенками краевых дислокаций с одним вектором Бюргерса, расположенные на одинаковом расстоянии.

Формирование таких упорядоченных дислокационных стенок требует массового переползания дислокаций, что происходит при высокой концентрации термических и избыточных вакансий, возникающих при движении и аннигиляции дислокаций. Первоначально субзерна обнаруживаются вблизи границ пакетов и реек (→ на рис. 2в), а потом повсеместно в объеме реек. Если средняя толщина реек $\bar{d}_р = 0.65$ мкм, а средний размер субзерен $\bar{d}_{сз} = 0.35$ мкм, то, следовательно, в пределах каждой рейки возникает примерно два субзерна.

В полигональной структуре почти все дислокации находятся в субграницах. Субзерна весьма медленно растут, и, следовательно, протяженность субграниц и $\rho_д$ слегка снижаются с увеличением $\tau_{отп}$, что показано пунктиром на рис. 1. При крайне длительной выдержке субграницы стремятся мигрировать, увеличивают угол разориентировки Θ до 10°–15° (рис. 3в), что можно рассматривать как начальную стадию рекристаллизации.

Итак, в пределах каждой стадии отпуска происходят монотонные и единообразные структурно-фазовые превращения. В переходной области ситуация другая вследствие постепенного по микрообъемам образца и времени нагрева появления новых структурных элементов – субзерен и сферических частиц цементита. Смена типа структурно-фазовых превращений в переходной области приводит к появлению новой моды разупрочнения и пластического течения. При этом возросшая неоднородность структуры должна негативно сказаться на уровне вязкопластических свойств. Отсюда значимость для практики термообработки параметров отпуска, соответствующих началу $P_п^н$ и окончанию $P_п^к$ переходной области.

Оценка величины компонент упрочнения. Оценку вкладов компонент упрочнения в предел текучести стали проводили по уравнению [4, 5]:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{т.р} + \Delta\sigma_д + \Delta\sigma_{д.у} + \Delta\sigma_з + \Delta\sigma_с, \quad (2)$$

где σ_0 – напряжение трения решетки, $\Delta\sigma_{т.р}$ – твердорастворное упрочнение, дислокационное упрочнение – $\Delta\sigma_д$, дисперсионное упрочнение внутриреечными частицами цементита и специальных карбидов – $\Delta\sigma_{д.у}$, зернограничное упрочнение большеугловыми границами – $\Delta\sigma_з$, субструктурное упрочнение субзернами – $\Delta\sigma_с$. Принимали, что совокупный вклад напряжения трения решетки ($\sigma_0 = 30$ МПа) и твердорастворного упрочнения ($\Delta\sigma_{т.р} \sim 60$ МПа) не зависит от продолжительности отпуска и составляет 90 МПа, а падение $\sigma_{0.2}$ при отпуске определяется величиной других компонент.

По данным рентгеноструктурного анализа плотность дислокаций в закаленном состоянии составила $\rho_д \sim 1 \times 10^{12}$ см$^{-2}$. При изотермическом отпуске относительно высокая плотность дислокаций сохраняется в металле вплоть до $\tau_{отп} = 2$ мин ($\rho_д \sim 4 \times 10^{11}$ см$^{-2}$), затем существенно снижается, и при $\tau_{отп} \geq 64$ мин оставшиеся дислокации не вносят существенного вклада в предел текучести (рис. 1).

В диапазоне $\rho_д = 10^8$–10^{12} см$^{-2}$ зависимость величины дислокационного упрочнения $\Delta\sigma_д$ удовлетворительно (с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.99$) описывается степенным уравнением:

$$\Delta\sigma_д = 9.79\rho_д^{0.5}, \quad (3)$$

согласно которому наибольший вклад в упрочнение исследованной стали ($\Delta\sigma_д \sim 600$ МПа) плотность дислокаций вносит после выдержки в течение 2 мин (рис. 4).

Вклад в упрочнение большеугловых границ бывших аустенитных зерен и пакетов мартенситных реек оценивали по уравнению Холла–Петча:

$$\Delta\sigma_з = k_у d_з^{-0.5}, \quad (4)$$

в котором коэффициент $k_у$ для большеугловых границ принимали равным $k_у = 0.63$ МПа мкм$^{0.5}$. Поскольку субграницы реек, закрепленные уже при кратковременном отпуске ленточными выделениями цементита, являются непрозрачными для дислокаций, то их вклад в упрочнение $\Delta\sigma_р$ эквивалентен таковому для большеугловых границ.

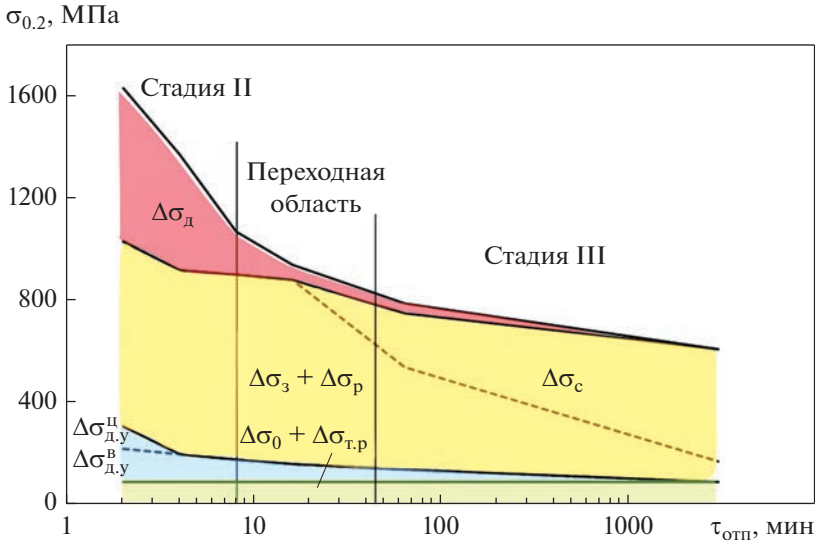


Рис. 4. Вклад различных компонент упрочнения в предел текучести стали 38Г2Ф после отпуска при 650°С различной продолжительности $\tau_{отп}$.

Исходя из этого, компоненту $\Delta\sigma_р$ рассчитывали по уравнению (4), где за величину $d_з$ принимали среднюю ширину реек $\overline{d}_р$, равную по данным EBSD ~ 0.65 мкм.

Субструктурное упрочнение $\Delta\sigma_с$ оценивали по уравнению:

$$\Delta\sigma_с = k_у d_{сз}^{-1}, \quad (5)$$

в котором коэффициент $k_у$ для границ с углом разориентировки $\Theta < 15°$ по данным [16] принимали равным $k_у = 150{,}4$ МПа мкм, $d_{сз}$ – средний размер субзерен, равный по данным EBSD ~ ~ 0.35 мкм.

Дисперсионное упрочнение при отпуске исследованной стали обусловлено частицами цементита и ванадия. Выделение цементита происходит уже при нагреве до достижения температуры отпуска 650°С, а VC – в первые несколько минут изотермической выдержки. Так как непосредственно из эксперимента величину $\Delta\sigma_{д.у}$ с удовлетворительной точностью оценить не удалось, то вклад данной компоненты оценивался по разности между пределом текучести $\sigma_{0.2}$ и другими действующими компонентами упрочнения.

Таким образом, основными компонентами упрочнения, отвечающими за уровень прочностных свойств стали при отпуске, являются дислокационное (II стадия) и субзеренное (III стадия) упрочнения, относительный вклад которых в предел текучести $\sigma_{0.2}$ при изученных режимах отпуска составляет более 80% (рис. 4). Главным фактором интенсивного разупрочнения стали 38Г2Ф на II стадии отпуска является снижение плотности дислокаций при коагуляции частиц Fe_3C, а слабая интенсивность разупрочнения на III стадии отпуска ($\tau_{отп} \geq 64$ мин) обусловлена высокой устойчивостью субзерен к росту.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы изменения механических свойств и микроструктуры методами ПЭМ, РЭМ, EBSD, рентгеноструктурного анализа стали 38Г2Ф в ходе изотермического нагрева мартенсита при 650°С. Обнаружено, что перестройка структуры и разупрочнение металла соответствуют двум стадиям отпуска: стадия II интенсивного разупрочнения ($\Delta\sigma/\Delta\tau_{отп}$ ~ 100 МПа/мин) при кратковременной выдержке вплоть до $\tau_{отп} = 8$ мин, соответствующая среднему отпуску, и стадия III слабого разупрочнения ($\Delta\sigma/\Delta\tau_{отп}$ ~ 0.1 МПа/мин) при $\tau_{отп} \geq 64$ мин, при наличии переходной области между ними.

2. Установлено, что в пределах каждой стадии отпуска протекают монотонные и единообразные структурно-фазовые превращения. На II стадии отпуска происходит коагуляция ранее сформировавшихся частиц цементита, выделение и рост частиц VC. Сравнительно небольшое количество частиц VC не препятствует быстрой перестройке и аннигиляции дислокаций (их плотность $\rho_д$ падает от 4.0×10^{11} до 0.5×10^{11} см$^{-2}$). Реечная структура остается стабильной – средняя ширина реек ~0.65 мкм не меняется, как и их угол разориентировки ($\Theta \leq 5°$), вероятно, вследствие образования на их границах почти сплошных лент цементита.

3. Обнаружено, что сфероидизация цементита в переходной области и на III стадии отпуска высвобождает границы реек, и во всем объеме образца

возникают округлые субзерна средним размером ~0.35 мкм, границы которых при длительном нагреве ($\tau_{отп}$ = 3000 мин) стремятся мигрировать.

4. Оценка компонент упрочнения по параметрам структуры позволила определить, что основной вклад (q ~ 80%) в предел текучести стали 38Г2Ф на II стадии отпуска мартенсита вносит совокупное действие дислокационного и зернограничного (за счет границ реек) механизмов упрочнения, а на III стадии отпуска – субзеренное упрочнение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Программа развития Уральского федерального университета в рамках программы “Приоритет-2030”). Испытания проведены с использованием оборудования ЦКП УрФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 236 с.
2. *Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л.* Структура термически обработанной стали. М.: Металлургия, 1994. 288 с.
3. *Бернст Р.* Технология термической обработки сталей. М.: Металлургия, 1981. 608 с.
4. *Гольдштейн М.И., Фарбер В.М.* Дисперсионное упрочнение стали. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
5. *Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г.* Специальные стали. М.: МИСиС, 1999. 408 с.
6. *Иванов Ю.Ф., Козлов Э.В.* Изотермический отпуск закаленной среднеуглеродистой малолегированной стали. Преобразование дефектной подсистемы // Фунд. пробл. совр. материаловедения. 2004. Т. 1. № 2. С. 21–32.
7. *Liu F., Chen K., Kang C., Jiang Z., Ding S.* Effects of V-Nb microalloying on the microstructure and properties of spring steel under different quenching-tempering times // J. Mater. Res. Tech. 2022. V. 19. P. 779–793.
8. *Sun C., Fu P.-X., Ma X.-P., Liu H.-H., Du N.-Y., Cao Y.-F., Liu H.-W., Li D.-Z.* Effect of matrix carbon content and lath martensite microstructures on the tempered precipitates and impact toughness of a medium-carbon low-alloy steel // J. Mater. Res. Tech. 2020. V. 9. № 4. P. 7701–7710.
9. *Селиванова О.В., Хотинов В.А., Овсянников А.Б., Хадыев М.С.* Деформационное поведение при растяжении стали 20Х3 после закалки и отпуска // МиТОМ. 2022. № 8. С. 15–20.
10. *Lee W.S., Su T.T.* Mechanical properties and microstructural features of AISI 4340 high-strength alloy steel under quenched and tempered conditions // J. Mater. Proc. Tech. 1999. V. 87. № 1–3. P. 198–206.
11. *Jiang B., Wu M., Zhang M., Zhao F., Zhao Z., Liu Y.* Microstructural characterization, strengthening and toughening mechanisms of a quenched and tempered steel: Effect of heat treatment parameters // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 707. P. 306–314.
12. *Zhao N., Zhao Q., He Y., Liu R., Liu W., Zheng W., Li L.* Strengthening-toughening mechanism of cost-saving marine steel plate with 1000 MPa yield strength // Mater. Sci. Eng. A. 2022. V. 831. P. 142280.
13. *Tkachev E., Borisov S., Belyakov A., Kniaziuk T., Vagina O., Gaidar S., Kaibyshev R.* Effect of quenching and tempering on structure and mechanical properties of a low-alloy 0.25C steel // Mater. Sci. Eng. A. 2023. V. 868. P. 144757.
14. *Christien F., Telling M.T.F., Knight K.S.* Neutron diffraction in situ monitoring of the dislocation density during martensitic transformation in a stainless steel // Scripta Mater. 2013. V. 68. P. 506–509.
15. *Штремель М.А., Андреев Ю.Г., Козлов Д.А.* Строение и прочность пакетного мартенсита. // МиТОМ. 1999. № 4. С. 10–15.
16. *Фарбер В.М., Беленький Б.З., Гольдштейн М.И.* Оценка прочности малоуглеродистых низколегированных сталей по структурным данным // ФММ. 1975. Т. 39. № 2. С. 403–409.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 763–770

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.219.2

О ЗАРОЖДЕНИИ ТРЕЩИН ВБЛИЗИ ИСТОЧНИКОВ НАПРЯЖЕНИЙ СО СЛАБЫМИ РАСХОДИМОСТЯМИ

© 2023 г. С. В. Кириков[a], В. Н. Перевезенцев[a, b], А. С. Пупынин[a, *]

[a] *Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук", ул. Белинского, 85, Нижний Новгород, 603024 Россия*

[b] *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия*

**e-mail: pupynin.as@gmail.com*

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.
После доработки 05.06.2023 г.
Принята к публикации 14.07.2023 г.

Получены аналитические выражения для конфигурационной силы и величины релаксации упругой энергии при зарождении микротрещины в малой окрестности произвольного сингулярного источника напряжений. При анализе условий зарождения трещины на источниках со слабыми расходимостями полей напряжений использованы представления о мгновенном зарождении трещины конечной длины. В качестве критерия зарождения такой трещины рассматривается одновременное выполнения силового и энергетического условий. В рамках этих представлений в конфигурационном пространстве параметров системы (геометрические характеристики и мощность мезодефектов, величина внешнего напряжения) определены области, в которых возможно зарождение трещин в случае комбинированного мезодефекта, представляющего собой суперпозицию диполя стыковых дисклинаций и планарного сдвигового мезодефекта. Показано, что зарождение трещины существенно облегчается при потере устойчивости сдвигового мезодефекта.

Ключевые слова: фрагментированная структура, ротационно-сдвиговые мезодефекты, микротрещины

DOI: 10.31857/S0015323023600193, **EDN:** PXJGMF

1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно современным представлениям появлению микротрещин при вязком разрушении металлов и сплавов предшествует достаточно протяженная по шкале деформаций стадия эволюции дефектной структуры, в ходе которой исходные зерна поликристалла разбиваются на взаимно разориентированные области – фрагменты, с характерным размером 0.2–0.3 мкм, разделенные границами зерен деформационного происхождения [1]. Было показано, что основные закономерности этого явления (процесса фрагментации) можно объяснить исходя из представлений о линейных мезодефектах ротационного типа – стыковых дисклинаций, накапливающихся в стыках исходных зерен и фрагментов вследствие неоднородного пластического течения [2–8].

Фрагментированная структура на стадии предразрушения материала характеризуется не только малым размером фрагментов, но и предельно высокой концентрацией комбинированных ротационно-сдвиговых мезодефектов, имеющих как поворотную, так и сдвиговую составляющие [9]. Как показано в работах [10–14], зарождение и накопление микротрещин происходит в тех областях материала, где формируется критическая фрагментированная структура. При возрастающих мощностях мезодефектов и интенсивности генерируемых ими растягивающих напряжений возможности релаксации напряжений в такой структуре путем формирования вторичных дислокационных структур оказываются исчерпанными. Причины такого развития событий могут быть связаны с подавлением дислокационного скольжения в окрестности мезодефектов вследствие исчерпания источников решеточных дислокаций, неблагоприятной ориентации зерен или фрагментов для протекания аккомодационной пластической деформации, упрочнения и т.п.

В последние годы появилось значительное число публикаций, посвященных анализу условий существования стабильных трещин в окрестности наиболее типичных для фрагментированной структуры мезодефектов – сдвиговых мезоде-

фектов, стыковых дисклинаций, диполей клиновых дисклинаций [15–26] и комбинированных ротационно–сдвиговых мезодефектов, представляющих собой суперпозицию планарного сдвигового мезодефекта и диполя дисклинаций [27–29]. Условия появления микротрещин в окрестности мезодефектов, с учетом конкретных механизмов их формирования в процессе деформирования рассматривались в [18, 19, 30]. Основное внимание в этих публикациях было уделено анализу областей существования и построению карт распределения длин стабильных трещин в конфигурационном пространстве параметров рассматриваемой системы (мощность мезодефектов, их геометрические характеристики, величина внешнего напряжения). В значительно меньшей степени исследованы условия зарождения трещин в окрестности упомянутых выше мезодефектов, представляющих собой сингулярные источники внутренних напряжений со слабой расходимостью упругого поля.

В настоящей работе проведен общий анализ конфигурационной силы и величины релаксации упругой энергии при формировании трещины вблизи таких источников напряжений. При выборе критерия зарождения трещины были использованы представления механики разрушения о мгновенном зарождении трещины конечной длины [31–35]. В качестве конкретного примера применения теории рассмотрено зарождение трещины в упругом поле наиболее типичного для фрагментированной структуры ротационно-сдвигового мезодефекта.

2. ИЗМЕНЕНИЕ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТРЕЩИНЫ ВБЛИЗИ СИНГУЛЯРНЫХ ИСТОЧНИКОВ НАПРЯЖЕНИЙ

В механике разрушения анализ условий зарождения и распространения трещины базируется на расчете величины упругой энергии системы, высвобождающейся при формировании трещины. Получим аналитические выражения для интенсивности высвобождения и величины релаксации упругой энергии в случае зарождения трещины в достаточно малой окрестности сингулярного источника напряжений. Рассмотрим бесконечную упругоизотропную среду, характеризующуюся модулем сдвига G и коэффициентом Пуассона ν. Поле упругих напряжений задается внешними однородными нагрузками и внутренними источниками напряжений. Выражения для изменения энергии системы ΔE при формировании трещины длиной l в поле упругих напряжений имеет вид:

$$\Delta E(l) = E(l) - E_0,$$

где $E(l)$ – энергия системы с трещиной, E_0 – энергия системы без трещины. Предположим, что релаксация упругой энергии $\Delta E_{\mathrm{el}}(l)$ при зарождении трещины расходуется только на создание ее свободных поверхностей. В приближении, что эффективная удельная энергия свободной поверхности трещины γ не зависит от ее длины, величина $\Delta E(l)$ имеет вид:

$$\Delta E(l) = \Delta E_{\mathrm{el}}(l) + 2\gamma l.$$

Определим $\Delta E_{\mathrm{el}}(l)$ через конфигурационную силу $F(l)$ [36]:

$$\Delta E_{\mathrm{el}}(l) = -\int_0^l F(l')dl', \tag{1}$$

где $F(l)$ – интенсивность выделения упругой энергии. В случае плоской деформации выражение для $F(l)$ имеет вид:

$$\begin{gathered} F(l) \equiv -\frac{dE_{\mathrm{el}}}{dl} = F_{\mathrm{I}}(l) + F_{\mathrm{II}}(l), \\ F_{\mathrm{I}}(l) = \frac{l}{8D}\bar{\sigma}^2_{\varphi\varphi}, \quad F_{\mathrm{II}}(l) = \frac{l}{8D}\bar{\sigma}^2_{r\varphi}, \end{gathered} \tag{2}$$

где $F_{\mathrm{I}}(l), F_{\mathrm{II}}(l)$ – нормальная и сдвиговая составляющие конфигурационной силы, $D = G/2\pi(1-\nu)$, $\bar{\sigma}_{\varphi\varphi}, \bar{\sigma}_{r\varphi}$ – средневзвешенные напряжения:

$$\bar{\sigma}_{\varphi\varphi}(\varphi) = \frac{2}{\pi l}\int_0^l \sigma_{\varphi\varphi}(r,\varphi)\sqrt{\frac{r}{l-r}}dr,$$

$$\bar{\sigma}_{r\varphi}(\varphi) = \frac{2}{\pi l}\int_0^l \sigma_{r\varphi}(r,\varphi)\sqrt{\frac{r}{l-r}}dr,$$

где $\sigma_{\varphi\varphi}(r,\varphi), \sigma_{r\varphi}(r,\varphi)$ – компоненты тензора напряжения в полярной системе координат (r,φ). Асимптотические выражения для компонент σ_{ij} тензорного поля напряжений в малой окрестности сингулярных источников в общем случае могут быть заданы в виде:

$$\sigma_{ij} = \sum_\alpha C_\alpha^{(ij)}\frac{1}{r^\alpha} + C^{(ij)}\ln\left[\frac{r}{R_a}\right], \tag{3}$$

где $\alpha, C_\alpha^{(ij)}, C^{(ij)}$ – константы, зависящие от типа источника напряжений, R_a – радиус экранирования упругого поля. Подставляя данное выражение в (2), конфигурационную силу в общем виде можно представить как

$$F(l) = F_{\ln} + \sum_\alpha F_\alpha + \sum_{\alpha<\beta} F_{\alpha,\beta} + \sum_\alpha F_{\alpha,\ln}, \tag{4}$$

где $F_{\ln}, F_{\alpha}, F_{\alpha,\beta}, F_{\alpha,\ln}$ определяются следующим образом:

$$F_{\ln} = \frac{C^2 l}{8D}(\Phi+1)^2, \quad F_{\alpha} = \frac{C_{\alpha}^2 l^{1-2\alpha}}{8D} g(\alpha)^2,$$
$$F_{\alpha,\beta} = \frac{C_{\alpha}C_{\beta} l^{1-\alpha-\beta}}{8D} g(\alpha)g(\beta),$$
$$F_{\alpha,\ln} = \frac{CC_{\alpha} l^{1-\alpha}}{8D} g(\alpha)(\Phi+1).$$

Здесь функции $g(\xi)$ и Φ имеют вид:

$$g(\xi) = \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}-\xi\right)}{\Gamma(2-\xi)}, \quad \Phi = \ln\left(\frac{l}{4R_a}\right),$$

(Γ – гамма-функция). Соответствующее выражение для релаксации упругой энергии можно записать в виде:

$$\Delta E_{\mathrm{el}}(l) = I_{\ln} + \sum_{\alpha} I_{\alpha} + \sum_{\alpha<\beta} I_{\alpha,\beta} + \sum_{\alpha} I_{\alpha,\ln}, \qquad (5)$$

где $I_{\ln}, I_{\alpha}, I_{\alpha,\beta}, I_{\alpha,\ln}$ имеют вид:

$$I_{\ln} = \frac{C^2 l^2}{8D}\left(2\Phi(l)^2 + 2\Phi(l) + 1\right), \quad I_{\alpha} = \frac{C_{\alpha}^2 l^{2-2\alpha}}{2\pi D}\frac{g(\alpha)^2}{2-2\alpha},$$
$$I_{\alpha,\beta} = \frac{C_{\alpha}C_{\beta} l^{2-\alpha-\beta}}{\pi D}\frac{g(\alpha)g(\beta)}{2-\alpha-\beta},$$
$$I_{\alpha,\ln} = \frac{CC_{\alpha} l^{2-\alpha}}{2\sqrt{\pi}D}\frac{g(\alpha)}{2-\alpha}\left(\Phi(l) + \frac{1-\alpha}{2-\alpha}\right).$$

В зависимости от множества коэффициентов $A = \{\alpha_i\}$ источники напряжений принято разделять на источники со слабой расходимостью упругого поля, характеризующиеся тем, что $\forall\alpha_i \in A$, $\alpha_i < 1/2$, и источники с сильной расходимостью поля, характеризующиеся тем, что $\exists\alpha_i \in A$, $\alpha_i \geq 1/2$ [37]. Согласно данной классификации, источники внутренних напряжений, обладающие логарифмической расходимостью упругого поля, такие как дисклинации, планарные сдвиговые мезодефекты и их сочетания, относятся к источникам со слабой расходимостью. Нетрудно показать, что для источников этого типа конфигурационная сила стремится к нулю при стремлении длины трещины к нулю:

$$\lim_{l\to 0} F(l) = 0. \qquad (6)$$

3. ЗАРОЖДЕНИЕ ТРЕЩИН В УПРУГОМ ПОЛЕ РОТАЦИОННО-СДВИГОВОГО МЕЗОДЕФЕКТА

При исследовании условий зарождения трещин вблизи сингулярных источников напряжений обычно используют следующие критерии:

Энергетический и комбинированный. Согласно первому из них, микротрещина зарождается при выполнении условия [36]:

$$\lim_{l\to 0} F(l) \geq 2\gamma.$$

При выполнении этого условия существует промежуток длин трещин $(0, l_{\mathrm{st}}]$, внутри которого выполняется соотношение:

$$dE_{\mathrm{el}} + 2\gamma l \leq 0.$$

При этом, если $l_{\mathrm{st}} < +\infty$, то формируется стабильная трещина длины l_{st}, в противном случае, когда $l_{\mathrm{st}} = +\infty$, формируется магистральная трещина. Данный критерий можно использовать в случае источников с сильной расходимостью, в то время как для источников со слабой расходимостью, учитывая выражение (6), он дает физически неадекватный результат – трещина не зарождается ни при каких значениях параметров, характеризующих эти источники.

При анализе условий зарождения трещины воспользуемся вторым (комбинированным) критерием, предложенным в работе [38], согласно которому зарождение трещины длиной l происходит, если одновременно выполняются силовое и энергетическое условия (7):

$$\begin{cases} \sigma^{\Sigma}(r) \geq \sigma_0, \quad \forall r \in (0, l], \\ \Delta E_{\mathrm{el}}(l) + 2\overline{\gamma} l \leq 0, \end{cases} \qquad (7)$$

Первое из них (силовое) выполняется, если напряжения в любой точке внутри полуинтервала $(0,l]$ превышают предельную прочность на отрыв σ_0 (когезионную прочность границы зерна или кристаллической решетки, в зависимости от того, является ли трещина интеркристаллитной или транскристаллитной). Второе (энергетическое) условие выполняется, если энергетические затраты на образование свободных поверхностей при появлении трещины $2\overline{\gamma} l$ ($\overline{\gamma}$ – среднее значение удельной поверхностной энергии на длине трещины) компенсируются за счет уменьшения упругой энергии системы $\Delta E_{\mathrm{el}}(l)$.

Рассмотрим применение данного критерия для случая зарождения трещины в упругом поле комбинированного ротационно-сдвигового мезодефекта, состоящего из диполя клиновых дисклинаций с векторами Франка $\pm\mathbf{w}_{\mathrm{d}}$ и сдвигового мезодефекта с мощностью $\mathbf{w}_{\tau}$, расположенного на границе зерна длиной $2a$. Для анализа условий зарождения микротрещины выберем полярную систему координат, полюс которой совпадает с отрицательной дисклинацией (рис. 1). Ассоциированный с системой координат базис имеет вид: $\mathbf{e}_r = (\cos\varphi, \sin\varphi)^{\mathrm{T}}$, $\mathbf{e}_{\varphi} = (-\sin\varphi, \cos\varphi)^{\mathrm{T}}$.

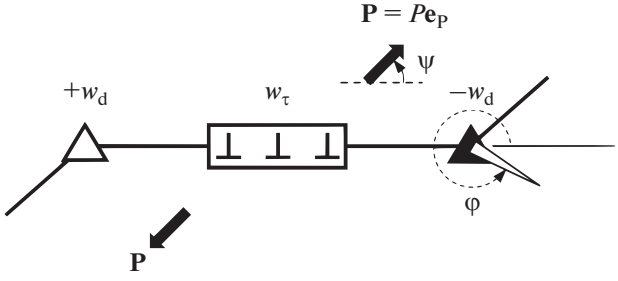


Рис. 1. Схематическое представление комбинированного мезодефекта.

Асимптотические поля упругих напряжений в малой окрестности отрицательной дисклинации ($r \ll 2a$) в заданной системе координат имеют вид [39]:

от диполя дисклинаций:

$$\sigma_{rr} = -\frac{Dw_{\mathrm{d}}}{2}(2 - \cos 2\varphi - \Xi),$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} = \frac{Dw_{\mathrm{d}}}{2}(\Xi - \cos 2\varphi), \quad \sigma_{r\varphi} = -\frac{Dw_{\mathrm{d}}}{2}\sin 2\varphi,$$

от сдвигового мезодефекта:

$$\sigma_{rr} = \frac{Dw_{\tau}}{2}\left(2\Lambda\cos^2\varphi - \Xi\sin 2\varphi\right),$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} = \frac{Dw_{\tau}}{2}\left(2\Lambda\sin^2\varphi + \Xi\sin 2\varphi\right),$$

$$\sigma_{r\varphi} = \frac{Dw_{\tau}}{2}(1 - \Lambda\sin 2\varphi - \Xi\cos 2\varphi),$$

где Λ и Ξ определяются как:

$$\Lambda = \begin{cases} -2\varphi, & 0 \le \varphi < \pi; \\ 4\pi - 2\varphi, & \pi \le \varphi < 2\pi, \end{cases} \quad \Xi = 2\ln\left[\frac{r}{2a}\right] + 1.$$

Внешнее напряжение σ^{ext} в случае одноосного растяжения определяется величиной нагрузки P и направлением оси растяжения $\mathbf{e}_P = (\cos\psi, \sin\psi)^{\mathrm{T}}$:

$$\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{ext}} = P\mathbf{e}_P \otimes \mathbf{e}_P.$$

Проектируя $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{ext}}$ на базисные орты $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\varphi$, получим компоненты внешнего напряжения:

$$\sigma^{\mathrm{ext}}_{rr} = P\cos^2(\varphi - \psi), \quad \sigma^{\mathrm{ext}}_{\varphi\varphi} = P\sin^2(\varphi - \psi),$$

$$\sigma^{\mathrm{ext}}_{r\varphi} = -\frac{P}{2}\sin\left(2(\varphi - \psi)\right),$$

С учетом асимптотических выражений коэффициенты $C_\alpha^{(\varphi\varphi)}, C^{(\varphi\varphi)}$ и $C_\alpha^{(r\varphi)}, C^{(r\varphi)}$ в выражении (3) можно записать в виде:

$$C_0^{\varphi\varphi} = P\sin^2(\varphi - \psi) + \frac{D}{2}\left(w_\tau\Lambda_1 + 2w_{\mathrm{d}}\sin^2\varphi\right),$$

$$C_0^{r\varphi} = -\frac{P}{2}\sin\left(2(\varphi - \psi)\right) + \frac{D}{2}\left(w_\tau\Lambda_2 - w_{\mathrm{d}}\sin 2\varphi\right),$$

$$C^{\varphi\varphi} = Dw_\tau\sin 2\varphi + Dw_{\mathrm{d}}, \quad C^{r\varphi} = -Dw_\tau\cos 2\varphi.$$

Здесь $\Lambda_1 = 2\Lambda(\varphi)\sin^2\varphi + \sin 2\varphi$, $\Lambda_2 = 1 - \Lambda(\varphi)\sin 2\varphi - \cos 2\varphi$. Подставляя данные коэффициенты в (5), можно получить выражение для изменения упругой энергии при зарождении трещины в окрестности отрицательной стыковой дисклинации и использовать его при анализе выполнимости энергетического условия зарождения трещины (7).

Для определения условий зарождения микротрещины вдоль направления φ введем две вспомогательные величины l_{E} и l_σ:

■ l_{E} – минимальная длина трещины, при которой для фиксированных параметров $(w_{\mathrm{d}}, w_\tau, 2a, \varphi)$ выполняется равенство:

$$\Delta E(l_{\mathrm{E}}) = 0.$$

В случае, если таких значений l_{E} нет, будем считать, что $l_{\mathrm{E}} = +\infty$.

■ l_σ – максимальное значение длины участка, расположенного вдоль направления формирования трещины, такое, что для всех точек из промежутка $(0, l_\sigma]$ суммарное внутреннее и внешнее растягивающее напряжение $\sigma^{\Sigma}_{\varphi\varphi}(r) \ge \sigma_0$. Величину l_σ найдем из равенства $\sigma^{\Sigma}_{\varphi\varphi}(r = l_\sigma) = \sigma_0$. С учетом выражения (3) и найденных коэффициентов $C_0^{(\varphi\varphi)}, C^{(\varphi\varphi)}$ получим:

$$l_\sigma = 2a\exp\left[\frac{\sigma_0 - C_0^{\varphi\varphi}}{C^{\varphi\varphi}}\right].$$

Очевидно, что если $l_\sigma \ge l_{\mathrm{E}}$, критерий (7) выполняется, как минимум, на участке l_{E} и, наоборот, при $l_\sigma < l_{\mathrm{E}}$ не выполняется ни при какой длине трещины. При фиксированных значениях w_τ, $2a$, φ величины l_σ и l_{E} являются монотонными функциями от мощности дисклинации w_{d}, причем l_{E} убывает, а l_σ возрастает при увеличении $|w_{\mathrm{d}}|$. Величину мощности дисклинации w_{cr}, такую что $l_{\mathrm{cr}} \equiv l_{\mathrm{E}}(w_{\mathrm{cr}}) = l_\sigma(w_{\mathrm{cr}})$, будем называть критической. При фиксированных значениях w_τ, $2a$, φ она задает промежуток $(w_{\mathrm{cr}}, 0)$, где критерий (7) не выполняется, и промежуток $(-\infty, w_{\mathrm{cr}}]$, где критерий (7) выполнен.

Найдем области выполнимости условий зарождения трещин в конфигурационном пространстве параметров модели при величине нагрузки $P = 0.01G$, $\psi = \pi/4$ и следующих значениях параметров $G = 45000$ МПа, $\nu = 0.3$, $\sigma_0 = E/10 = (1 + \nu)G/5$.

В качестве примера, на рис. 2 приведены зависимости суммарного растягивающего напряжения $\sigma^{\Sigma}_{\varphi\varphi}$ и изменения энергии ΔE от длины трещины l при фиксированных значениях $w_\tau = 0.03$,

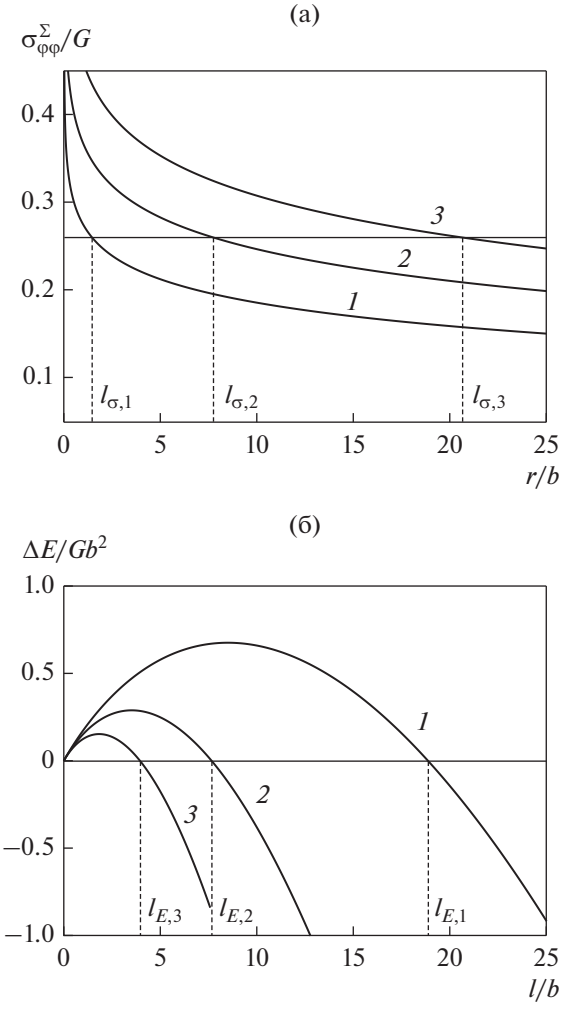


Рис. 2. Зависимость $\sigma^{\Sigma}_{\varphi\varphi}(r)$ (а) и $\Delta E(l)$ (б), рассчитанные при фиксированных значениях $w_\tau = 0.03$, $2a = 0.4$ мкм, $\varphi = 320°$ для разных значений мощности стыковой дисклинации: *1* – $w_d \approx -8.0°$, *2* – $w_d = w_{cr} \approx -11.4°$, *3* – $w_d \approx -14.9°$.

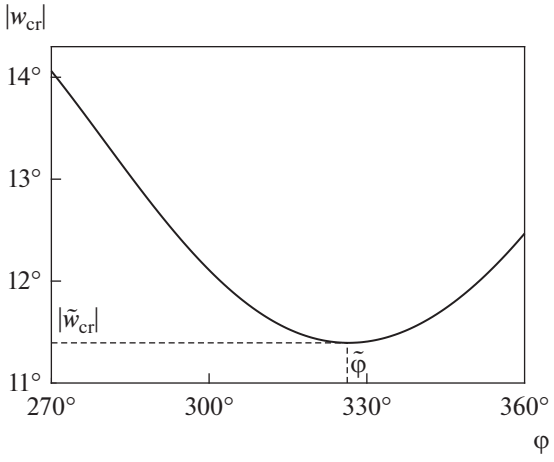


Рис. 3. Зависимость величины w_{cr} от ориентации трещины φ при фиксированных значениях $w_\tau = 0.03$, $2a = 0.4$ мкм.

$2a = 0.4$ мкм, $\varphi = 320°$ для разных значений w_d ($w_d \approx -8.0°$, $w_d = w_{cr} \approx -11.4°$, $w_d \approx -14.9°$). Далее для каждой точки конфигурационного пространства $(w_\tau, 2a)$ найдем наиболее выгодную ориентацию трещины $\tilde{\varphi}$, то есть такое направление ее распространения, при котором значение абсолютной величины мощности дисклинации минимально: $|\tilde{w}_{cr}(w_\tau, a)| = \min\limits_{\varphi} |w_{cr}(w_\tau, a, \varphi)|$. На рис. 3 приведена зависимость величины $w_{cr}(w_\tau, a, \varphi)$ от ориентации трещины при указанных выше значениях w_τ и $2a$. Видно, что наиболее оптимальная ориентация трещины соответствует $\tilde{\varphi} = 326°$ с $\tilde{w}_{cr} \approx -11.4°$. Варьируя параметры $w_\tau, 2a$ в интервалах значений $[0, 0.04]$ и $[0.2, 0.4]$ мкм, соответственно, получим зависимость $\tilde{w}_{cr} = \tilde{w}_{cr}(w_\tau, a, \varphi)$ для наиболее благоприятных для зарождения ориентаций трещины $\tilde{\varphi}$, отделяющую область параметров, в которой возможно зарождение трещины $|\tilde{w}_{cr}| \geq |w_d|$, от области $|\tilde{w}_{cr}| < |w_d|$, где трещина не зарождается. На рис. 4 представлены контурные графики критической мощности дисклинации $\tilde{w}_{cr}$ в конфигурационном пространстве $(w_\tau, 2a)$ при разных значениях параметров: $\bar{\gamma} = Gb/10$, $\sigma_0 = (1 + \nu)G/5$ (рис. 4а), $\bar{\gamma} = Gb/15$, $\sigma_0 = (1 + \nu)G/7$ (рис. 4б). Как видно из представленных результатов, величина критической мощности стыковых дисклинаций при характерных размерах фрагментов 0.2–0.3 мкм варьируется в диапазоне от 8° до 14° в зависимости от значений $\bar{\gamma}$ и σ_0, в то время как наблюдающиеся на эксперименте значения мощности дисклинаций на стадии предразрушения не превышают 5°–7°. Тем не менее величину критической мощности дисклинаций можно существенно понизить, если рассмотреть зарождение микротрещины в случае потери устойчивости сдвигового мезодефекта [30, 40].

Потеря устойчивости сдвигового мезодефекта приводит к концентрации напряжений вблизи стыка зерен и облегчению условий для появления в его окрестности зародышевой трещины. Для иллюстрации сказанного представим исходный сдвиговой мезодефект в виде равномерного распределения n дискретных виртуальных дислокаций с вектора Бюргерса $b_\tau = 2aw_\tau/n$. Условием потери устойчивости мезодефекта считали превышение действующих на дислокации сдвиговых напряжений некоторого порогового значения τ_0. При выполнении этого критерия виртуальные дислокации перемещались вдоль границы зерна,

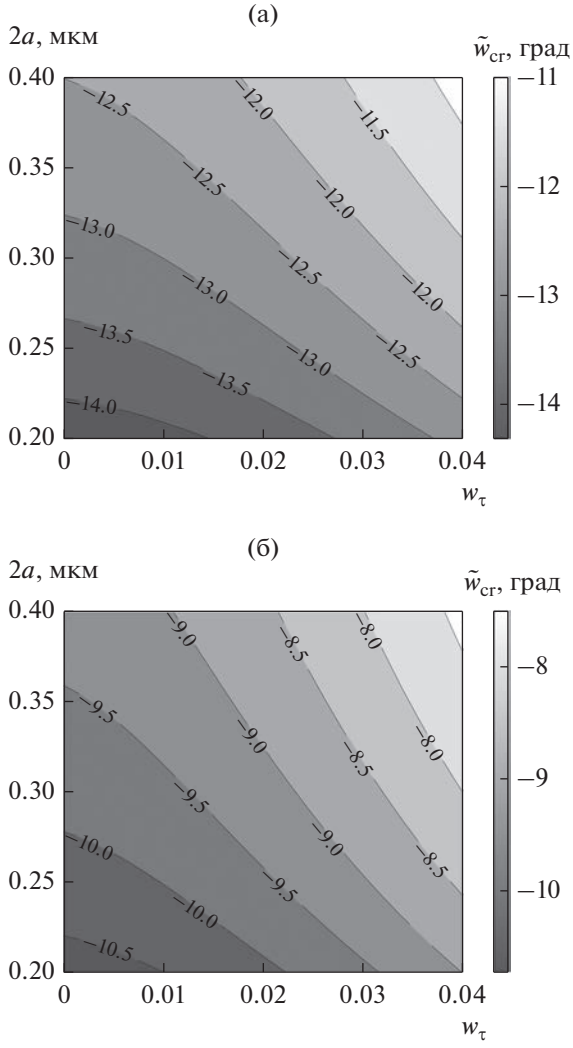


Рис. 4. Контурные графики величины $\tilde{w}_{cr}$ в конфигурационном пространстве w_τ и $2a$ при а) $\overline{\gamma} = Gb/10$, $\sigma_0 = (1+\nu)G/5$; б) $\overline{\gamma} = Gb/15$, $\sigma_0 = (1+\nu)G/7$.

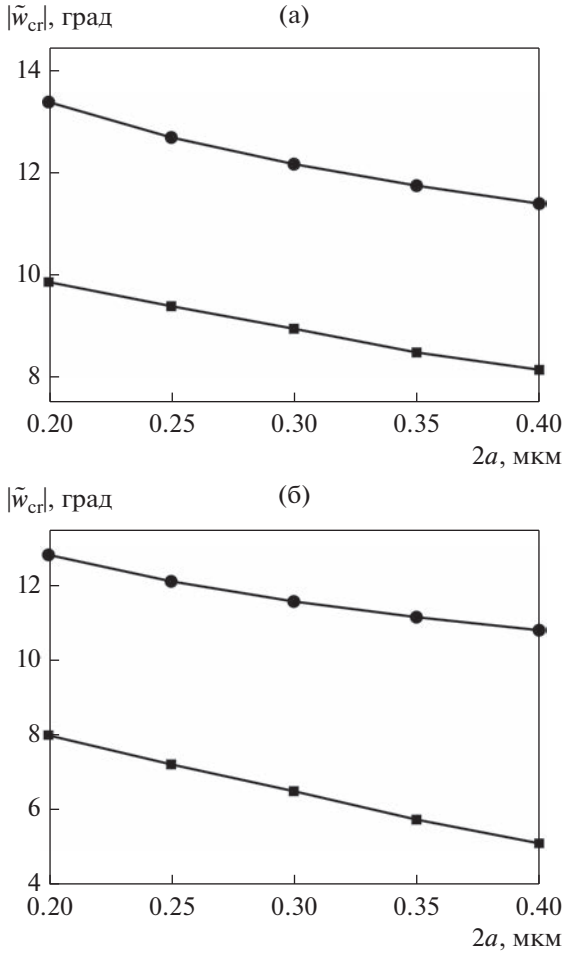


Рис. 5. Зависимости $\tilde{w}_{cr}$ от длины границы $2a$ (● – зарождение трещины в упругом поле комбинированного мезодефекта, ■ – зарождение трещины при потере устойчивости сдвигового мезодефекта), рассчитанные при $\overline{\gamma} = Gb/10$, $\tau_0 = 0.008G$: (а) $w_\tau = 0.03$; (б) $w_\tau = 0.04$.

осуществляя наведенное зернограничное проскальзывание. Равновесное распределение виртуальных дислокаций после потери устойчивости сдвигового мезодефекта отыскивалось методом динамики дискретных дислокаций. При моделировании использовали квази-вязкое приближение, при котором движение дислокаций описывается системой дифференциальных уравнений [40]:

$$\begin{cases} \dot{x}_i = M(\tau_i, \tau_0)F_i, \\ x_i(0) = -2a + 2a(i-1)/(n-1), \end{cases} \quad i = \overline{1,n},$$

где x_i – координата i-й дислокации, F_i – сила Пича–Келера, действующая на i-ю дислокацию, $\tau_i = \tau^{ext} + \tau_i^{disl}$ – суммарное сдвиговое напряжение в точке x_i, τ^{ext} – сдвиговая компонента внешнего напряжения, τ_i^{disl} – сдвиговая компонента напряжений, действующих на i-ю дислокацию со стороны всех остальных виртуальных дислокаций сдвигового мезодефекта. Функция подвижности дислокаций $M(\tau_i, \tau_0)$ задавалась в виде ступенчатой функции от величины суммарного сдвигового напряжения [40]. Стыки зерен рассматривались как непроницаемые барьеры для дислокаций. После определения равновесной конфигурации дислокаций были проведены численные расчеты суммарного поля внешних растягивающих напряжений. Используя описанную выше процедуру определения величины $\tilde{w}_{cr}$, были получены зависимости критической мощности дисклинаций от длины границы при заданных значениях $\overline{\gamma} = Gb/10$ и $\tau_0 = 8\times10^{-3}G$, рис. 5 (верхняя кривая – исходное состояние, нижняя кривая – после потери устой-

чивости мезодефекта). Из представленных зависимостей видно, что критические мощности дисклинаций в этих условиях при размерах фрагментов 0.3–0.4 мкм варьируются в интервале 4.5°–7.0°. Таким образом, при учете проскальзывания критическая мощность дисклинации может быть существенно снижена примерно на 20–40% в зависимости от параметров w_τ и $2a$. Например, при $w_\tau = 0.03$, $2a = 0.4$ мкм, соответствующее значение $\tilde{w}_{cr} = -8.15°$ (без учета проскальзывания $\tilde{w}_{cr} = -11.39°$).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из проведенного анализа, для зарождения трещины в упругом поле типичного для фрагментированной структуры ротационно-сдвигового мезодефекта, представляющего собой суперпозицию диполя клиновых стыковых дисклинаций и планарного сдвигового мезодефекта, необходима мощность стыковых дисклинаций, существенно превышающая экспериментально наблюдаемые значения. Наведенное атермическое зернограничное проскальзывание, связанное с потерей устойчивости сдвиговой компоненты мезодефекта, существенно облегчает процесс зарождения трещин. Таким образом, в рамках рассмотренной упрощенной модели можно сделать важный вывод о том, что процесс трещинообразования в материалах с фрагментированной структурой может быть инициирован атермическим наведенным проскальзыванием по границам зерен.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 21-19-00366.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рыбин В.В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
2. *Рыбин В.В., Зисман А.А., Золоторевский Н.Ю.* Стыковые дисклинации в пластически деформируемых кристаллах // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 181–186.
3. *Rybin V.V., Zisman A.A., Zolotorevsky N.Yu.* Junction disclinations in plastically deformed crystals // Acta Metall. Mater. 1993. V. 41. № 7. P. 2211–2217.
4. *Владимиров В.И., Романов А.Е.* Дисклинации в кристаллах. Л.: Наука, 1986. 224 с.
5. *Enikeev N.A., Orlova T.S., Alexandrov I.V., Romanov A.E.* A physical criterion on grain subdivision during SPD // Solid State Phenomena. 2005. V. 101–102. P. 319–324.
6. *Nazarov A.A., Enikeev N.A., Orlova T.S., Romanov A.E., Alexandrov I.V., Beyerlein I.J., Valiev R.Z.* Analysis of substructure evolution during simple shear of polycrystals by means of combined viscoplastic self-consistent and disclination modeling approach // Acta Mater. 2006. V. 54. № 4. P. 985–995.
7. *Romanov A.E., Kolesnikova A.L.* Application of disclination concept to solid structures // Progr. Mater. Sci. 2009. V. 54. № 6. P. 740–769.
8. *Рыбин В.В., Перевезенцев В.Н., Свирина Ю.В.* Физическая модель начальных стадий фрагментации поликристаллов в ходе развитой пластической деформации // ФММ. 2017. Т. 118. № 12. С. 999–1003.
9. *Zisman A.A., Rybin V.V.* Basic configurations of interfacial and junction defects induced in a polycrystal by deformation of grains // Acta Mater. 1996. V. 44. P. 403–407.
10. *Рыбин В.В., Верказов А.Н., Соломко Ю.В.* Закономерности внутризеренного разрушения металлов с ОЦК решеткой // ФММ. 1978. Т. 46. № 3. С. 582–596.
11. *Gardner R.N., Pollock T.C., Wilsdorf H.G.F.* Crack initiation at dislocation cell boundaries in the ductile fracture of metals // Mater. Sci. Eng. 1977. V. 29. P. 169–174.
12. *Koneva N.A., Trishkina L.I., Cherkasova T.V.* Gradient dislocation substructures at fracture of polycrystalline Cu–Mn alloys // Lett. Mater. 2018. V. 8. № 4. P. 435–439.
13. *Рыбин В.В., Жуковский И.М.* Дисклинационный механизм образования микротрещин // ФТТ. 1978. Т. 20. № 6. С. 1829–1835.
14. *Жуковский И.М., Рыбин В.В.* Равновесные трещины во фрагментированных кристаллах // ФТТ. 1991. Т. 33. В. 4. С. 1286–1292.
15. *Vladimirov V.I., Gutkin M.Y., Romanov A.E.* Effect of lamellar terminations on the physicomechanical properties of eutectic composites // Mech. Comp. Mater. 1987. V. 23. P. 313–319.
16. *Gutkin M.Y., Ovid'ko I.A.* Disclinations, amorphization and microcrack generation at grain boundary junctions in polycrystalline solids // Phil. Mag. A. 1994. V. 70. № 4. P. 561–575.
17. *Gutkin M.Y., Ovid'ko I.A.* Nanocracks at grain boundaries in nanocrystalline materials // Phil. Mag. Lett. 2004. V. 84. № 10. P. 655–663.
18. *Gutkin M.Y., Ovid'ko I.A., Skiba N.V.* Generation of nanocracks at grain boundary disclinations in nanocomposite materials // Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. V. 10. P. 483–489.
19. *Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G.* Triple junction nanocracks in deformed nanocrystalline materials // Acta Mater. 2004. V. 52. № 5. P. 1201–1209.
20. *Wu M.S., Zhou K., Nazarov A.A.* Stability and relaxation mechanisms of a wedge disclination in an HCP bicrystalline nanowire // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2006. V. 14. № 4. P. 647.
21. *Luo J., Zhou K., Xiao Z.M.* Stress investigation on a Griffith crack initiated from an eccentric disclination in a cylinder // Acta mech. 2009. V. 202. № 1. P. 65–77.
22. *Luo J., Xiao Z.M., Zhou K.* Stress analysis on a Zener crack nucleation from an eccentric wedge disclination in a cylinder // Int. J. Eng. Sci. 2009. V. 47. № 9. P. 811–820.
23. *Wang T., Luo J., Xiao Z., Chen J.* On the nucleation of a Zener crack from a wedge disclination dipole in the presence of a circular inhomogeneity // Eur. J. Mech.-A/Solids. 2009. V. 28. № 4. P. 688–696.
24. *Luo J., Li Z., Xiao Z.* On the stress field and crack nucleation behavior of a disclinated nanowire with surface

stress effects // Acta Mech. 2014. V. 225. № 11. P. 3187–3197.

25. *Wu M.S.* Energy analysis of Zener-Griffith crack nucleation from a disclination dipole // Int. J. Plast. 2018. V. 100. P. 142–155.
26. *Wu M.S.* Crack nucleation from a wedge disclination dipole with shift of rotation axes // Int. J. Fract. 2018. V. 212. № 1. P. 53–66.
27. *Кириков С.В., Перевезенцев В.Н.* Анализ условий существования стабильных микротрещин в упругом поле напряжений от ротационно–сдвигового мезодефекта // Письма о материалах. 2021. Т. 11. № 1(41). С. 50–54.
28. *Кириков С.В., Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С.* О влиянии внешнего напряжения на устойчивость трещины, расположенной вблизи диполя клиновых дисклинаций // ФММ. 2021. Т. 122. № 8. С. 880–885.
29. *Perevesentsev V.N., Kirikov S.V., Zolotorevsky N.Yu.* Analysis of the conditions of crack nucleation during lattice dislocations transition through grain boundary // Mater. Phys. Mech. 2022. V. 49. № 1. P. 173–181.
30. *Perevezentsev V.N., Kirikov S.V., Svirina Ju.V.* The role of a shear planar mesodefect in the nucleation of a crack at a grain junction due to athermal grain boundary sliding // Lett. Mater. 2021. V. 11. № 4(44). P. 467–472.
31. *Leguillon D.* Strength or toughness? A criterion for crack onset at a notch // Eur. J. Mech. – A/Solids. 2002. V. 21. № 1. P. 61–72.
32. *Taylor D., Cornetti P., Pugno N.* The fracture mechanics of finite crack extension // Eng. Fract. Mech. 2005. V. 72. P. 1021–1038.
33. *Taylor D.* The theory of critical distances // Eng. Fract. Mech. 2008. V. 75. № 7. P. 1696–1705.
34. *Weißgraeber P., Becker W., Leguillon D.* A review of Finite Fracture Mechanics: crack initiation at singular and non-singular stress raisers // Arch. Appl. Mech. (Ing. Archiv). 2016. V. 86. № 1–2. P. 375–401.
35. *Naimark O.B.* Duality of singularities of multiscale damage localization and crack advance: length variety in theory of critical distances // Frattura ed Integrita Strutturale. 2019. V. 13. № 49. P. 272–281.
36. *Инденбом В.Л.* О критериях разрушения в дислокационных теориях прочности // ФТТ. 1961. Т. 3. № 7. С. 2071–2079.
37. *Leguillon D., Siruguet K.* Finite fracture mechanics – application to the onset of a crack at a bimaterial corner // IUTAM symposium on analytical and computational fracture mechanics of non-homogeneous materials. Springer, Dordrecht, 2002. P. 11–18.
38. *Martin E., Leguillon D., Carrere N.* Finite fracture mechanics: a useful tool to analyze cracking mechanisms in composite materials // The Structural Integrity of Carbon Fiber Composites. Springer, Cham, 2017. P. 529–548.
39. *Кириков С.В., Пупынин А.С., Свирина Ю.В.* Анализ локальных полей упругих напряжений, генерируемых ротационно-сдвиговыми мезодефектами вблизи стыков зерен // Проблемы прочности и пластичности. 2021. Т. 83. № 2. С. 235–244.
40. *Кириков С.В., Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С.* Влияние стыковых дисклинаций на зарождение трещины при наведенном зернограничном проскальзывании // Дефомация и разрушение материалов. 2023. № 2. С. 2–11.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 8, с. 771–782

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.25

ПРОЯВЛЕНИЕ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ СПЛАВА 1565ч СИСТЕМЫ Al–Mg В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ И НАНОСТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИЯХ

© 2023 г. Е. В. Бобрук[a, *], И. А. Рамазанов[a], В. В. Астанин[a], Н. Г. Зарипов[a], В. У. Казыханов[a], А. М. Дриц[b], М. Ю. Мурашкин[a, c], Н. А. Еникеев[a, c]

[a]*Уфимский университет науки и технологий, ул. К. Маркса, 12, Уфа, 450008 Россия*

[b]*АО "СМЗ", Самара, 443051 Россия*

[c]*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 13, Санкт-Петербург, 198504 Россия*

*****e-mail: e-bobruk@yandex.ru*

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.
После доработки 12.07.2023 г.
Принята к публикации 14.07.2023 г.

В сплаве 1565ч системы Al–Mg (Al–5.66Mg–0.81Mn–0.67Zn–0.09Zr–0.07Cr–0.04Ti–0.001Be–0.3(Fe + Si) (вес. %)), сформированы однородные наноструктурное и ультрамелкозернистое (НС и УМЗ) состояния со средним размером зерна 95 и 200 нм соответственно. В обоих состояниях границы зерен имеют преимущественно большеугловые разориентации. Показано, что сплав с НС- и УМЗ-структурой, сформированной при комнатной температуре кручением под высоким давлением и при 200°C равноканальным угловым прессованием по схеме Конформ, демонстрирует схожие признаки сверхпластического (СП) поведения при пониженных температурах 250–300°C в интервале скоростей деформации 5×10^{-4}–10^{-2} $с^{-1}$: значения удлинения составили 170–560%, величина коэффициента скоростной чувствительности (m) 0.3–0.73 при низких напряжениях течения. Установлен температурный интервал стабильности прочностных характеристик сплава 1565ч в НС- и УМЗ-состоянии как после термического, так и деформационно-термического воздействия. Показано, что материал в обоих исследованных структурных состояниях после деформации в условиях СП сохраняет высокий уровень прочности. Проанализирован деформационный рельеф, образовавшийся на рабочей части НС- и УМЗ-образцов сплава 1565ч, на стадии установившегося СП-течения.

Ключевые слова: Al–Mg-сплав, ультрамелкозернистая структура, наноструктура, сверхпластичность, механические свойства, интенсивная пластическая деформация

DOI: 10.31857/S0015323023600880, **EDN:** PIKVUE

ВВЕДЕНИЕ

Недавние работы показали, что в алюминиевых сплавах формирование методами интенсивной пластической деформации (ИПД) наноструктурного (НС) и ультрамеклозернистого (УМЗ) состояния с регламентированным распределением легирующих элементов в виде вторичных упрочняющих фаз, нанокластеров, а также сегрегаций, либо прослоек вдоль границ зерен приводит к уникальному комплексу свойств [1–9]. В ряде работ также было показано, что измельчение зерен до УМЗ или наноразмерного диапазона в ряде сплавов позволяет реализовать в них эффект сверхпластичности (СП) при низких температурах [10–16]. Недавно было установлено, что после деформации в условиях низкотемпературной СП в определенном температурно-скоростном интервале наноструктурированные методами ИПД сплавы 7000 и 2000 серии сохраняют высокие значения прочности [13, 14].

На примере промышленных сплавов 7475 и 7075 системы Al–Zn–Cu–Mg впервые была показана возможность достижения рекордного уровня прочности за счет формирования УМЗ-структуры с наноструктурными выделениями второй фазы [13, 14]. Было установлено, что формирование в результате обработки ИПД УМЗ-структуры с границами зерен, содержащими зернограничные сегрегации атомов легирующих элементов в виде прослоек, обеспечивает СП поведение этих сплавов при температурах ниже 200°C (0.5 $T_{пл}$) [13, 14]. Такое снижение температуры деформации в сочетании с оптимальными скоростными условиями позволяет сохранить в сплавах прочность после формообразующей операции на 20–30% выше, чем в аналогах, упрочненных тради-

ционными видами обработки на максимальную прочность [8].

В работе [9] УМЗ-сплав 2024 системы Al–Cu–Mg со средним размером зерна 150 нм, полученный методом кручением под высоким давлением (КВД) при комнатной температуре (КТ), продемонстрировал СП-поведение в высокопрочном состоянии при температуре 400°C (0.74 $T_{пл}$) и скорости деформации 10^{-3} $с^{-1}$, максимальное относительное удлинение до разрушения составило 400%. В исследовании [14] показано, что сплав 2024 в НС-состоянии, с размером зерна 100 нм демонстрирует такое же максимальное удлинение (около 400%) в результате СП при более низкой температуре – 270°C (0.56 $T_{пл}$). В той же работе был отмечен эффект сохранения высокой прочности НС-сплава после деформации в условиях низкотемпературной СП.

В работе [15] сплавы 1421 и 1570 системы Al–Mg–Li–Sc и Al–Mg–Sc в УМЗ- и НС-состоянии продемонстрировали высокоскоростную и низкотемпературную СП в интервале температур 200–400°C и скоростей деформации (5×10^{-3}–2) $с^{-1}$. Достигнуто предельное удлинение до разрушения 1500 и 1100% в УМЗ- и НС-состоянии соответственно при скорости деформации 0.1 $с^{-1}$ при 400°C в сплаве 1421. В работе отмечена высокая пластичность (300%) УМЗ-сплава 1570 с размером зерен 200 нм при температуре 200°C. Увеличение температуры деформирования в диапазоне 250–300°C привело к сдвигу максимума пластичности в область больших скоростей деформации. Авторы установили важные особенности деформационного поведения этих сплавов: отсутствие порообразования, протяженная стадия деформационного упрочнения, слабая зависимость коэффициента скоростной чувствительности от скорости деформации, из чего следует, что основной вклад в деформацию образца дает кооперативное зернограничное проскальзывание по границам фрагментов, охватывающих группы зерен [15]. Высокоскоростная формовка при низких температурах позволяет избежать роста зерен и тем самым получить улучшенные механические характеристики изделий [8, 15].

Из всего вышесказанного следует, что изучение СП при пониженных температурах УМЗ- и НС-алюминиевых сплавов представляет собой как научный, так и практический интерес. Обнаруженные особенности механического поведения сплавов с такой микроструктурой откроют новые возможности для создания перспективных легких и высокопрочных изделий и конструкций, например, за счет применения композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов [17, 18].

Относительно недавно на основе сплава 5182 был разработан перспективный алюминиемагниевый сплав 1565ч с большим содержанием Mg и дополнительным легированием Zn и Zr, который в настоящее время широко используется в транспортной промышленности. Несмотря на достаточно высокое содержание магния, этот сплав сохраняет высокую пластичность и коррозионную стойкость в сочетании с повышенной прочностью [19]. В сплаве 1565ч присутствует цирконий для образования фазы Al_3Zr, частицы которой являются центрами кристаллизации твердого раствора [20].

Исследование алюминиевого сплава 1565ч в УМЗ- и НС-состояниях представляет как научный, так и практический интерес. Первое связано с расширением представлений о природе СП при пониженных температурах, а второе – с перспективой использования такого материала в качестве основы при изготовлении алюмоматричных волокнистых композитов [17, 18]. Уникальная способность СП-материалов легко заполнять зазоры микронного диапазона размеров (или десятки микрон) должна обеспечить существенное снижение температурно-силовых параметров компактирования композитных материалов (КМ) и тем самым упростить их производство и улучшить качество.

Основная цель работы – проанализировать механическое поведение при комнатной и повышенной температурах промышленного сплава 1565ч системы Al–Mg в НС- и УМЗ-состояниях, определить порог стабильности его прочностных характеристик после термического и деформационно-термического воздействия, а также определить температурно-скоростной интервал проявления СП.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для решения поставленных в работе задач материалом исследования был выбран промышленный деформируемый термически неупрочняемый сплав 1565ч системы Al–Mg (Al–5.66Mg–0.81Mn–0.67Zn–0.09Zr–0.07Cr–0.04Ti–0.001Be–0.3(Fe + Si) (вес. %) согласно ГОСТ 4784–2019.

Для реализации твердорастворного упрочнения и максимального измельчения зеренной структуры в результате ИПД и/или дислокационного упрочнения исходные заготовки сплавов перед деформацией подвергали отжигу при температуре 480 ± 5°C в течение 1 ч с последующим охлаждением в воде [21].

Деформационная обработка сплава 1565ч методами ИПД:

Для формирования НС-состояния часть заготовок в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 1.4 мм подвергали обработке при КТ методом КВД с приложенным удельным давлением 6 ГПа и скоростью деформирования 1 об/мин. Суммарное

количество оборотов подвижного бойка – 10. Схема и описание КВД представлена в работе [22].

Часть заготовок для формирования УМЗ-состояния были подвергнута 6 циклам обработки при 200°С методом равноканального углового прессования по схеме Конформ (РКУП-Конформ) по режиму Вс на лабораторной установке РКУП-К-01НМ. Размер образцов с квадратным сечением составил 10 × 10 мм, длина – 110 мм. Схема и описание РКУП-Конформ представлена в работе [23].

Анализ микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществляли на электронном микроскопе фирмы JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Металлографический анализ проводили на микроскопе CarlZeissAxio Observer.A1m.

Исходное состояние, анализ изломов разрушенных образцов и деформационного рельефа после механических испытаний изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490LV, оснащенного приставкой INCA для химического анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Рентгеновский фазовый и структурный анализ (РФА/РСА) образцов сплава проводили на основе результатов съемок, выполненных на дифрактометре Bruker D2 Phaser с использованием Cu$K\alpha$ излучения (напряжение и сила тока составили 30 кВ и 20 мА соответственно). Анализ рентгенограмм осуществляли при помощи полнопрофильного уточнения методом Ритвельда, реализованного в программном обеспечении MAUD [24]. Инструментальное уширение учитывали при помощи анализа съемки эталонного образца Al_2O_3. В результате были рассчитаны значения параметра решетки (a), размера областей когерентного рассеяния (d_{xrd}) и микроискажений кристаллической решетки $\left(\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle^{1/2}\right)$. На основе этих значений согласно выражению (1) [25] была рассчитана плотность дислокаций (ρ):

$$\rho = 2\sqrt{3}\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}/(d_{xrd}b), \quad (1)$$

где $b = \sqrt{2}/2a$ – вектор Бюргерса.

Аттестация механических свойств. Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине INSTRON модели 5982 с программным обеспечением Bluehill 3 при КТ, 200, 250 и 300°С в интервале скоростей $5 \times 10^{-5}...10^{-2}$ с$^{-1}$ для определения напряжения течения, относительного удлинения до разрыва, коэффициента скоростной чувствительности:

$$m = \frac{d\ln\sigma}{d\ln\dot{\varepsilon}}, \quad (2)$$

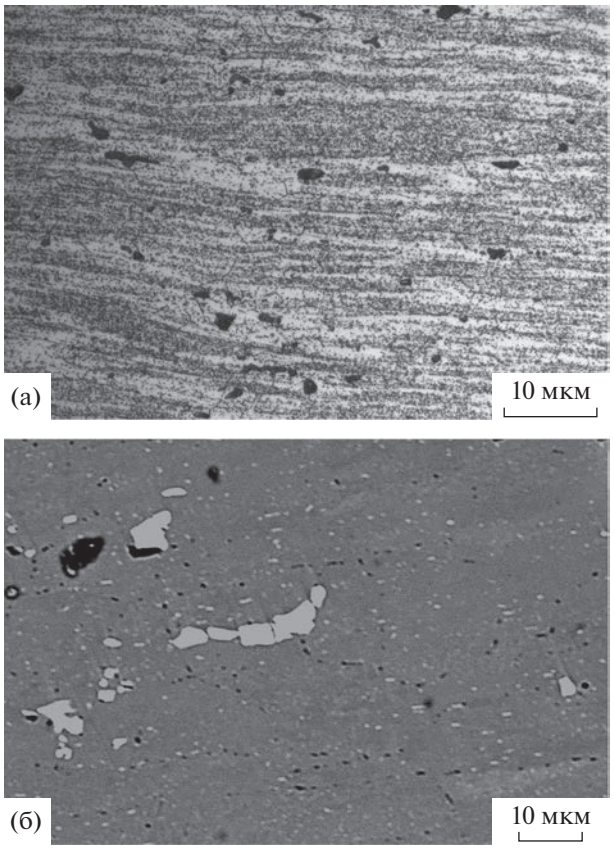


Рис. 1. Микроструктура сплава 1565ч: а – в исходном КЗ состоянии после прокатки, б – после гетерогенизационного отжига: белые частицы идентифицированы как частицы $Al_6(Mn,Fe)$, черными выделены частицы Mg_2Si.

где σ – напряжение течение при степени деформации 100%; $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации.

Размер рабочей части образцов составил 1.0 × × 0.8 × 3.2 мм^3.

Микротвердость по Виккерсу (*HV*) оценивали на приборе EMCO–TestDuraScan 50 под нагрузкой 1 Н в течение 15 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ

МИКРОСТРУКТУРА

Структура сплава 1565ч в исходном крупнозернистом (КЗ) состоянии после прокатки представлена вытянутыми зернами в виде волокон, средняя ширина волокон составляет 2.3 ± 0.2 мкм, также в микроструктуре присутствуют грубые частицы кристаллизационного происхождения размером до 20 мкм (рис. 1) [26]. Отжиг в течение часа при температуре 480°С привел к формированию полностью рекристаллизованной структуры [26–28], в алюминиевых зернах наблюдаются два вида частиц, размер частиц в диапазоне 2–10 мкм. С помощью EDX-анализа (рис. 1б), а также лите-

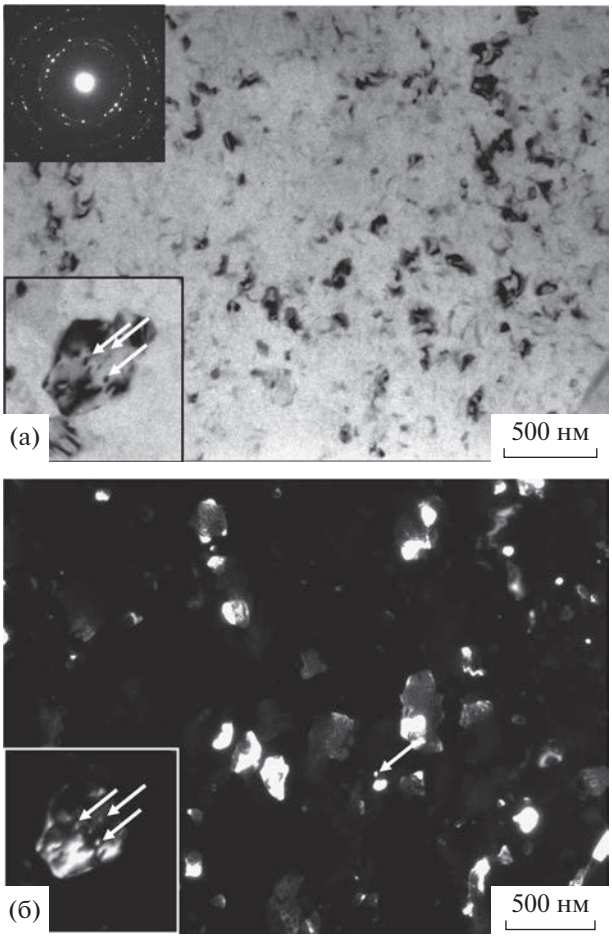


Рис. 2. Микроструктура сплава 1565ч после обработки КВД при комнатной температуре, стрелками указана фаза Al_3Zr: а – светлое поле с дифракционной картиной, б – темное поле.

ратурных данных [26–29] светло-серые частицы идентифицированы как частицы $Al_6(Mn,Fe)$, черные – частицы Mg_2Si.

Для определения оптимальных температурно-скоростных условий протекания СП деформации при пониженных температурах сплава 1565ч были сформированы два структурных состояния разными методами ИПД.

В результате обработки КВД в образцах сплава 1565ч сформировали однородную НС со средним размером зерна 95 ± 5 нм, коэффициент вытянутости зерен 1.1 (рис. 2). Внутри и по границам алюминиевых зерен наблюдаются единичные выделения фазы Al_3Zr, отмеченные стрелками на рис. 2 [26, 27].

В результате обработки РКУП-Конформ при 200°С в сплаве 1565ч получили УМЗ однородное состояние со средним размером зерна 200 ± 5 нм, коэффициент вытянутости зерен 1.3 в продольном сечении заготовки (рис. 3а, 3б) и 200 ± 3 нм, коэффициент вытянутости зерен 1.1 в поперечном сечении заготовки (рис. 3в, 3г). Внутри и по границам алюминиевых зерен наблюдаются множественные выделения, согласно [26, 27], фазы Al_6Mn и Al_3Zr, отмеченные на рис. 3 стрелками. Также в структуре отмечено образование частиц, судя по морфологическим признаками, β-фазы Al_3Mg_2 в результате динамического распада пересыщенного твердого раствора [16, 29, 30].

Эти наблюдения хорошо согласуются с данными РФА и РСА.

Рентгеновские профили, полученные с образцов сплава 1565ч в разных структурных состояниях, представлены на рис. 4. Индексирование пиков показало, что фазовый состав сплава в исходном состоянии может быть описан наличием в структуре интерметаллидных частиц типа Mg_2Si и $Al_6(Mn,Fe)$, что хорошо согласуется с результатами РЭМ/EDX анализа и литературными данными о составе данного сплава, термообработанного при $T > 400$°С [19]. Помимо того, РФА показал, что рентгенограмма сплава с УМЗ-структурой, сформированной в результате обработки РКУП-Конформ при 200°С, демонстрирует дифракционные пики от частиц β-фазы Al_3Mg_2 [19–21, 29, 30]. Наличие частиц β-фазы Al_3Mg_2 ранее уже отмечалось в сплавах Al–Mg с содержанием магния более 4 вес. %, например, в сплаве 1560 с УМЗ-структурой, сформированной в результате РКУП в аналогичных температурных условиях [31–33].

ИПД методом КВД при КТ не приводит к качественному изменению исходного фазового состава, однако интенсивность пиков, соответствующих интерметаллидным фазам типа Mg_2Si и $Al_6(Mn,Fe)$, значительно уменьшается, что может свидетельствовать об измельчении в ходе ИПД крупных частиц Al_6Mn, присутствовавших в исходном состоянии материала. В то же время надежное подтверждение образования β-фазы в процессе КВД при КТ находится за пределами чувствительности метода рентгеновской дифракции.

Результаты расчетов структурных параметров сплава 1565ч в исходном и деформированных состояниях показывают, что параметр решетки сплава в состоянии до деформации (a = 4.0785 Å) заметно превышает значение характерное для чистого алюминия (a ~ 4.050 Å). Это объясняется образованием твердого раствора магния в алюминиевой матрице в результате термической обработки. Известно, что растворение в алюминии одного ат. % магния приводит к увеличению параметра решетки на 0.0046 Å [23], таким образом, содержание магния в твердом растворе до деформации можно оценить как ~6.2 ат. %, что хорошо соответствует содержанию магния в химическом составе сплава (5.66 вес. % ~ 6.24 ат. % магния в Al–Mg-сплаве). Интересно, что КВД, выполнен-

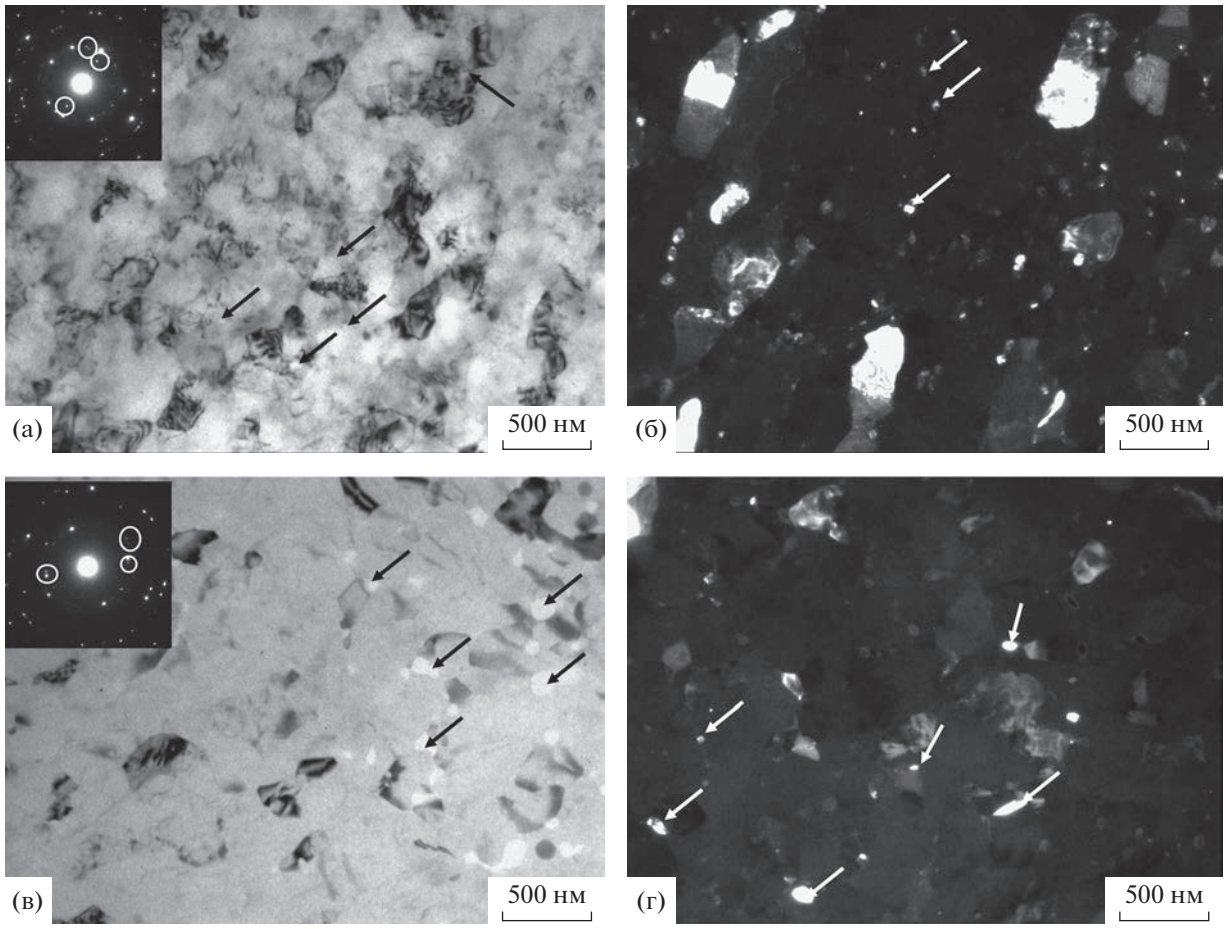


Рис. 3. Микроструктура сплава 1565ч после обработки РКУП-Конформ при 200°С, и черными стрелками указана β-фаза, белыми – Al_6Mn: светлое поле с дифракционной картиной (а, в); темное поле (б, г). Микроструктура в продольном (а, б) и поперечном сечении заготовки (в, г).

ное при КТ, приводит к заметному уменьшению параметра решетки в сплаве (с 4.0785 до 4.0764 Å), указывая на то, что некоторая доля атомов магния (~0.4 ат. %) покинула твердый раствор. В то же время отсутствие пиков, соответствующих β-фазе, позволяет сделать предположение, что процесс распада твердого раствора не сопровождался образованием интерметаллидных частиц, а главным образом привел к неоднородной зернограничной сегрегации атомов магния. Такой эффект был обнаружен на подобном сплаве 1570 после КВД [3, 5], и это предположение хорошо согласуется с аномально высокой прочностью, продемонстрированной сплавом 1565ч после КВД (предел текучести – 710 МПа). Данное значение существенно превышает предсказываемое для данного размера зерен, исходя из зависимости Холла–Петча [34]. Этот феномен может быть объяснен наличием сегрегаций/кластеров легирующих элементов на границах нанокристаллических зерен после КВД, которые затрудняют испускание дислокаций с границ зерен, что приводит к повышению напряжения, необходимого для пластического течения в таком материале [35, 36].

ИПД методом РКУП-Конформ при температуре 200°С также приводит к уменьшению параметра решетки сплава до уровня более низкого (с 4.0785 до 4.0760 Å), чем для материала, подвергнутого КВД. Это свидетельствует о несколько более глубоком распаде твердого раствора, который в данном случае сопровождался активным образованием β-фазы, что хорошо соответствует литературным данным [29, 31–33]. В работе [37] показано, что β-фаза образуется во время отжига сплава 5083 при температуре 175°С в течение 10 дней на ранее существовавших богатых марганцем частицах и на границах зерен, указывая на то, что они представляют собой эффективные гетерогенные центры зародышеобразования. Кроме того, в сплаве Al–7Mg после РКУП при КТ и последующей СП-деформации при 300°С наблюдали субмикронные частицы β-фазы вдоль границ зерен, которые выделяются в начальной фазе процесса деформации и укрупняются в процессе СП-деформации,

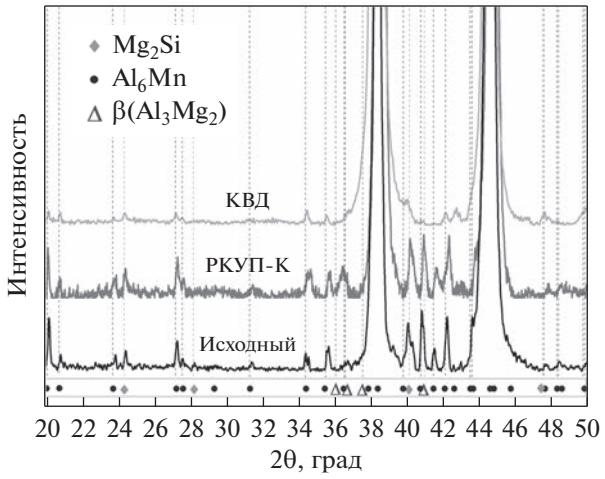


Рис. 4. Рентгенограммы, полученные с образцов сплава 1565ч, и анализ его фазового состава в исходном состоянии и после ИПД методами КВД и РКУП-Конформ.

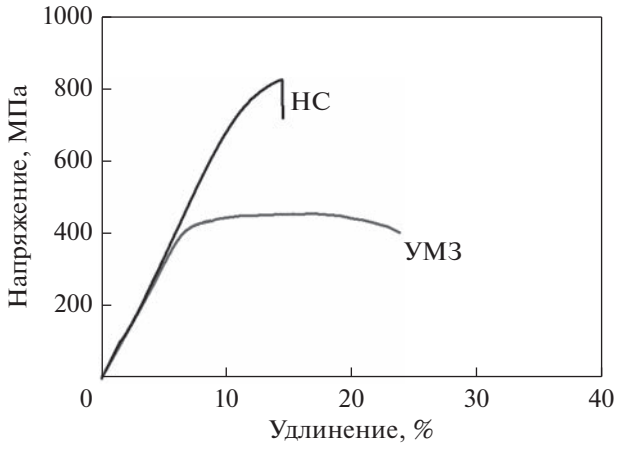


Рис. 5. Кривые растяжения при комнатной температуре образцов в УМЗ и НС-состояниях.

а также выделение внутри зерен наноразмерных частиц β-фазы, которое авторы связали с миграцией границ зерен [16, 31–33]. Наноразмерные и субмикронные выделения Al_3Mg_2 могут ограничивать миграцию дислокаций и границ зерен, и, следовательно, задерживать время полной рекристаллизации и затруднять рост зерен.

Размер кристаллитов, рассчитанный по результатам РСА, находится в хорошем согласии с размерами зерен, измеренными методами ПЭМ. После КВД он составил $d_{xrd} = 69$ нм (при $d = 95$ нм) и $d_{xrd} = 140$ нм (при $d = 200$ нм) после РКУП-Конформ. Данные о плотности дислокаций, которая в данном сплаве после КВД превышает более чем в два раза значение этого параметра после РКУП, также вполне объяснимы, учитывая разницу в температуре и степени деформации между этими видами ИПД.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Формирование НС-состояния с помощью КВД при КТ позволило достичь условного предела текучести 715 ± 5 МПа, предела прочности 800 ± 6 МПа при относительном удлинении до разрушения 1.2 ± 0.2% (рис. 5). Характеристики прочности НС сплава в 2 раза превышают таковые сплава в крупнозернистом состоянии после традиционной холодной прокатки: условный предел текучести 330 ± 3 МПа, предел прочности 380 ± 6 МПа при относительном удлинении до разрушения 16 ± 0.2%. Микротвердость НС-сплава 1565ч составила 237 ± 4 *HV*. Для сравнения была оценена микротвердость в крупнозернистом состоянии (КЗ) после прокатки, которая составила 110 ± 2 *HV*.

Формирование УМЗ-состояния с помощью РКУП-Конформ при 200°С позволило достичь условного предела текучести 400 ± 5 МПа, предела прочности 450 ± МПа при относительном удлинении до разрушения 18 ± 0.5% (рис. 5). Микротвердость УМЗ-сплава 1565ч составила 158 ± 4 *HV*.

С целью исследования термической стабильности НС- и УМЗ-сплава 1565ч деформированные образцы подвергали отжигу в течение 1 ч в интервале температур 200–300°С, в котором согласно [26, 27] процессы рекристаллизации не протекают.

На рис. 6 представлена зависимость микротвердости от температуры отжига сплава 1565ч в НС- и УМЗ-состояниях.

Было обнаружено, что в сплаве в НС-состоянии снижается значение микротвердости в результате отжига при температуре 250°С. Заметное разупрочнение НС сплава наблюдается после отжига при 300°С. Снижение микротвердости обусловлено процессами возврата/уменьшения дефектности структуры и ростом зерен [1–8, 14].

Сплав в УМЗ состоянии с размером зерен 200 нм в процессе термического отжига в интервале температур 200–250°С незначительно разупрочняется, заметное разупрочнение УМЗ-сплава фиксируется также после отжига при 300°С.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

После установления интервала термической стабильности была проведена аттестация СП поведения сплава 1565ч в НС и УМЗ-состояниях. Для этого были проведены испытания с постоян-

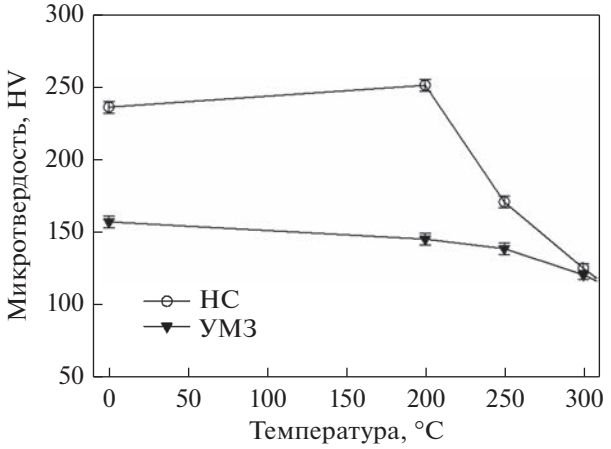


Рис. 6. Зависимость микротвердости от температуры отжига в течение 1 ч: НС, УМЗ и КЗ-состояниях.

ными скоростями 5×10^{-5}–10^{-2} $с^{-1}$ при температурах 200, 250, 300°С.

На рис. 7 представлены графики зависимости напряжения течения от скорости деформации $5 \times \times 10^{-5}$–10^{-2} $с^{-1}$ при температурах 200, 250 и 300°С образцов сплава с НС (рис. 7а) и УМЗ (рис. 7б) структурой.

Графики зависимости напряжения течения от скорости деформации в логарифмических координатах представляют собой типичную картину для сверхпластичных материалов (рис. 7). Как видно, напряжение течения закономерно уменьшается с увеличением температуры и снижением скорости деформации. При температуре 200°С зависимость напряжения течения от скорости деформации слабая в обоих состояниях. Коэффициент m не превышает 0.18, удлинения до разрушения в НС-состоянии 100–120%, в УМЗ –130–160%.

Интервал значений оптимальной скорости СП деформации с максимальными значениями скоростной чувствительности соответствует температурам 250–300°С, на рис. 8 представлены кривые растяжения при этих температурах с разными постоянными скоростями деформации.

В НС-сплаве при температуре деформации 250°С максимальный коэффициент скоростной чувствительности (m) находится в пределах 0.32–0.35, максимальное удлинение достигает 300% при скорости деформации 5×10^{-3} $с^{-1}$. Повышение температуры СП-деформации до 300°С приводит к увеличению значения удлинения до 500% при той же скорости деформации. Повышение температуры также сопровождается заметным снижением напряжения течения (в 2 раза), а параметр m достигает 0.28.

В УМЗ-сплаве при температуре деформации 250°С максимальный коэффициент скоростной

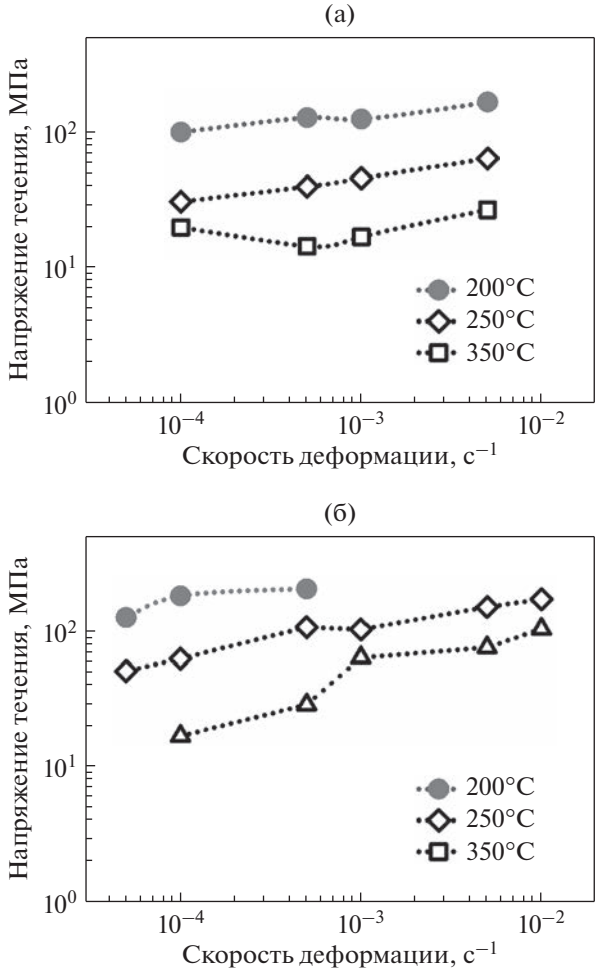


Рис. 7. Зависимости напряжения течения от скорости деформации сплава с НС (а) и УМЗ (б) структурой.

чувствительности находится в пределах 0.24, максимальная пластичность 150% при скорости деформации 5×10^{-4} $с^{-1}$. При этом, напряжения течения имеют очень высокие значения, максимальное около 170 МПа. Повышение температуры СП-деформации до 300°С повышает значения пластичности до 560% при скорости деформации 10^{-2} $с^{-1}$, при этом снижается напряжение течения в 2.5 раза до 60 МПа, параметр $m = 0.73$. Подобное значение m (около 0.75) было получено при СП-деформации при 300°С сплава Al–7Mg в УМЗ-состоянии [16].

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ КТ УМЗ СПЛАВА ПОСЛЕ СП ДЕФОРМАЦИИ

Для оценки сохранения стабильности высоких прочностных свойств УМЗ-сплава после СП- деформации была оценена микротвердость и проведены испытания на растяжение при комнатной температуре образцов предварительно подверг-

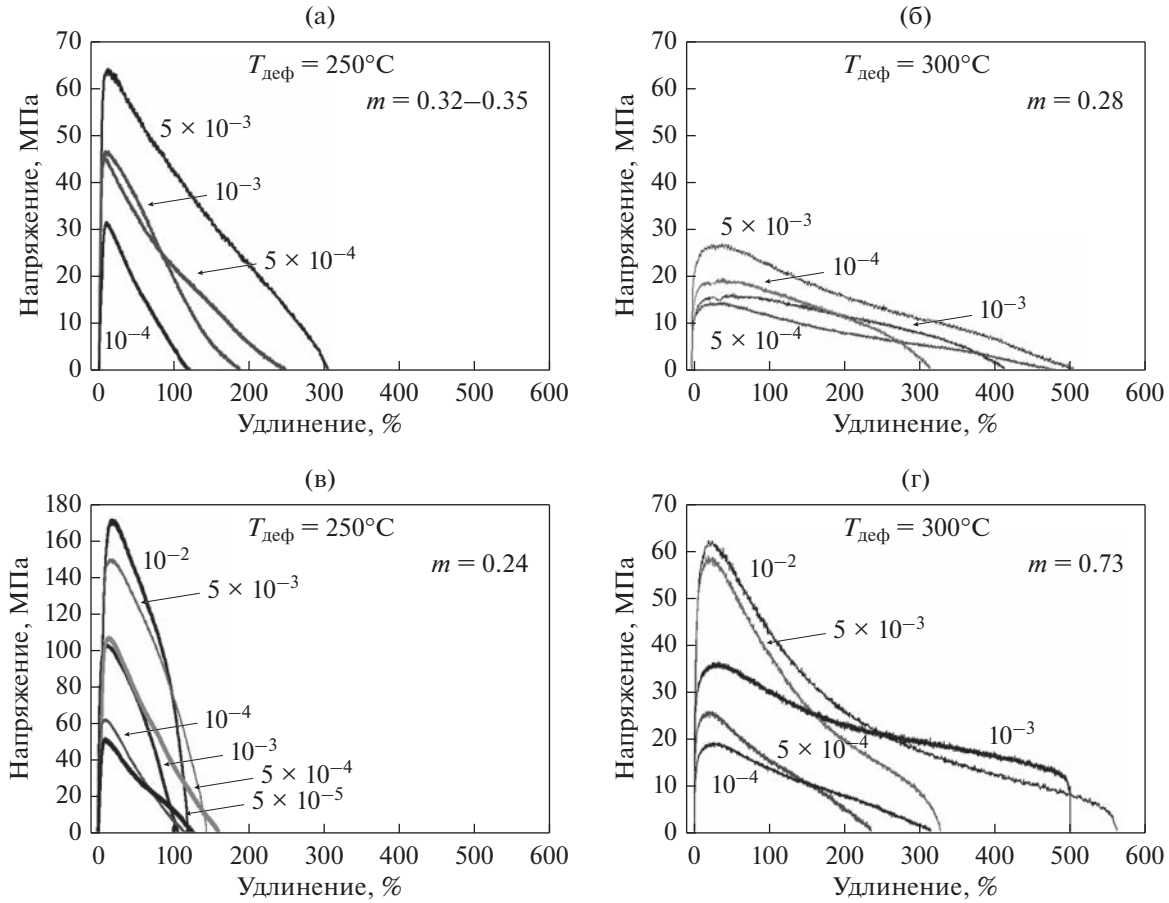


Рис. 8. Кривые растяжения образцов сплава в НС (а, б) и УМЗ (в, г) состоянии, коэффициент скоростной чувствительности при температурах 250 (а, в) и 300°C (б, г) указан на графиках.

нутых деформационно-термическому воздействию при температурах 250 и 300°C и скорости деформации 10^{-3} $с^{-1}$. Именно реализация этих условий термомеханической обработки (ТМО) позволила достичь в исследованном материале большого удлинения до разрушения 100 и 500%, при параметре m = 0.32–0.73.

На рис. 9а представлены графики изменения микротвердости в зависимости от температуры СП-деформации, значения получены с рабочей части разрушенного образца. НС-сплав 1565ч сохраняет высокие значения микротвердости после деформации при температуре 250°C.

Кривые испытаний УМЗ-образцов до и после СП-деформации представлены на рис. 9б. Анализ кривых растяжения показал, что после СП-деформации при температуре 250°C высокопрочное состояние УМЗ-сплава 1565ч сохраняется на уровне 440 ± 3 МПа при сохранении пластичности 7.0 ± 0.3%. Полученные результаты показывают отсутствие упрочнения в процессе СП-деформации в интервале температур 250–300°C УМЗ-сплав 1565ч.

Прецизионный анализ деформационного рельефа (рис. 10) позволил установить, что в местах, удаленных от магистральных пор, зерна, а также подвижные группы объединенных зерен, сохраняют равноосность, что свидетельствует о деформации в режиме СП по механизму зернограничного проскальзывания (ЗГП) [38]. Конечный размер зерна не превышает 1 мкм. С появлением пор нарушаются условия СП-течения, на участках между магистральными порами появляется вытянутость зерен, что свидетельствует о переходе к механизму внутризеренного скольжения. Особенно это заметно в местах, где в промежутке между магистральными порами укладывается менее десяти зерен. В ряде случаев между порами развивается локализованная деформация по механизму ЗГП, приводящая к расширению пор. В других местах УМЗ-структура обеспечивает поддержание режима СП даже между магистральными порами. Но в этом случае развивается локализованная деформация. Фрактографические исследования показали ямочный излом, характерный

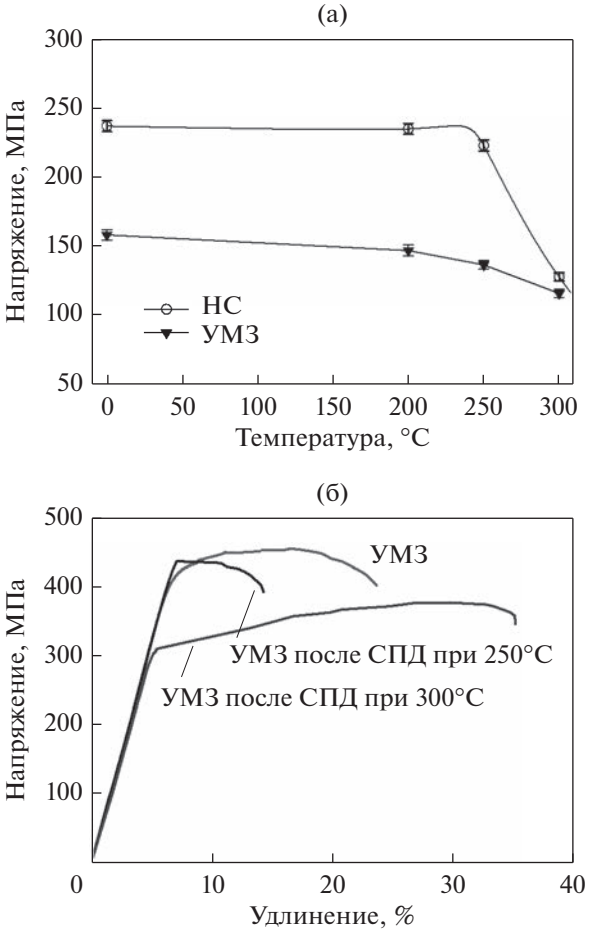


Рис. 9. а – Изменение микротвердости от температуры СП деформации (СПД), б – кривые растяжения при КТ УМЗ-сплава 1565ч после СП-деформации.

для СП-материалов, разрушения частиц не обнаружено (рис. 11).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формирование НС- и УМЗ-структуры с преимущественно высокоугловыми границами с наноразмерными выделениями легирующих элементов как в теле, так по границам алюминиевых зерен, позволило достичь в сплаве 1565ч высоких значений прочности 450–800 МПа.

Из полученных результатов следует, что НС- и УМЗ-сплав 1565ч проявляет признаки СП-поведения в интервале температур 250–300°С в интервале скоростей 5×10^{-4} до 1×10^{-2} $с^{-1}$: высокие значения коэффициента скоростной чувствительности, отсутствие упрочнения в процессе деформации, большие значения удлинения 170–560% при низких напряжениях течения. Сопоставление двух разных состояний сплава, которые были сформированы при комнатной температуре НС (95 нм) и

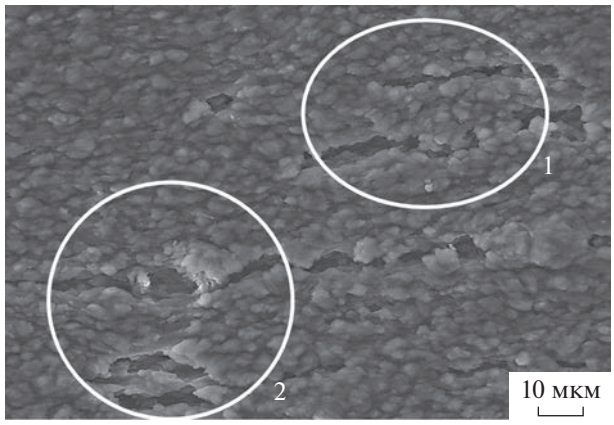


Рис. 10. Поры на деформационном рельефе УМЗ-образца после СП-деформации при 300°С, скорости деформации 10^{-3} $с^{-1}$; область (1) – локализованная деформация по механизму ЗГП, область (2) – переход к внутризеренному скольжению.

при 200°С УМЗ (200 нм), показало их схожее СП-поведение при относительно низких температурах. Например, в работе [39] сплав 1565ч со средним размером зерен 4–10 мкм после всесторон-

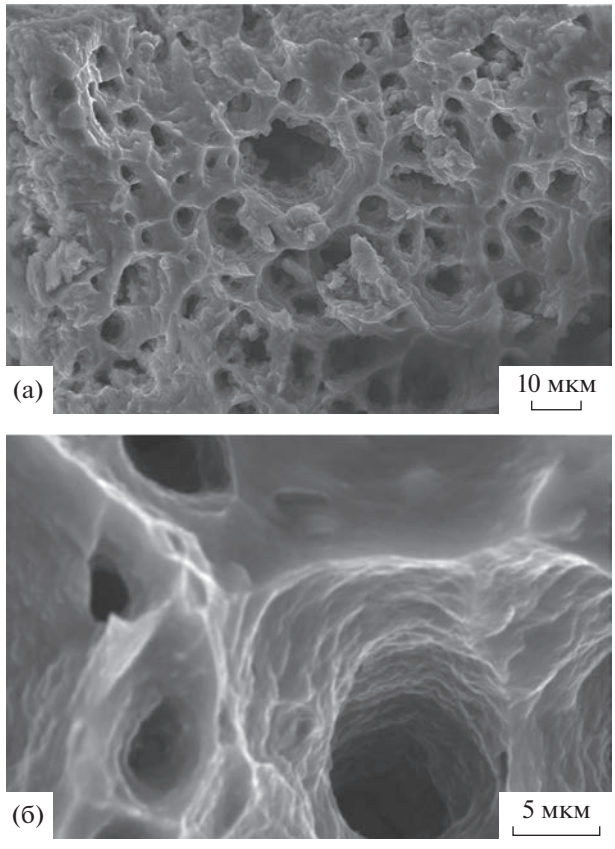


Рис. 11. Излом НС-образца после СП-деформации: а – при 200, б – 300°С.

ней ковки при температуре 350°C и холодной прокатки проявил СП-поведение лишь при температурах свыше 500°C. Наибольшее относительное удлинение в 530% было получено при скорости 1×10^{-3} $с^{-1}$ и температуре 540°C при напряжении течения не более 7 МПа ($m = 0.66$), при 520°C и постоянной скорости деформации 5×10^{-3} $с^{-1}$ удлинение достигло 400%.

Одной их главных причин высоких значений удлинения и снижения температур СП является высокая однородность и стабильность исходной НС- и УМЗ-структуры, по сравнению с характеристиками структуры, приведенными в работах, где сплав 1565ч в мелкозернистом состоянии проявил высокотемпературную СП [40, 41]. Согласно [38, 42] мелкое зерно облегчает ЗГП и его аккомодацию другими механизмами, поэтому сверхпластическое поведение наблюдается при более высоких скоростях деформации и более низких температурах. Дополнительное влияние может оказывать сегрегация растворенного магния вдоль границ нано/ультрамелких зерен в исходной структуре, что повышает сопротивление росту зерен за счет уменьшения энергии границ и ограничения их подвижности в силу закрепления примесными атомами. Кроме того, выделения Al_3Mg_2 нано- и субмикронного размера могут ограничивать миграцию границ зерен, и, следовательно, играть важную роль в подавлении/сдерживании динамического роста зерен и обеспечении стабильного течения при СП-деформации. Относительные удлинения до разрушения НС/УМЗ-сплава имеют отчетливо выраженный максимум 500–560% при температуре 300°C, что можно объяснить оптимизацией комплекса условий, необходимых для реализации СП [7, 43].

Полученные результаты представляют большой интерес для практического использования эффекта СП при высоких скоростях в технологиях формообразования в условиях массового производства.

ВЫВОДЫ

1. Были сформированы НС- и УМЗ-состояния со средним размером зерна 95 и 200 нм, соответственно, и с регламентированным распределением частиц как в теле зерен, так и по Al/Al границам, за счет ТМО, включающей отжиг при температуре 480°C, интенсивную пластическую деформацию методами КВД при КТ и РКУП-Конформ при 200°C.

2. Формирование УМЗ- и НС-состояний в сплаве 1565ч позволило достичь высоких значений предела прочности в диапазоне 450–800 МПа.

3. В НС- и УМЗ-состояниях сплав 1565ч демонстрирует сверхпластическое поведение в интервале температур 250–300°C и диапазоне скоростей деформации 5×10^{-4} до 1×10^{-2} $с^{-1}$.

4. Прецизионное исследование особенностей деформационного рельефа показало, что при пониженных температурах СП-деформация реализуется за счет ЗГП и внутризеренного дислокационного скольжения и сопровождается порообразованием.

5. На основании анализа полученных результатов определены оптимальные параметры микроструктуры (режимы ТМО), обеспечивающие проявление низкотемпературной СП в сплаве 1565ч и сохранение им высокого уровня свойств после ее реализации.

Все исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования “НАНОТЕХ” УУНиТ.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-29-00866, https://rscf.ru/project/22-29-00866/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G.* Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications. Hoboken: Wiley/TMS, 2014. 440 p.
2. *Liddicoat P.V., Liao X.-Z., Zhao Y., Zhu Y., Murashkin M.Y., Lavernia E.J., Valiev R.Z., Ringer S.P.* Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys // Nature Communications. 2010. V. 1. № 6. P. 1–7.
3. *Valiev R.Z., Enikeev N.A., Murashkin M.Yu., Kazykhanov V.U., Sauvage X.* On the origin of the extremely high strength of ultrafine–grained Al alloys produced by severe plastic deformation // Scripta Materialia. 2010. V. 63. P. 949–952.
4. *Sauvage X., Ganeev A., Ivanisenko Y., Enikeev N., Murashkin M., Valiev R.* Grain boundary segregation in UFG alloys processed by severe plastic deformation // Advanced Engineering Materials. 2012. V. 14. № 11. P. 968–974.
5. *Sauvage X., Enikeev N., Valiev R., Nasedkina Y., Murashkin M.* Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy // Acta Materialia. 2014. V. 72. P. 125–136.
6. *Zhang Y., Jin S., Trimby P.W., Liao X., Murashkin M.Y., Valiev R.Z., Liu J., Cairney J.M., Ringer S.P., Sha G.* Dynamic precipitation, segregation and strengthening of an Al–Zn–Mg–Cu alloy (AA7075) processed by high-pressure torsion // Acta Materialia. 2019. V. 162. P. 19–32.
7. *Жиляев А.П., Пшеничнюк А.И.* Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 320 с.
8. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технологии / Ред. кол.: *Мулю-*

ков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А., Имаев М.Ф., Имаев В.М. М.: Наука, 2014. 284 с.

9. *Dobatkin S.V., Bastarache E.N., Sakai G., Fujita T., Horita Z., Langdon T.G.* Grain refinement and superplastic flow in an aluminum alloy processed by high-pressure torsion // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 408. P. 141–146.
10. *Chinh N.Q., Murashkin M.Yu., Bobruk E.V., Lábár J.L., Gubicza J., Kovács Z., Ahmed A.Q., Maier-Kiener V., Valiev R.Z.* Ultralow-temperature superplasticity and its novel mechanism in ultrafine-grained Al alloys // Mater. Research Letters. 2021. V. 9. № 11. P. 475–482.
11. *Kumar P., Kawasaki M., Langdon T.G.* Review: Overcoming the paradox of strength and ductility in ultrafine–grained materials at low temperatures // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 7–18.
12. *Song Z., Niu R., Cui X., Bobruk E.V., Murashkin M.Yu., Enikeev N.A., Ji Gu f, Song M., Bhatia V., Ringer S.P., Valiev R.Z., Liao X.* Mechanism of room-temperature superplasticity in ultrafine-grained Al–Zn alloys // Acta Mater. 2023. V. 246. P. 118671.
13. *Bobruk E.V., Murashkin M.Yu., Kazykhanov V.U., Valiev R.Z.* Superplastic behaviour at lower temperatures of high-strength ultrafine-grained Al alloy 7475 // Advan. Eng. Mater. 2019. V. 21. № 1. P. 1800094.
14. *Bobruk E.V., Murashkin M.Y., Ramazanov I.A., Kazykhanov V.U., Valiev R.Z.* Low-Temperature Superplasticity and High Strength in the Al 2024 Alloy with Ultrafine Grains // Materials. 2023. V. 16. P. 727.
15. *Перевезенцев В.Н.* Высокоскоростная сверхпластичность алюминиевых сплавов с субмикро и нанокристаллической структурой // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 5 (2). С. 58–69.
16. *Zha M., Zhang H., Jia H., Gao Y., Jin Sh., Sha G., Bjørge R., Mathiesen R.H., Roven H.J., Wang H., Li Y.* Prominent role of multi-scale microstructural heterogeneities on superplastic deformation of a high solid solution Al–7Mg alloy // International J. Plasticity. 2021. V. 146. P. 103108.
17. *Mabuchi M., Koike J., Iwasaki H., Higahi K., Langdon T.* Processing and development of superplastic metal matrix composites // Mater. Sci. Forum. 1994. V. 170–172. P. 504–512.
18. *Васильев В.В., Протасов В.Д.* Композиционные материалы. Справочник. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
19. *Орыщенко А.С., Осокин Е.П., Барахтина Н.Н., Дриц А.М.* Алюминиево-магниевый сплав 1565ч для криогенного применения // Цветные металлы. 2012. № 11. С. 84–90.
20. *Murray J., Peruzzi A., Abriata J.P.* The Al–Zr (aluminum–zirconium) system // J. Phase Equilibria. 1992. V. 13. № 3. P. 277–291.
21. *Мондольфо Л.Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
22. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: Академкнига, 2007. 397 с.
23. *Утяшев Ф.З., Рааб Г.И., Валитов В.А.* Деформационное наноструктурирование металлов и сплавов. Санкт-Петербург: Наукоемкие технологии, 2020. 185 с.
24. *Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R., Schultz A., Richardson J.* Combined Texture and Structure Analysis of Deformed Limestone from Time-of-Flight Neutron Diffraction Spectra // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 594–600.
25. *Smallman R., Williamson G.* Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye–Scherrer spectrum // Philos. Mag. A. 1956. V. 1. P. 34–46.
26. *Тептерев М.С., Арышенский Е.В., Гук С.В., Баженов В.Е., Дриц А.М., Кавалла Р.* Исследование влияния режимов отжига на эволюцию зеренной структуры и интерметаллидных фаз в холоднокатаной ленте из алюминиево-магниевого сплава // ФММ. 2020. Т. 121. № 9. С. 995–1002.
27. *Kishchik M.S., Mikhailovskaya A.V., Portnoy V.K., Kotov A.D., Drits A.M.* Effect of modes of heterogenizing annealing before cold rolling on the structure and properties of sheets from alloy 1565CH // Metal Sci. Heat Treatment. 2019. Т. 61. № 3–4. С. 228–233.
28. *Кищик М.С., Котов А.Д., Демин Д.О., Кищик А.А., Аксенов С.А., Михайловская А.В.* Влияние режимов всесторонней изотермической ковки на деформационное поведение и микроструктуру сплава на основе системы Al–Mg // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 659–666.
29. *Mikhaylovskaya A.V., Kishchik M.S., Kotov A.D., Tabachkova N.Yu.* Grain refinement during isothermal multidirectional forging due to β-phase heterogenization in Al–Mg-based alloys // Mater. Letters. 2022. V. 321. P. 132412.
30. *Goswami R., Spanos G., Pao P.S., Holtz R.L* Precipitation behavior of the β-phase in Al-5083 // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. P. 1089–1095.
31. *Markushev M.V., Murashkin M.Yu.* Strength and Crack Resistance of Commercial Aluminum Alloys 1560 and 5083 of the Al–Mg–Mn System after Severe Plastic Deformation via Angular Pressing // Phys. Met. Metal. 2004. V. 98. № 2. P. 221–231.
32. *Markushev M.V., Murashkin M.Yu.* Structure and Mechanical Properties of Commercial Al–Mg 1560 Alloy after Equal-Channel Angular Extrusion and Annealing // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 367. P. 234–242.
33. *Murashkin M.Yu., Kil'mametov A.R., and Valiev R.Z.* Structure and Mechanical Properties of an Aluminum Alloy 1570 Subjected to Severe Plastic Deformation by High-Pressure Torsion // The Phys. Met. Metal. 2008. V. 106. № 1. P. 90–96.
34. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. Ed. By J.E. Hatch. AMS, Metals Park, Ohio, 1984.
35. *Valiev R.Z., Enikeev N.A., Murashkin M.Yu., Alexandrov S.E., Goldshtein R.V.* Super-strength of ultrafine-grained aluminum alloys produced by severe plastic deformation // Doklady Phys. 2010. V. 55. P. 267–270.
36. *Bobylev S.V., Enikeev N.A., Sheinerman A.G., Valiev R.Z.* Strength enhancement induced by grain boundary sol-

ute segregations in ultrafine-grained alloys // Int. J. Plast. 2019. V. 123. P. 133–144.

37. *Goswami R., Spanos G., Pao P.S., Holtz R.L.* Precipitation behavior of the β-phase in Al-5083 // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. P. 1089–1095.
38. *Valiev R.Z., Salimonenko D.A., Tsenev N.K., Berbon P.B., Langdon T.G.* Observations of high strain rate superplasticity in commercial aluminum alloys with ultrafine grain sizes. Scr. // Mater. 1997. V. 37. P. 1945–1950.
39. *Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Kishchik M.S., Prosviryakov A.S., Portnoy V.K.* The effect of isothermal multi-directional forging on the grain structure, superplasticity, and mechanical properties of the conventional Al–Mg-based alloy // Metals. 2019. V. 9(1). P. 33.
40. *Rushchits S., Aryshenskii E., Kawalla R., Serebryany V.* Investigation of texture structure and mechanical properties evolution during hot deformation of 1565ч aluminum alloy // Mater. Sci. Forum. 2016. V. 854. P. 73–78.
41. *Rushchits S.V., Aryshensky E.V., Sosedkov S.M., Akhmed'yanov A.M.* Modeling the hot deformation behavior of 1565ch aluminum alloy // Key Eng. Mater. 2016. V. 684. P. 35–41.
42. *Wang X., Li Q., Wu R., Zhang X., Ma L.* A review on superplastic formation behavior of Al alloys // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 2018. P. 7606140.
43. *Pshenichnyuk A.I., Kaibyshev O.A., Astanin V.V.* Condition for superplastic deformation // Phylosoph. Mag. A. 1999. V. 79. № 2. P. 329–338.