

Том 125, Номер 10

ISSN 0015-3230

Октябрь 2024



# ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 125, номер 10, 2024

## Электрические и магнитные свойства

- Роль квазипоперечных фононов в термоэдс электрон-фононного увлечения в благородных металлах  
*И. Г. Кулеев, И. И. Кулеев* 1201
- Электросопротивление, магнитные и термоэлектрические свойства сплава Гейслера  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза  
*М. Л. Бусурина, А. В. Карпов, Д. Е. Андреев, О. Д. Боярченко, Ю. Г. Морозов, Д. М. Икорников, А. Е. Сычев* 1208
- Особенности формирования многослойных периодических систем  $\text{Dy}/\text{Co}$  при магнетронном напылении  
*Г. В. Пруцков, И. А. Субботин, Е. А. Кравцов, М. В. Макарова, М. А. Милев, Э. М. Пашаев* 1215
- Особенности магнитосопротивления элемента стрейнтроники при наличии бистабильных магнитных состояний  
*Д. А. Жуков, О. П. Поляков, П. А. Поляков, С. И. Касаткин, В. В. Амеличев, Д. В. Костюк* 1222
- Магнитоимпедансная томография упруго деформированных аморфных лент на основе  $\text{Co}$   
*Д. А. Букреев, М. С. Деревянко, Г. В. Курляндская, А. В. Семиров* 1231

## Структура, фазовые превращения и диффузия

- Определение пороговой энергии смещения в феррито-мартенситных сталях на основе  $\text{Fe}-\text{Cr}$   
*Р. Е. Воскобойников* 1238
- Анализ термической устойчивости аморфных фаз в металлических сплавах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$   
*Е. А. Свиридова, С. В. Васильев, В. И. Ткач* 1252
- Эволюция структуры хромогафниевого бронзы при динамическом канально-угловом прессовании и последующем отжиге  
*В. В. Попов, Е. Н. Попова, Р. М. Фалахутдинов, С. А. Судакова, Е. В. Шорохов, К. В. Гаан, В. В. Атрошкин* 1264
- Влияние легирующих примесей ( $\text{Si}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{C}$ ) на зернограничную сегрегацию  $\text{P}$  в  $\alpha$ -железе  
*А. В. Верховых, А. А. Мирзоев, Н. С. Дюрягина* 1274
- Влияние скорости охлаждения из  $\beta$ -области на фазовые превращения в сплаве  $\text{Zr}-2.5\text{Nb}$   
*В. Ю. Ярков, В. И. Пастухов, М. А. Зорина, С. В. Соловьева, А. А. Редиккульцев, М. Л. Лобанов* 1291
- Образование в закаленном биосовместимом сплаве  $\text{Ti}-26$  ат. %  $\text{Nb}$  при деформации  $\tau$ -фазы и ее влияние на свойства  
*А. А. Корнев, С. Л. Демаков, М. С. Карабаналов, А. Г. Илларионов* 1302
- Влияние легирования хромом и цирконием на структуру и свойства субмикроструктурных сплавов меди, полученных динамическим канально-угловым прессованием  
*И. В. Хомская, В. И. Зельдович, Д. Н. Абдуллина, Е. В. Шорохов* 1312
- Структурно-фазовая эволюция при *in situ* механохимическом синтезе карбида титана в матрице никеля  
*Т. Ф. Григорьева, Д. В. Дудина, Т. М. Видюк, С. А. Ковалева, А. В. Ухина, Е. Т. Девяткина, С. В. Восмерилов, Н. З. Ляхов* 1322



# Contents

---

---

Vol. 125, No. 10, 2024

---

---

## Electrical and Magnetic Properties

- The influence of quasi-transverse phonons in the electron-phonon drag thermopower in noble metals  
*L. G. Kuleyev and I. I. Kuleyev* 1201
- Electrical resistance, magnetic and thermoelectric properties of the Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  obtained by self-propagating high-temperature synthesis  
*M. L. Busurina, A. V. Karpov, D. E. Andreev, O. D. Boyarchenko, Yu. G. Morozov, D. M. Ikornikov, and A. E. Sytshev* 1208
- Peculiarities of the formation of Dy/Co periodic multilayer systems upon magnetron sputtering  
*G. V. Prutskov, I. A. Subbotin, E. A. Kravtsov, M. V. Makarova, M. A. Milyaev, and E. M. Pashaev* 1215
- Features of magnetoresistance of a straintronics element in the presence of bistable magnetic states  
*D. A. Zhukov, O. P. Polyakov, P. A. Polyakov, S. I. Kasatkin, V. V. Amelichev, and D. V. Kostyuk* 1222
- Magneto-impedance tomography of elastically deformed amorphous Co-based ribbons  
*D. A. Bukreev, M. S. Derevyanko, G. V. Kurlyandskaya, and A. V. Semirov* 1231
- 

## Structure, Phase Transformations, and Diffusion

- Evaluation of the threshold displacement energy in Fe–Cr ferritic-martensitic steels  
*R. E. Voskoboinikov* 1238
- Analysis of thermal stability of amorphous phases in  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  and  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  metallic alloys  
*E. A. Sviridova, S. V. Vasiliev, and V. I. Tkatch* 1252
- Evolution of the Structure of CuCrHf Bronze under Dynamic Channel-Angular Pressing and Subsequent Annealing  
*V. V. Popov, E. N. Popova, R. M. Falahutdinov, S. A. Sudakova, E. V. Shorokhov, K. V. Gaan, and V. V. Atroshkin* 1264
- Influence of Si, Mn, Cr, and C doping impurities on grain boundary segregation of phosphorus in  $\alpha$ -iron  
*A. V. Verkhovyykh, A. A. Mirzoev, and N. S. Dyuryagina* 1274
- Influence of cooling rate from the  $\beta$ -region on phase transformations in the Zr–2.5Nb alloy  
*V. Yu. Yarkov, V. I. Pastukhov, M. A. Zorina, S. V. Soloveva, A. A. Redikultsev, and M. L. Lobanov* 1291
- Formation the  $\tau$ -phase during the deformation in a quenching biocompatible Ti–26 at % Nb alloy. Effect on properties  
*A. A. Korenev, S. L. Demakov, M. S. Karabanalov, and A. G. Illarionov* 1302
- The effect of chromium and zirconium alloying on the structure and properties of submicrocrystalline copper alloys obtained by dynamic channel-angular pressing  
*I. V. Khomskaya, V. I. Zel'dovich, D. N. Abdullina, and E. V. Shorokhov* 1312
- Structural-phase evolution during *in situ* mechanochemical synthesis of titanium carbide in a nickel matrix  
*T. F. Grigoreva, D. V. Dudina, T. M. Vidyuk, S. A. Kovaleva, A. V. Ukhina, E. T. Devyatkina, S. V. Vosmerikov, and N. Z. Lyakhov* 1322
- 
-

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ  
СВОЙСТВА

УДК 538.931

РОЛЬ КВАЗИПОПЕРЕЧНЫХ ФОНОНОВ В ТЕРМОЭДС  
ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО УВЛЕЧЕНИЯ  
В БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

© 2024 г. И. Г. Кулеев<sup>а</sup>, \*, И. И. Кулеев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: kuleev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 03.04.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Исследовано влияние анизотропии упругой энергии на термоэдс увлечения в благородных металлах при низких температурах. Для описания взаимодействия электронов с продольными фононами использована теория деформационного потенциала. В расчетах релаксации электронов на сдвиговых компонентах колебательных мод использована константа электрон-фононного взаимодействия, определенная ранее из сопоставления результатов расчета электросопротивления объемных кристаллов Au, Ag и Cu с экспериментальными данными. Определены максимальные значения термоэдс увлечения в совершенных кристаллах благородных металлов. Эти значения не зависят от констант электрон-фононного взаимодействия, а определяются упругими модулями второго порядка, плотностью кристаллов и концентрацией электронов. Показано, что квазипоперечные фононы вносят преобладающий вклад в термоэдс увлечения при низких температурах. Тогда как вклад продольных фононов оказался ничтожно мал. При этом для совершенных кристаллов Au, Ag и Cu доминирующий вклад в электрон-фононное увлечение вносит медленная  $\rho_2$ -мода.

**Ключевые слова:** благородные металлы, термоэдс увлечения, фононы, анизотропия упругой энергии

**DOI:** 10.31857/S0015323024100012, **EDN:** JGGGXS

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] исследовано влияние упругой анизотропии на электрон-фононную релаксацию в благородных металлах. Рассчитан спектр, вектора поляризации фононов, определена константа, характеризующая взаимодействие сдвиговых волн с электронами и проанализирована их роль в электросопротивлении кристаллов Au, Ag и Cu в рамках теории Блоха–Грюнайзена ([1–3]). Ранее в теории явлений электронного переноса в металлах [4–10] для фононов использовали модель изотропной среды. В этой модели только продольные фононы могли принимать участие в электрон-фононной релаксации через потенциал деформации и давать вклад в электросопротивление металлов. Однако в работах [1–3] показано, что при температурах, значительно меньших дебаевской  $T \ll \theta_D^\lambda$ , вклад квазипоперечных фононов электрон-фононную релаксацию кристаллов Au, Ag и Cu доминирует и обеспечивает 99.5%, 97% и 98% полного элек-

тросопротивления соответственно. Тогда как на продольные фононы остается менее 3%. В работе [1] показано, что при  $T \ll \theta_D^\lambda$  доминирует релаксация электронов на сдвиговых волнах. Их вклад в электросопротивление кристаллов Au, Ag и Cu, который ранее не учитывали, составляет 95, 91 и 95%, а при  $T = 1000$  К он остается существенным, хотя и уменьшается до 73, 44 и 68%. Учет влияния упругой анизотропии на динамические характеристики фононов, а также релаксации электронов на сдвиговых компонентах квазипоперечных мод, позволил количественно согласовать результаты расчета температурных зависимостей электросопротивления благородных металлов с данными эксперимента в температурном интервале от 10 до 1000 К. Из сопоставления результатов расчета электросопротивления в высокотемпературной области с экспериментальными данными были найдены константы связи электронов  $E_{0r}$  со сдвиговыми волнами в благородных металлах. В настоящей работе эти параметры используются при анализе

экспериментальных данных термоэдс увлечения в серебре, содержащем дислокации [11].

Целью настоящей работы являются: (1) расчет максимальных значений термоэдс увлечения в совершенных (бездефектных) кристаллах Au, Ag и Cu, (2) определение вкладов от фононов различных поляризации. (3) Представляет интерес также исследование изменений соотношения вкладов различных мод из-за влияния рассеяния фононов на дислокациях.

Хорошо известно, что термоэдс является более тонким индикатором механизмов релаксации электронов, чем электросопротивление. Она зависит от особенностей спектров электронов и фононов, а также от параметров упругости кристаллов. Термоэдс может изменять свой знак в зависимости от типа механизма релаксации электронов. Так, например, при доминирующей роли нормальных процессов электрон-фононной релаксации, которые приводят к малоугловому рассеянию электронов, термоэдс увлечения отрицательна и следует зависимости  $\alpha_{\text{drag}}(T) \approx -BT^3$ . В отличие от нормальных процессов, процессы электрон-фононного переброса обеспечиваю рассеяние на большие углы (от  $\pi/2$  до  $\pi$ ). Это приводит к смене знака термоэдс на противоположный и к гигантскому положительному пику в термоэдс увлечения в кристаллах рубидия и цезия (см. [12, 13]). Очевидно, что наличие резистивных процессов рассеяния фононов приводят к ее уменьшению. Тогда как максимальные значения термоэдс увлечения, и, соответственно, коэффициента  $B_{\text{max}}$ , достигаются для совершенных, бездефектных кристаллов. В настоящей работе показано, что для нормальных процессов электрон-фононной релаксации максимальные значения термоэдс определяется параметрами, которые для благородных металлов надежно определены: упругими модулями второго порядка, плотностью кристалла и концентрацией электронов. Коэффициент  $B_{\text{max}}$  не зависит ни от спектра электронов, ни от констант электрон-фононного взаимодействия.

Для иллюстрации этого результата, а также дальнейших исследований термоэдс увлечения в наноструктурах на основе благородных металлов мы проанализировали экспериментальные данные для кристаллов серебра с различной степенью деформаций, выполненных в работах [11, 14, 15]. Как отмечено в работе [16], медь и золото не очень подходят для исследования термоэдс увлечения из-за растворенных в них примесей железа, которые приводят к существенному изменению значений термоэдс и возникновению особенностей, обусловленных эффектом Кондо. Однако в серебре железо обычно окислено [16], или проводится отжиг образцов, и мини-

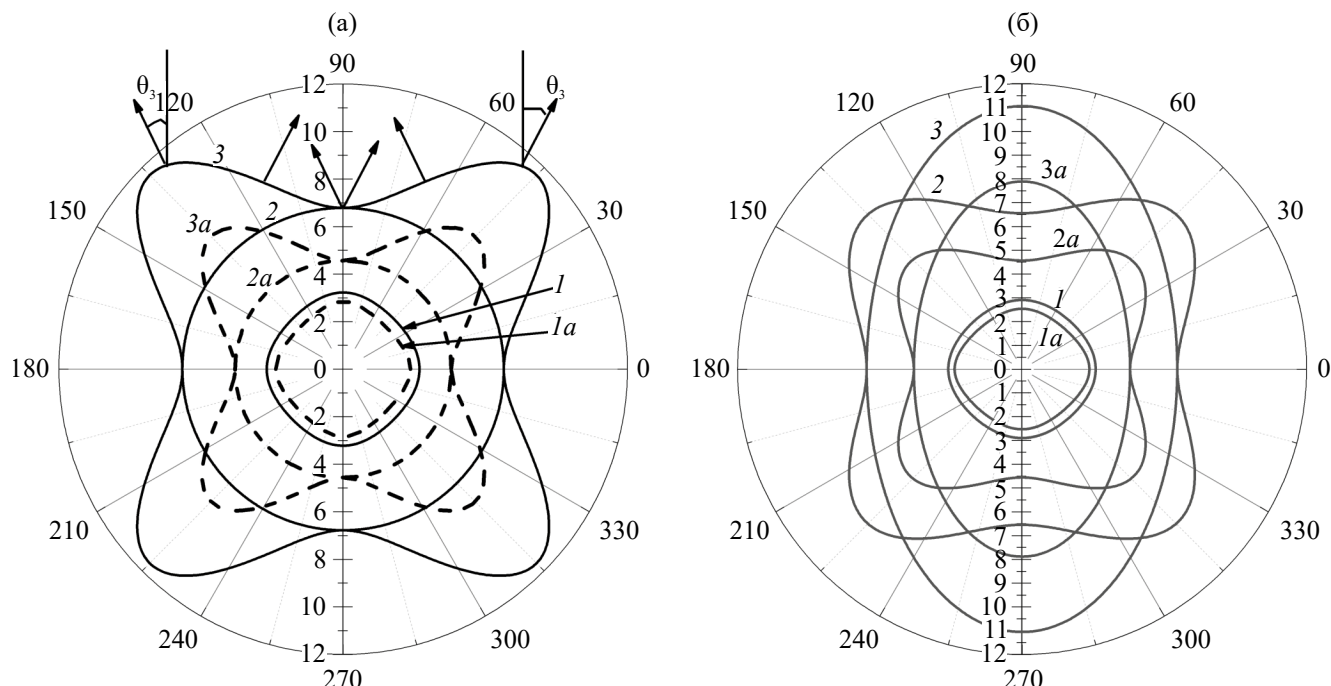
мум Кондо в термоэдс обычно не наблюдается (см., напр., [11, 16]).

## 2. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Рассмотрим влияние фокусировки фононов на электрон-фононную релаксацию в благородных металлах. Поскольку в упруго анизотропных кристаллах распространяются квазипродольные и квазипоперечные колебания [1–3, 17], вектор поляризации фононов  $\mathbf{e}^\lambda(\mathbf{q})$  может быть разложен на продольную и поперечную компоненты. Угловые зависимости изоэнергетических поверхностей для кристаллов Au и Ag приведены на рис. 1. Согласно [2], они определяются выражениями:  $\mathbf{q} = \mathbf{n} \cdot \omega^\lambda / S^\lambda(\theta, \varphi)$ , где  $S^\lambda(\theta, \varphi)$  – фазовая скорость фононов с поляризацией  $\lambda$ . Продольные компоненты колебательных мод описываются потенциальным полем и могут быть учтены в рамках стандартной теории потенциала деформации [8–10], тогда как взаимодействие с поперечными (сдвиговыми) компонентами колебательных мод описываются вихревым полем [18, 19]. Эти поля имеют разную природу, поэтому не интерferируют [2, 18, 19]. Вследствие этого они входят в матричный элемент электрон-фононного взаимодействия аддитивным образом. Поэтому фурье-образ матричного элемента электрон-фононного взаимодействия в благородных металлах может быть представлен в виде [2, 19]:

$$\begin{aligned} (C_0^\lambda(\theta, \varphi))^2 &\approx (E_{\text{eff}}^\lambda)^2 \hbar / (S^\lambda(\theta, \varphi)), \\ (E_{\text{eff}}^\lambda)^2 &= \left( E_{0L}^2 (\mathbf{e}^\lambda \mathbf{n})^2 + E_{0r}^2 \left[ (\mathbf{e}^\lambda \mathbf{n}^\perp)^2 \right] \right), \\ E_{0L} &\approx (n / N(\epsilon_F)) = (2 / 3) \epsilon. \end{aligned} \quad (1)$$

В нашей теории это проявляется в том, что средние значения для смешанных произведений на 5–7 порядков меньше средних значений  $\langle (\mathbf{e}^\lambda \mathbf{n})^2 \rangle$  и  $\langle [(\mathbf{e}^\lambda \mathbf{n}^\perp)^2] \rangle$  и могут быть опущены (см. табл. 4.4 в [2]). Как и в щелочных металлах, квадрат эффективной константы связи  $(E_{\text{eff}}^\lambda(\theta, \varphi))^2$  в благородных металлах является функцией углов  $\theta$  и  $\varphi$ , определяющих направление волнового вектора относительно кристаллографических осей. Эти зависимости определяются квадратами продольных и поперечных компонент векторов поляризации, а также фазовой скоростью фононов. Из сопоставления результатов расчета электросопротивления в высокотемпературной области с экспериментальными данными были найдены константы связи электронов  $E_{0r}$



**Рис. 1.** Угловые зависимости изоэнергетических поверхностей ( $10^{-5}$  с/см) для кристаллов: Au (кривые 1, 2, 3), Ag (кривые 1a, 2a, 3a). Для продольных – кривые 1, 1a и 1b, быстрых – кривые 2, 2a и 2b и медленных поперечных фононов – кривые 3, 3a и 3b: (а) для волновых векторов в плоскости грани куба; (б) для волновых векторов в диагональной плоскости.

со сдвиговыми волнами в благородных металлах. Для кристаллов Au, Ag, Cu они равны 1.5, 0.92, 2.1 эВ, соответственно, тогда как константы  $E_{0L}$  заметно выше: 5.5, 5.5, 7.0 эВ (см. табл. 4.5 в [2]). Следует отметить, что в благородных металлах среднее по углам значение квадрата эффективной константы связи  $(E_{eff}^\lambda(\theta, \varphi))^2$  в благородных металлах для продольных фононов значительно превышает значения для медленной  $t_2$ -моды: их отношения для кристаллов Au, Ag и Cu равны 6, 10 и 4.8 соответственно. Однако далее покажем, что это не приводит к доминирующей роли продольных фононов в термоэдс увлечения, а главную роль в этом эффекте, как и в электросопротивлении играет медленная  $t_2$ -мода, имеющая максимальный волновой вектор при фиксированной энергии фонона (см. рис. 1).

### 3. ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ В БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Рассмотрим термоэдс увлечения в благородных металлах и проанализируем роль квазипоперечных фононов. Детали соответствующих расчетов приведены в [2, 19], поэтому здесь мы ограничимся конечным выражением, затем конкретизируем некоторые детали для благородных металлов:

$$\alpha_{\text{drag}} = \frac{k_B}{e} \sum_{\lambda} \left( \frac{3}{4\pi} \right) \int d\Omega_q \int_0^{T_F^\lambda(\theta, \varphi)/T} dZ_q^\lambda (Z_q^\lambda)^4 \times \text{th}(Z_q^\lambda / 2) \left( \frac{v_{\text{eph0}}^\lambda(k_F, q_T^\lambda)}{v_{\text{ph}}^\lambda(q)} \right) \times \left( \frac{2m_F (S^\lambda(\theta, \varphi))^2}{k_B T} \right) \{ \tilde{V}_{g3}^\lambda n_{q3} \}. \quad (2)$$

Здесь  $Z_q^\lambda = \frac{\hbar \omega_q^\lambda}{k_B T} = \frac{q}{q_T^\lambda}$ , а  $\tilde{V}_{g3}^\lambda$  и  $n_{q3}$  – проекции групповой скорости и единичного волнового вектора фонона на направление градиента температур (см. формулу (1.26) [2]).

В выражении (2) верхний предел интегрирования определяется отношением:  $T_F^\lambda(\theta, \varphi) / T = 2\hbar k_F S^\lambda(\theta, \varphi) / k_B T$ . Поскольку величины  $T_F^\lambda(\theta, \varphi) = 2\hbar k_F S^\lambda(\theta, \varphi) / k_B$  имеют порядок  $10^2$  К (для серебра имеем  $T_F^{[100]L} = 645$  К и  $T_F^{[100]T} = 401$  К), то при температуре 4 К мы можем распространить верхний предел интегрирования в (2) до бесконечности. Для дальнейших оценок и анализа температурных зависимостей термоэдс кристаллов серебра с дислокациями [11] мы учтем актуальные в низкотемпературной области механизмы релаксации фононов: рассеяние на границах образца, дислокациях, электронах и дефектах (изотопиче-

ском беспорядке). Для этих механизмов скорость релаксации фононов имеет вид:

$$v_{ph}^{\lambda}(q, \theta, \varphi) = v_{phB}^{\lambda}(\theta, \varphi) + v_{phi}^{\lambda}(q, \theta, \varphi) + \frac{k_B T}{\hbar} Z_q^{\lambda} [v_{phd}^{*\lambda}(\theta, \varphi) + v_{phe}^{*\lambda}(\theta, \varphi)]. \quad (3)$$

Здесь  $v_{phB}^{\lambda}(\theta, \varphi)$  – скорость релаксации на границах [2], для рассматриваемого случая она несущественна. Параметры  $v_{phe}^{*\lambda}(\theta, \varphi) = m_F^2 (C_0^{\lambda}(\theta, \varphi))^2 / (2\pi \cdot \hbar^4)$  и  $v_{phd}^{*\lambda}(\theta, \varphi) = Ab^2 N_d$  – безразмерные величины, определяющие рассеяние на электронах и дислокациях [2–3]. Согласно [20, 21],  $A \approx 0.5(c_{111}/c_{11})^2 = 20.7$ ,  $b \approx 2.89 \times 10^8$  см – вектор Бюргера,  $N_d = 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \tilde{N}_d$  – концентрация дислокаций. Из приведенных выше параметров серебра находим:  $v_{phd}^{*\lambda}(\theta, \varphi) \approx 1.72 \cdot 10^{-3} \tilde{N}_d$ . Здесь  $\tilde{N}_d$  является подгоночным параметром для образцов с различной степенью деформации. Скорость релаксации фононов на электронах можно представить в виде:

$$v_{phe}^{*\lambda}(\theta, \varphi) = \frac{m_F^2 (E_{eff}^{\lambda})^2}{2\pi \cdot S^{\lambda}(\theta, \varphi) \rho \cdot \hbar^3}, \quad (4)$$

Здесь уместно отметить, что отношение обратных времен жизни фононов различных поляризацій будет пропорционально отношению квадратов эффективных констант связи, поскольку  $v_{phe}^{\lambda}(\theta, \varphi) = \omega_q^{\lambda} v_{phe}^{*\lambda}(\theta, \varphi)$ . Поэтому рассеяние продольных фононов на электронах обеспечит в 5.5 раз более короткое время, чем для медленной  $t_2$ -моды. Для релаксации фононов на изотопическом беспорядке имеем [21, 22]:

$$v_{phi}^{\lambda}(q, \theta, \varphi) \approx A_{iso} (T \cdot Z_q^{\lambda})^4, \quad (5)$$

$$A_{iso} = \frac{gV_0}{12\pi} (k_B/\hbar)^4 \langle (S_0^{\lambda})^{-3} \rangle.$$

Здесь  $V_0$  – объем, приходящийся на один атом,  $g = 5.8 \times 10^{-6}$  – фактор изотопического беспорядка. Для серебра получим константу:  $A_{iso} = 3.13 \times 10^{-1} (\text{с} \cdot \text{град})^{-1}$ . Согласно нашим оценкам, вклад изотопического рассеяния в релаксацию фононов в серебре мал. Тогда как рассеяние на примесях может оказаться значительным, учитывая технологию получения образцов в работе [11].

При доминирующей роли релаксации фононов на электронах в нормальных процессах рассеяния, а также на дислокациях зависимость термоэдс металлов от температуры имеет вид:

$$\alpha_{\text{drag}}(T) \approx -BT^3, \quad B = \frac{k_B (m_F)^2 6.1}{|e| n_{e0} \pi^3 \hbar^4} \times \sum_{\lambda} \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_q \left( \frac{k_B}{\hbar S^{\lambda}(\theta, \varphi)} \right)^3 \left( \frac{C_0^{\lambda}(\theta, \varphi)^2 \times \{ \tilde{V}_{g^3}^{\lambda} n_{q^3} \}}{[v_{pd}^{*\lambda}(\theta, \varphi) + v_{pe}^{*\lambda}(\theta, \varphi)]} \right). \quad (6)$$

Таковую или близкую асимптотику термоэдс наблюдали не только в щелочных и благородных металлах, но и в ряде других металлов [16]. Отметим, что увеличение концентрации дислокаций приводит к уменьшению коэффициента  $B$ , без изменения температурной зависимости, тогда как увеличение концентрации дефектов приводит к уменьшению коэффициента  $B$  и степени температурной зависимости. Учет рассеяния на изотопическом беспорядке и примесях приводит к уменьшению показателя степени температурной зависимости и уменьшению коэффициента  $B$ . Из анализа экспериментальных данных следует, что в интервале 3.5–7.5 показатель степени температурной зависимости равен 3. При этом доминирующую роль играет рассеяние на фононах и дислокациях.

В работе [11] при анализе термоэдс увлечения в Ag использована эмпирическая формула:

$$\alpha_{\text{drag}}(T) \approx A \cdot T - B \cdot T^3, \quad (7)$$

где первый член определяет диффузионный вклад, второй – вклад нормальных процессов рассеяния. Согласно работе [11], значения коэффициентов лежат в интервале:  $A = 0.8 - 1.8$  и  $B = (0.02 - 0.034) \cdot 10^{-8} \text{ В/К}^4$ . В интервале от 3.5 К до 7.5 К температурные зависимости термоэдс достаточно хорошо описывают экспериментальные данные для Ag (рис. 2): кривая 1:  $\alpha_{\text{drag}}(T) = 0.75 \cdot T - 0.024 \cdot T^3$  ( $\tilde{N}_d = 0.117$ ), кривая 2:  $\alpha_{\text{drag}}(T) = 0.9 \cdot T - 0.024 \cdot T^3$  ( $\tilde{N}_d = 0.117$ ), кривая 3:  $\alpha_{\text{drag}}(T) = 1.2 \cdot T - 0.029 \cdot T^3$  ( $\tilde{N}_d = 0.082$ ), кривая 4:  $\alpha_{\text{drag}}(T) = 1.5 \cdot T - 0.03 \cdot T^3$  ( $\tilde{N}_d = 0.077$ ), кривая 5:  $\alpha_{\text{drag}}(T) = 1.7 \cdot T - 0.032 \cdot T^3$  ( $\tilde{N}_d = 0.066$ ).

Очевидно, что уменьшение концентрации дислокаций и примесей приводит к увеличе-

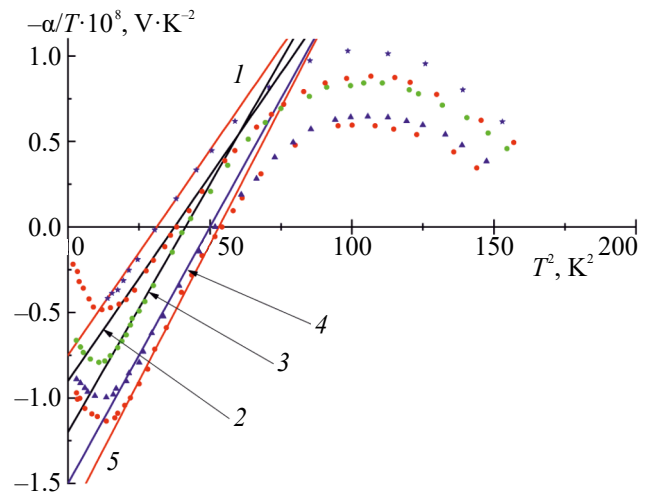


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс серебра [11], а также аппроксимация экспериментальных данных кривыми 1, 2, 3, 4 и 5.

нию коэффициента  $|B|$ , а его максимальное значение достигается для совершенных бездефектных кристаллов. Этот случай представляет особый интерес, поскольку, во-первых, он позволяет сделать оценку максимальных значений термоэдс увлечения в совершенных кристаллах благородных металлов, а также оценить вклады фононов различных поляризации в термоэдс увлечения. Коэффициент  $|B_{\max}|$  определяется параметрами, которые для большинства металлов надежно определены: упругими модулями второго порядка, плотностью кристалла и концентрацией электронов:

$$|B_{\max}| = \frac{15 \cdot 6.1}{en_{e0} (\pi)^4} \left[ \frac{2(\pi)^2 (k_B)^4}{15\hbar^3} \right] \times \sum_{\lambda} \left\langle \left( \frac{\{\tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3}\}}{(S^{\lambda}(\theta, \phi))^3} \right) \right\rangle^4. \quad (8)$$

Подстановка параметров для благородных металлов в (8) для серебра, золота и меди дает  $|B_{\max}| \approx 0.55 \text{ нВ/К}^4, 1.512 \text{ нВ/К}^4, 0.154 \text{ нВ/К}^4$ , соответственно. Для исследованных в [15] образцов серебра экспериментальные значения коэффициента  $B$  заметно меньше  $|B_{\max}|$  и составляют  $|B| \approx 0.23\text{--}0.35 \text{ нВ/К}^4$

Как видно из (8), вклады от различных мод обратно пропорциональны отношениям средних значений фазовых скоростей фононов различных поляризации в третьей степени. Поэтому термоэдс увлечения в рассматриваемом случае может быть выражена через теплоемкость [2–3]:

$$\alpha_{\text{drag}}(T) = -|B_{\max}| T^3 = -\frac{C_V}{en_{e0}} R_{\text{drag}}; \quad (9)$$

$$R_{\text{drag}} = \frac{15 \cdot 6.1}{(\pi)^4} \times \sum_{\lambda} \left\langle \left( \frac{\{\tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3}\}}{(S^{\lambda}(\theta, \phi))^3} \right) \right\rangle \frac{1}{\sum_{\lambda} \langle (S^{\lambda})^{-3} \rangle} \approx 0.31.$$

Следует отметить, что коэффициент  $R_{\text{drag}} \approx 0.31$ , является одинаковым как для благородных, так и для щелочных металлов. Поэтому для термоэдс электрон-фононного увлечения отношение вкладов колебательных мод совпадает с отношениями их вкладов в теплоемкость. Эти отношения имеют вид:

для Ag  $\alpha_{\text{drag}}^{i2} : \alpha_{\text{drag}}^{i1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} = 0.67:0.28:0.04:1$ ,

для Au  $\alpha_{\text{drag}}^{i2} : \alpha_{\text{drag}}^{i1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} = 0.67:0.31:0.023:1$ ,

для Cu  $\alpha_{\text{drag}}^{i2} : \alpha_{\text{drag}}^{i1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} = 0.68:0.27:0.05:1. \quad (10)$

Эти соотношения с точностью до 0.1% совпадают с отношениями соответствующих вкладов в теплоемкость, которая в дебаевском приближении следует зависимости  $T^3$ :

$$C_V = \frac{2\pi^2 k_B^4}{15\hbar^3} T^3 \left\{ \sum_{\lambda} \langle (S^{\lambda})^{-3} \rangle \right\}. \quad (11)$$

Отметим, что для кристаллов серебра, исследованных в [11] с концентрациями дислокации для кривых 1–5 (см. рис. 1) соотношение вкладов меняется незначительно:

кривые 1, 2 –  $\alpha_{\text{drag}}^{i2} : \alpha_{\text{drag}}^{i1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} = 0.69:0.23:0.08:1$ ,

кривая 5 –  $\alpha_{\text{drag}}^{i2} : \alpha_{\text{drag}}^{i1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} = 0.69:0.24:0.07:1. \quad (12)$

Как видно из сравнения (10) и (12), наличие дислокаций приводит к увеличению вклада медленной  $t_2$ -моды в термоэдс увлечения на 2%, продольных фононов – на 4–3%, тогда как вклад быстрой  $t_1$ -моды уменьшается на 3–4%. Вывод о доминирующей роли медленной  $t_2$ -моды в термоэдс увлечения в кристаллах благородных металлов имеет простое физическое объяснение. Поскольку термоэдс увлечения определяется импульсом, передаваемым от неравновесных фононов к электронам, то чем больше импульс фонона при фиксированной энергии, тем больше его вклад в термоэдс увлечения. В связи с этим  $t_2$ -мода, имеющая минимальную фазовую скорость, и, соответственно, максимальный волновой вектор при фиксированном значении параметра  $Z_q^{\lambda}$ , вносит максимальный вклад в термоэдс (рис. 1). Так, например, в направлениях типа [110] для серебра при одной и той же энергии волновой вектор  $t_2$ -моды в 4 и 2.5 раза больше, чем для продольных фононов и быстрой поперечной моды.

В работе [18] показано (см. также [2]), что получение точных оценок максимальных значений термоэдс электрон-фононного увлечения играет важную роль при интерпретации экспериментальных данных для щелочных металлов при использовании эмпирической формулы (см. [11], формула (4.18)):

$$\alpha = AT - BT^3 + C \exp(-\theta_U / T). \quad (13)$$

Здесь первые два члена – диффузионный и вклад нормальных процессов электрон-фононного увлечения, а третий определяет вклад процессов электрон-фононного переброса. В работе [23] все коэффициенты  $A, B, C$  и  $\theta_U$  являлись подгоночными параметрами при обра-

ботке экспериментальных данных для термоэдс калия. В работе [23] получено хорошее согласие температурных зависимостей полной термоэдс с данными эксперимента в интервале от 1 до 5 К (см. [23], рис. 4). Однако в [18] рассчитаны коэффициенты  $|B|$  и показано, что такая подгонка не является корректной, поскольку для трех из четырех образцов калия К4 и К5 с различной концентрацией дислокаций коэффициенты  $|B|$  значительно превосходили предельно допустимое значение для калия  $|B_{\max}| = 8.33 \text{ нВ/К}^4$  (см. [18], Таблица 1). Так, например, для образцов калия К4  $\epsilon=0$   $|B^*| = 9.4 \text{ нВ/К}^4$  и К5 с  $\epsilon=0.053$  и  $\epsilon=0$   $|B^*| = 10$  и  $12.2 \text{ нВ/К}^4$  (см. [11], табл. 2). Хотя очевидно, что их значения должны быть меньше, чем  $|B_{\max}|$ . Корректный анализ и интерпретация экспериментальных данных [21] для образцов с различной концентрацией дислокаций выполнена в работе [18]. Полученные в [18] результаты позволили авторам не только корректно описать температурные зависимости решеточной теплопроводности, термоэдс, вкладов в нее:  $\alpha_{\text{drag}}^{t_2} : \alpha_{\text{drag}}^{t_1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} = 0.78 : 0.18 : 0.04 : 1$  но и определить константу связи электронов со и сдвиговыми волнами и учесть их влияние на электрон-фононную релаксацию в кристаллах калия. Оказалось, что при низких температурах вклад в релаксацию электронов на сдвиговых волнах для электросопротивления в кристаллах калия в 4 раза превышал вклад продольных фононов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние анизотропии упругой энергии на термоэдс увлечения в благородных металлах Au, Ag и Cu при низких температурах. Показано, что максимальные значения термоэдс увлечения в совершенных кристаллах не зависят от деталей спектра электронов, от констант электрон-фононного взаимодействия, а определяются упругими модулями второго порядка, плотностью кристалла и концентрацией электронов. Для таких кристаллов термоэдс увлечения может быть выражена через теплоемкость, что позволило определить вклады фононных мод.

Показано, что доминирующую роль в термоэдс увлечения в кристаллах благородных металлов играет медленная  $t_2$ -мод, которая обеспечивает 67–68% максимальных значений термоэдс, а быстрая поперечная мода дает 27–31%. Тогда как вклад продольных фононов ничтожно мал, и для кристаллов Au, Ag и Cu он составляет 2, 4 и 5% соответственно.

Таким образом, квазипоперечные фононы вносят доминирующий вклад в термоэдс

увлечения благородных металлов. Этот вывод подтверждается анализом температурной зависимости электросопротивления благородных металлов, для которых вклад продольных фононов оказался менее 3% (см. [1–3]). Поэтому оценки кинетических коэффициентов в металлах, основанные на предположении о доминирующей роли продольных фононов в электрон-фононной релаксации и пренебрежении упругой анизотропии для фононов являются некорректными.

Проанализированы температурные зависимости термоэдс увлечения в деформированных образцах серебра, исследованных в [11], и определены эффективные концентрации дислокаций. Вывод о доминирующей роли квазипоперечных фононов в термоэдс деформированных образцов серебра остается справедливым – их вклад составляет 92–93%.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Функция”, № АААА-А19-119012990095-0).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuleyev I.G., Kuleyev I.I.* The role of shear waves in electron – phonon relaxation and electrical resistivity of noble metals // *Chinese J. Phys.* 2023. V. 72. P. 351–359.
2. *Кулеев И.Г., Кулеев И.И.* Роль квазипоперечных фононов и упругой анизотропии в термоэлектрических эффектах и электросопротивлении щелочных и благородных металлах. Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2023. 205 с.
3. *Kuleyev I.I. and Kuleyev I.G.* Effect of Anisotropy of Elastic Energy and Shear Waves on Electron–Phonon Relaxation and Electrical Resistivity of Noble Metals. *Review 4 // Phys. Met. Metal.* 2023. V. 124. Suppl. 1. P. S86–S105.
4. *Peierls R.E.* *Quantum Theory of Solids.* Oxford at clarendon press, 1955.
5. *Bloch F.* Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen // *Zs. Fur Phys.* 1930. V. 59. P. 208–214.
6. *Gruneisen E.* Die Änderung des Druckkoeffizienten des metallischen Widerstandsmit der Temperatur // *Ann. der Phys.* 1941. V. 40. P. 543–552.
7. *Sommerfeld A., Bete H.* *Elektronen Theorie der Metalle.* Handbuch der Physik, Bd. 24/2. 1934.
8. *Wilson A.H.* *The Theory of Metals.* ed. Cambridge, 1953.
9. *Ziman J.* *Electrons and Phonons.* Oxford, New York, 1960.
10. *Blatt F.J.* *Physics of electron conductivity in solids.* McGRAW-HILL, BOOK COMPANY, 1968.



11. *Омельяновский О.Е., Заварицкий Н.В., Личкова Н.В., Матвеев В.Н.* Кинетические свойства меди и серебра // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. С. 696–709.
12. *MacDonald D.K.C., Pearson W.B., Templeton I.M.* Thermo-electricity at low temperatures VII. Thermo-electricity of the alkali metals between 2 and 20°K // Proc. R. Soc. Lond. A. 1958. V. 248. P. 107–118.
13. *Zyman J.M.* The thermoelectric power of the alkali metals at low temperatures // Phil. Mag. 1959. V. 4. P. 371–379.
14. *Guenault A.* Thermoelectric power of silver alloys at very low temperatures // Philosoph. Magaz. 1967. V. 15 (133). P. 17–25.
15. *Guenault A.M. and Hawksworth D.G.* Thermoelectric power of the pure noble metals at low temperatures // J. Phys. F: Met. Phys. 1977. V. 7. P. 219–222.
16. *Blatt F.J., Schroeder P.A., Foiles C.L., Greig D.* Thermoelectric power of metals. New York and London: Plenum press, 1976.
17. *Кулеев И.Г., Кулеев И.И., Бахарев С.М., Устинов В.В.* Фокусировка фононов и фононный транспорт в монокристаллических наноструктурах. Екатеринбург: “Издательство УМЦ УПИ”, 2018. 256 с.
18. *Truel B., Elbaum C., Chick B.B.* Ultrasonic methods in solid state physics. N. Y.— London: Academic Press, 1969.
19. *Кулеев И.И., Кулеев И.Г.* Роль сдвиговых волн в электрон-фононном увлечении в кристаллах калия при низких температурах // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1011–1018.
20. *Jeno Gubicza, Chinh N.Q., Labar J.L., Heged Z., Langdon T.G.* Twinning and dislocation activity in silver processed by severe plastic deformation // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 1656–1660.
21. *Жернов А.П., Инюшкин А.В.* Изотопические эффекты в твердых телах. Москва: изд-во РНЦ “Курчатовский Институт”, 2001. 216 с.
22. *Klemens P.G.* The scatterin of low-frequency lattice waves by static imperfections // Proc. Phys. Soc. London, Sec. 1955. A 68. P. 1113–1128.
23. *Fletcher R.* Scattering of phonons by dislocations in potassium // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 3042–3051.

## THE INFLUENCE OF QUASI-TRANSVERSIVE PHONONS ON THE ELECTRON-PHONON DRAG THERMOPOWER IN NOBLE METALS

L. G. Kuleyev<sup>1,\*</sup> and I. I. Kuleyev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

*\*e-mail: kuleev@imp.uran.ru*

The impact of elastic energy anisotropy on the drag thermopower in noble metals at low temperatures has been investigated. In order to describe the interaction of electrons with longitudinal phonons, the strain potential theory has been employed. In calculating electron relaxation on shear components of vibrational modes, the electron–phonon interaction constant, previously determined from a comparison of the calculated electrical resistivity of Au, Ag, and Cu bulk crystals with experimental data, was used. The maximum values of the drag thermopower in perfect noble metal crystals have been determined. These values are independent of the electron–phonon interaction constants; rather, they are determined by the elastic moduli of the second order, crystal density, and electron concentration. It has been demonstrated that quasi-transverse phonons constitute predominant contribution to the drag thermopower at low temperatures, whereas the contribution of longitudinal phonons were found to be negligible. At the same time, for perfect Au, Ag, and Cu crystals, the dominant contribution to the electron–phonon drag is provided by the slow  $\ell_2$ -mode.

*Keywords:* noble metals, drag thermal emf, phonon, elastic energy anisotropy



## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 536.74; 624.762-2

### ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2024 г. М. Л. Бусурина<sup>а</sup>\*, А. В. Карпов<sup>а</sup>, Д. Е. Андреев<sup>а</sup>, О. Д. Боярченко<sup>а</sup>,  
Ю. Г. Морозов<sup>а</sup>, Д. М. Икорников<sup>а</sup>, А. Е. Сычев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: busurina@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 27.06.2024 г.

Принята к публикации 14.07.2024 г.

Впервые методом СВС-металлургии получен термоэлектрический сплав  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ . Исследованы микроструктура, магнитные и термоэлектрические свойства синтезированного сплава. Максимальное значение коэффициента Зеебека и термоэлектрической мощности при комнатной температуре составили  $-29.5$  мкВ/К и  $1230$  мкВт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup> соответственно. Проведено сравнение влияния модификаций метода СВС на свойства получаемого сплава. Показано, что сплав, синтезированный методом СВС-прессования, имеет более высокие значения термоэлектрических характеристик, чем сплав, полученный методом СВС-металлургии.

*Ключевые слова:* сплав Гейслера, термоэлектрические свойства, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, намагничённость

DOI: 10.31857/S0015323024100021, EDN: JGFZDW

#### ВВЕДЕНИЕ

Тройные интерметаллидные системы на основе Ti–Al–Me активно исследуются при разработке новых многофункциональных материалов, к которым относятся и сплавы Гейслера – интерметаллические соединения общей формулы  $X_2YZ$ , где X, Y – переходные металлы, Z – элементы III–IV групп [1, 2]. Различные сплавы Гейслера проявляют разного рода свойства: ряд соединений обладает эффектом памяти формы [3], магнитооптическими и магнитокалорическими свойствами [4, 5], часть сплавов проявляют специфические магнитные свойства, такие как гигантское магнитосопротивление (ГМС), высокая спиновая поляризация, ферро-, антиферро- и ферримагнетизм [6]. В последние годы сплавы Гейслера привлекли значительное внимание и как потенциальные термоэлектрические (ТЕ) материалы, преобразующие тепловую энергию непосредственно в электричество [2, 7–10].

Одним из перспективных соединений на основе тройной интерметаллидной системы Co–

Ti–Al является сплав Гейслера  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , относящийся к полуметаллическим ферромагнетикам [2] и проявляющий термоэлектрические свойства [10]. В работе [10] показано, что сплавы на основе  $\text{Co}_2X\text{Al}$  (X = Ti, V, Nb) демонстрируют относительно высокие термоэлектрические характеристики (значительно выше, чем у традиционных металлических материалов) благодаря наличию спиновой и зарядовой связи, а вклад в термоэдс от спиновой флуктуации превосходит таковой от диффузии электронов.

Основная задача при разработке термоэлектрических материалов сводится к тому, чтобы получить материал с максимально высоким коэффициентом Зеебека и максимально возможной электропроводностью и низкой теплопроводностью [10]. Под такие критерии в этом отношении подходят ферромагнитные сплавы Гейслера, обладающие металлическим типом проводимости.

Сплавы на основе тройной системы Co–Ti–Al состоят из сравнительно недорогих, нетоксичных и достаточно распространенных в

земной коре химических элементов, обладают значительной механической прочностью и жаростойкостью, что в сочетании с относительно высокими термоэлектрическими характеристиками делает их одними из перспективных термоэлектрических материалов.

Тройные интерметаллиды получают дуговой плавкой [11], искровым плазменным спеканием [12], методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [13]. Одним из наиболее перспективных направлений в развитии СВС-технологий является СВС-металлургия [14, 15], представляющая собой совмещение алюмотермического синтеза с центробежным литьем интерметаллидных сплавов. Преимущества данной модификации СВС заключаются в получении плотного интерметаллидного сплава при малых временных затратах, высоких скоростях синтеза наряду со значительным упрощением технологического процесса. Более того, в ряде работ [16–18] отмечается, что применение метода СВС для синтеза функциональных сплавов Гейслера позволило добиться улучшенных характеристик в сравнении со сплавами, полученными другими методами.

Цель настоящей работы – получить методом СВС-металлургии компактный беспористый интерметаллидный сплав Гейслера  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , исследовать его микроструктуру, электрофизические и магнитные свойства, а также провести сравнение полученных данных с характеристиками сплава  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , синтезированного ранее методом СВС-прессования в работе [19].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза сплава на основе  $2\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}$  использовали порошки оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (размером  $\sim 20$  мкм), оксида титана  $\text{TiO}_2$ , титана  $\text{Ti}$  (ПТМ, размером  $\sim 11$  мкм) и алюминия  $\text{Al}$  (АСД-4, размером  $\sim 6$  мкм). Для экспериментов подготавливали смеси оксидов и элементных порошков:

Смесь I –  $(\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2 + \text{Al})$ ;

Смесь II –  $(\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ti} + \text{Al})$ .

Смеси рассчитывали на получение  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  по следующим уравнениям реакции с избытками по  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ti}$ , соответственно. В первом случае в силу плохой восстановительной способности титана из его оксида, а во втором из-за конкурентирования с алюминием в восстановительных процессах:

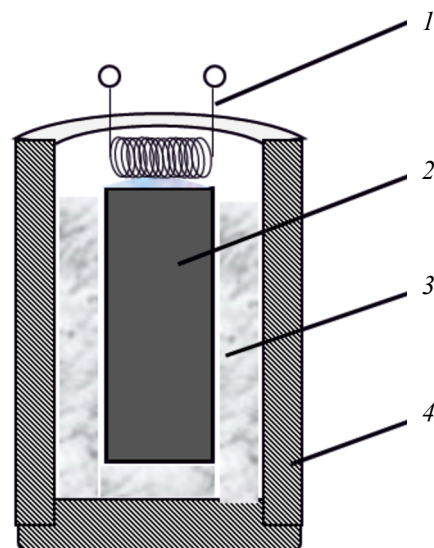
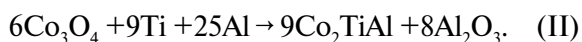
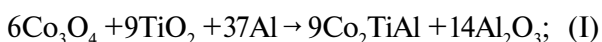


Рис. 1. Схема проведения экспериментов: 1 – иницирующая спираль; 2 – реакционная смесь в кварцевом стакане; 3 – засыпка из корунда; 4 – графитовая форма.

Расчетная адиабатическая температура для смеси (I) составила  $2487^\circ\text{C}$ , для смеси (II) –  $2618^\circ\text{C}$ . В обоих случаях выполнены необходимые и достаточные условия для реализации синтеза в режиме горения и перехода как реагентов, так и продуктов реакции в расплавленное состояние.

Приготовленные реакционные смеси засыпали в кварцевые формы ( $h = 70$  мм,  $d = 50$  мм) с небольшим уплотнением шихты на вибрационном столе. Кварцевые стаканчики помещали в графитовые формы с барьерной засыпкой из корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) дисперсностью 1–3 мм для предотвращения преждевременного разрушения кварца во время синтеза. Сборные формы (рис. 1), состоящие из оболочек кварц/корунд/графит устанавливали в центробежную установку, раскручивали до перегрузки 600 г и инициировали синтез за счет омического разогрева вольфрамовой спирали. Разброс продуктов синтеза для обеих смесей составил не более 5 мас. %.

Конечные продукты в процессе горения находятся в жидком, расплавленном состоянии и из-за различных удельных весов при гравитационном воздействии разделяются на два слоя: нижний – металлический ( $\text{Co}_2\text{TiAl}$ ), верхний – оксидный ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В данной работе исследовали металлический слой. Фазовый состав продуктов горения исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{Fe}-\text{K}_\alpha$ -излучении. Микроструктуру синтезированных образцов и химический элементный состав исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвы-

сокого разрешения Zeiss Ultra Plus с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT, Oxford Instruments. Для проведения электрофизических исследований из синтезированных образцов вырезали пластины прямоугольного сечения размером  $1.5 \times 1.5 \times 16.0$  мм. Измерения температурной зависимости удельного электросопротивления проводили в вакууме  $1.33 \cdot 10^{-3}$  Па в диапазоне температур 293–1300 К по четырехточечной методике, описанной в [20]. Коэффициент Зеебека определяли на лабораторной установке в диапазоне температур 300–800 К [21]. Магнитные характеристики синтезированных образцов измеряли на порошковых пробах на вибрационном магнитометре M4500 (EG&G PARC, США) в магнитных полях до 0.8 МА/м (10 кЭ) при комнатной температуре.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал, что в обоих случаях (для смесей I и II) основной фазой является  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  с характерной для сплавов Гейслера структурой  $L2_1$ , массовое содержание которой составило не менее 99 % (рис. 2). Фаза  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  кристаллизуется в кубической пространственной группе симметрии  $Fm\bar{3}m$ , где Ti связан в объемно-центрированной кубической геометрии с восемью эквивалентными атомами Co. Каждый атом Co связан в объемно-центрированной кубической геометрии с четырьмя эквивалентными атомами Ti и четырьмя эквивалентными атомами Al [22].

Для образца, синтезированного из смеси II, наблюдается небольшое смещение пиков вправо, что говорит о напряжениях внутри кристаллической решетки. К тому же образцы из смеси II получились очень пористыми, крошились и изготовить шлифы, а также пластины для измерения электросопротивления и термоэдс не представлялось возможным. Таким образом, для получения сплавов Гейслера методом СВС-металлургии предпочтительнее использовать по-

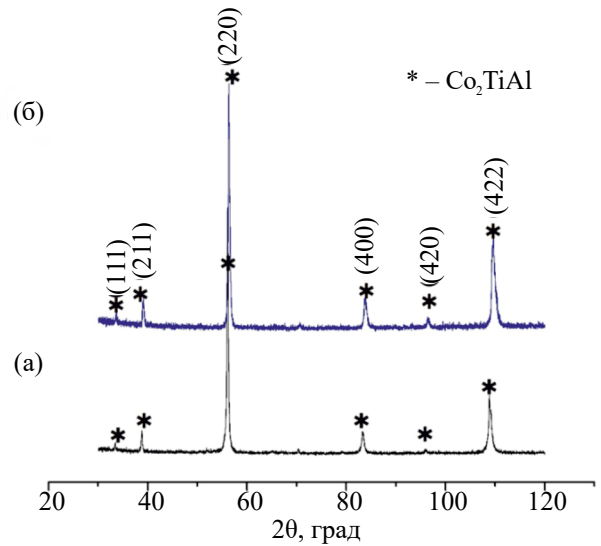


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов, синтезированных из реакционной смеси I (а) и смеси II (б).

рошки оксидов кобальта и титана, и в дальнейшем при характеристике образцов (кроме магнитных свойств на рис. 4) речь в настоящей работе будет идти только об образце, синтезированном методом СВС-металлургии из реакционной смеси I.

Параметр элементарной ячейки  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  составил  $a=5.83$  Å, что соответствует литературным данным для этого соединения [1, 10]. На рис. 3 представлены результаты исследования микроструктуры поверхности шлифа синтезированного сплава и данные энергодисперсионного анализа (ЭДА). Сплав имеет беспористую (плотность синтезированного сплава составила  $6.3$  г/см<sup>3</sup> при теоретической плотности  $6.4$  г/см<sup>3</sup>), однородную микроструктуру, состоящую из округлых зерен тройной фазы  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  со средним размером 50 мкм. Результаты ЭДА в точках подтвердили химический состав основной фазы  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  (рис. 3, точки 3, 4). Зерна тройной фазы  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  разделены участками

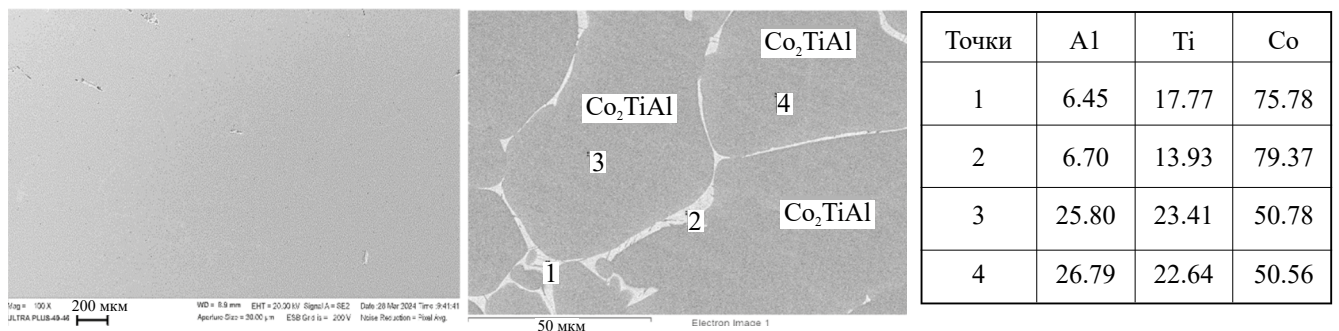


Рис. 3. СЭМ и данные ЭДА (ат. %) сплава  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , синтезированного методом СВС-металлургии.

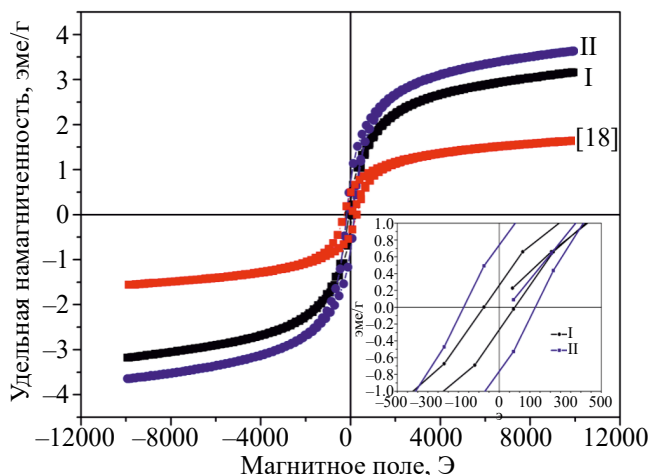


Рис. 4. Кривые намагничивания порошковых образцов: для смесей I и II и сплава, синтезированного в работе [19].

толщиной до 7 мкм, обедненными алюминием (рис. 3, точки 1, 2), соответствующие интерметаллидам переменного состава  $TiCo_x$ . Согласно [23], в равновесии с фазой  $Co_2TiAl$  могут находиться бинарные интерметаллиды  $TiCo_3$ ,  $TiCo_2$ ,  $TiCo$ . Концентрационное распределение элементов вдоль линии сканирования “зерно – межзеренная прослойка – зерно” также показало, что зерна  $Co_2TiAl$  имеют постоянный химический состав по Co, Ti и Al, а в межзеренном промежутке наблюдается снижение концентрации алюминия и титана с одновременным увеличением концентрации кобальта.

Измерения намагниченности показали, что синтезированные сплавы обладают ферромагнитными свойствами (рис. 4). Для образца сплава, синтезированного с использованием оксида титана (смесь I), максимальная величина удельной намагниченности в магнитном поле 10 кЭ составила 3.16 эмс/г, что немного выше, чем у сплава, синтезированного с использованием титана (смесь II) – 3.64 эмс/г. Коэрцитивная сила для сплава, синтезированного методом СВС-прессования [19], значительно выше, чем для сплавов, полученных методом СВС-металлургии. Также отличаются и значения максимальной удельной намагниченности, для сплава, полученного в работе [19], оно ниже примерно в 2 раза.

На рис. 5 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  образцов сплава  $Co_2TiAl$ , полученных методом СВС-металлургии (настоящая работа) и методом СВС-прессования [19]. В обоих случаях наблюдается металлический тип проводимости, т.е. в переносе электричества участвуют электроны. Для сплава, синтезированного методом

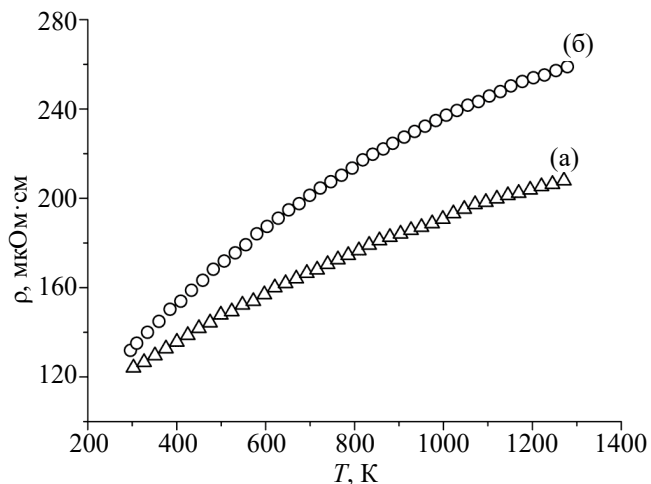


Рис. 5. Кривые температурной зависимости электросопротивления  $\rho$  образцов, синтезированных в настоящей работе (а) и в [19] (б).

СВС-металлургии электросопротивление с увеличением температуры растет значительно медленнее, чем для сплава, полученного методом СВС-прессования. При этом значения удельного электросопротивления при комнатной температуре примерно равны. Это может быть связано с разной однородностью структуры полученных сплавов, наличием дефектов и примесных фаз ( $Al_2O_3$ ,  $CoTi$ ,  $Co_3Ti$ ), а также с пористостью. Сплав  $Co_2TiAl$ , синтезированный в работе [19], имеет более низкую плотность 6.2 г/см<sup>3</sup>.

Значения удельного электросопротивления при комнатной температуре коррелируют с литературными данными [24, 25]. Удельное электросопротивление при комнатной температуре составило 124 мкОм·см.

На рис. 6 представлены зависимости коэффициента Зеебека  $S$  от температуры для сплава  $Co_2TiAl$  (настоящая работа и работа [19]). В проводниках с электронной проводимостью величина термоЭДС отрицательна, а коэффициент Зеебека меньше нуля. Максимальное значение коэффициента Зеебека, равное  $-36.5$  мкВ/К, на кривой зависимости  $S(T)$  наблюдается при температуре  $\sim 800$  К. Значение коэффициента Зеебека при комнатной температуре 300 К составило  $-29.5$  мкВ/К. Значение коэффициента Зеебека при комнатной температуре, полученного в работе [19], равно  $\sim -40$  мкВ/К, что почти в 1.5 раза выше, чем для сплава, полученного методом СВС-металлургии, но немногим ниже значения коэффициента Зеебека при комнатной температуре, полученного в работе [10].

В работе [10] относительно большой коэффициент Зеебека для  $Co_2TiAl$  авторы связывают с особым ферромагнитным состоянием сплава и



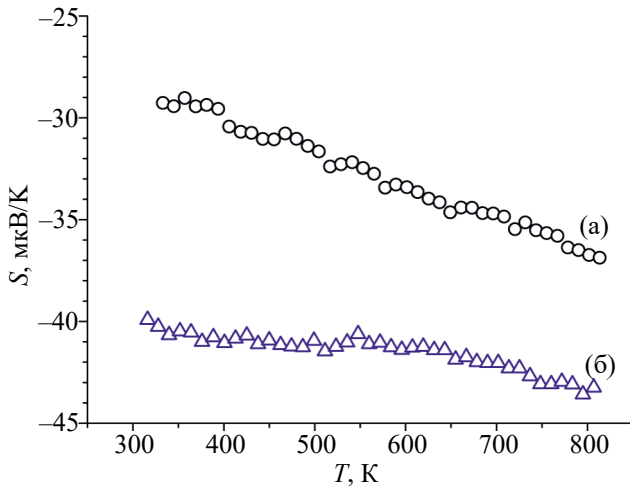


Рис. 6. Температурные кривые зависимости коэффициента Зеебека для сплавов  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , синтезированных в настоящей работе (а) и работе [19] (б).

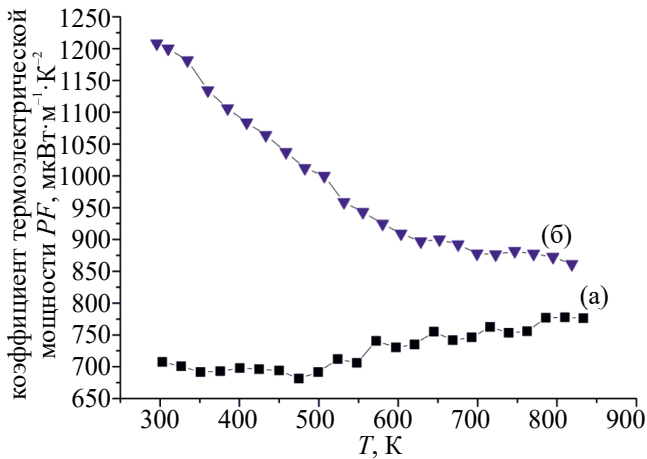


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента термоэлектрической мощности ( $PF$ ) для сплавов, синтезированных в настоящей работе (а) и работе [19] (б).

наибольшим вкладом магнотного увлечения в возникновение термоэдс по сравнению с традиционным диффузионным механизмом для большинства термоэлектрических материалов.

Эффективность термоэлектрических материалов определяется безразмерным показателем добротности  $zT$ :  $zT = S^2T/\rho k$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\rho$  – удельное электросопротивление,  $S^2/\rho$  – коэффициент термоэлектрической мощности ( $PF$  – Power Factor),  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – коэффициент теплопроводности. Коэффициент термоэлектрической мощности  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  может достигать  $4000 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  [10], что сопоставимо с коэффициентом мощности обычных полупроводниковых термоэлектрических материалов [26, 27]. Соответствующий

показатель добротности  $zT$  может достигать  $\approx 0.1$  при комнатной температуре, что значительно больше, чем у традиционных металлических материалов [10].

С использованием экспериментальных данных температурных зависимостей коэффициента Зеебека и удельного электросопротивления  $\rho$  был рассчитан коэффициент термоэлектрической мощности  $PF = S^2/\rho$  (рис. 7). Для сплава  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , синтезированного в [19], значение  $PF$  при комнатной температуре составляет  $1230 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ , что в несколько раз выше, чем для сплава, полученного методом СВС-металлургии.

Полученный результат может быть связан с присутствием в составе сплава примесных фаз [19], таких как оксид алюминия и интерметаллиды переменного состава  $\text{Co}_3\text{Ti}$ ,  $\text{CoTi}$ , что снижает электропроводность и влияет на термоэлектрические свойства. При этом с ростом температуры значение  $PF$  уменьшается, в то время как для сплава, полученного методом СВС-металлургии наблюдается небольшое увеличение  $PF$ . Этот экспериментальный факт требует дополнительного исследования.

## ВЫВОДЫ

Методом СВС-металлургии впервые был синтезирован беспористый интерметаллид  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  (сплав Гейслера). Исследованы структура, электрофизические и магнитные свойства синтезированного продукта. Проведено сравнение свойств образцов сплава  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , полученного методами СВС-металлургии и СВС-прессования.

Рентгенофазовый анализ образца, синтезированного методом СВС-металлургии, показал формирование единственной фазы  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  со структурой  $L2_1$ , массовое содержание которой составило 99 мас. %. Параметр элементарной ячейки  $\text{Co}_2\text{TiAl}$   $a = 5.83 \text{ \AA}$ . Сплав имеет однородную беспористую микроструктуру со средним размером зерна  $\sim 50 \text{ мкм}$ . Максимальное значение удельной намагниченности синтезированного образца в поле  $10 \text{ кЭ}$  при комнатной температуре составило  $3.16 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ .

В интервале температур  $300\text{--}800 \text{ К}$  значение коэффициента Зеебека изменилось от  $-29.5 \text{ мкВ/К}$  до  $-36.5 \text{ мкВ/К}$ . Значение коэффициента Зеебека при комнатной температуре почти в 1.5 раза ниже значения, полученного для сплава  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , синтезированного методом СВС-прессования. Результаты исследования свойств сплавов Гейслера, синтезированных разными методами, показывают, что на термоэлектрические характеристики большое влия-

ние оказывает наличие дополнительных интерметаллидных фаз, однородность и пористость структуры.

Сравнение методов синтеза и исследование свойств синтезированных материалов может способствовать поиску способа получения сплавов с оптимальными значениями коэффициента Зеебека и удельного электросопротивления для достижения максимальных значений добротности.

Авторы благодарят И.Д. Ковалева за проведение рентгенофазового анализа. В работе использованы ресурсы Распределенного центра коллективного пользования (РЦКП ИСМАН).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Webster P.J.* Heusler Alloys // *Contemp. Phys.* 1969. V. 10. P. 559–577.
2. *Марченков В.В., Ирхин В.Ю.* Полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники и топологические полуметаллы на основе сплавов Гейслера: теория и эксперимент // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 12. С. 1221–1246.
3. *Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И.* Ферромагнетики с памятью формы // *УФН.* 2003. Т. 173. № 6. С. 577–608.
4. *Ishida S., Otsuka Y., Kubo Y., Ishida J.* Orbital angular momentum in  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1983. V. 13. P. 1173–1178.
5. *Zimm C., Jastrab A., Sternberg A., Pecharsky V., Gschneidner K. Jr., Osborne M., Anderson I.* Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator / In: Kittel P. (eds) *Advances in Cryogenic Engineering. Advances in Cryogenic Engineering.* V. 43. Springer, Boston, MA. P. 1759–1766.
6. *Graf T., Felser C., Parkin S.S.P.* Simple rules for the understanding of Heusler compounds // *Prog. Solid. State Chem.* 2011. V. 39. P. 1.
7. *Suzuki R., Kyono T.* Thermoelectric properties  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  Heusler Alloys // *J. Alloys Compounds.* 2004. V. 377. P. 38–42.
8. *Hayashi K., Eguchi M., Miyazaki Y.* Structural and thermoelectric properties of ternary full-Heusler alloys // *J. Electron. Mater.* 2017. V. 46. P. 2710–2716.
9. *Шредер Е.И., Филанович А.Н., Чернов Е.Д., Лукьянов А.В., Марченков В.В., Сташкова Л.А.* Электронная структура, термоэлектрические и оптические свойства сплавов Гейслера  $\text{Mn}_2\text{MeAl}$  ( $\text{Me} = \text{Ti, V, Cr}$ ) // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 7. С. 608–615.
10. *Gui Z., Wang G., Wang H., Zhang Y., Li Y., Wen X., Li Y., Peng K., Zhou X., Ying J., Chen X.* Large improvement of thermoelectric performance by magnetism in Co-based full-Heusler alloys // *Adv. Sci.* 2023. V. 10. P. 2303967.
11. *Zhang W., Zhao L., Qian Z., Sui Y., Liu Y., Su W., Zhang M., Liu Z., Liu G., Wu G.* Magnetic properties of the Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  synthesized by melt-spinning technique // *J. Alloys Compounds.* 2007. V. 431. P. 65–67.
12. *Koller M., Chráska T., Cinert J., Heczko O., Kopeček J., Landa M., Mušálek R., Rameš M., Seiner H., Stráský J., Janeček M.* Mechanical and magnetic properties of semi-Heusler/light-metal composites consolidated by spark plasma sintering // *Mater. Design.* 2017. V. 126. P. 351–357.
13. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1989. 209 с.
14. *Yukhvid V.I.* Modifications of SHS processes // *Pure Appl. Chem.* 1992. V. 64. Iss. 7. P. 977–988.
15. *Andreev D.E., Zakharov K.V., Yukhvid V.I., Schukin A.S., Golosova O.A.* Centrifugal high-temperature synthesis of  $\text{Co}_x\text{-CrNbWMoAlC}$  cast alloys // *High Temp. Mater. Processes.* 2023. V. 27. Iss. 3. P. 9–16.
16. *Hu T., Poudeu-Poudeu P., Yang D., Yan Y., Cao Y., Zhang T., Su X., Liu W., Tang X., Cao W.* Ultra-fast fabrication of bulk  $\text{ZrNiSn}$  thermoelectric material through self-propagating high-temperature synthesis combined with in-situ quick pressing // *Scripta Mater.* 2019. V. 165. P. 140–146.
17. *Xing Y., Liu R., Sun Y.-Y., Chen F., Zhao K., Zhu T., Bai S., Chen L.* Self-propagating high-temperature synthesis of half-Heusler thermoelectric materials: reaction mechanism and applicability // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. P. 19470–19778.
18. *Xing Y., Liu R., Liao J., Zhang Q., Xia X., Wang C., Huang H., Chu J., Gu M., Zhu T., Zhu C., Xu F., Yao D., Zeng Y., Bai S., Uher C., Chen K.* High-efficiency half-Heusler thermoelectric modules enabled by self-propagating synthesis and topologic structure optimization // *Energ. Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 3390–3399.
19. *Бусурина М.Л., Карнов А.В., Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Сачкова Н.В., Сычев А.Е.* Электрофизические свойства сплава на основе  $2\text{Co-Ti-Al}$ , полученного методом СВС-прессования // *Перспект. матер.* 2020. № 1. С. 5–12.
20. *Карнов А.В., Морозов Y.G., Bunin V.A., Borovinskaya I.P.* Effect of Yttria additions on the electrical conductivity of SHS nitride ceramics // *Inorg Mater.* 2002. V. 38. P. 631–634.
21. *Карнов А.В., Сычев А.Е., Сивакова А.О.* Устройство для измерения коэффициента Зеебека термоэлектрических материалов в диапазоне температур 300–800 К // *Измер. Техн.* 2023. № 8. С. 67–72.
22. <https://nexten.materialsproject.org/materials/mp5407?chemsys=Al-Ti-Co>
23. *Буханько Н.Г., Казакова Е.Ф., Соколовская Е.М.* Взаимодействие алюминия с кобальтом и титаном // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2002. Т. 43. № 1. С. 51–57.
24. *Коуров Н.И., Перевозчикова Ю.А., Weber H.W., Марченков В.В.* Особенности электросопротивления полуметаллических ферромагнетиков  $\text{Co}_2\text{MeAl}$  ( $\text{Me} = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ) // *ФТТ.* 2016. Т. 58 (7). С. 1311–1316.

25. *Yakhmi J.V., Gopalakrishnan I.K., Grover A.K.* Electrical resistivity studies on the Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{T}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$  ( $\text{T} = \text{Ti}$  or  $\text{Zr}$ ) // *Phys. Status Solidi (A)*. 1984. V.85. P. 89–92.
26. *Zheng Y., Lu T., Polash M.H., Rasoulianboroujeni M., Liu N., Manley M.E., Deng Y., Sun P.J., Chen X.L., Hermann R.P., Vashaee D., Heremans J.P., Zhao H.* Paramagnon drag in high thermoelectric figure of merit Li-doped MnTe // *Sci Adv*. 2019. V. 5. Iss. 9. P. 1–7.
27. *Witting I.T., Chasapis T.C., Ricci F., Peters M., Heinz N.A., Hautier G., Snyder G.J.* The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride // *Adv. Electron Mater.* 2019. V. 5. Iss. 6. P. 1800904.

## ELECTRICAL RESISTANCE, MAGNETIC AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE HEUSLER ALLOY $\text{Co}_2\text{TiAl}$ OBTAINED BY SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

**M. L. Busurina<sup>1,\*</sup>, A. V. Karpov<sup>1</sup>, D. E. Andreev<sup>1</sup>, O. D. Boyarchenko<sup>1</sup>, Yu. G. Morozov<sup>1</sup>, D. M. Ikornikov<sup>1</sup>, and A. E. Sytshev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Merzhanov Institute of Structural Macrokineics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

*\*e-mail: busurina@ism.ac.ru*

A thermoelectric  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  alloy was obtained by the SHS-metallurgy method for the first time. The microstructure and the magnetic and thermoelectric properties of the synthesized alloy were investigated. The maximum value of the Seebeck coefficient and thermoelectric power at room temperature were  $-29.5 \mu\text{V/K}$  and  $1230 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , respectively. The comparison of the influence of the SHS-method modifications on the properties of the synthesized alloy was made. It has been shown that the alloy synthesized by SHS pressing has higher thermoelectric characteristics than the alloy obtained by the SHS-metallurgy method.

*Keywords:* Heusler alloy, thermoelectric properties, self-propagating high-temperature synthesis, magnetization

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ  
СВОЙСТВА

УДК 539.216.2

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ  
ПЕРИОДИЧЕСКИХ СИСТЕМ Dy/Co  
ПРИ МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ

© 2024 г. Г. В. Пруцков<sup>а</sup>, И. А. Субботин<sup>а</sup>, Е. А. Кравцов<sup>б,с</sup>, М. В. Макарова<sup>б,с,\*</sup>,  
М. А. Миляев<sup>б,с</sup>, Э. М. Пашаев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>б</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>с</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: makarova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 13.03.2024 г.

После доработки 09.07.2024 г.

Принята к публикации 14.07.2024 г.

Комбинацией рентгеновских и магнитометрических методов исследований показано, что при магнетронном напылении многослойных периодических систем Dy/Co происходит образование интерметаллидов DyCo<sub>2</sub> и DyCo<sub>3</sub>. Основной причиной фазообразования различных интерметаллидов является структурное состояние буферного слоя – кристаллического в случае кристаллической подложки и аморфного в случае стеклянной.

*Ключевые слова:* металлические магнитные сверхрешетки, перпендикулярная магнитная анизотропия, профили распределения поляризуемости, рентгеновская рефлектометрия и дифрактометрия

DOI: 10.31857/S0015323024100039, EDN: JFPVNI

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные металлические периодические системы (МПС) являются перспективными материалами для магнитооптической записи и хранения информации [1]. Один из примеров таких материалов – сверхрешетки переходный металл\редкоземельный металл (ПМ/РЗМ), интерес к которым вырос после того, как появилась возможность переключения магнитного момента системы с помощью фемтосекундного лазерного импульса без приложения внешнего магнитного поля [2–5]. Для этого необходимо выполнение трех условий [2]: антипараллельное упорядочение магнитных моментов подрешеток ПМ и РЗМ, наличие температуры компенсации и перпендикулярной магнитной анизотропии. Сверхбыстрое переключение магнитных моментов наблюдали в сверхрешетках с тонкими слоями Gd/Co, Tb/Co, Ho/CoFe [2] и аморфных сплавах GdFeCo [6], TbCo [7], DyCo и т.п.

Магнитные свойства тонких пленок ПМ/РЗМ (толщиной нескольких нм) существенно зависят от состояния как самих слоев, так и интерфейсов. Характерной особенностью этих систем является наличие неоднородной внутрислойной атомной и магнитной структуры, обусловлен-

ной влиянием таких факторов, как размерные эффекты [8], эффекты близости соседних слоев, межслойное обменное взаимодействие, особенности атомной структуры отдельных слоев и межслойных границ [9], образование аморфного сплава РЗМ–ПМ или интерметаллических соединений [10]. Для понимания физических механизмов, приводящих к возникающим особенностям магнитных свойств систем с сочетанием переходного и редкоземельного металлов, необходимо проведение комплексных структурных исследований, в которых будет получена информация как о внутрислойной структуре, так и о структуре межслойных границ. Ранее мы показали, что МПС Dy/Co представляют собой сплавы с модуляцией состава, в которых имеется не только жесткая периодичность в толщинах и составах, но и взаимная диффузия Co и Dy на межслойных границах, которая приводит к периодическому изменению концентраций компонентов с глубиной [11, 12]. В слоях 2–3 нм при магнетронном распылении наблюдали образование стеклообразного интерметаллического соединения DyCo<sub>2</sub> [12]. Фактически эта периодическая многослойная система демонстрировала чередование слоев DyCo<sub>2</sub> и Co, что и определяет



необычное поведение намагниченности многослойной системы с толстыми слоями.

Выбор подложки для последующего формирования планарных систем может оказывать существенное влияние на их структурное фазообразование. Например, в работе [13] при формировании тонких пленок нитрида тантала на кремниевой и стеклянной подложках было обнаружено образование различных структурных фаз системы Ta–N. Цель работы – исследование влияния материала подложки и буферного слоя на процесс формирования периодических многослойных систем Du/Co и их магнитные свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования выполнены на двух МПС, выращенных методом высоковакуумного магнетронного распыления на монокристаллических и аморфных подложках. Напыление проводили при комнатной температуре. Образец А представляет собой систему  $[\text{Du}(2 \text{ нм})/\text{Co}(3 \text{ нм})]_{40}$ , сформированную на монокристаллической подложке Si (100) с буферным слоем Nb (10 нм) и закрытую сверху слоем Al (10 нм). Периодическая структура образца Б  $[\text{Du}(2 \text{ нм})/\text{Co}(3 \text{ нм})]_{20}$  сформирована на аморфной подложке из стекла, с буферным слоем Ta толщиной 5 нм и закрытую сверху защитным слоем Ta толщиной 3 нм. Отметим, что параметр кристаллической решетки объемного тантала ( $Im3m$ ,  $a = 0.330256 \text{ нм}$  [14]) лишь незначительно отличается от объемного ниобия ( $Im3m$ ,  $a = 0.330121 \text{ нм}$ ). Ниобий и тантал являются парамагнетиками. В итоге были получены два образца, выращенные при одинаковых условиях на различных подложках и буферных слоях.

Структурные исследования проведены методами рентгеновской рефлектометрии и рентгеновской дифрактометрии. Измерения угловых зависимостей зеркального отражения проведены на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab с вращающимся анодом в  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении. Оптическая схема включала в себя параболическое коллимирующее зеркало и кристаллический монохроматор  $2\text{xGe}(220)$ . Для уменьшения диффузного рассеяния и повышения соотношения сигнал/шум перед детектором устанавливали узкую щель.

Анализ рефлектометрических данных проведен в рамках ламельного подхода, подробно описанного в [12]. В результате подгонки был восстановлен профиль распределения поляризуемости по глубине структуры. На рис. 1 и рис. 2 показаны экспериментальные и теоретические кривые зеркального отражения для образцов А и Б.

На кривых рис. 1, рис. 2 видны ярко выраженные сверхструктурные пики со средним периодом  $\sim 0.85^\circ$ . Осцилляции с большим периодом, обусловленные интерференцией рентгеновского излучения от нижней границы защитного слоя, и высокочастотные осцилляции соответствуют интерференции рентгеновского излучения от всей МПС. При этом распределение интенсивности пиков на кривой рентгеновской рефлектометрии позволяет оценить соотношение толщин слоев, составляющих МПС. Повышенное значение фона в области больших углов на кривых рентгеновской рефлектометрии может быть связано как с некогерентным рассеянием, так и с наличием флуоресцентного излучения от диспрозия и кобальта, возбуждаемого падающим  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ .

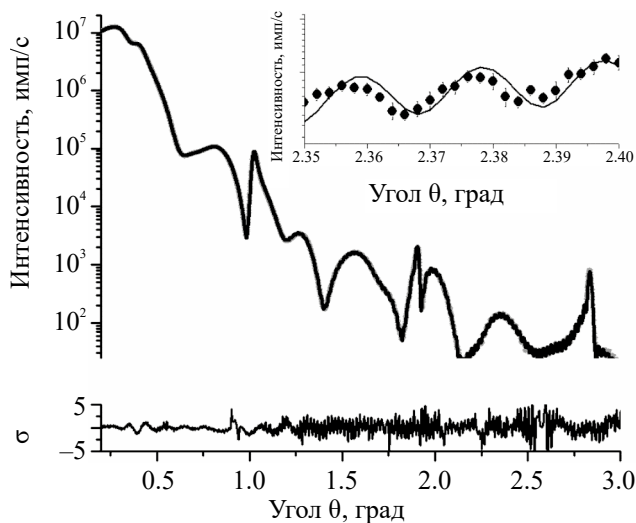


Рис. 1. Теоретические (сплошные) и экспериментальные (точки) кривые рефлектометрии для образца А и кривая невязок  $\sigma$ . На вставке представлен фрагмент кривой в диапазоне 2.35–2.40 град.

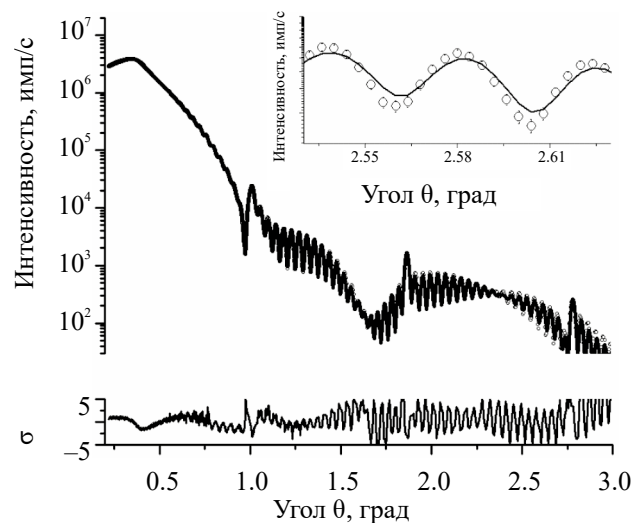


Рис. 2. Теоретические (сплошные) и экспериментальные (точки) кривые рефлектометрии для образца Б и кривая невязок  $\sigma$ . На вставке представлен фрагмент кривой в диапазоне 2.51–2.64 град.

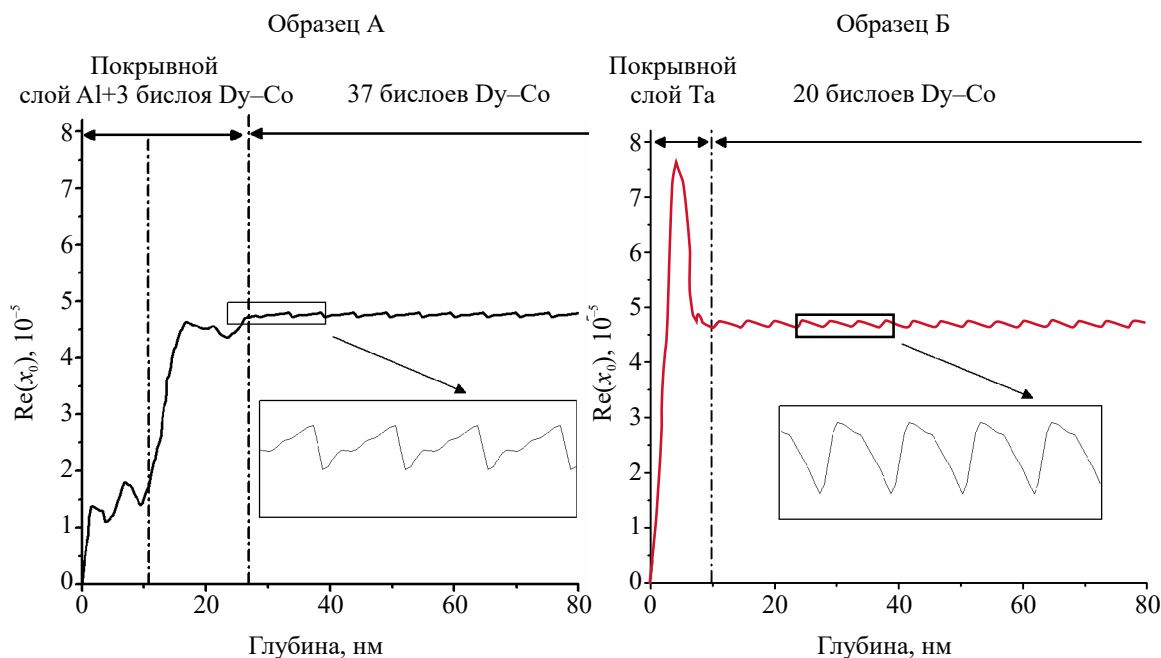


Рис. 3. Профиль распределения реальной части поляризуемости по глубине для образцов А (кристаллическая подложка) и Б (аморфная подложка).

При анализе рефлектограммы от кривой рентгеновской рефлектометрии образца А не удалось получить хорошего согласия с экспериментальными данными, используя модель с номинальными толщинами слоев Dy и Co. Известно, что слой алюминия толщиной 10 нм может не полностью защищать периодическую систему от проникновения атмосферного кислорода [14], что приводит к окислению редкоземельного металла. Поэтому модель была усложнена: распределение поляризуемости последних 3 бислоев перед защитным слоем варьировали отдельно от основной периодической системы. Использование такой модели позволило получить хорошее согласие теоретических и экспериментальных кривых. В результате процедуры подгонки было получено распределение поляризуемости по глубине (рис. 3).

Анализ угловой зависимости интенсивности зеркального отражения от образца Б проводили, используя модель с номинальными толщинами слоев без варьирования отдельных периодов МПС. В результате удалось получить хорошее согласие теоретической и экспериментальной кривых, что может свидетельствовать о хороших покрывных качествах слоя Ta, который не позволяет кислороду проникнуть в структуру и вызвать окисление редкоземельного элемента.

Для системы Dy 2 нм/Co 3 нм среднее значение поляризуемости [12] находится близко к  $\bar{\chi}_0 = 4.477 \cdot 10^{-5}$ . Профили распределения поляризуемости одного периода для образцов А и Б представлены на рис. 4. Видно, что полученные профи-

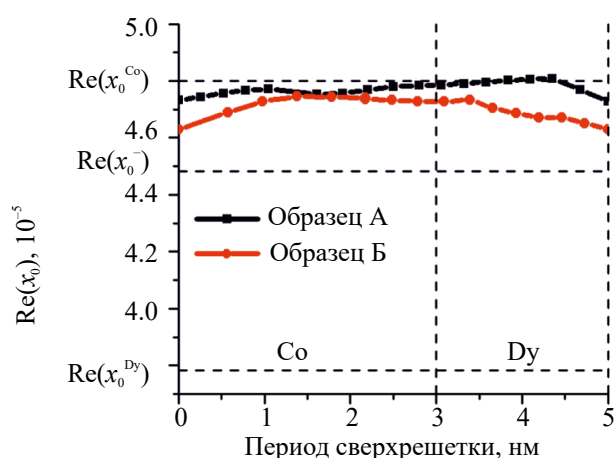


Рис. 4. Профиль распределения реальной части поляризуемости внутри одного периода. Штриховыми линиями отмечены значения реальной части поляризуемости для чистых элементов Dy, Co и среднее значение реальной части поляризуемости для системы Dy 2 нм/Co 3 нм.

ли поляризуемости для обоих образцов находятся выше линии среднего значения поляризуемости  $\bar{\chi}_0$ , при этом распределение поляризуемости в периоде для образца А отличается от образца Б.

Такое поведение профилей нельзя объяснить в рамках модели с диффузно-перемешанными слоями. Вероятно, в исследуемых образцах наблюдается перемешивание слоев кобальта и диспрозия между собой на границе и/или в объеме с возможным образованием интерметаллидов различного состава. Согласно фазовой диаграмме состояний системы Dy–Co [15], при температуре  $T=290$  К

образовываются следующие интерметаллиды:  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{DyCo}_3$ ,  $\text{Dy}_{12}\text{Co}_7$  и  $\text{Dy}_2\text{Co}_7$ . Расчетные значения поляризуемости для  $\text{DyCo}_2$  и  $\text{Co}$  близки, что и наблюдается на профиле распределения поляризуемости для образца А. Таким образом, образец А может быть описан как состоящий преимущественно из слоев интерметаллида  $\text{DyCo}_2$  и слоев  $\text{Co}$ . В образце Б ситуация другая, коэффициенты поляризуемости в слоях  $\text{Dy}$  и  $\text{Co}$  немного меньше, чем в образце А, но больше, чем среднее значение поляризуемости  $\chi_0$  ( $\chi_0 = 4.477 \cdot 10^{-5}$ ). Это может указывать на то, что в результате взаимодиффузии металлов образовался другой интерметаллид с меньшей поляризуемостью. Следовательно, необходимо уточнение фазового состава.

Для определения фазового состава исследуемых образцов проанализированы кривые дифракционного отражения (КДО), измеренные как в геометрии скользящего падения при различных углах входа падающего излучения, так и в стандартной  $\theta$ - $2\theta$ -геометрии на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 с использованием  $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучения. При этом КДО в геометрии скользящего падения более чувствительна к структурным особенностям приповерхностных слоев, а КДО в  $\theta$ - $2\theta$ -геометрии — к более глубоким слоям.

Исследования показали (рис. 5), что при  $\theta$ - $2\theta$ -съемке на КДО для образца А наблюдаются пики от  $\text{Nb}$  и  $\text{Si}$ , что указывает на кристаллическое состояние буфера и подложки. В то же время КДО для образца Б не содержит дифракционных пиков, не только от подложки, но и буферного слоя  $\text{Ta}$ . Согласно [16, 17], при напылении тонкого (до 2 нм) слоя  $\text{Ta}$  на некристаллическую подложку формируется аморфный слой  $\text{Ta}$ , при увеличении толщины слоя  $\text{Ta}$  выше 2 нм — тетрагональная кристаллическая решетка  $\beta$ -фазы  $\text{Ta}$ . В соответствии с этим, можно предположить, что в

слое  $\text{Ta}$  существует переход от аморфного к нанокристаллическому  $\beta$ - $\text{Ta}$ -состоянию. Дифракционных пиков от возможных структурных фазообразований в МПС, измеренных в стандартной геометрии на КДО для обоих образцов не наблюдается, вероятно, из-за их малых толщин слоев.

Рентгенофазовый анализ данных дифракции при фиксированном угле скольжения рентгеновского излучения на исследуемые образцы  $\omega = 1^\circ$  (рис. 6) подтвердил наличие фазы с кубической решеткой  $\text{DyCo}_2$  в образцах А и Б. Наиболее ярко выражены дифракционные пики  $\text{DyCo}_2$  (220) и (222). Для образца Б на КДО наблюдаются дифракционные пики, которые могут быть идентифицированы как дифракционные отражения от  $\text{DyCo}_2$  и  $\text{DyCo}_3$ . Наличие гексагональной фазы  $\text{DyCo}_3$  подтверждается отражениями (11–20) и (11–23). Интенсивность пиков от  $\text{DyCo}_2$  в образце Б значительно меньше, чем в образце А, что может указывать на то, что интерметаллид находится в нанокристаллическом состоянии. Линии  $\text{DyCo}_3$  также являются слабоинтенсивными. Фазообразование интерметаллидов  $\text{DyCo}_2$  и  $\text{DyCo}_3$  согласуется с фазовой диаграммой  $\text{Dy-Co}$  [15].

Для обоих образцов первым слоем на буфере являлся слой  $\text{Dy}$ , и, вероятно, его дальнейшее структурное “поведение” и определяло механизм запуска образования того или другого интерметаллида. В частности, влияние кристаллической подложки кремния приводит к образованию кристаллического буфера ниобия, который, в свою очередь, оказывает влияние на структурообразование кубического  $\text{DyCo}_2$  из-за взаимной диффузии металлов. В то же время из-за некристаллической подложки тонкий буферный слой тантала получается аморфным, что не приводит к текстурированию  $\text{Dy}$  и  $\text{Co}$ , а ввиду наличия сильного диффузного перемешивания металлов их интерметаллиды могут образоваться в виде нанокристаллитов различной ориентации. В результате для образца Б на КДО формируются низкоинтенсивные дифракционные пики от слоев интерметаллидов.

Образцы А и Б имеют разные магнитные свойства. На СКВИД магнетометре были измерены петли гистерезиса с максимальным внешним полем  $\pm 15$  кЭ в диапазоне температур 90–300 К. Магнитный момент  $M$  измеряли в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости образцов. Поскольку исходные данные содержат информацию не только от пленки, но и от подложки, для выделения информации о пленке дополнительно измеряли зависимости  $M(H)$  для чистой подложки, которые затем вычитали из исходных данных.

Петли гистерезиса, полученные при температурах 90, 150 и 300 К, представлены на рис. 7 и

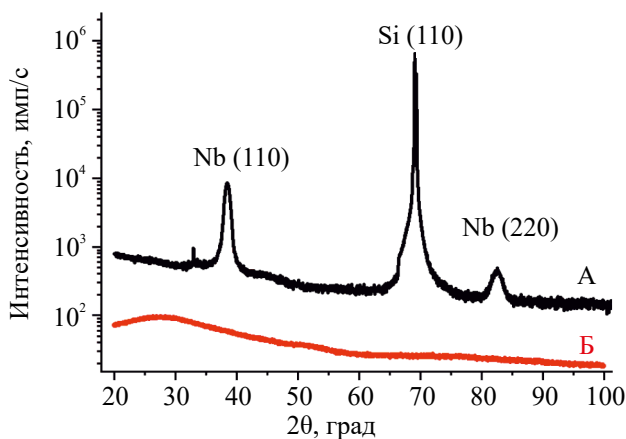


Рис. 5. Дифракционные кривые от образцов А (кристаллическая подложка) и Б (аморфная подложка) в геометрии  $2\theta$ - $\theta$ .

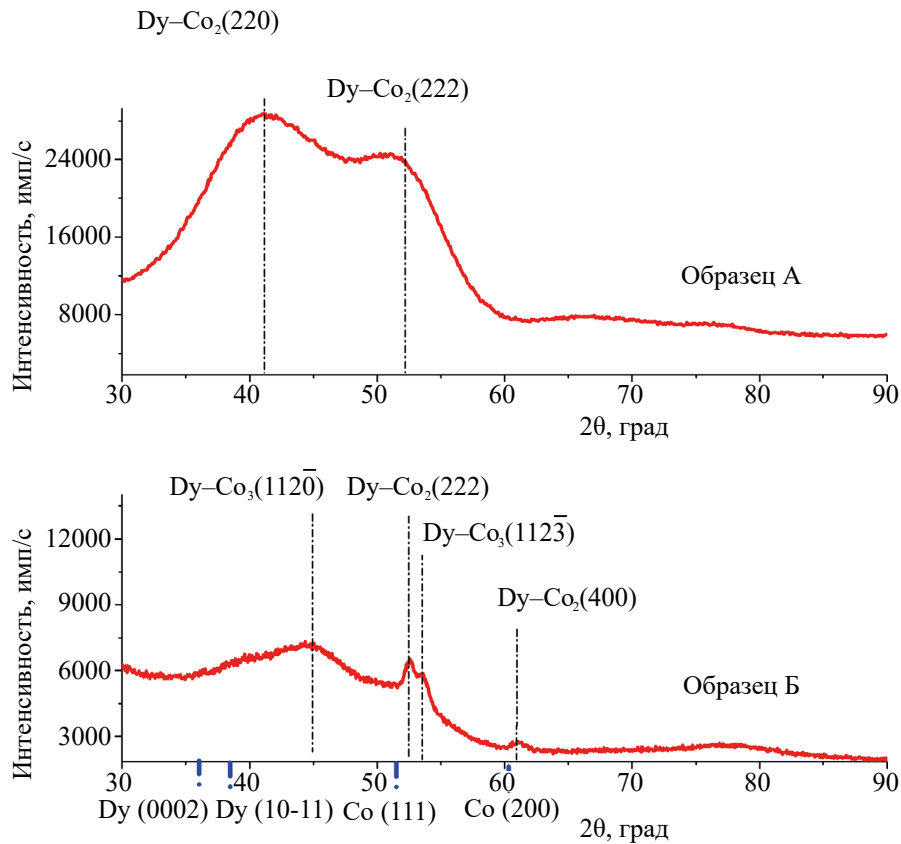


Рис. 6. Дифракционные кривые от образцов А и Б в геометрии скользящего отражения при  $\omega = 1^\circ$ . Линии на оси абсцисс соответствуют объемным Dy и Co.

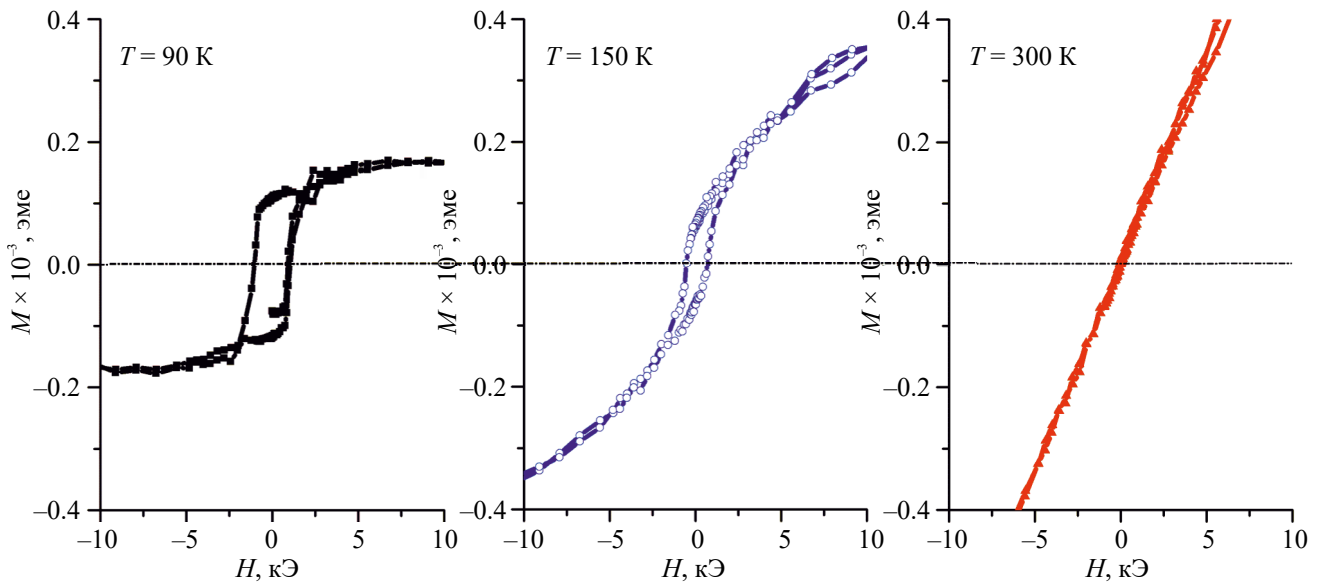
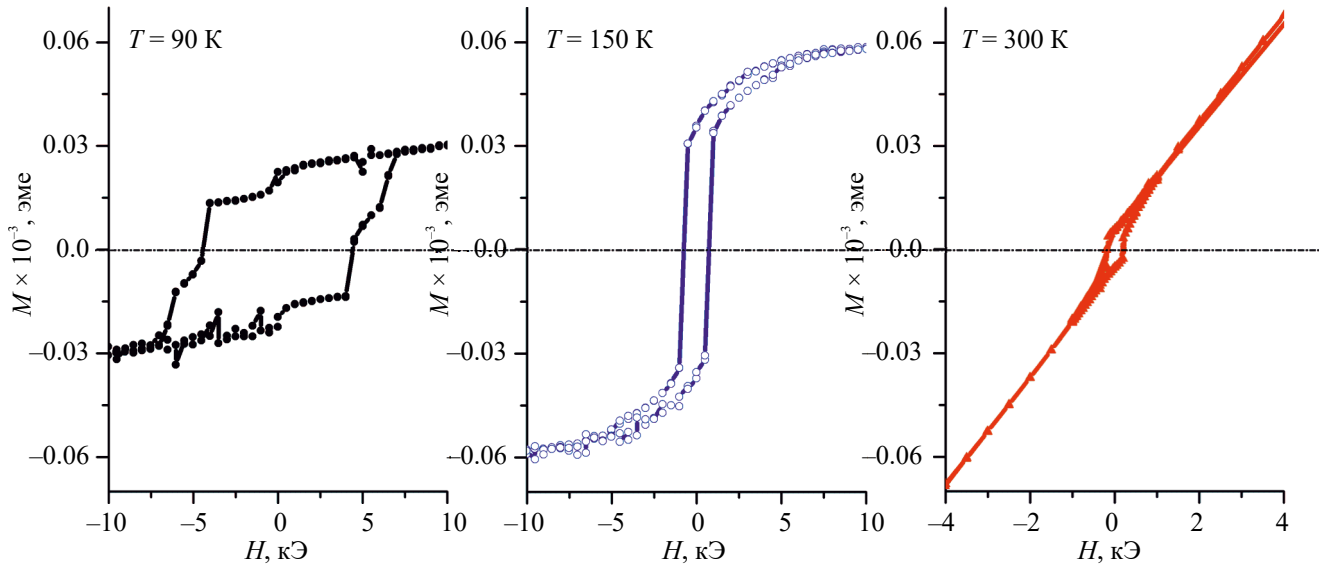


Рис. 7. Петли гистерезиса для образца А с подложкой из кристаллического Si при разных температурах в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости образца.

рис. 8. Петля гистерезиса для образца А на кристаллической подложке Si(001), снятая при 90 К, имеет прямоугольную форму. Интерметаллид DyCo, является ферримагнетиком с температурой Кюри 150 К [18]. При 90 К вдоль внешнего

магнитного поля проявляется сильная перпендикулярная анизотропия. Согласно [19], температура компенсации  $T_{\text{comp}}$  рассмотренной системы находится вблизи 110 К. В полях насыщения ниже  $T_{\text{comp}}$  вдоль внешнего поля ориентируется



**Рис. 8.** Петли гистерезиса для образца Б с подложкой из аморфного стекла  $\text{SiO}_2$  при разных температурах в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости образца.

магнитный момент подрешетки диспрозия, а против поля — магнитный момент подрешеток кобальта. Выше 150 К магнитный момент образца лежит в плоскости пленки.

Для образца Б петля гистерезиса при температуре 90 К состоит из двух петель (рис. 8). Это свойственно для материалов с более чем одной магнитной фазой, например,  $\text{DyCo}_2$  и  $\text{DyCo}_3$ , которые перемагничиваются неодновременно. Температура Кюри  $\text{DyCo}_2$  составляет около 150 К, а  $\text{DyCo}_3$  около 450 К. Таким образом, при температуре выше 150 К только магнитный момент  $\text{DyCo}_3$  остается ориентированным вдоль нормали к поверхности пленки. При 300 К магнитный момент образца лежит в плоскости пленки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодополняющими рентгеновскими и магнитометрическими исследованиями многослойных периодических систем  $\text{Dy}/\text{Co}$  показано, что при магнетронном распылении образование той или иной фазы зависит от материала и кристаллической структуры подложки и буферного слоя.

В образце, выращенном на кристаллической подложке Si, формируется кристаллический буферный слой Nb, что приводит к образованию интерметаллида  $\text{DyCo}_2$ . В образце, выращенном на стеклянной подложке, образуется рентгеноаморфный буферный слой Ta, на котором формируются интерметаллиды  $\text{DyCo}_2$  и  $\text{DyCo}_3$ .

Основной причиной фазообразования различных интерметаллидов является структурное

состояние буферного слоя — кристаллического в случае кристаллической подложки и аморфного в случае стеклянной. Наличие таких фаз приводит к изменениям магнитных свойств периодических структур  $\text{Dy}/\text{Co}$ .

Работы по синтезу образцов выполнены при финансовой поддержке Российской Федерации, Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-15-2022-830 от 27 мая 2022 г. (продолжение Соглашения № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г). Исследования методом рентгеновской дифрактометрии выполнены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, № 122021000036-3).

Эксперименты по рентгеновской диагностике, выполненные на оборудовании Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ “Курчатовский институт”, и анализ экспериментальных данных проведены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-15-2021-1350 от 5 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0004).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tudu B., Ashutosh T.* Recent Developments in Perpendicular Magnetic Anisotropy Thin Films for Data Storage Applications // *Vacuum*. 2017. V. 146. P. 329–341.
2. *Mangin S., Gottwald M., Lambert C.-H., Steil D.* Engineered materials for all-optical helicity-dependent



- magnetic switching // *Nature Materials*. 2014. V. 13. P. 286–292.
3. Hansen P., Klahn S., Clausen C., Much G., Witter K. Magnetic and magneto-optical properties of rare-earth transition-metal alloys containing Dy, Ho, Fe, Co // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 3194–3207.
  4. Schubert C., Hassdenteufel A., Matthes P., Schmidt J., Helm M., Bratschitsch R., Albrecht M. All-optical helicity-dependent magnetic switching in an artificial zero moment magnet // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 082406.
  5. Becker J., Tsukamoto A., Kirilyuk A., Maan J.C., Rasing T., Christianen P.C.M., Kimel A.V. Ultrafast Magnetism of a Ferrimagnet Across the Spin-Flop Transition in High Magnetic Fields // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 118. P. 117203.
  6. Savoini M., Medapalli R., Koene B., Khorsand A.R., Le Guyader L., Duò L., Finazzi M., Tsukamoto A., Itoh A., Nolting F., Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing Th. Highly efficient all-optical switching of magnetization in GdFe-Co microstructures by interference-enhanced absorption of light // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. P. 140404(R).
  7. Alebrand S., Gottwald M., Hehn M., Steil D., Cinchetti M., Lacour D., Fullerton E.E., Aeschlimann M., Mangin S. Light-induced magnetization reversal of high-anisotropy TbCo alloy films // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 162408.
  8. Shan Z.S., Sellmyer D.J. Magnetism of rare-earth-transition-metal nanoscale multilayers. I. Experiments on Dy/Co, Dy/Fe, and Tb/Fe // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. P. 10433.
  9. 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.
  10. Васьковский В.О. Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов. Хрестоматия. Екатеринбург: УрГУ, 2007. 263 с.
  11. Макарова М.В., Кравцов Е.А., Проглядо В.В., Хайдуков Ю.Н., Устинов В.В. Структура и магнетизм сверхрешеток Co/Dy // *ФТТ*. 2020. Т. 62. № 9. С. 1499.
  12. Subbotin I.A., Pashaev E.M., Vasilev A.L., Chesnokov Yu.M., Prutskov G.V., Kravtsov E.A., Makarova M.V., Proglyado V.V., Ustinov V.V. The Influence of Microstructure on Perpendicular Magnetic Anisotropy in Co/Dy Periodic Multilayer Systems // *Physica B: Condensed Matter*. 2019. V. 573. P. 28–35.
  13. Nie H.B., Xu S.Y., Wang S.J., You L.P., Yang Z., Ong C.K., Li J., Liew T.Y.F. Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering // *Applied Physics A*. 2001. V. 73. P. 229–236.
  14. Mueller M.H. The lattice parameter of tantalum // *Scripta Metallurgica*. 1977. V. 11. P. 693–693.
  15. Okamoto H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Ho, Ag-Tb, Ag-Y, Cd-Na, Ce-Sn, Co-Dy, Cu-Dy, Cu-Sn, Ir-Pt, Mg-Pb, Mo-Ni, and Sc-Y // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2014. V. 35. No. 2. P. 150–156.
  16. Zuo J.D., Wang Y.Q., Wu K., Zhang J.Y., Liu G., and Sun J. Phase tailoring of Ta films via buffer layer thicknesses controlling // *Scr. Mater.* 2022. V. 212. P. 114582.
  17. Наумова Л.И., Заворницын П.С., Миляев М.А., Девяттериков Д.И., Русалина А.С., Крильцина Т.П., Павлова А.Ю., Проглядо В.В., Устинов В.В. Гелимагнитная и кристаллографическая текстуры роста нанослоев диспрозия на буферных слоях Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>, Nb и β-Ta // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 8. С. 692–702.
  18. Laguna-Marco M. A., Chaboy J., and Piquer C. Experimental determination of the R(5d)–T(3d) hybridization in rare-earth intermetallics // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 125132.
  19. Макарова М.В., Кравцов Е.А., Проглядо В.В., Субботин И.А., Пашаев Э.М., Холин Д.И., Хайдуков Ю.Н. Магнитная структура сверхрешеток Dy-Co вблизи температуры компенсации // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2023. № 4. С. 50–54.

## PECULIARITIES OF THE FORMATION OF Dy/Co PERIODIC MULTILAYER SYSTEMS UPON MAGNETRON SPUTTERING

G. V. Prutskov<sup>1</sup>, I. A. Subbotin<sup>1</sup>, E. A. Kravtsov<sup>2,3</sup>, M. V. Makarova<sup>2,3,\*</sup>,  
M. A. Milyaev<sup>2,3</sup>, and E. M. Pashaev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

<sup>2</sup>Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

<sup>3</sup>Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

\*e-mail: makarova@imp.uran.ru

X-ray and magnetometry methods are used to show that, during magnetron sputtering of Dy/Co periodic multilayer systems, the DyCo<sub>2</sub> and DyCo<sub>3</sub> intermetallics form. The main reason for the phase formation of various intermetallics is the structural state of buffer layer, namely, its crystalline and amorphous state in the case of crystalline and glass substrate, respectively.

**Keywords:** metallic magnetic superlattices, perpendicular magnetic anisotropy, polarizability distribution profiles, X-ray reflectometry and diffractometry

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.621.2

### ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТА СТРЕЙНТРОНИКИ ПРИ НАЛИЧИИ БИСТАБИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ

© 2024 г. Д. А. Жуков<sup>a, \*</sup>, О. П. Поляков<sup>b, c</sup>, П. А. Поляков<sup>b</sup>, С. И. Касаткин<sup>c</sup>,  
В. В. Амеличев<sup>a</sup>, Д. В. Костюк<sup>a</sup>

<sup>a</sup>НПК “Технологический центр”, пл. Шокина, 1, стр. 7, Москва, Зеленоград, 124498 Россия

<sup>b</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, Профсоюзная ул., 65, Москва, 117997 Россия

\*e-mail: D.Zhukov@tcen.ru

Поступила в редакцию 24.04.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята к публикации 14.07.2024 г.

Представлены результаты исследования зависимости магнитосопротивления элемента магнитной стрейнтроники, состоящего из многослойной пленочной наноструктуры – слоев Ta (5 нм) / FeNiCo (20 нм) / CoFe (10 нм) / Ta (5 нм), последовательно напыленных на кремневую подложку, от величины напряженности внешнего перемагничивающего магнитного поля и деформации сжатия. Установлено, что экспериментальное значение максимального изменения магнитосопротивления наноструктуры при перемагничивании слоев меньше теоретического значения, из-за случайного характера ориентационного фазового перехода бистабильной магнитной системы вблизи критического значения внешнего магнитного поля. Разработан вариационный метод теоретической аппроксимации зависимостей магнитосопротивления, позволяющий по экспериментальным данным определять неизвестные параметры магнитных нанослоев, например, поле анизотропии  $H_{an}$  и магнитострикции  $H_{\sigma}$ . Показано количественное совпадение развитой теории с экспериментальными результатами.

*Ключевые слова:* магнитная стрейнтроника, теория микромагнетизма, анизотропный магниторезистивный эффект, магниторезистивная наноструктура

DOI: 10.31857/S0015323024100044, EDN: JFKPTX

#### ВВЕДЕНИЕ

Магнитная стрейнтроника является одним из перспективных направлений микро- и нанoeлектроники [1–3]. Влияния механического напряжения на магнитные и электрические свойства различных систем активно исследуются в настоящее время [4–7]. Так, в работах [5, 8] исследованы магниторезистивные свойства пленок спиновых клапанов при различной степени механической деформации образца. В работе [9] обнаружено возникновение новых метастабильных магнитных состояний при деформации наночастиц.

Кроме традиционных устройств спинтроники, в которых магнитные нанослои напылены на кремневую подложку, ведутся интенсивные разработки гибких устройств спинтроники на полимерной подложке [10–13].

Влияние деформации на анизотропный магниторезистивный (AMР) эффект [14] и гигантский магниторезистивный (ГМР) эффект [8, 15] в магнитных слоях нанoeлементов обусловлено возникновением магнитоупругой энергии, которая может приводить к эффективному увеличению, уменьшению или изменению направления эффективной одноосной анизотропии магнитострикционного магнитного нанослоя [8, 16]. В случае однородного квазиравновесного перемагничивания магнитных слоев можно получить относительно простые уравнения для изменения ориентации вектора намагниченности этого слоя от величины внешнего магнитного поля и рассчитать AMР- или ГМР-эффекты. Качественно интерпретация экспериментальных результатов на основе указанных теоретических представлений часто бывает весьма раз-

умной, например [5, 8]. Однако количественное совпадение экспериментальных данных с соответствующими теоретическими данными редко имеет хорошее совпадение [17]. Обычно это расхождение объясняется нарушением однородного процесса перемагничивания магнитного нанослоя, перемагничиванием посредством движения доменных границ или частично посредством доменных границ и однородного перемагничивания [8, 18]. Кроме этого, на количественное совпадение теории и эксперимента влияют ошибки измерения и погрешность определения параметров магнитного образца.

В данной работе исследовано перемагничивание магнитного нанослоя FeNiCo и связанного с ним магнитострикционного слоя CoFe при различных деформациях сжатия под воздействием внешнего магнитного поля под углом 45 градусов по отношению к оси одноосной анизотропии, при этом магнитоупругий вклад слоя FeNiCo считается пренебрежимо малым по сравнению с CoFe. При такой конфигурации магнитного поля и оси одноосной анизотропии образец должен перемагничиваться достаточно однородно, за исключением области бистабильного состояния ориентации вектора намагниченности при значениях внешнего магнитного поля меньше критического значения, равного половине поля одноосной анизотропии. С учетом этой особенности в данной работе была разработана теория, которая количественно согласуется с результатами экспериментальных измерений магнитосопротивления при механической деформации сжатия в плоскости образца.

## ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе получена экспериментальная зависимость магнитосопротивления элемента магнитной стрейнтроники, состоящего из нанослоев Ta (5 нм) / Fe<sub>16</sub>Ni<sub>64</sub>Co<sub>20</sub> (20 нм) / Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> (10 нм) / Ta (5 нм), последовательно напыленных на кремневую подложку, от величины напряженности внешнего перемагничивающего магнитного поля и деформации сжатия. Элемент стрейнтроники имел форму прямоугольной пластины размером 3.8×19.8×0.46 мм<sup>3</sup>. Слой CoFe обладает повышенной магнитострикцией [19, 20] по сравнению с FeNiCo-слоем, который разрабатывали с учетом требования минимальной величины магнитострикции и максимальной величины магниторезистивного эффекта для АМР-преобразователей магнитного поля [21, 22]. При деформации CoFe может возникать магнитоупругая энергия, сравнимая с энергией наведенной одноосной анизотропии. Плотность

магнитоупругой энергии для изотропного вещества определяется выражением [23]:

$$w_{\sigma} = \pm \frac{3}{2} \sigma \lambda \sin^2 \varphi, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – приложенное механическое напряжение,  $\lambda$  – магнитострикционная константа, знак плюс соответствует деформации растяжения, минус – деформации сжатия. Вектор намагниченности магнитострикционного слоя  $\mathbf{M}_1$  связан обменным взаимодействием с намагниченностью  $\mathbf{M}_2$  магниторезистивного слоя FeNiCo, обладающего АМР-эффектом [24]:

$$R = R_{\perp} \left( 1 + \frac{\Delta \rho}{\rho} \cos^2 \varphi \right), \quad (2)$$

где  $\varphi$  – угол между векторами плотности тока  $\mathbf{J}$  и вектором намагниченности  $\mathbf{M}_2$  в полоске,  $R_{\perp}$  – сопротивление полоски в направлении, перпендикулярном вектору  $\mathbf{J}$ ,  $\Delta \rho / \rho$  – коэффициент АМР-эффекта.

Экспериментальные исследования элемента стрейнтроники проводили на разработанной нами ранее и описанной в публикации [25] экспериментальной установке, которая имеет в своей конструкции устройство для создания контролируемых механических деформаций образца. Таким образом, элемент подвергали механической деформации различной величины и воздействию внешнего магнитного поля напряженностью  $H_0$ , источником которого являлась пара магнитных катушек Гельмгольца, и проводили измерение магнитосопротивления в зависимости от поля  $H_0$ .

Установлено, что экспериментальная зависимость магнитосопротивления отличается от теоретической в области критического значения внешнего поля, при котором происходит резкая переориентация вектора намагниченности магнитных слоев из одного стабильного состояния в другое (ориентационный фазовый переход). С учетом этого разработан вариационный метод теоретической аппроксимации экспериментальных данных.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Описание теории процесса квазистационарного перемагничивания магнитных слоев элемента стрейнтроники основано на модели когерентного однородного синхронного вращения векторов намагниченности магнитных слоев  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  под действием напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$  [26]. На рис. 1 показаны направления декартовых осей координат  $X$  и



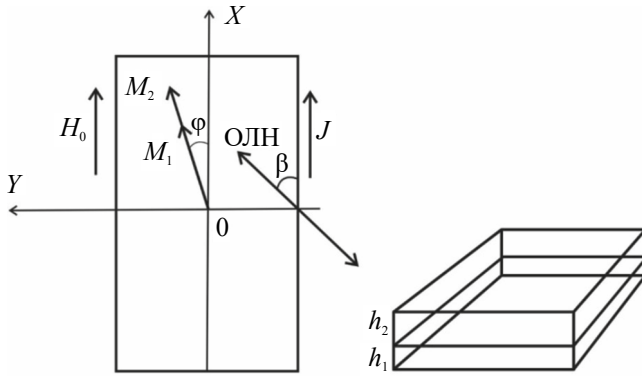


Рис. 1. Схематическое изображение магнитных слоев и их физических параметров: ориентация векторов  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $H_0$ ,  $J$  и ОЛН.

У относительно сторон элемента стрейнтроники прямоугольной формы. Ось легкого намагничивания (ОЛН), т. е. ось наведенной одноосной магнитной анизотропии, направлена под углом  $\beta = \pi / 4$  относительно оси  $X$ . Угол  $\varphi$  — это угол между осью  $X$  и направлением векторов намагниченности  $M_1$  и  $M_2$  в равновесном состоянии во внешнем магнитном поле  $H_0$ , действующем вдоль оси  $X$  (рис. 1). Толщины магнитоэластичного CoFe и магнитоэластичного FeNiCo равны  $h_1$  и  $h_2$ .

При приложении контролируемого механического воздействия в образце возникает деформация сжатия, которая приводит к возникновению в магнитоэластичном слое (слой 1) магнитоупругой энергии (1). Тогда суммарная объемная плотность магнитной энергии первого слоя примет вид:

$$w_1 = K_1 \sin^2(\varphi - \beta) - \frac{3}{2} \sigma \lambda_1 \sin^2 \varphi - H_x M_1 \cos \varphi, \quad (3)$$

где  $K_1$  — константа одноосной анизотропии слоя,  $\lambda_1$  — константа магнитоэластичности первого слоя CoFe,  $H_x$  — проекция вектора напряженности на ось  $X$ . В рассматриваемом случае  $H_x = +H_0$ , если вектор напряженности внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  направлен вдоль оси  $X$ , и  $H_x = -H_0$ , если вектор напряженности  $\mathbf{H}$  направлен против оси  $X$ .

Плотность магнитной энергии АМР слоя (слой 2) равна:

$$w_2 = K_2 \sin^2 \varphi - H_x M_2 \cos \varphi, \quad (4)$$

где  $K_2$  — константа одноосной анизотропии второго магнитного слоя.

Для усредненной по толщине слоев объемной плотности двух магнитных слоев находим:

$$w = t_1 w_1 + t_2 w_2, \quad (5)$$

где

$$t_1 = \frac{h_1}{h_1 + h_2}, \quad t_2 = \frac{h_2}{h_1 + h_2}. \quad (6)$$

Подставляя выражения (3) и (4) в (5), получим:

$$w = K \sin^2(\varphi - \beta) - \frac{3}{2} \sigma \lambda \sin^2 \varphi - H_x M \cos \varphi, \quad (7)$$

где  $K$  — средняя по толщине константа анизотропии:

$$K = t_1 K_1 + t_2 K_2, \quad (8)$$

$M$  — средняя по толщине величина вектора намагниченности:

$$M = t_1 M_1 + t_2 M_2, \quad (9)$$

$\lambda$  — средняя по толщине константа магнитоэластичности:

$$\lambda = \lambda_1 t_1. \quad (10)$$

Введем обозначения напряженности эквивалентных полей анизотропии  $H_{an}$  и магнитоэластичности  $H_\sigma$  по формулам:

$$H_{an} = 2 \frac{t_1 K_1 + t_2 K_2}{M_{ef}}, \quad (11)$$

$$H_\sigma = 2 t_1 \frac{3}{2 M_{ef}} \sigma \lambda_1. \quad (12)$$

Тогда выражение для объемной плотности магнитной энергии можно представить в виде:

$$w = M \left[ \frac{H_{an}}{2} \sin^2(\varphi - \beta) - \frac{H_\sigma}{2} \sin^2 \varphi - H_x \cos \varphi \right]. \quad (13)$$

Используя элементарные тригонометрические соотношения и значение  $\beta = \pi / 4$ , получим:

$$\sin^2(\varphi - \beta) = \frac{1 - \cos 2(\varphi - \beta)}{2} = \frac{1 - \sin 2\varphi}{2}. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (13) и вынося константу  $H_{an}$  за скобки, получим выражение для плотности магнитной энергии:

$$w = M \cdot H_{an} \left[ \frac{1 - \sin 2\varphi}{4} - \frac{h_\sigma}{2} \sin^2 \varphi - h_x \cos \varphi \right], \quad (15)$$

где введены безразмерные величины:

$$h_\sigma = \frac{H_\sigma}{H_{an}}, \quad (16)$$

$$h_x = \frac{H_x}{H_{an}}. \quad (17)$$

Равновесное значение угла ориентации  $\varphi$  вектора намагниченности (9) определяется минимумом плотности магнитной энергии (15), т. е. решением уравнения:

$$\frac{\partial w}{\partial \varphi} = M \cdot H_{\text{an}} \left[ -\frac{\cos 2\varphi}{2} + h_x \sin \varphi - h_\sigma \sin \varphi \cos \varphi \right] = 0. \quad (18)$$

Учитывая соотношение:

$$\cos 2\varphi = 1 - 2\sin^2 \varphi, \quad (19)$$

уравнение (18) можно представить в виде:

$$-\frac{1}{2} + \sin^2 \varphi + h_x \sin \varphi - h_\sigma \sin \varphi \cos \varphi = 0. \quad (20)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Теоретическая зависимость магнитосопротивления от изменения безразмерной напряженности внешнего магнитного поля  $h_x$  в отсутствие механического напряжения.

Относительная величина магнитосопротивления полоски FeNiCo, согласно соотношению, (2) пропорциональна  $\cos^2 \varphi$ :

$$\frac{\Delta R}{\Delta R_{\text{max}}} = \frac{R - R_\perp}{R_\perp \Delta \rho / \rho} = \cos^2 \varphi = 1 - \sin^2 \varphi. \quad (21)$$

Рассмотрим сначала зависимость относительного магнитосопротивления (21), т. е.  $\cos^2 \varphi$ , от величины проекции безразмерного поля  $h_x$  в отсутствие напряжения сжатия, когда  $h_\sigma = 0$ . В этом случае уравнение (20) относительно  $\sin \varphi$  преобразуется в квадратное алгебраическое уравнение, которое имеет два решения:

$$\sin \varphi = -\frac{h_x}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_x}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}}. \quad (22)$$

Из полученного решения (22) следует, что при

$$-\frac{1}{2} \leq h_x \leq \frac{1}{2} \quad (23)$$

имеются две устойчивые ориентации вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  относительно ОЛН. А вне интервала (23) возможна только одна устойчивая равновесная ориентация вектора намагниченности.

На рис. 2 представлены графики зависимости  $\cos^2 \varphi$  для устойчивых равновесных ориентаций вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  от безразмерной проекции напряженности внешнего магнитного поля  $h_x$ .

Из полученных теоретических результатов следует, что при перемагничивании ферромаг-

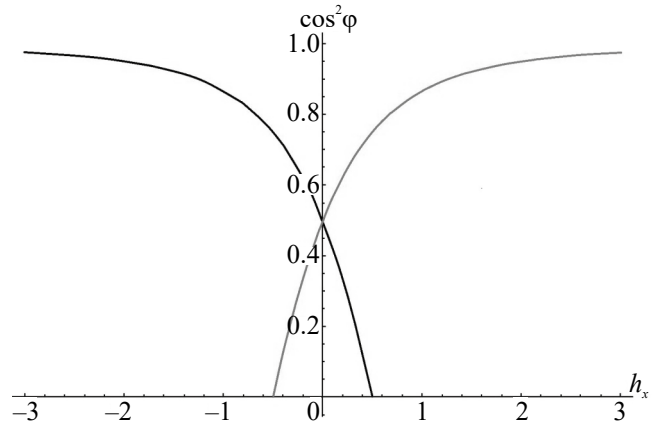


Рис. 2. Зависимость  $\cos^2 \varphi$  для устойчивых равновесных ориентаций вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  от безразмерной проекции напряженности внешнего магнитного поля  $h_x$ .

нитного слоя внешним магнитным полем, изменяющимся вдоль оси  $X$  и составляющим с ОЛН угол  $\beta = \pi / 4$ , как показано на рис. 1, происходит изменение равновесной ориентации вектора намагниченности  $\mathbf{M}$ . Зависимость квадрата косинуса угла  $\varphi$  между вектором намагниченности  $\mathbf{M}$  и осью  $X$  от величины  $h_x$  вне области (23) является однозначной, а внутри области (23) двухзначной, т. е. возможны две устойчивые ориентации вектора  $\mathbf{M}$ . Для перехода из одного устойчивого состояния в другое требуется преодоление потенциального барьера, величина которого, для решения с меньшей величиной  $\cos^2 \varphi$ , уменьшается при приближении параметра  $h_x$  к значениям:

$$h_x = \pm \frac{1}{2}. \quad (24)$$

При достижении критической точки (24) это состояние намагниченности становится неустойчивым и спонтанно переходит к другой устойчивой ориентации вектора намагниченности  $\mathbf{M}$ . В реальности, при наличии тепловых флуктуаций и других случайных воздействий переход из одного состояния в другое может происходить и при меньших значениях параметра  $h_x$ , когда

$$|h_x| < \frac{1}{2}. \quad (25)$$

Отметим, что, согласно введенному обозначению (17), критическое состояние (24) достигается при значении внешнего поля, равном половине поля анизотропии:

$$H_x = \pm \frac{H_{\text{an}}}{2}. \quad (26)$$

Следовательно, определение критического значения поля  $H_x$ , при котором  $\cos^2 \varphi$  достигает

минимального значения (в идеале  $\cos^2\varphi = 0$ ), позволит определить константу поля анизотропии  $H_{an}$ . В реальности, в силу сделанного выше замечания, спонтанное изменение ориентации состояния намагниченности может произойти при  $H_x$ , меньших значений (26) и  $\cos^2\varphi > 0$ . Поэтому таким способом можно сделать только приближенную оценку величины  $H_{an}$ .

2. Сравнение теоретических и экспериментальных данных зависимости относительного магнитосопротивления от величины напряженности внешнего магнитного поля в отсутствие механической деформации.

Исследована зависимость магнитосопротивления от напряженности внешнего магнитного поля  $H_x$  в отсутствие напряжения деформации при прохождении электрического тока под углом  $\beta = \pi/4$  к ОЛН. На рис. 3 представлены экспериментальные результаты измерения относительного изменения магнитосопротивления элемента при изменении напряженности магнитного поля  $H_x$  вдоль оси  $X$  в прямом и обратном направлении от 250 Э до  $-250$  Э.

Из графика видно, что экспериментальные точки при прямом и обратном направлении изменения магнитного поля частично совпадают, хотя при больших значениях полей имеется небольшое отличие. Отметим также, что при больших полях заметен небольшой разброс экспериментальных значений, обусловленный погрешностью измерения экспериментальной установки.

Относительное изменение магнитосопротивления определяли по формуле:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(H_x) - R(0)}{R(0)}, \quad (27)$$

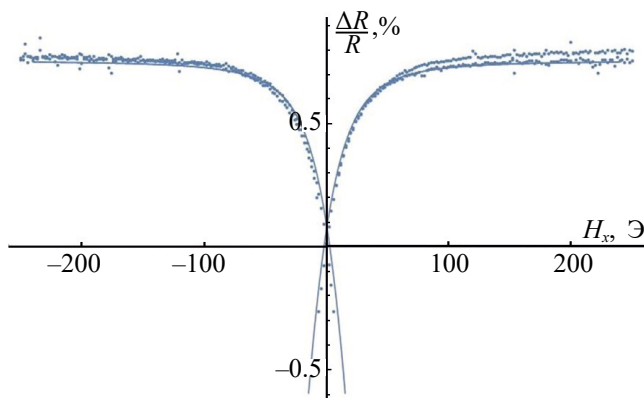


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) зависимости относительного магнитосопротивления в отсутствие напряжения деформации от напряженности магнитного поля.

где в соответствии с формулой (2) для АМР-эффекта:

$$R(H_x) = R_{\perp} \left( 1 + \frac{\Delta\rho}{\rho} \cos^2\varphi \right). \quad (28)$$

Согласно формуле (28), соотношение (27) определяется выражением (с точностью до членов  $\sim (\Delta\rho/\rho)^2$ ):

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta\rho}{\rho} \cos^2\varphi - \frac{\Delta\rho}{2\rho}. \quad (29)$$

Однако экспериментальное значение относительного магнитосопротивления может отличаться от идеальной теоретической формулы (29), так как  $\cos^2\varphi$  может не достигнуть своего минимального значения, равного нулю при  $H_x = \pm H_{an}$ , из-за перехода состояния намагниченности в более устойчивое состояние при меньших значениях  $H_x$ , на что указывали в подпункте 1. Кроме этого сопротивление  $R(0)$  в отсутствие магнитного поля может отличаться от идеального, когда вектор намагниченности во всех областях образца направлен вдоль ОЛН, так как в образце могут возникнуть магнитные неоднородности (домены) и, следовательно,  $R(0)$  изменится и график на рис. 3 сместится вдоль оси ординат. Кроме того, при измерении возможен нагрев образца и, следовательно, увеличение сопротивления, что также может привести к эффективному изменению магниторезистивной константы  $\Delta\rho/\rho$ . Поэтому экспериментальное значение относительного изменения магнитосопротивления следует аппроксимировать эмпирической формулой:

$$\frac{\Delta R}{R} = a \cos^2\varphi - b, \quad (30)$$

где константы  $a$  и  $b$  определяются из полученных экспериментальных значений.

Заменяя в (30)  $\cos^2\varphi$  согласно рассмотренной в подпункте 1 теории (формулы (21), (22) и обозначения (17)), получим зависимость магнитосопротивления от внешнего магнитного поля:

$$\frac{\Delta R}{R} = F\left(a, b, \frac{H_x}{H_{an}}\right), \quad (31)$$

где

$$F\left(a, b, \frac{H_x}{H_{an}}\right) = a \left[ 1 - \left( -\frac{H_x}{2H_{an}} \pm \sqrt{\left(\frac{H_x}{2H_{an}}\right)^2 + \frac{1}{2}} \right)^2 \right] - b. \quad (32)$$

Для определения неизвестных параметров  $a$ ,  $b$ ,  $H_{an}$  воспользуемся условием наилучшего квадратичного приближения теоретической формулы (32) с экспериментальными значениями, представленными на рис. 3. Для этого выберем экспериментальные точки в диапазоне  $0 \leq H_x \leq 250$  Э и найдем значения  $a$ ,  $b$ ,  $H_{an}$ , минимизирующие квадратичный функционал:

$$\sum_{i=1}^{250} \left( \frac{\Delta R}{R}(H_{xi}) - F\left(a, b, \frac{H_{xi}}{H_{an}}\right) \right)^2 = \min. \quad (33)$$

Согласно экспериментальным значениям для  $\frac{\Delta R}{R}(H_{xi})$ , (34) представленным на рис. 3, минимум этого функционала достигается при:

$$a = 1.3535; b = 0.5943; H_{an} = 29.9 \text{ Э}. \quad (35)$$

На рис. 3 для данных значений параметров в соответствии с формулами (31) и (32) построена теоретическая зависимость (сплошная линия). Показано совпадение теоретической кривой и экспериментальных значений. Отметим также, что наименьшее экспериментальное значение магнитосопротивления достигается при напряженности магнитного поля порядка 6 Э, что в 2.5 раза меньше теоретического значения  $\frac{H_{an}}{2} = 15$  Э. Это указывает на то, что инверсия магнитного состояния (ориентационный фазовый переход) происходит в полях в два раза выше критического значения (26).

3. Теоретическая зависимость магнитосопротивления от изменения безразмерной напряженности внешнего магнитного поля  $h_x$  при наличии механического напряжения  $h_\sigma$ .

Далее исследовано влияние механического напряжения на магнитосопротивление изучаемого элемента, определяемое безразмерным параметром  $h_\sigma$ . В рамках развиваемой теории относительное магнитосопротивление (21) пропорционально  $1 - \sin^2\varphi$ . Зависимость  $\sin\varphi$  от безразмерных параметров  $h_x$  и  $h_\sigma$  определяется уравнением (20). Данное уравнение относительно  $\sin\varphi$  можно представить в виде полинома четвертой степени:

$$\sin^4\varphi + 2\frac{h_x}{1+h_\sigma^2}\sin^3\varphi + \frac{h_x^2 - 1 - h_\sigma^2}{1+h_\sigma^2}\sin^2\varphi - \frac{h_x}{1+h_\sigma^2}\sin\varphi + \frac{1}{4(1+h_\sigma^2)} = 0. \quad (36)$$

Это уравнение имеет четыре аналитических решения:

$$\sin\varphi_1 = f_1(h_x, h_\sigma), \sin\varphi_2 = f_2(h_x, h_\sigma),$$

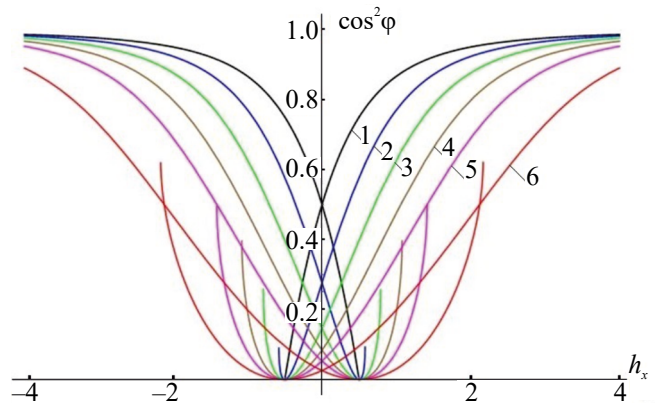


Рис. 4. Теоретическая зависимость  $\cos^2\varphi$  от безразмерной напряженности магнитного поля  $h_x$  при различных значениях безразмерного параметра напряжения сжатия  $h_\sigma$ .

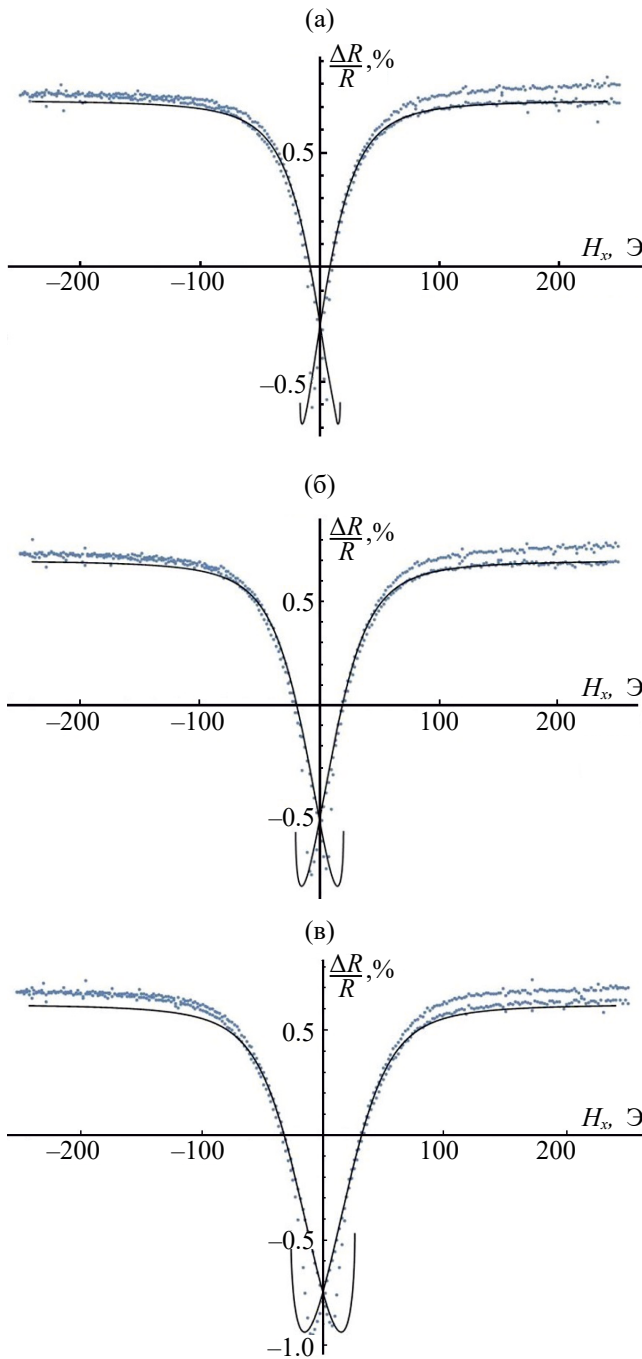
$$\sin\varphi_3 = f_3(h_x, h_\sigma), \sin\varphi_4 = f_4(h_x, h_\sigma). \quad (37)$$

Функции  $f_1(h_x, h_\sigma)$  и  $f_4(h_x, h_\sigma)$  соответствуют минимуму магнитной энергии (15), а два других решения – максимуму.

На рис. 4 представлены теоретические зависимости  $\cos^2\varphi$ , пропорциональные согласно (29) относительному магнитосопротивлению  $\Delta R / R$ , от безразмерной напряженности магнитного поля  $h_x$  при различных значениях безразмерного параметра напряжения сжатия  $h_\sigma$ . Цветные кривые (1–6) соответствуют зависимости при различных значениях параметра относительного напряжения  $h_\sigma$ : (1) черный цвет –  $h_\sigma = 0$ ; (2) синий цвет –  $h_\sigma = 0.5$ ; (3) зеленый цвет –  $h_\sigma = 1.0$ ; (4) коричневый цвет –  $h_\sigma = 1.5$ ; (5) малиновый цвет –  $h_\sigma = 2.0$ ; (6) красный цвет –  $h_\sigma = 3.0$ . Из полученных решений следует, что напряжение сжатия изменяет зависимость  $\cos^2\varphi$  и, следовательно, магнитосопротивление  $\Delta R / R$  от напряженности внешнего магнитного поля  $h_x$ , делая эту зависимость более пологой с увеличением параметра  $h_\sigma$ . Кроме этого, критическое значение параметра  $h_x$ , при котором происходит спонтанное изменение ориентации вектора намагниченности  $\mathbf{M}$ , увеличивается и становится больше 1/2. Однако минимальное значения магнитосопротивления, когда  $\cos^2\varphi = 0$ , достигается при том же значении, что и при отсутствии напряжения  $h_\sigma = 0$  при  $h_x = 1/2$ . При больших напряжениях  $h_\sigma > 1$ , когда  $H_\sigma > H_{an}$ , зависимость магнитосопротивления от  $h_x$  качественно похожа на параболическую с вершинами в точках  $h_x = \pm 1/2$ .

4. Сравнение теоретических и экспериментальных данных зависимости относительного магнитосопротивления от величины напряженности внешнего магнитного поля при наличии напряжения деформации  $H_\sigma$ .





**Рис. 5.** Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) зависимости относительного магнитосопротивления от напряженности магнитного поля: (а) для механического напряжения сжатия  $\sigma = 30$  МПа; (б) для механического напряжения сжатия  $\sigma = 65$  МПа; (в) для механического напряжения сжатия  $\sigma = 100$  МПа.

Проведено исследование зависимости магнитосопротивления от напряженности внешнего магнитного поля  $H_x$  в случае прохождения электрического тока под углом  $\beta = \pi / 4$  к ОЛН и при наличии напряжения деформации  $H_\sigma$ . На основе исследований, сформулированных в подпункте 2,

для аппроксимации экспериментальной зависимости магнитосопротивления от напряженности магнитного поля  $H_x$  использованы следующие теоретические функции:

$$F_1 \left( a, b, \frac{H_x}{H_{an}}, h_\sigma \right) = a \left[ 1 - \left( f_1 \left( \frac{H_x}{H_{an}}, h_\sigma \right) \right)^2 \right] - b, \quad (38)$$

$$F_4 \left( a, b, \frac{H_x}{H_{an}}, h_\sigma \right) = a \left[ 1 - \left( f_4 \left( \frac{H_x}{H_{an}}, h_\sigma \right) \right)^2 \right] - b. \quad (39)$$

Константа эффективного поля одноосной анизотропии считается независимой от механического напряжения и равна  $H_{an} = 30$  Э, найденному по результатам экспериментальных исследований в отсутствие механического напряжения (35).

Для определения неизвестных параметров  $a$ ,  $b$ ,  $h_\sigma$  воспользуемся условием наилучшего квадратичного приближения теоретических формул (38) и (39) с экспериментальными значениями. Для этого выберем экспериментальные точки относительного магнитосопротивления

$$\frac{\Delta R}{R}(H_{xi}, h_\sigma) \quad (40)$$

в диапазоне  $0 \leq H_x \leq 250$  Э и найдем значения  $a$ ,  $b$ ,  $h_\sigma$ , минимизирующие квадратичный функционал:

$$\sum_{i=1}^{250} \left( \frac{\Delta R}{R}(H_{xi}, h_\sigma) - F_4 \left( a, b, \frac{H_x}{H_{an}}, h_\sigma \right) \right)^2 = \min. \quad (41)$$

В итоге, при напряжении сжатия  $\sigma = 30$  МПа находим значения параметров:

$$a = 1.416; b = 0.685; h_\sigma = 0.420. \quad (42)$$

Теоретическая кривая, построенная по функциям (38), (39) с параметрами (42), представлена на рис. 5а.

При напряжении сжатия  $\sigma = 65$  МПа получим значения параметров:

$$a = 1.558; b = 0.865; h_\sigma = 0.737. \quad (43)$$

Соответствующая теоретическая кривая, построенная по функциям (38), (39) с параметрами (43), представлена на рис. 5б.

При напряжении сжатия  $\sigma = 100$  МПа значения параметров:

$$a = 1.582; b = 0.937; h_\sigma = 1.157. \quad (44)$$

Соответствующая теоретическая кривая, построенная по функциям (38), (39) с параметрами (44), представлена на рис. 5в.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретическая модель изменения магнитосопротивления элемента магнитной стрейнтроники со структурой Ta (5 нм) / FeNiCo (20 нм) / CoFe (10 нм) / Ta (5 нм), разработанная с учетом наличия бистабильной области перемагничивания, количественно согласуется с экспериментальными результатами. Стандартная теоретическая модель однородного перемагничивания без учета области бистабильного состояния дает завышенные значения изменения магнитосопротивления. В данной работе установлено, что это обусловлено случайным характером ориентационного фазового перехода бистабильной системы вблизи критического значения напряженности внешнего магнитного поля  $H_x = \pm \frac{H_{an}}{2}$ .

При условии однородного механизма перемагничивания магнитного нанослоя образца, показана возможность определения полей анизотропии  $H_{an}$  и магнитострикции  $H_{\sigma}$ , аппроксимируя разработанным в этой статье способом экспериментальные зависимости магнитосопротивления наноструктуры.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miao F., Liang S.-J., Cheng B. Straintronics with van der Waals materials // NPJ Quantum Materials. 2021. V. 6. P. 59.
2. Антонова И.В. Стрейнтроника двумерных неорганических материалов для электронных и оптических приложений // УФН. 2022. Т. 192. № 6. С. 609–641.
3. Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К. Стрейнтроника – новое направление микро- и нанoeлектроники и науки о материалах // УФН. 2018. Т. 188. № 12. С. 1288–1330.
4. Pan L., Xie Y., Yang H., Li M., Bao X., Shang J., Li R.-W. Flexible Magnetic Sensors // Sensors. 2023. V. 23. P. 4083.
5. Наумова Л.И., Захаров А.А., Миляев М.А., Бебенин Н.Г., Заворницын Р.С., Максимова И.К., Проглядо В.В., Устинов В.В. Магнитоупругие свойства спиновых клапанов, содержащих слои CoFe/Dy // ФММ. 2023. Т. 124. № 3. С. 264–274.
6. Mata E.S.O., Bermúdez G.S.C., Ha M., Kosub T., Zabala Y., Fassbender J., Makarov D. Printable anisotropic magnetoresistance sensors for highly compliant electronics // Appl. Phys. 2021. V. 127. P. 280.
7. Bermúdez G.S.C., Karnaushenko D.D., Karnaushenko D., Lebanov A., Bischoff L., Kaltenbrunner M., Fassbender J., Schmidt O.G., Makarov D. Magnetosensitive e-skins with directional perception for augmented reality // Sci. Adv. 2018. V. 4. № eaao2623.
8. Наумова Л.И., Чернышова Т.А., Заворницын Р.С., Миляев М.А., Максимова И.К., Проглядо В.В., Захаров А.А., Устинов В.В. Гибкие спиновые клапаны: межслойное взаимодействие и деформационная чувствительность // ФММ. 2021. Т. 122. № 11. С. 1149–1157.
9. Горев Р.В., Удалов О.Г. Микромагнитное моделирование магнитоупругого эффекта в субмикронных структурах // ФТТ. 2019. Т. 61. № 9. С. 1614–1622.
10. Bermúdez G.S.C., Makarov D. Magnetosensitive E-Skins for Interactive Devices // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. P. 2007788.
11. Rivkin B., Becker C., Akbar F., Ravishankar R., Kar-naushenko D.D., Naumann R., Mirhajivarzaneh A., Medina-Sánchez M., Karnaushenko D., Schmidt O.G. Shape-Controlled Flexible Microelectronics Facilitated by Integrated Sensors and Conductive Polymer Actuators // Adv. Intell. Syst. 2021. V. 3. P. 2000238.
12. Ha M., Bermúdez G.S.C., Kosub T., Mönch I., Zabala Y., Mata E.S.O., Illing R., Wang Y., Fassbender J., Makarov D. Printable and Stretchable Giant Magnetoresistive Sensors for Highly Compliant and Skin-Conformal Electronics // Adv. Mater. 2021. V. 33. P. 2005521.
13. Bedoya-Pinto A., Donolato M., Gobbi M., Hueso L.E., Vavassori P. Flexible spintronic devices on Kapton // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 062412.
14. Zhukov D., Amelichev V., Kasatkin S., Kostyuk D. Investigation of multilayer nanostructures of magnetic straintronics based on the anisotropic magnetoresistive effect // Sensors. 2021. № 21. P. 5785.
15. Жуков Д.А., Крикунов А.И., Амеличев В.В., Костюк Д.В., Касаткин С.И. Магнитострикционные наноструктуры с гигантским магниторезистивным эффектом для устройств магнитной стрейнтроники // Изв. РАН. Сер. физическая. 2020. Т. 84. № 5. С. 730–732.
16. Tavassolizadeh A., Rott K., Meier T., Quandt E., Holscher H., Reiss G., Meyners D. Tunnel magnetoresistance sensors with magnetostriuctive electrodes: Strain sensors // Sensors. 2016. № 16. P. 1902.
17. Амеличев В.В., Васильев Д.В., Поляков П.А., Костюк Д.В., Беляков П.А., Касаткин С.И., Поляков О.П., Казаков Ю.В. Влияние формы спин-туннельного элемента на зависимость его магнитосопротивления // ФММ. 2023. Т. 124. № 5. С. 1–6.
18. King J.P., Chapman J.N., Kools J.C.S., Gillies M.F. On the free layer reversal mechanism of FeMn-biased spin-valves with parallel anisotropy // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. 1087–1096.
19. Hunter D., Osborn W., Wang K., Kazantseva N., Hat-trick-Simpers J., Suchoski R., Takahashi R., Young M.L., Mehta A., Bendersky L.A., Lofland S.E., Wuttig M., Takeuchi I. Giant magnetostriction in annealed  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$  thin-films // Nat. Comm. 2011. V. 2. P. 518.
20. Nakamura T., Takeuchi T., Yuito I., Kato K., Saito M., Abe K., Sasaki T., Sekiguchi T., Yamaura S.-I. Effect

- of annealing on magnetostrictive properties of Fe–Co alloy thin films // *Mater. Trans.* 2014. V. 55. № 3. P. 556–560.
21. Касаткин С.И., Муравьев А.М., Плотникова Н.В., Амеличев В.В., Галушков А.И., Гамарц И.А., Лопатин В.В., Сауров А.Н. Анизотропные магниторезистивные датчики магнитного поля и тока // *Автоматика и телемеханика.* 2009. № 6. С. 141–152.
  22. Jogschies L., Klaas D., Kruppe R., Rittinger J., Tapfthong P., Wienecke A., Rissing L., Wurz M.C. Recent Developments of Magnetoresistive Sensors for Industrial Applications // *Sensors.* 2015. V. 15. P. 28665–28689.
  23. Lohndorf M., Duenas T., Tewes M., Quandt E., Ruhrig M., Wecker J. Highly sensitive strain sensors based on magnetic tunneling junctions // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 2. P. 313–315.
  24. McGuire T.R., Potter R.I. Anisotropic Magnetoresistance in Ferromagnetic 3d Alloys // *IEEE Transactions on magnetics.* 1975. V. 11. № 4. P. 1018–1038.
  25. Жуков Д.А., Амеличев В.В., Россуканый Н.М., Руквишников А.И., Костюк Д.В. Контрольно-измерительный стенд исследования магниторезистивных наноструктур с магнитострикционным эффектом // *Датчики и системы.* 2023. Т. 267. № 2. С. 20–24.
  26. Labrune M., Kools J.C.S., Thiaville A. Magnetization rotation in spin-valve multilayers // *Journal of Magn. Mater.* 1997. V. 171. P. 1–15.

## FEATURES OF MAGNETORESISTANCE OF A STRAINTRONICS ELEMENT IN THE PRESENCE OF BISTABLE MAGNETIC STATES

D. A. Zhukov<sup>1,\*</sup>, O. P. Polyakov<sup>2,3</sup>, P. A. Polyakov<sup>2</sup>, S. I. Kasatkin<sup>3</sup>,  
V. V. Amelichev<sup>1</sup>, and D. V. Kostyuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", Moscow, Zelenograd, 124498 Russia*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*Trapeznikov Institute of Control Sciences, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia*

\*e-mail: D.Zhukov@tcen.ru

The paper presents the findings of a study investigating the dependence of the magnetoresistance of a magnetic straintronics element comprising a multilayer film nanostructure of Ta (5 nm)/FeNiCo (20 nm)/CoFe (10 nm)/Ta (5 nm) layers, successively sputtered on a silicon substrate, on the strength of the external remagnetization magnetic field and compression stress. It has been established that the experimental value of the maximum change in the magnetoresistance of the nano-structure at remagnetization of layers is less than the theoretical value. This discrepancy can be attributed to the random character of the orientational phase transition of the bistable magnetic system in proximity of the critical value of the external magnetic field. A variational method of theoretical approximation of magnetoresistance dependences has been developed, which enables determining unknown parameters of magnetic nanolayers from experimental data, for example, the  $H_{\text{an}}$  anisotropy field and  $H_{\sigma}$  magnetostriction field. The developed theory is shown to be in quantitative agreement with experimental results.

**Keywords:** magnetic straintronics, theory of micromagnetism, anisotropic magnetoresistive effect, magnetoresistive nanostructure

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4:53.096

### МАГНИТОИМПЕДАНСНАЯ ТОМОГРАФИЯ УПРУГО ДЕФОРМИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ ЛЕНТ НА ОСНОВЕ $\text{Co}$

© 2024 г. Д. А. Букреев<sup>a,\*</sup>, М. С. Дервянко<sup>a</sup>, Г. В. Курляндская<sup>b</sup>, А. В. Семиров<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 13.07.2024 г.

Принята к публикации 20.07.2024 г.

Распределение магнитной проницаемости по сечению быстрозакаленных аморфных лент  $\text{Co}_{68.6}\text{Fe}_{3.9}\text{Mo}_{3.0}\text{Si}_{12.0}\text{B}_{12.5}$  было исследовано в интервале от 0 до 480 МПа упругих растягивающих напряжений. Распределение магнитной проницаемости по сечению лент восстанавливали с помощью магнитоимпедансной томографии – метода, основанного на анализе частотных зависимостей импеданса при приложении внешних магнитных полей различной интенсивности или при разных значениях растягивающих механических напряжений. При этом частоту переменного тока варьировали в диапазоне от 0.01 до 80 МГц.

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

**DOI:** 10.31857/S0015323024100058, **EDN:** JFGRHA

#### ВВЕДЕНИЕ

Стрессимпедансный эффект (СИЭ) в аморфных магнитомягких лентах относится к тем явлениям, которые в настоящее время привлекают к себе достаточно большое внимание исследователей. СИЭ состоит в изменении комплексного сопротивления ленты переменному электрическому току под действием внешних механических напряжений [1, 2].

В большинстве публикаций изучается стрессимпедансный эффект, вызванный упругими растягивающими деформациями, когда возникающие внешние механические напряжения ориентированы вдоль длинной стороны ленты соосно с переменным током [1, 3]. В аморфных лентах на основе кобальта, несмотря на малую магнитострикцию, данный эффект может составлять 20% и более [4], что обуславливает его практическую значимость. Например, предложено использование стрессимпедансного эффекта для измерения деформаций [1]. СИЭ, вызванный изгибными деформациями, также имеет практическую значимость, например, для измерения параметров потока жидкости по изменению диаметра трубы [5].

Механические напряжения, воздействующие на аморфную магнитомягкую ленту в процессе термообработки, позволяют влиять на параметры наведенной магнитной анизотропии [6, 7] и, как следствие, на стресс- и магнитоимпедансные свойства [1–3, 8].

Характер изменения импеданса под действием механических напряжений зависит от их типа, ориентации оси легкого намагничивания (ОЛН) и знака магнитострикции материала [1, 3, 4]. Отметим, что магнитная структура аморфных магнитомягких лент неоднородна, что обусловлено преимущественно магнитоупругой природой их магнитной анизотропии, довольно сложным характером распределения внутренних закалочных напряжений [9–11], а также влиянием шероховатостей поверхности [12–14]. Об этом косвенно свидетельствуют экспериментальные результаты по изучению СИЭ в широком диапазоне частот переменного тока [4].

Распределение магнитной проницаемости по сечению ленты можно исследовать с помощью метода магнитоимпедансной томографии (МИТ), предложенного изначально для цилиндрических объектов [15]. В дальнейшем МИТ показала свою применимость и для случая амор-



фных лент с неоднородной магнитной структурой [16]. В настоящее время МИТ продолжает активно развиваться [17], в том числе обсуждаются пути дальнейшего развития теоретических подходов и степень применимости метода к системам различной геометрии [18].

Данная работа посвящена исследованию распределения магнитной проницаемости по сечению упруго деформированных аморфных лент на основе кобальта с помощью МИТ.

### ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Аморфные ленты сплава  $\text{Co}_{68.6}\text{Fe}_{3.9}\text{Mo}_{3.0}\text{Si}_{12.0}\text{B}_{12.5}$  были получены методом быстрой закалки из расплава на вращающийся барабан. Номинальная ширина ленты составляла  $a = 0.78$  мм, толщина  $2b = 26$  мкм. Из исходных лент были изготовлены образцы длиной  $l = 30$  мм. Данный состав, как и составы с добавками хрома, были предложены для использования в магнитном детектировании суперпарамагнитных маркеров, так как чувствительные МИ-элементы на их основе сочетают в себе высокую коррозионную стойкость и достаточную чувствительность эффекта МИ [19].

Индукционные петли магнитного гистерезиса были получены в продольном магнитном поле частотой 1 кГц и амплитудой 1.2 кА/м.

Модуль электрического импеданса  $Z$  измеряли с помощью измерительного комплекса магнитоимпедансной спектроскопии на базе прецизионного анализатора Agilent 4294A [3]. В настоящей работе использованы возможности комплекса по исследованию одновременного влияния на  $Z$  внешнего магнитного поля  $H$  и растягивающих напряжений  $\sigma$ . Максимальные значения этих величин составляли:

$H_{\max} = \pm 12.3$  кА/м и  $\sigma_{\max} = 480$  МПа. Действующее значение силы переменного тока было равно 1 мА. Частоту переменного тока  $f$  варьировали в диапазоне 0.01 – 80 МГц. Переменный ток, внешнее магнитное поле и растягивающие механические напряжения были ориентированы вдоль длины образца.

Магнитоимпедансный эффект, состоящий в изменении импеданса под действием внешнего магнитного поля [8], рассчитывали по формуле:

$$\Delta Z / Z(H) = \frac{Z(H) - Z(H_{\max})}{Z(H_{\max})} \times 100\%. \quad (1)$$

Относительное изменение импеданса под действием внешних механических напряжений (стрессимпедансный эффект) определяли с помощью выражения:

$$(\Delta Z / Z)_{\sigma}(\sigma) = \frac{Z(\sigma) - Z(\sigma = 0)}{Z(\sigma = 0)} \times 100\%. \quad (2)$$

МИТ состоит в сопоставлении экспериментальных и полученных с помощью компьютерного моделирования зависимостей  $Z(f)/R_{\text{DC}}$ , где  $R_{\text{DC}}$  – сопротивление ленты на постоянном токе. Моделирование выполняли в программной среде Comsol Multiphysics (лицензия № 9602434). Модель ленты имела прямоугольное сечение  $2b \times a$  и длину  $l$ . Сечение разбивали на  $2n - 1$  слоев, расположенных симметрично относительно ее середины. В данной работе  $n = 5$  (рис. 1). Ширина и длина каждого слоя были равны  $a$  и  $l$  соответственно. Координаты внешних границ слоев приведены в табл. 1. Для каждого слоя задавали значение поперечной магнитной проницаемости  $\mu_i$ , где  $i = 1 \dots n$  (магнитная проницаемость симметричных слоев одинакова). При этом  $\mu_i$  варьировали от 1 до 20 000. Удельные проводимости слоев принимали одинаковыми и равными экспериментально полученному значению 615 кСм/м.

Отметим, что при моделировании учитывали магнитный поток не только внутри, но и вне ленты [16]. Комбинацию значений  $\mu_i$ , при ко-

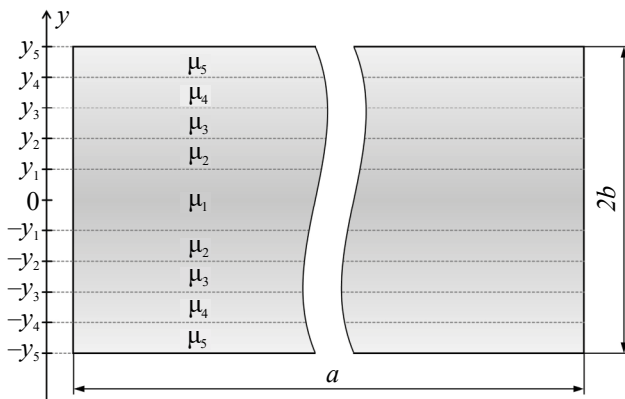
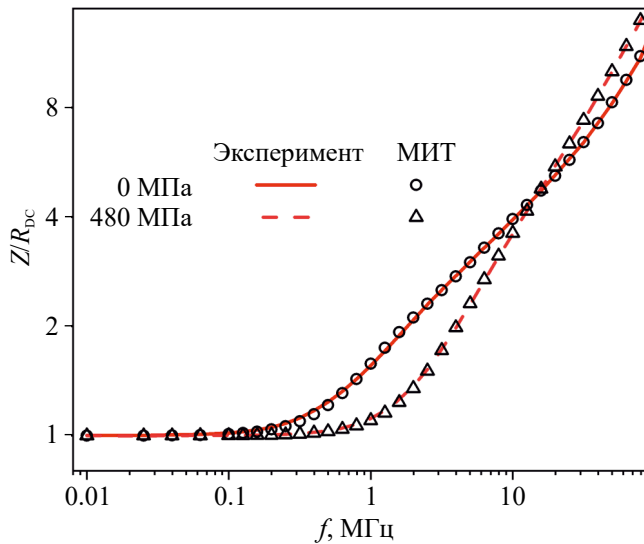


Рис. 1. Разбиение компьютерной модели ленты на слои с различными магнитными проницаемостями.

Таблица 1. Координаты внешних границ слоев модели ленты при выполнении МИТ

| Координата границы слоя | Значение, мкм |
|-------------------------|---------------|
| $y_1$                   | 6             |
| $y_2$                   | 8             |
| $y_3$                   | 10            |
| $y_4$                   | 12            |
| $y_5$                   | 13            |



**Рис. 2.** Частотные зависимости приведенного импеданса  $Z(f)/R_{DC}$ , полученные экспериментально (линии) и восстановленные с помощью МИТ (маркеры), при разных значениях растягивающих механических напряжений.

торой смоделированная зависимость  $Z(f)/R_{DC}$  имеет наименьшее отклонение от экспериментальной, принимали за приближение реального распределения магнитной проницаемости по сечению ленты  $\mu(y)$ .

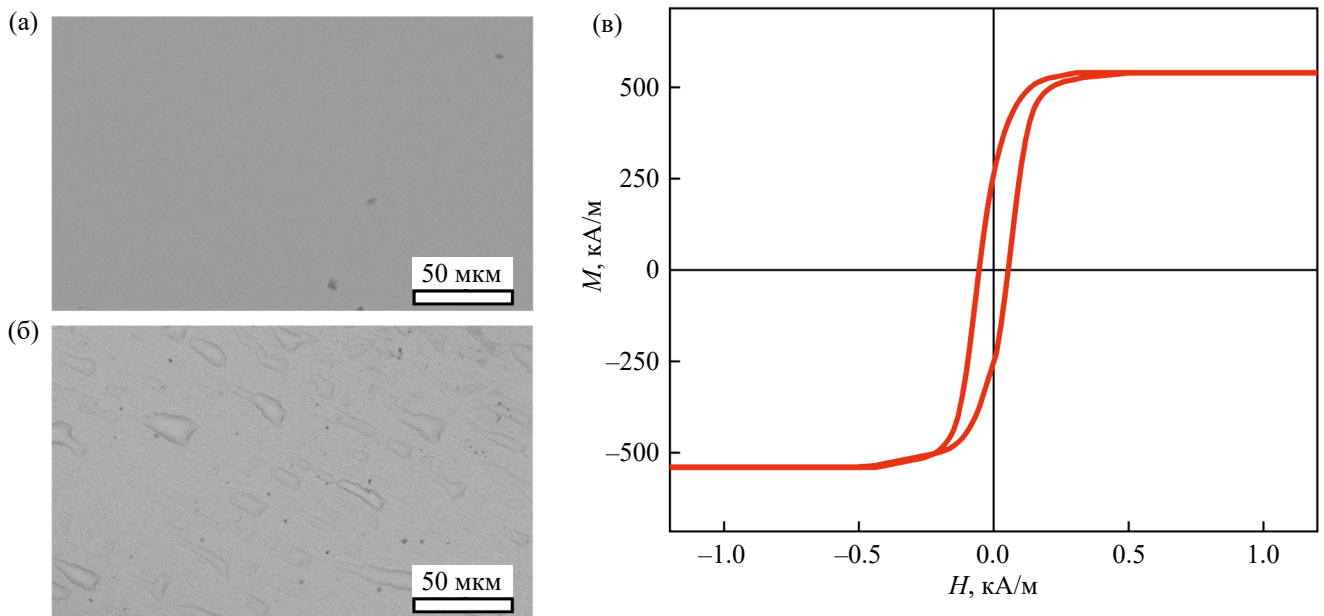
Для всего исследованного интервала механических напряжений отклонение зависимостей  $Z(f)/R_{DC}$ , полученных с помощью моделирования, от экспериментальных не превышало 3%

(рис. 2). Отклонение может быть связано с тем, что при моделировании не была учтена частотная дисперсия магнитной проницаемости, в том числе дисперсия магнитной проницаемости, связанной с движением доменных границ. Более того, для МИТ использовали симметричные модели, тогда как распределение магнитной проницаемости может быть несимметричным из-за несимметричного распределения закалочных напряжений и различного состояния свободной и контактной поверхностей ленты [9–14]. Изображения свободной и контактной поверхностей исследуемой ленты, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, приведены на рис. 3а, б.

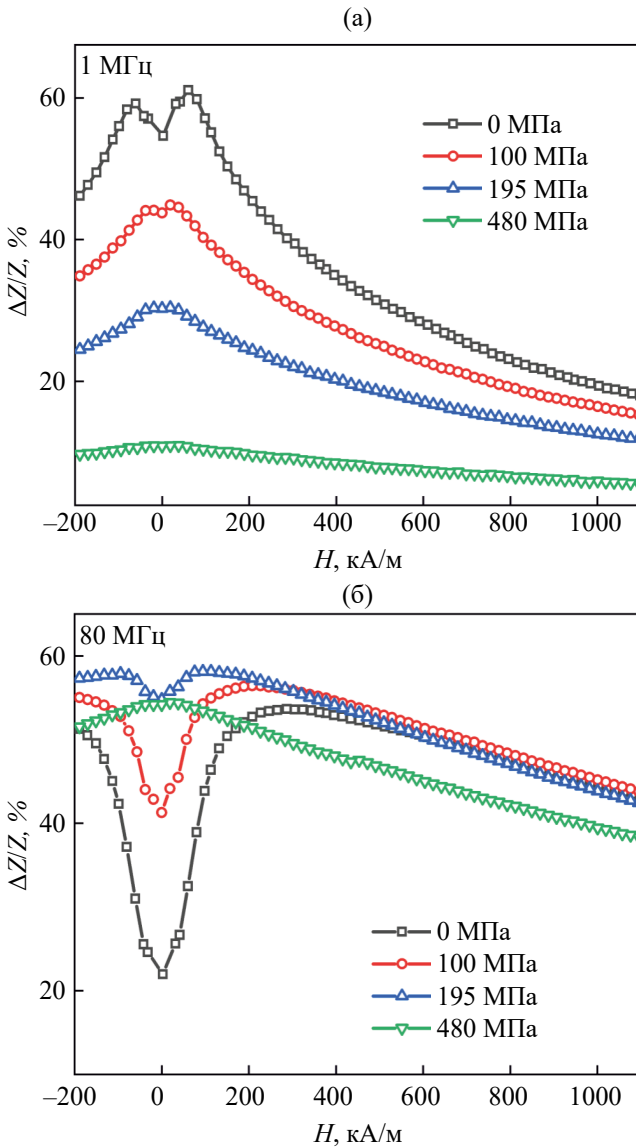
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Петля продольного магнитного гистерезиса свидетельствует о том, что исследуемые ленты обладают выраженными магнитомягкими свойствами (рис. 3в). Намагниченность насыщения составляет  $M_s \approx 540$  кА/м, остаточная намагниченность  $M_r \approx 290$  кА/м. Коэрцитивная сила приблизительно равна 50 А/м.

В отсутствие механических напряжений ( $\sigma = 0$ ) зависимости МИ от напряженности внешнего магнитного поля  $\Delta Z/Z(H)$ , рассчитанные по формуле (1), на частотах переменного тока 0.1 МГц и выше имеют два пика (рис. 4). Другими словами, МИ достигает максимума в поле, отличном от нуля:  $H_p \neq 0$  (рис. 5а). На частотах



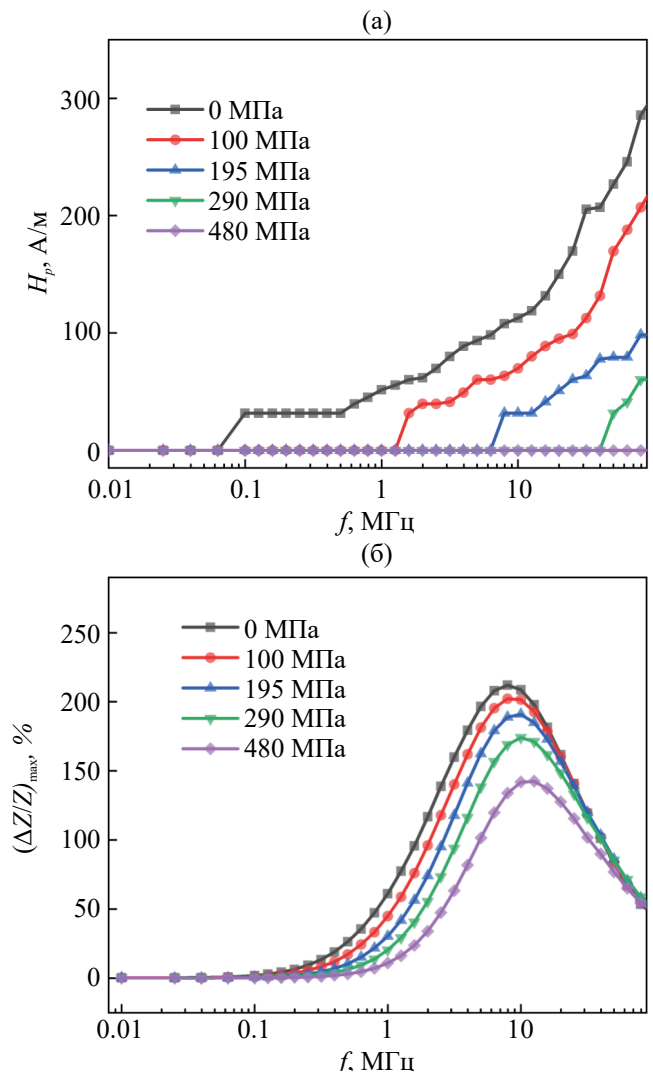
**Рис. 3.** Изображение свободной (а) и контактной (б) поверхностей быстрозакаленной ленты  $Co_{68.6}Fe_{3.9}Mo_{3.0}Si_{12.0}B_{12.5}$ , полученное сканирующей электронной микроскопией, и петля магнитного гистерезиса при приложении внешнего поля в плоскости ленты вдоль ее длины (в).



**Рис. 4.** Зависимости МИ от напряженности внешнего магнитного поля  $\Delta Z/Z(H)$ , полученные при различных растягивающих напряжениях на частоте переменного тока: (а) 1 МГц; (б) 80 МГц.

ниже 0.1 МГц зависимости  $\Delta Z/Z(H)$  имеют один максимум, т. е.  $H_p = 0$  (рис. 5а). С повышением частоты переменного тока напряженность магнитного поля  $H_p$ , необходимая для достижения максимального МИ, увеличивается (рис. 5а).

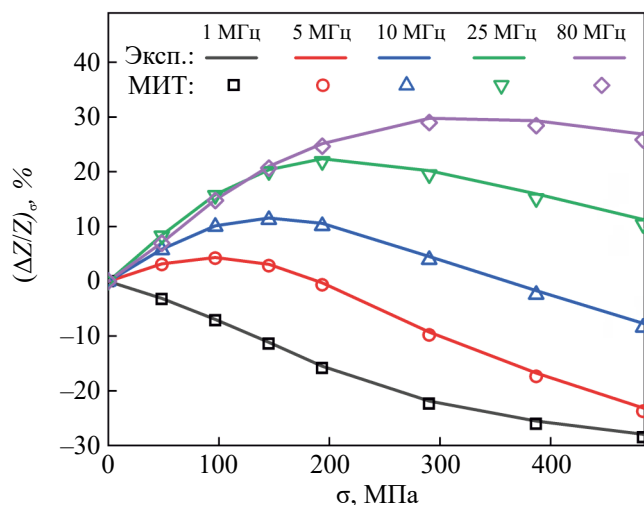
Как известно, положение пика на кривой  $\Delta Z/Z(H)$  зависит как от эффективного значения константы магнитной анизотропии, так и от ориентации ОЛН [3]. Поэтому, принимая во внимание существование такого явления как скин-эффект, можно сделать вывод, что наблюдаемые изменения  $H_p$  указывают на неоднородное распределение магнитной проницаемости по сечению ленты.



**Рис. 5.** Частотные зависимости: (а) поля пика  $H_p$  (поле, в котором МИ достигает максимального значения); (б) максимального МИ  $(\Delta Z/Z)_{\text{max}}$ . Зависимости получены при механических растягивающих напряжениях  $\sigma$  от 0 до 480 МПа.

Увеличение растягивающих механических напряжений независимо от частоты переменного тока приводит к уменьшению  $H_p$ . В конце концов, зависимость  $\Delta Z/Z(H)$  типа “два пика” переходит в зависимость типа “один пик” (рис. 4), т. е.  $H_p$  уменьшается до 0 (рис. 5а).

Такие изменения магнитоимпедансных зависимостей под действием механических напряжений говорят о том, что эффективная константа магнитострикции исследуемых лент положительна. Данная величина, определенная по изменению зависимостей  $\Delta Z/Z(H)$  под действием механических напряжений так, как это предложено в работе [20], составляет  $\lambda_s \approx +0.59 \cdot 10^{-7}$ . Также следует отметить, что чем выше частота переменного тока, тем больше

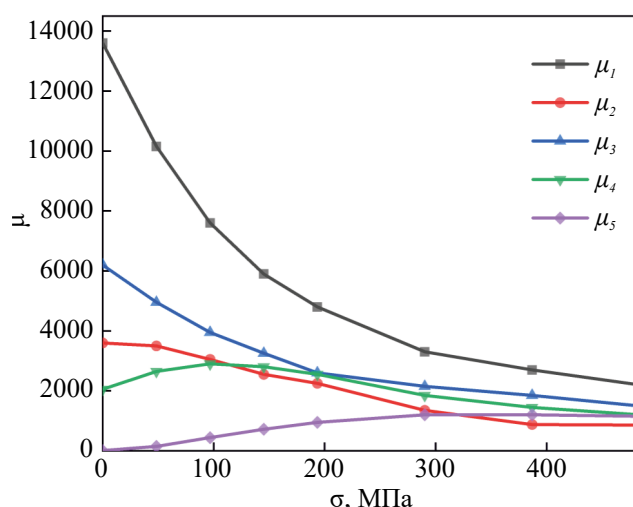


**Рис. 6.** Относительное изменение импеданса под действием механических напряжений. Зависимости на разных частотах переменного тока получены экспериментально (сплошные линии), а также рассчитаны по результатам МИТ (маркеры).

значения  $\sigma$ , при которых наблюдается переход от зависимости типа “два пика” к зависимости типа “один пик” (рис. 4). Это еще раз подтверждает предположение о существовании неоднородной магнитной структуры быстрозакаленных лент. В отсутствие механических напряжений максимальный МИ  $(\Delta Z/Z)_{\max}$  (соответствует пику на магнитополевой зависимости МИ) достигает наибольшего значения на частоте переменного тока около 8 МГц (рис. 5б). При этом  $(\Delta Z/Z)_{\max}$  превышает 200%, что может представлять практический интерес. С увеличением  $\sigma$  наблюдается уменьшение величины  $(\Delta Z/Z)_{\max}$  во всем исследованном диапазоне частот переменного тока. При этом максимум на зависимости  $(\Delta Z/Z)_{\max}(f)$  смещается в область больших частот (рис. 5б).

На рис. 6 представлены зависимости относительного изменения импеданса от величины механических напряжений  $(\Delta Z/Z)_\sigma(\sigma)$ , рассчитанные по формуле (2). Видно, что на частотах переменного тока ниже 5 МГц увеличение механических напряжений сразу приводит к уменьшению  $(\Delta Z/Z)_\sigma$ . На частотах 5 МГц и выше с увеличением  $\sigma$  сначала наблюдается рост, а затем уменьшение  $(\Delta Z/Z)_\sigma$ . При этом величина механических напряжений, при которой рост сменяется уменьшением, тем больше, чем выше частота переменного тока. Несмотря на малую величину магнитострикции в материалах данного состава, относительное изменение импеданса под действием механических напряжений достигает заметной величины 30%.

Зависимости магнитной проницаемости различных областей ленты от механических на-



**Рис. 7.** Зависимости магнитных проницаемостей различных областей ленты от растягивающих механических напряжений, полученные с помощью МИТ.

пряжений, восстановленные с помощью МИТ, представлены на рис. 7 и отражают соответствующие изменения распределения магнитной проницаемости по сечению ленты. По характеру изменения магнитной проницаемости выделенные области ленты можно разделить на две группы. В первую группу входят внутренние области 1, 2 и 3 с магнитной проницаемостью  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  и  $\mu_3$  соответственно. С ростом  $\sigma$  проницаемость этих областей уменьшается во всем исследованном интервале механических напряжений (рис. 7). Вторую группу составляют оставшиеся внешние области. Их проницаемость ведет себя иначе:  $\mu_4$  и  $\mu_5$  с ростом  $\sigma$  сначала увеличиваются, а затем уменьшаются.

Поскольку магнитострикция ленты положительна, внешние растягивающие напряжения стремятся ориентировать намагниченность вдоль длинной стороны (оси) ленты. Как было показано ранее [3], в случае продольной ОЛН увеличение  $\sigma$  приведет к уменьшению магнитной проницаемости, а в случае поперечной – проницаемость сначала увеличится и, достигнув некоторого максимального значения, будет уменьшаться. Принимая во внимание магнитополевые зависимости проницаемости, представленные на рис. 7, можно сделать вывод, что внутренние области ленты имеют преимущественно продольную ось легкого намагничивания (ОЛН), а внешние – преимущественно поперечную ОЛН. Отметим, что во внешних и внутренних областях действуют внутренние закалочные напряжения разного знака [9–11]. Это и определяет различную ориентацию ОЛН

в них, поскольку анизотропия аморфных лент имеет магнитоупругую природу.

Обращают на себя внимание сильно изменяющиеся от области к области значения магнитной проницаемости. Так, магнитная проницаемость центрального слоя  $\mu_1$  в отсутствие механических напряжений составляет почти 14 000. Проницаемости второго  $\mu_2$  и третьего  $\mu_3$  слоев заметно ниже — около 4000 и 6000 соответственно. Проницаемость четвертого слоя достигает максимума при заметно меньшем значении  $\sigma$  по сравнению с пятым слоем: около 100 и около 400 МПа соответственно. При этом максимальное значение  $\mu_4$  превышает максимальное значение  $\mu_5$  почти в 2.5 раза. Вновь обращаясь к представлению о магнитоупругой природе магнитной анизотропии в аморфных лентах, полученное распределение магнитной проницаемости можно связать как с распределением закалочных напряжений по сечению ленты, которое может иметь сложный характер [9–11], так и с определенным вкладом поверхностной анизотропии.

По результатам МИТ, толщина области с преимущественно продольной ориентацией намагниченности составляет  $2y_3 = 20$  мкм (табл. 1). Зная  $M_s$  и  $M_r$  (рис. 3в), также можно оценить эффективный размер продольно намагниченной области сиз выражения  $2g = 2bM_r / M_s$  (около 14 мкм) [21]. Расхождение можно объяснить тем, что намагниченность во внутренних областях ленты ориентирована не строго по оси, а под некоторым углом. Наиболее вероятным представляется то, что намагниченность, имея практически строго поперечную ориентацию в самом поверхностном слое, по мере продвижения вглубь ленты постепенно поворачивается к продольному направлению [15]. В центральном слое намагниченность, вероятно, ориентирована практически вдоль оси ленты, о чем свидетельствует его высокая магнитная проницаемость (рис. 7).

Считая, что ОЛН в центральном слое ориентирована вдоль длины ленты, а во внешнем — перпендикулярно ей, можно достаточно просто оценить величину внутренних закалочных напряжений  $\sigma_{in}$  в этих слоях.

Приняв, что константа магнитной анизотропии  $K = 3\lambda_s\sigma_{in}/2$  [11], можно записать следующее выражение для энергии внешнего слоя:

$$W = \frac{3}{2}\lambda_s\sigma_{in}\sin^2\theta + \frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\theta, \quad (3)$$

где  $\mu_0$  — магнитная постоянная,  $\theta$  — угол отклонения намагниченности от ОЛН. Как видно из выражения (3),  $W$  — минимальна, а, следовательно, магнитная проницаемость максимальна, когда  $\sigma = -\sigma_{in}$ . Магнитная проницаемость внешнего,

5-го, слоя достигает максимума при 400 МПа (рис. 7). Следовательно,  $\sigma_{in}$  в этом слое составляет около  $-400$  МПа (сжимающие напряжения). Отметим, что магнитная проницаемость 4-го слоя достигает максимального значения при 100 МПа (рис. 7), что, вероятно, связано с тем, что внутренние закалочные напряжения во внешних слоях уменьшаются по модулю по мере продвижения вглубь ленты.

Для оценки  $\sigma_{in}$  в центральном слое удобно воспользоваться выражением  $\sigma_{in} = \mu_0 M_s^2 / 3(\mu - 1)\lambda_s$ . Здесь  $\mu$  — проницаемость при  $\sigma = 0$ . Данное выражение можно получить хорошо известным способом, описанным, например, в работе [3]. Вычисления показывают, что в центральном слое  $\sigma_{in} \approx 150$  МПа (растягивающие напряжения).

Значения стресс-импедансного эффекта, рассчитанные по результатам МИТ, практически совпадают с экспериментальными (рис. 6, маркеры).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью метода магнитоимпедансной томографии в настоящей работе установлено, что магнитная проницаемость по сечению аморфной ленты  $\text{Co}_{68.6}\text{Fe}_{3.9}\text{Mo}_{3.0}\text{Si}_{12.0}\text{B}_{12.5}$  с малой положительной магнитострикцией распределена неоднородно. Магнитная проницаемость внешних областей общей толщиной около 3 мкм в отсутствие механических напряжений не превышает 2100, в то время как проницаемость внутренних областей заметно выше и варьируется от примерно 4000 до 14 000. Характер изменения распределения магнитной проницаемости по сечению ленты под действием внешних растягивающих напряжений указывает на то, что эффективная магнитная анизотропия внешних областей преимущественно поперечная, а внутренних — продольная. Показано, что распределение магнитной проницаемости по сечению ленты определяется соответствующим распределением внутренних закалочных напряжений. Магнитные свойства внешних областей ленты находятся также и под влиянием шероховатостей ее поверхности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-22-00709, <https://rscf.ru/project/22-22-00709/>, ФГБОУ ВО “Иркутский государственный университет”, Иркутская обл.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pan P., Hayward T.J. Comparative study of the giant stress impedance behavior of commercial amorphous



- ribbons for strain sensing applications // *J. Appl. Phys.* 2022. V. 131. P. 214503.
2. Li D., Lu Z., Zhou S. Giant stress-impedance effect in amorphous and thermally annealed  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  ribbons // *Sens Actuators A Phys.* 2003. V. 109. P. 68–71.
  3. Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V., Savin P.A., Kurlyandskaya G.V. Magnetoimpedance and Stress-Impedance Effects in Amorphous CoFeSiB Ribbons at Elevated Temperatures // *Materials.* 2020. V. 13. P. 3216.
  4. Gazda P., Nowicki M., Szewczyk R. Comparison of Stress-Impedance Effect in Amorphous Ribbons with Positive and Negative Magnetostriction // *Materials.* 2019. V. 12. P. 275.
  5. Beato-López J.J., Urdániz-Villanueva J.G., Pérez-Landazábal J.I., Gómez-Polo C. Giant Stress Impedance Magnetoelastic Sensors Employing Soft Magnetic Amorphous Ribbons // *Materials.* 2020. V. 13. P. 2175.
  6. Лукишина В.А., Дмитриева Н.В., Волкова Е.Г., Шишкин Д.А. Магнитные свойства сплава  $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ , нанокристаллизованного в присутствии растягивающих напряжений // *ФММ.* 2019. Т. 120. С. 346–351.
  7. Li D., Lu Z., Zhou S. Induced Magnetic Anisotropy and Stress-Impedance Effect in Nanocrystalline  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  Ribbons // *IEEE Sensors Journal.* 2006. V. 6. P. 924–927.
  8. Beach R.S., Berkowitz A.E. Sensitive field- and frequency-dependent impedance spectra of amorphous FeCoSiB wire and ribbon (invited) // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. P. 6209–6213.
  9. Bengus V.Z., Duhaj P., Korolkova E.B., Ocelík V. Internal Stress Contribution to the Yield Stress Anisotropy of Amorphous Alloy Ribbons // *Solid State Phenomena.* 1993. V. 35–36. P. 575–580.
  10. Tejedor M., García J.A., Carrizo J., Elbaile L., Santos J.D. Effect of residual stresses and surface roughness on coercive force in amorphous alloys // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 8435.
  11. Takahashi M., Miyazaki T. Magnetic Anisotropy in an Amorphous Fe80P13C7 Alloy // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1979. V. 18. P. 743–752.
  12. Tsukahara S., Satoh T., Tsushima T. Magnetic anisotropy distribution near the surface of amorphous ribbons // *IEEE Trans Magn.* 1978. V. 14. P. 1022–1024.
  13. Kraus L., Tomáš I., Keatociivílová E., Speingmann B., Müller K. Magnetic anisotropy caused by oriented surface roughness of amorphous ribbons // *Phys. Status Solidi (a).* 1987. V. 100. P. 289–299.
  14. Vavassori P., Callegaro L., Puppini E., Malizia F., Ronconi F. Surface magnetic characterization of FeB amorphous ribbons // *JMMM.* 1996. V. 157–158. P. 171–172.
  15. 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.
  16. Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Semirov A.V. Magnetoimpedance Effect in Cobalt-Based Amorphous Ribbons with an Inhomogeneous Magnetic Structure // *Sensors.* 2023. V. 23. P. 8283.
  17. Букреев Д.А., Деревянко М.С., Моисеев А.А., Семиров А.В. Магнитоимпедансная томография аморфных проводов CoFeTaSiB // *ФММ.* 2023. Т. 124. С. 710–716.
  18. Buznikov N.A., Kurlyandskaya G.V. Theoretical Study of Microwires with an Inhomogeneous Magnetic Structure Using Magnetoimpedance Tomography // *Sensors.* 2024. V. 24. P. 3669.
  19. Amirabadizadeh A., Lotfollahi Z., Zelati A. Giant magnetoimpedance effect of  $\text{Co}_{68.15}\text{Fe}_{4.35}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$  amorphous wire in the presence of magnetite ferrofluid // *JMMM.* 2016. V. 415. P. 102–105.
  20. Knobel M., Gómez-Polo C., Vázquez M. Evaluation of the linear magnetostriction in amorphous wires using the giant magneto-impedance effect // *JMMM.* 1996. V. 160. P. 243–244.
  21. Alekhina I., Kolesnikova V., Rodionov V., Andreev N., Panina L., Rodionova V., Perov N. An indirect method of micromagnetic structure estimation in microwires // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 11–16.

## MAGNETO-IMPEDANCE TOMOGRAPHY OF ELASTICALLY DEFORMED AMORPHOUS Co-BASED RIBBONS

D. A. Bukreev<sup>1,\*</sup>, M. S. Derevyanko<sup>1</sup>, G. V. Kurlyandskaya<sup>2</sup>, and A. V. Semirov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

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

The distribution of magnetic permeability over the cross section of rapidly quenched amorphous  $\text{Co}_{68.6}\text{Fe}_{3.9}\text{Mo}_{3.0}\text{Si}_{12.0}\text{B}_{12.5}$  ribbons was studied in the range of elastic tensile stresses from 0 to 480 MPa. This distribution was restored using magnetic impedance tomography, which is a method based on the analysis of the frequency dependences of the impedance, when external magnetic fields of varying amplitude or tensile mechanical stresses are applied to ribbons. In this case, the alternating-current frequency varied in the range from 0.01 to 80 MHz.

**Keywords:** magneto-impedance tomography, magnetic impedance, finite element method, computer simulation, amorphous ribbons



## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.12.043

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВОЙ ЭНЕРГИИ СМЕЩЕНИЯ В ФЕРРИТО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЯХ НА ОСНОВЕ Fe–Cr

© 2024 г. Р. Е. Воскобойников<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

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

Поступила в редакцию 29.04.2024 г.

После доработки 04.06.2024 г.

Принята к публикации 07.06.2024 г.

Методом молекулярной динамики (МД) смоделировали дефектообразование в неупорядоченном бинарном сплаве Fe–10 ат.%Cr. Сгенерированная выборка, включающая в себя 14 784 событий образования радиационных дефектов, инициированных первично-выбитыми атомами (ПВА) Fe и Cr с энергиями  $100 \text{ эВ} \leq E_{PKA} \leq 5 \text{ кэВ}$  вдоль двадцати двух неэквивалентных кристаллографических направлений, использована для расчета средних пороговых энергий смещения. Показано, что в исследуемом материале средние пороговые энергии смещения атомов Fe и Cr совпадают и равны  $\langle E_d \rangle = 24.5 \pm 0.6 \text{ эВ}$ . Используя полученные данные МД-моделирования, построили зависимость  $E_d$  от  $E_{PKA}$ , которая распадается на два линейных фрагмента, определяемых механизмом дефектообразования. Определили значение  $E_{cc} \approx 0.84 \text{ кэВ}$ , при котором образование изолированных точечных дефектов при низких энергиях ПВА  $E_{PKA} \leq E_{cc}$  сменяется дефектообразованием в каскадах столкновений, инициируемых ПВА с энергиями  $E_{PKA} \geq E_{cc}$ . На основании результатов МД-моделирования модифицировали каскадную функцию в модели Кинчина–Пиза, чтобы учесть зависимость пороговых энергий смещения  $E_d$  от энергии  $E_{PKA}$ .

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, первичное дефектообразование, феррито-мартенситные стали, пороговая энергия смещения, модель Кинчина–Пиза, NRT-стандарт

**DOI:** 10.31857/S0015323024100063, **EDN:** JFGLMG

#### ВВЕДЕНИЕ

Низкая склонность феррито-мартенситных (ФМ) сталей к вакансионному распуханию является ключевым фактором, определяющим выбор этих материалов для изготовления элементов конструкций активных зон реакторов на быстрых нейтронах и компонентов первой стенки и бланкета реакторов синтеза [1]. В настоящее время основные усилия разработчиков направлены на создание нового поколения низкоактивируемых ФМ-сталей, обладающих высокой радиационной стойкостью и сохраняющих свои эксплуатационные свойства в операционных условиях активных зон ядерных энергетических установок четвертого поколения вплоть до 250 сна [2].

ФМ-стали с содержанием хрома 9–12 мас.% начали разрабатывать в 30-х годах прошлого столетия для использования в нефтехимической промышленности, теплоэлектростанциях на ис-

копаемом топливе и, позднее, газотурбинных двигателях [3, 4]. Изначально ФМ-стали не рассматривали в качестве конструкционных материалов для изготовления компонентов активных зон, чехлов тепловыделяющих сборок и оболочек твэлов ядерных энергетических установок, где для этих целей широко применяли традиционные аустенитные нержавеющие стали. Однако во второй половине XX века обнаружили склонность аустенитных сталей к радиационному распуханию [5] со скоростью  $\sim 1\%/сна$  [6] без каких-либо признаков насыщения с ростом накопленной дозы облучения. Стало понятно [7–9], что именно низкая скорость вакансионного распухания является базовым свойством, которым должны обладать конструкционные материалы активных зон реакторов четвертого поколения, которые к концу расчетного срока службы могут накопить дозу облучения до 200 сна. Начиная с 70-х годов прошлого столетия, над созданием низкоактивируемых ФМ-сталей

для ядерной энергетики работают все основные игроки мирового рынка ядерных технологий, а разработанные стали HT9 [10–15] и T91 [15–21] (США), EM10 [22, 23] и EM12 [23–25] (Франция), PNC-FMS [26–28] (Япония), FV448/DIN 1.4914 [29–31] (Германия, Великобритания), ЭП-450 [32–38], ЭК-181 [39–41], ЧС-139 [37, 42, 43] (СССР/Россия) были успешно протестированы в операционных условиях исследовательских реакторов, реакторов-прототипов и/или реакторов на быстрых нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем.

Для оптимизации микроструктуры и химического состава, безопасного использования ФМ-сталей в условиях эксплуатации ядерных энергетических установок необходимо количественно описать деградацию их свойств при одновременном воздействии механических нагрузок, повышенных температур, химически активных сред и реакторного облучения. Программы экспериментальных исследований и опытно-промышленной эксплуатации в существующих энергетических реакторах, направленные на решение этой задачи, требуют больших временных и материальных затрат, для снижения которых экспериментальное изучение радиационных эффектов в ФМ-сталях целесообразно дополнить математическим и компьютерным моделированием. Моделирование оказывается особенно востребовано там, где в силу временных и линейных масштабов протекающих процессов проведение экспериментов затруднено или невозможно из-за отсутствия подходящих экспериментальных методик и инструментов.

Основным источником радиационных повреждений в материалах, подвергаемых облучению быстрыми частицами в режиме упругих потерь энергии, являются каскады смещений, которые образуются в результате рассеяния первично-выбитых атомов (ПВА) с энергиями  $E_{PKA} \gtrsim 1$  кэВ на атомах облучаемого материала. Характерные линейные размеры и время жизни каскадов смещений составляют  $\sim 5$ – $30$  нм и  $\sim 2$ – $20$  пс соответственно, что на данном этапе развития науки и техники не позволяет наблюдать за первичным дефектообразованием в облучаемых материалах в масштабе реального времени, и компьютерное моделирование методом молекулярной динамики (МД) является единственным адекватным методом исследования этого быстропротекающего процесса.

Успешные исследования первичного дефектообразования методом МД проводятся на протяжении нескольких десятилетий [44–48]. За это время изучены фундаментальные закономерности

образования радиационных дефектов в чистых металлах и сплавах, полупроводниках, керамических материалах, полимерах и т.п. МД позволяет проанализировать влияние температуры и действующих напряжений на образование и кластеризацию радиационных дефектов, разупорядочение и аморфизацию под облучением, взаимодействие дефектов со свободной поверхностью облучаемой мишени, границами раздела фаз и вакансионными порами, дислокациями, границами зерен, атомами примесей и т.д. [48].

Следует, однако, отметить, что для многих инженерных приложений детализация и результаты МД-моделирования радиационных эффектов оказываются избыточными, линейные размеры моделируемого кристалла и максимальная накопленная доза, напротив, недостаточными и нерепрезентативными, необходимые для проведения расчетов высокопроизводительные вычислительные ресурсы и научная экспертиза – недоступными, а трудозатраты – чрезмерными. В случаях, когда для планирования пучковых экспериментов или решения иных материаловедческих задач требуется только определить тормозные способности, распределение имплантированных примесей по глубине образца, накопленную дозу, коэффициенты распыления, ионное перемешивание и т.п., оказывается достаточно приближения парных столкновений и функционала программного обеспечения типа SRIM/TRIM [49–54].

Для проведения корректных расчетов SRIM необходимо правильно задать параметры материала мишени, в число которых входят не только химический состав и массовая плотность, но и средние пороговые энергии смещения  $E_d$ . Значения  $E_d$ , которые используются в SRIM по умолчанию, определены для однокомпонентных материалов и, вообще говоря, могут не отражать реальных пороговых энергий смещения в различных аллотропных модификациях одного и того же однокомпонентного материала (графита и алмаза, например). Отличия пороговых энергий смещения, заданных в SRIM по умолчанию, от реальных пороговых энергий смещения в многокомпонентных материалах могут оказаться еще более заметными.

В проведенном исследовании средние пороговые энергии смещения в модельном бинарном сплаве Fe–10 ат.%Cr получены с использованием простой, но строгой процедуры, позволяющей однозначно определить пороговые энергии смещения в многокомпонентных мишенях. Физическая постановка задачи сформулирована в следующем разделе. Далее приводится описание

использованных методов и подходов и требующих решения вспомогательных задач, за которым следует анализ и обсуждение полученных результатов. И в заключительном разделе сформулированы выводы.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

При упругом рассеянии быстрых частиц на атомах кристаллической мишени последним передается часть кинетической энергии налетающей частицы. В результате рассеяния атомы мишени смещаются из своих равновесных положений в узлах кристаллической структуры. Таким образом, большая часть энергии налетающей частицы конвертируется в тепло и ведет к нагреву материала мишени. Более того, если энергия, переданная смещенным атомам, превышает некоторое пороговое значение, в результате рассеяния образуется одна или несколько устойчивых пар точечных дефектов вакансионного и междоузельного типа (пары Френкеля). В силу анизотропии кристаллической структуры пороговые энергии, необходимые для образования пары Френкеля при смещении атомов мишени вдоль различных кристаллографических направлений, существенно отличаются. С другой стороны, за исключением специальных случаев облучения тонких монокристаллов узкоколлимированными пучками, кристаллическая структура поликристаллического материала ориентирована случайным образом по отношению к направлению движения быстрых частиц, и число образующихся радиационных дефектов усредняется по всем кристаллографическим направлениям.

Для простой оценки числа пар Френкеля  $N_{\text{FP}}$ , образовавшихся в облучаемом материале, широко используется NRT-стандарт [55]:

$$N_{\text{FP}} = \frac{0.8E_{\text{PKA}}}{2E_d}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{PKA}} \geq 2E_d$  – кинетическая энергия, переданная от налетающей частицы ПВА мишени в результате упругого рассеяния,  $E_d$  – соответствующая пороговая энергия смещения. Таким образом, если переписать (1) в виде:

$$E_d(hkl) = \frac{0.8E_{\text{PKA}}(hkl)}{2N_{\text{FP}}}, \quad (2)$$

можно рассмотреть обратную задачу и в NRT-приближении определить фактическую пороговую энергию смещения в рассматриваемом материале  $E_d(hkl)$  вдоль направления  $\langle hkl \rangle$ . Для этого методом МД необходимо смоделировать процесс образования  $N_{\text{FP}}$  пар Френкеля первично-выбитым атомом с энергией  $E_{\text{PKA}}$  и начальным импульсом в направлении  $\langle hkl \rangle$ . В силу стохастической природы образования радиационных дефектов

необходимо смоделировать процесс первичного дефектообразования с одним и тем же набором параметров несколько раз, иницируя ПВА в разных местах моделируемого кристалла в разные моменты времени и имитируя случайное пространственное и временное распределение ПВА.

Чтобы определить среднюю пороговую энергию смещения, которую в дальнейшем можно будет использовать в программном обеспечении SRIM [54], пороговые энергии смещений вдоль конкретных кристаллографических направлений необходимо усреднить:

$$\langle E_d \rangle = \frac{1}{\sum_i^M N_i} \sum_i^M \sum_j^{N_i} \frac{1}{E_d^j(hkl)}. \quad (3)$$

Здесь суммирование ведется по всем  $M$  смоделированным кристаллографическим направлениям  $\langle hkl \rangle$  и  $N_i$  значениям  $E_d^j(hkl)$ , полученным в серии  $j = 1 \dots N_i$  с одинаковым набором параметров МД-моделирования.

Следует, однако, помнить, что “видимые” пороговые энергии смещения, рассчитанные с использованием соотношений (2) и (3), получены в предположении, что вся энергия ПВА расходуется на образование дефектов. Однако, как было замечено ранее, в результате упругого рассеяния ПВА на атомах мишени атомы отдачи приобретают энергию как больше, так и меньше энергии, необходимой для образования устойчивой пары Френкеля. Перепишем  $\langle E_d \rangle$  из (3) в виде:

$$\langle E_d(E_{\text{PKA}}) \rangle = \langle E_d^t \rangle + \langle E_d^{\text{ph}}(E_{\text{PKA}}) \rangle, \quad (4)$$

где  $\langle E_d^t \rangle$  – “чистая” пороговая энергия, необходимая для образования пары Френкеля,  $\langle E_d^{\text{ph}}(E_{\text{PKA}}) \rangle$  – сопутствующие потери энергии на подпороговые смещения атомов в пересчете на одну образовавшуюся пару Френкеля.  $E_d^t$  определяется свойствами материала и не зависит от энергии ПВА. Напротив,  $\langle E_d^{\text{ph}}(E_{\text{PKA}}) \rangle$  определяется суммарным числом смещенных атомов, и чем выше энергия ПВА, тем это число больше, и напротив, чем меньше  $E_{\text{PKA}}$ , тем меньше энергии расходуется на возбуждение подпороговых смещений при неизменном значении  $\langle E_d^t \rangle$ . Таким образом, если построить зависимость  $\langle E_d(E_{\text{PKA}}) \rangle$ , то в предельном случае  $E_{\text{PKA}} \rightarrow 0$  получим искомую среднюю пороговую энергию смещения в облучаемом материале, “очищенную” от потерь энергии на подпороговые смещения атомов мишени:

$$\lim_{E_{\text{PKA}} \rightarrow 0} \langle E_d(E_{\text{PKA}}) \rangle = \langle E_d^t \rangle. \quad (5)$$

В свете вышеизложенных соображений, с технической точки зрения задача о нахождении “истинной” средней пороговой энергии смещения в материале сводится к МД-моделированию первичных повреждений в материале и расчету  $\langle E_d \rangle$  по формуле (3) для различных значений энергии ПВА с последующей экстраполяцией полученной функциональной зависимости  $\langle E_d(E_{PKA}) \rangle$  в область значений  $E_{PKA} \rightarrow 0$ .

Поскольку  $\langle E_d^t \rangle$  определяется свойствами материала, а не свойствами ПВА, логично предположить, что в многокомпонентных неупорядоченных твердых растворах истинная средняя пороговая энергия смещения не зависит от типа ПВА. Чтобы убедиться в этом, пороговые энергии смещения в рассматриваемом бинарном сплаве Fe–10 ат.%Cr определим как для ПВА Fe, так и для ПВА Cr.

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

В работе рассмотрен модельный сплав Fe–10 ат.%Cr с кристаллической структурой ОЦК, химический состав которого совпадает с содержанием двух основных компонент в низкоактивируемых ФМ-сталях 16X12МВСФБР-Ш (ЭП823-Ш) [56], 12X12М1БФР-Ш (ЭП450-Ш) [32], 16X12В2ФТаР (ЭК-181, RUSFER-ЕК-181) [40], EUROFER-97 [57, 58], Т91 [16, 17], F82H [59–62], CLAM [63] и т.п. Для вычисления межатомных сил взаимодействия в неупорядоченном твердом растворе Fe–10 ат.%Cr применили полуэмпирические потенциалы [64]. Для корректного описания термодинамических свойств бинарных систем на основе Fe–Cr при построении потенциалов [64] использован формализм двух оболочек [65, 66], являющийся расширением метода внедренного атома [67].

Оригинальные потенциалы [64] не подходят для моделирования радиационных эффектов в облучаемых материалах. Если парная часть Fe–Fe потенциала [64] взята из [68] и адекватно описывает взаимодействие атомов на коротких расстояниях, то про парные части потенциалов Cr–Cr и Fe–Cr этого сказать нельзя. Для корректного моделирования процесса радиационного дефектообразования в каскадах смещений в бинарных сплавах Fe–Cr потенциалы, описывающие взаимодействие атомов Cr между собой и с атомами Fe, необходимо модифицировать на коротких расстояниях.

**Вспомогательная задача: подгонка парных потенциалов Cr–Cr и Cr–Fe на коротких расстояниях.** Следуя процедуре [69], на коротких расстояниях парную часть Cr–Cr потенциала [64]

модифицировали подстановкой универсального потенциала Зиглера–Бирсака–Литмарка (ЗБЛ) [49, 50]. В качестве подгоночных параметров применили экспериментально измеренные пороговые энергии смещения в чистом хроме [70], а там, где они отсутствуют, в качестве ориентира использовали опубликованные данные других исследований [65, 71]. Для плавного перехода от потенциала ЗБЛ в точке  $r_{in}$  к исходной парной функции взаимодействия Cr–Cr [64] в точке  $r_{out}$  применили интерполяцию кубическим сплайном, см. рис. 1. Для сравнения пороговые энергии смещения модифицированного потенциала Cr–Cr и экспериментальные данные [70] приведены в табл. 1. Значения  $r_{in}$ ,  $r_{out}$  и коэффициенты кубического сплайна представлены в табл. 2.

Модифицированную парную функцию взаимодействия Cr–Cr использовали для подгонки кросс-потенциала Fe–Cr на коротких расстояниях. Процедура подгонки кросс-потенциала Fe–Cr не отличается от подгонки парного потенциала взаимодействия Cr–Cr за одним исключением. Пороговые энергии смещения в бинарных системах Fe–Cr никогда экспериментально не измеряли, а значит, на первый взгляд, отсутствуют необходимые данные, которые можно было бы использовать в качестве подгоночных параметров. Однако в исследовании [73] показано, что статистически значимая разница между пороговыми энергиями смещения в сплаве Fe–10 ат.%Cr и чистом  $\alpha$ -Fe отсутствует, и, следовательно, экспериментально измеренные пороговые энергии смещения в чистом  $\alpha$ -Fe могут быть использованы для подгонки кросс-потенциала Fe–Cr. Пороговые энергии смещения в чистом  $\alpha$ -Fe и пороговые энергии смещения модифицированного кросс-потенциала Fe–Cr

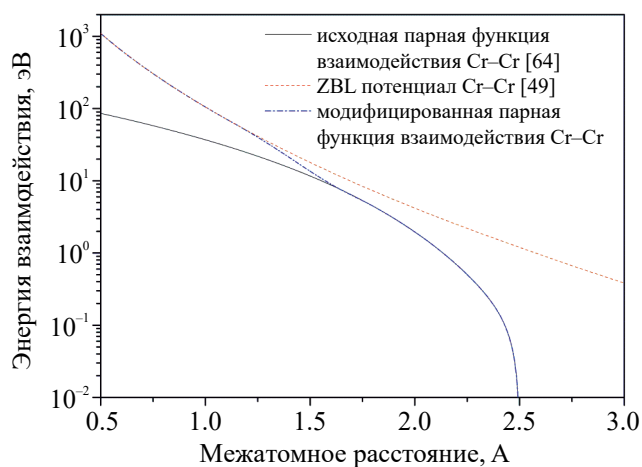


Рис. 1. Подгонка парной функции взаимодействия Cr–Cr исходного потенциала [64] на коротких расстояниях.

**Таблица 1.** Пороговые энергии смещения в чистых Fe, Cr и неупорядоченном твердом растворе Fe–Cr

| Потенциал           | $\langle 100 \rangle$ | $\langle 110 \rangle$ | $\langle 111 \rangle$ |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cr–Cr               | 20–21 эВ              | 56±1 эВ               | 27–28 эВ              |
| Cr–Cr [65]          | 21±1 эВ               | 55±1 эВ               | 31±1 эВ               |
| Cr–Cr [71]          | 15±1 эВ               | 33±1 эВ               | 27±1 эВ               |
| Cr эксперимент [70] |                       |                       | 27±1 эВ               |
| Fe–10 ат.%Cr ПВА Fe | 17–18 эВ              | 47±1 эВ               | 21–23 эВ              |
| Fe–10 ат.%Cr ПВА Cr | 21±1 эВ               | 37–38 эВ              | 32–33 эВ              |
| Fe–Cr [71] ПВА Fe   | 21±1 эВ               | 53±1 эВ               | 29±1 эВ               |
| Fe–Cr [71] ПВА Cr   | 17±1 эВ               | 39±1 эВ               | 29±1 эВ               |
| Fe–Cr [65] ПВА Fe   | 15±1 эВ               | 33±1 эВ               | 39±1 эВ               |
| Fe–Cr [65] ПВА Cr   | 17±1 эВ               | 37±1 эВ               | 33±1 эВ               |
| Fe–Fe [71]          | 19±1 эВ               | 47±1 эВ               | 29±1 эВ               |
| Fe–Fe [68]          | 15±1 эВ               | 33±1 эВ               | 35±1 эВ               |
| Fe эксперимент [72] | 17±1 эВ               | >30 эВ                | 20±1 эВ               |

**Таблица 2.** Параметры модифицированных потенциалов (6), описывающих парные взаимодействия атомов Cr–Cr и Fe–Cr в неупорядоченном твердом растворе Fe–Cr

| Параметр потенциала (6)    | Cr–Cr             | Fe–Cr             |
|----------------------------|-------------------|-------------------|
| $A, \text{эВ}/\text{Å}^3$  | –168.898865137271 | –213.852389566832 |
| $B, \text{эВ}/\text{Å}^2$  | 906.285552329379  | 1137.86930204304  |
| $C, \text{эВ}/\text{Å}$    | –1637.87907456703 | –2027.50347658983 |
| $D, \text{эВ}$             | 1001.30376921357  | 1213.16378742874  |
| $r_{\text{in}}, \text{Å}$  | 1.13947123074036  | 1.06970915153387  |
| $r_{\text{out}}, \text{Å}$ | 1.79104910491049  | 1.76454645464546  |

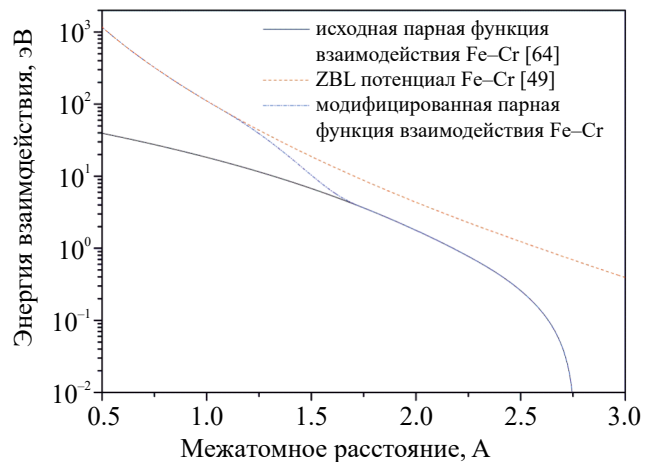
вдоль различных кристаллографических направлений приведены в табл. 1, которая была также дополнена результатами других исследований по этой теме для проведения сравнительного анализа. Исходный парный кросс-потенциал Fe–Cr, модифицированный кросс-потенциал Fe–Cr и ZBL потенциал Fe–Cr показаны на рис. 2.

Модифицированные потенциалы  $\varphi_{\alpha\beta}(r)$ ,  $\alpha, \beta = \text{Fe, Cr}$ , описывающие парные взаимодействия атомов Cr–Cr и Fe–Cr, представим в следующем виде:

$$\varphi_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \text{ZBL}, & r \leq r_{\text{in}} \\ Ar^3 + Br^2 + Cr + D, & r_{\text{in}} \leq r \leq r_{\text{out}} \\ \text{исх. потенциал}, & r \geq r_{\text{out}} \end{cases} \quad (6)$$

где радиусы обрезания  $r_{\text{in}}, r_{\text{out}}$  и коэффициенты  $A, B, C$  и  $D$  кубического сплайна собраны в табл. 2. По сравнению с [65, 71] построенные потенциалы (6) более точно воспроизводят экспериментально измеренные пороговые энергии смещения [70, 72].

МД-моделирование каскадов смещений в неупорядоченном твердом растворе Fe–10 ат.%Cr

**Рис. 2.** Подгонка парной функции взаимодействия Fe–Cr исходного потенциала [64] на коротких расстояниях.

выполнили при температуре кристалла  $T = 20 \text{ К}$ . Используя теорему о вириале [74], определили равновесный параметр решетки  $a_0 = 2.87151 \text{ Å}$ , соответствующий нулевым внутренним напряжениям при температуре моделирования. Моде-

лирование провели в ансамбле *NVE*. Моделируемый кристалл имеет форму параллелепипеда или куба с гранями {100}. Периодические граничные условия использовали на всех гранях кристалла. При малых энергиях ПВА некубическая форма моделируемого кристалла небольшого размера исключает взаимодействие цепочек последовательных замещающих столкновений вдоль направлений <111> со своими изображениями.

Для расчета средних пороговых энергий смещения в неупорядоченном твердом растворе Fe–10 ат.%Cr смоделировали каскады смещений, инициированные ПВА с энергиями  $E_{PKA} = 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000$  и  $5000$  эВ. ПВА вводили вдоль одного из двадцати двух неэквивалентных кристаллографических направлений, приведенных в табл. 3. Для того чтобы имитировать изотропное пространственное и случайное временное распределение ПВА, последние вводили в различных местах моделируемого кристалла в разные моменты времени. Для каждой пары параметров ( $E_{PKA}, \langle hkl \rangle$ ), где  $\langle hkl \rangle$  – это одно из 22 направлений, сгенерировали репрезентативную статистическую выборку из 28 каскадов смещений. В качестве ПВА выбирали как атомы Fe, так и атомы Cr. Таким образом, статистическая выборка, использованная для расчета средних пороговых энергий смещения в неупорядоченном твердом растворе Fe–10 ат.%Cr, содержит результаты МД-моделирования  $2 \times 22 \times 12 \times 28 = 14\,784$  событий первичного дефектообразования.

Число атомов  $N_{\text{бок}}$  в моделируемом кристалле выбирали так, чтобы при низких энергиях ПВА  $100 \text{ эВ} \leq E_{PKA} \leq 750 \text{ эВ}$  смещенные атомы из каскадной области повреждений не выходили за пределы моделируемого кристалла и не взаимодействовали со своими изображениями, а при энергиях ПВА  $1 \text{ кэВ} \leq E_{PKA} \leq 5 \text{ кэВ}$  на один атом мишени приходилось  $\approx 10^{-2}$  эВ энергии ПВА, см. табл. 4. Перед введением ПВА кристалл Fe–10 ат.%Cr приводили в состояние термодинамического равновесия в течение  $1 \times 10^4$  МД-итераций ( $\approx 9$  пс). МД-моделирование выполняли без контроля температуры. Пример изменения температуры Максвелла на разных стадиях ре-

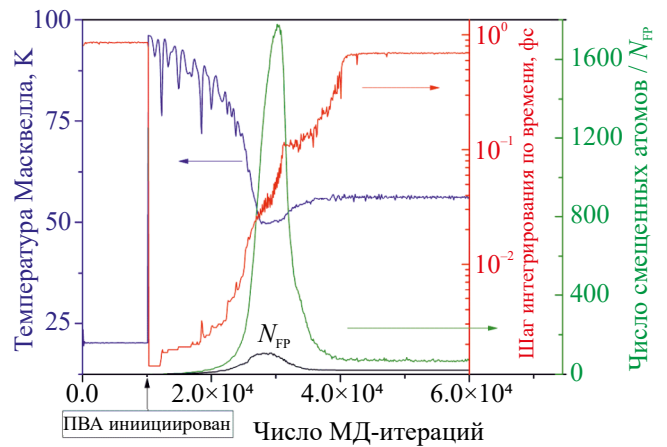


Рис. 3. Изменение температуры Максвелла, шага интегрирования по времени, числа смещенных атомов (зеленая кривая) и пар Френкеля  $N_{\text{ФР}}$  (черная кривая) в процессе релаксации 2 кэВ каскада смещений в неупорядоченном твердом растворе Fe–10 ат.%Cr.

лаксации каскада смещений, инициированного ПВА с энергией  $E_{PKA} = 2$  кэВ, показан на рис. 3. Энергию, вносимую ПВА, не извлекали из системы. Связанный с этим нагрев моделируемого кристалла после релаксации каскада смещений не превышал 36 К, см. рис. 3.

Для МД-моделирования первичного дефектообразования в каскадах смещений в неупорядоченном твердом растворе Fe–10 ат.%Cr использовали программное обеспечение (ПО) собственной разработки, оптимизированное для исследования атомарных систем, далеких от состояния равновесия. Прикладное ПО уже использовали ранее для исследования дефектообразования в каскадах смещений в меди [75],  $\alpha$ -цирконии [75], алюминии [76], никеле [77],  $\alpha$ -титане [78], интерметаллидах и неупорядоченных твердых растворах на основе Ti–Al и Ni–Al [79–81].

Для интегрирования уравнений движения применили алгоритм скоростей Верле [82]. Уравнения движения интегрировали с переменным шагом по времени, см. рис. 3. Для ускорения расчета сил межатомного взаимодействия используемые межатомные потенциалы пред-

Таблица 3. Неэквивалентные кристаллографические направления, вдоль которых инициировали ПВА

|       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <100> |       |       |       |       |       |
| <101> | <111> |       |       |       |       |
| <102> | <112> | <122> |       |       |       |
| <103> | <113> | <123> | <133> |       |       |
| <104> | <114> | <124> | <134> | <203> | <342> |
| <106> | <116> | <126> | <135> | <223> | <344> |



**Таблица 4.** Размеры моделируемых кристаллов

| Энергия ПВА $E_{PKA}$ , эВ | Размеры моделируемого кристалла, $a_0$ | Число атомов $N_{\text{box}}$ в моделируемом кристалле |
|----------------------------|--|--|
| 100                        | 20 × 26 × 29                           | 30 160   |
| 200                        | 25 × 32 × 38                           | 60 800   |
| 300                        | 28 × 34 × 40                           | 76 160   |
| 400                        | 37 × 37 × 37                           | 101 306  |
| 500                        | 37 × 37 × 37                           | 101 306  |
| 750                        | 37 × 37 × 37                           | 101 306  |
| 1000                       | 37 × 37 × 37                           | 101 306  |
| 1500                       | 42 × 42 × 43                           | 151 704  |
| 2000                       | 46 × 47 × 47                           | 203 228  |
| 3000                       | 54 × 53 × 53                           | 303 372  |
| 4000                       | 60 × 58 × 58                           | 403 680  |
| 5000                       | 63 × 63 × 63                           | 500 094  |

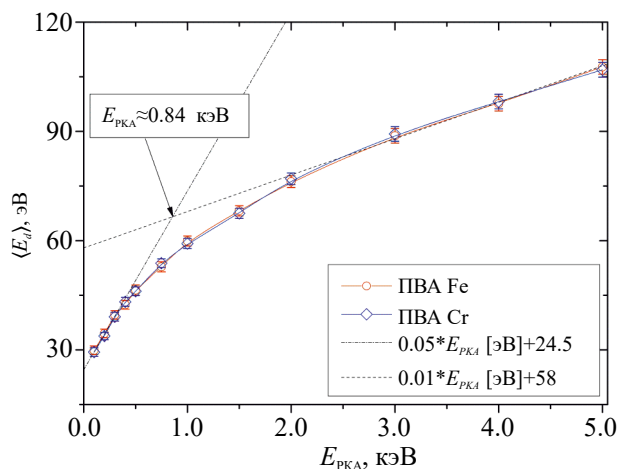
**Таблица 5.** Эффективные пороговые энергии смещения  $E_d$ , эВ, атомов Fe и Cr в ОЦК-неупорядоченном бинарном твердом растворе Fe–10 ат.%Cr, усредненные по двадцати двум смоделированным кристаллографическим направлениям, в зависимости от энергии ПВА

| $E_{PKA}$ , эВ | Fe       | Cr       |
|----------------|----------|----------|
| 100            | 29.9±0.6 | 29.4±0.6 |
| 200            | 34.5±0.6 | 33.8±0.5 |
| 300            | 39.6±0.6 | 39.1±0.6 |
| 400            | 42.4±0.6 | 43.2±0.6 |
| 500            | 46.4±0.7 | 46.1±0.6 |
| 750            | 52.8±0.7 | 53.8±0.6 |
| 1000           | 59.9±0.7 | 59.2±0.7 |
| 1500           | 68.2±0.7 | 67.5±0.7 |
| 2000           | 76.2±0.8 | 77.0±0.8 |
| 3000           | 89±1     | 90±1     |
| 4000           | 98±1     | 98±1     |
| 5000           | 108±1    | 107±1    |

ставили в виде полиномиального разложения по степеням  $r^2$ , где  $r$  – расстояние между взаимодействующими атомами. Дефектную структуру материала определяли на каждом сотом шаге интегрирования уравнений движения тремя различными способами: методом эквивалентных сфер Линдемманна [83], ячеек Вигнера–Зейтца [84] и кластерным анализом [85]. В методе эквивалентных сфер Линдемманна использовали пороговые смещения  $0.3a_0$ ; для идентификации кластеров точечных дефектов при проведении кластерного анализа использован радиус второй координационной сферы.

#### АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Пороговые энергии смещения Fe и Cr в неупорядоченном бинарном твердом растворе Fe–10 ат.%Cr, усредненные по всем смоделированным неэквивалентным кристаллографическим направлениям, представленным в табл. 3, приведены в табл. 5. Как и предполагали ранее, МД-моделирование первичных повреждений не выявило отличий средних пороговых энергий смещения Fe и Cr при одинаковых энергиях ПВА в неупорядоченном твердом растворе



**Рис. 4.** Зависимость средней пороговой энергии смещения ( $\langle E_d \rangle$ ) от  $E_{PKA}$  в неупорядоченном бинарном модельном сплаве Fe–10 ат. %Cr. 95% доверительный интервал показан планками.

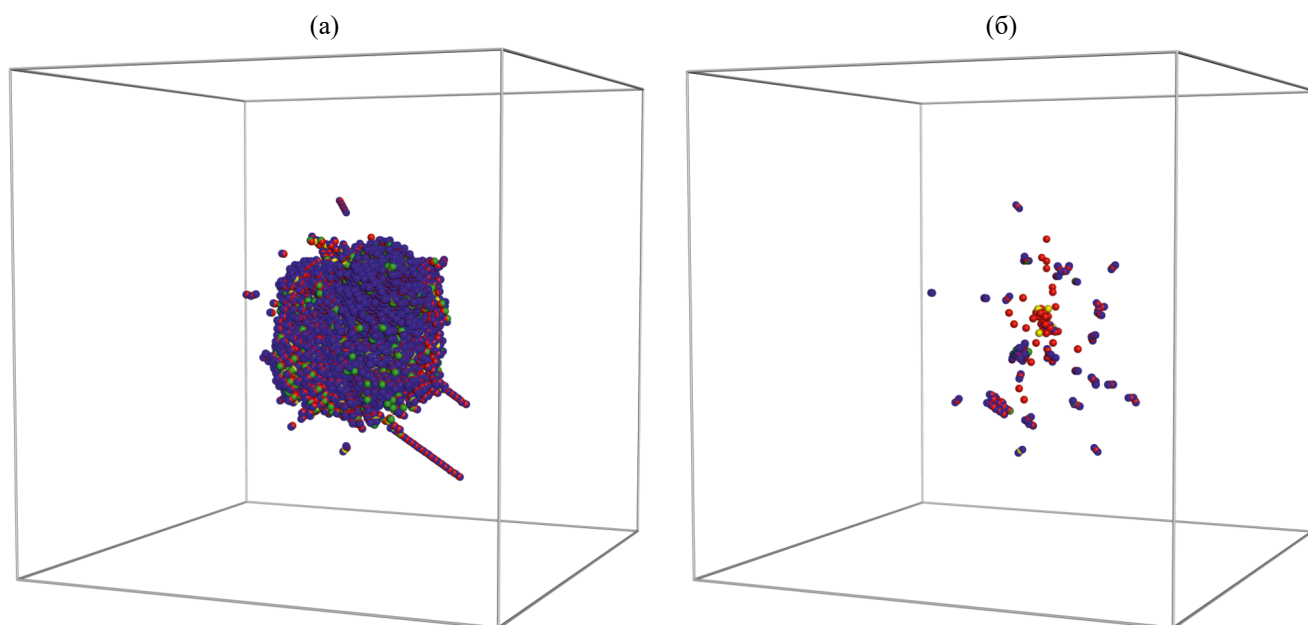
Fe–10 ат. %Cr во всем рассмотренном интервале энергий  $100 \text{ эВ} \leq E_{PKA} \leq 5 \text{ кэВ}$ .

Пороговая энергия смещения ( $\langle E_d \rangle$ ) атомов Fe и Cr в неупорядоченном бинарном твердом растворе Fe–10 ат. %Cr, усредненная по телесному углу как функция  $E_{PKA}$ , показана на рис. 4.

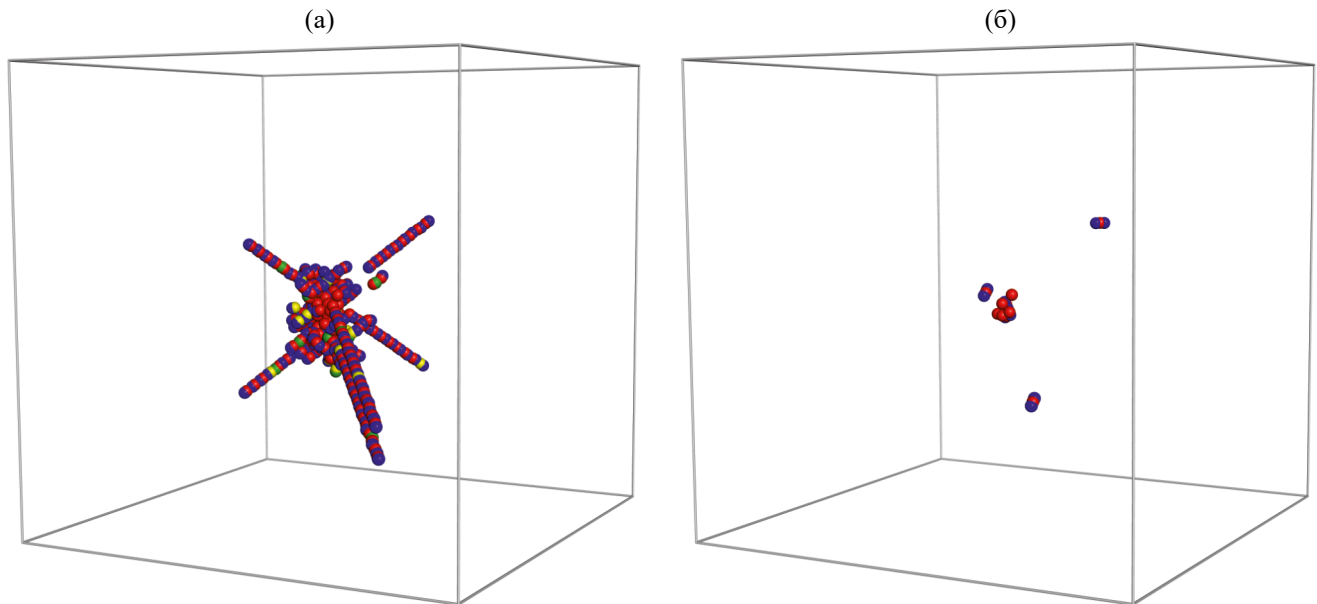
Зависимость  $\langle E_d \rangle$  от  $E_{PKA}$  распадается на два линейных фрагмента, недвусмысленно указывая

на два доминирующих механизма дефектообразования. При больших энергиях  $E_{PKA}$  ПВА инициирует каскад смещений, см. пример на рис. 5. Эффективность дефектообразования в каскаде смещений относительно невелика благодаря рекомбинации радиационных дефектов в каскадной области повреждений. При низких энергиях  $E_{PKA}$  ПВА не создает каскадной области повреждений, см. пример на рис. 6. Результатом упругого рассеяния ПВА на атомах мишени является формирование цепочек последовательных замещающих столкновений (см. рис. 6а), и образование изолированных точечных дефектов. Пространственное разделение точечных дефектов затрудняет их рекомбинацию, и эффективность дефектообразования, количественной мерой которой является относительно низкая средняя энергия пороговых смещений, оказывается повышенной. Несмотря на различие механизмов дефектообразования при низких и относительно высоких энергиях ПВА, распределение радиационных дефектов, оставшихся после релаксации атомных смещений, имеет выраженный центральноасимметричный характер с обогащенным вакансиями ядром и междоузлиями, расположенными на периферии.

Плавный переход от одного механизма дефектообразования к другому происходит в интервале энергий  $400 \text{ эВ} \leq E_{PKA} \leq 2 \text{ кэВ}$ , см. рис. 4.



**Рис. 5.** (а) Каскадная область повреждений, создаваемая 5 кэВ ПВА Fe, инициированным вдоль кристаллографического направления  $\langle 134 \rangle$ , в неупорядоченном твердом растворе Fe–10 ат. %Cr. (б) Точечные дефекты и их кластеры, оставшиеся после релаксации каскада смещений, показанного на рис. 5а, размеры и ориентация сохранены. Синим и зеленым цветом показаны смещенные атомы Fe и Cr соответственно. Красным и желтым цветом обозначены вакантные узлы, которые изначально занимали атомы Fe и Cr соответственно. Для просмотра цветного изображения читателю следует обратиться к электронной версии статьи.



**Рис. 6.** (а) Цепочки последовательных замещающих столкновений, создаваемые 400 эВ ПВА Fe, инициированным вдоль кристаллографического направления  $\langle 111 \rangle$  в неупорядоченном бинарном сплаве Fe–10 ат.%Cr. (б) Изолированные точечные дефекты, оставшиеся после релаксации атомных смещений, показанных на рис. 6а. Цветовая кодировка совпадает с рис. 5.

Зависимость  $\langle E_d(E_{PKA}) \rangle$  не имеет особенных точек, и однозначно определить пороговую энергию ПВА, при которой образование изолированных точечных дефектов сменяется дефектообразованием в каскадах, не получится. Но при необходимости в качестве такой пороговой энергии можно принять точку пересечения асимптот кривой  $\langle E_d(E_{PKA}) \rangle$  на рис. 4. В рассматриваемом бинарном твердом растворе эта пороговая энергия оказалась равна  $E_{cc} \approx 0.84$  кэВ.

Отдельного комментария заслуживает собственно  $\langle E_d \rangle$  как функция  $E_{PKA}$ . NRT-стандарт [55], используемый для оценки уровня накопленной дозы облучения, не имеет никакой функциональной зависимости пороговой энергии смещения  $E_d$ . Результаты МД, демонстрирующие зависимость  $E_d$  от  $E_{PKA}$ , указывают на потерю энергии ПВА за счет подпороговых взаимодействий, вклад которых в диссипацию энергии ПВА очевидно возрастает с ростом  $E_{PKA}$ , см. табл. 5. Таким образом, без учета подпороговых взаимодействий каскадная функция и рассчитанная величина накопленной дозы облучения будут сильно переоценены по сравнению с фактическим уровнем радиационных повреждений облучаемого материала.

Чтобы “очистить”  $E_d$  от вклада слабых подпороговых взаимодействий ПВА с окружающими атомами, не приводящих к образованию радиационных дефектов, необходимо экстраполировать построенную линейную зависимость  $\langle E_d \rangle$  от  $E_{PKA}$  в область  $E_{PKA} \rightarrow 0$ , см. рис. 4. Полученное

значение  $\langle E_d \rangle = 24.5 \pm 0.6$  эВ и будет искомым пороговой энергией смещения Fe и Cr в неупорядоченном бинарном твердом растворе Fe–10 ат.%Cr. Как и предполагали, средняя пороговая энергия смещения не зависит от типа ПВА и одинакова для атомов Fe и Cr.

Следует, однако, отметить, что использование пороговой энергии смещения  $\langle E_d \rangle = 24.5 \pm 0.6$  эВ при расчете каскадной функции (1) в представлении Кинчина–Пиза неизбежно приведет к переоценке числа пар Френкеля, образованных в неупорядоченном твердом растворе Fe–10 ат.%Cr, облучаемом быстрыми частицами в режиме упругих потерь энергии. Отклонение от реальной величины  $N_{FP}$  в сторону больших значений будет тем значительнее, чем выше энергия ПВА.

Результаты МД-моделирования первичных повреждений в модельном сплаве Fe–10 ат.%Cr указывают на то, что реальный вклад подпороговых смещений атомов, не приводящих к образованию радиационных дефектов, в диссипацию энергии ПВА, оказывается выше, чем это предсказывается NRT стандартом/ моделью Кинчина–Пиза. Чтобы корректно учесть потери энергии ПВА на подпороговые смещения атомов из равновесных положений в узлах кристаллической структуры мишени, в выражение (1) для расчета каскадной функции предлагается подставить “эмпирическую” линейную зависимость средней пороговой энергии смещения  $\langle E_d \rangle$  от  $E_{PKA}$ , построенную на основе анализа

**Таблица 6.** Значения параметров  $\chi$  и  $E_\chi$  модифицированной каскадной функции (7)

| $E_{PKA}$                          | $\chi$ | $E_\chi, \text{эВ}$ |
|------------------------------------|--------|---------------------|
| $2E_\chi \leq E_{PKA} \leq E_{CC}$ | 0.05   | 24.5                |
| $E_{PKA} \leq E_{CC}$              | 0.01   | 58                  |

результатов МД-моделирования первичных повреждений, см. рис. 4:

$$N_{FP} = \frac{0.8E_{PKA}}{2(\chi E_{PKA} + E_\chi)}. \quad (7)$$

Здесь параметры  $\chi$  и  $E_\chi$  определяются величиной энергии ПВА  $E_{PKA}$  и, в зависимости от режима первичного дефектообразования, принимают значения, приведенные в табл. 6. Верхняя строчка значений параметров  $\chi$  и  $E_\chi$  в табл. 6 отвечает режиму образования изолированных точечных дефектов при низких энергиях ПВА  $E_{PKA} \leq E_{CC}$ . Увеличение энергии ПВА  $E_{PKA}$  выше  $E_{CC} \approx 0.84$  кэВ ведет к переходу от образования изолированных точечных дефектов к дефектообразованию в каскадах смещений и соответствующей смене значений параметров  $\chi$  и  $E_\chi$  при вычислении каскадной функции (7).

## ВЫВОДЫ

Методом МД смоделирован процесс первичного радиационного дефектообразования в бинарном модельном сплаве Fe–10 ат. %Cr, химический состав которого совпадает с примерным содержанием основных компонент перспективных низкоактивируемых ФМ сталей 16X12M-BCФБР-Ш (ЭП823-Ш), 12X12M1БФР-Ш (ЭП450-Ш), 16X12B2ФТаР (ЭК-181, RUSFER-EK-181), EUROFER-97, T91, F82H, CLAM для использования в активных зонах энергетических реакторов на быстрых нейтронах и реакторах синтеза. Сгенерированная репрезентативная статистическая выборка включает в себя 14784 события первичного дефектообразования, инициированных Fe и Cr ПВА с энергиями  $100 \text{ эВ} \leq E_{PKA} \leq 5 \text{ кэВ}$ .

Усреднение числа пар Френкеля, образованных в результате упругого рассеяния ПВА на атомах исследуемой мишени, позволило идентифицировать два механизма дефектообразования при облучении неупорядоченных бинарных твердых растворов Fe–Cr быстрыми частицами. Показано, что ПВА с энергиями  $E_{PKA} \lesssim 0.84$  кэВ не образуют каскадов смещений, а радиационные дефекты, возникающие в результате рассеяния таких низкоэнергетичных ПВА, расположены далеко друг от друга. ПВА с энергиями  $E_{PKA} \gtrsim 0.84$  кэВ, напротив, образуют каскады

смещений, в результате релаксации которых в ряде случаев наблюдается образование кластеров точечных дефектов.

Плавный переход от образования изолированных точечных дефектов к дефектообразованию в каскадах смещений происходит в интервале энергий ПВА  $400 \text{ эВ} \leq E_{PKA} \leq 2 \text{ кэВ}$ . Оценочное значение минимальной энергии ПВА  $E_{CC} \approx 0.84$  кэВ, необходимой для образования каскада смещений в бинарном неупорядоченном твердом растворе Fe–10 ат. %Cr, определили по пересечению асимптот зависимости  $\langle E_d(E_{PKA}) \rangle$  при больших и малых значениях  $E_{PKA}$ .

Предложен простой способ вычисления пороговой энергии смещения в материалах, с помощью которого определены средние пороговые энергии смещения атомов Fe и Cr в бинарном модельном сплаве Fe–10 ат. %Cr. Как и было предсказано, эти энергии не зависят от типа ПВА и равны  $24.5 \pm 0.6$  эВ.

На основании результатов МД-моделирования каскадная функция в модели Кинчина–Пиза модифицирована таким образом, чтобы корректно учесть потери энергии ПВА на подпороговые смещения атомов в исследуемом материале во всем интервале рассматриваемых значений  $E_{PKA}$ .

Исследования выполнены с использованием ресурсов и оборудования 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/>.

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Little E.A., Stow D.A. Void-swelling in irons and ferritic steels: II. An experimental survey of materials irradiated in a fast reactor // J. Nuclear Mater. 1979. V. 87:1. P. 25–39.
2. Hashimoto N., Kasada R., Raj B., Vijayalakshmi M. 3.05 – Radiation Effects in Ferritic Steels and Advanced Ferritic-Martensitic Steels / Konings R.J.M., Stoller R.E. Eds. Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition). Elsevier. 2020. P. 226–254.
3. Masuyama F. New Developments in Steels for Power Generation Boilers / in Ramaswamy Viswanathan, Jack Nutting Eds. Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. IOM Communications Ltd. The Institute of Materials. 1999. Book 708. P. 33–48.
4. Orr J., Sanderson S.J. Examination of the Potential for 9%Cr1%Mo Steel as Thick Section Tubeplates in Fast Reactors // Proceedings of Topical Conference on

- Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies // Metallurgical Soc of AIME. 1984. P. 261–267.
5. *Cawthorne C., Fulton E.* Voids in Irradiated Stainless Steel // Nature. 1967. V. 216. P. 575–576.
  6. *Garner F.A., Gelles D.S.* Neutron-induced swelling of commercial alloys at very high exposures / in: Packan N.H., Stoller R.E., Kumar A.S. Eds. Effects of Radiation on Materials: 14th International Symposium. ASTM STP1046. V. 2. 1990. American Society for Testing and Materials. Philadelphia. P. 673–683.
  7. *Bishop J.F.W.* Metallurgy in Relation to Reactor Design and Development / Dimensional Stability and Mechanical Behaviour of Irradiated Metals and Alloys. British Nuclear Energy Society. London. 1984. V. 2. P. 115–124.
  8. *Bennett J.W., Horton K.E.* Materials requirements for liquid metal fast breeder reactors // Metall Trans. A. 1978. V. 9. P. 143–149
  9. *Harries D., Stranding J., Barnes W., Lloyd G.* The U.K. Fast Reactor Materials Programme / in: Brager H., Perrin J. Eds., Effects of Radiation on Materials: Eleventh Conference. ASTM STP 782. American Society for Testing and Materials. Philadelphia PA. 1982. P. 1197–1217.
  10. *Chen Y.* Irradiation Effects of HT-9 Martensitic Steel // Nucl. Eng. Techn. 2013. V. 45:3. P. 311–322.
  11. *Zheng C., Reese E.R., Field K.G., Marquis E., Maloy S.A., Kaoumi D.* Microstructure response of ferritic/martensitic steel HT9 after neutron irradiation: effect of dose // J. Nucl. Mater. 2019. V. 523. P. 421–433.
  12. *Zheng C., Reese E.R., Field K.G., Marquis E., Maloy S.A., Kaoumi D.* Microstructure response of ferritic/martensitic steel HT9 after neutron irradiation: effect of temperature // J. Nucl. Mater. 2020. V. 528. P. 151845.
  13. *Toloczko M.B., Garner F.A.* Variability of Irradiation Creep and Swelling of HT9 Irradiated to High Neutron Fluence at 400–600 °C / in Nanstad R.K., Hamilton M.L., Garner F.A., Kumar A.S. Eds, Effects of Radiation on Materials: 18th International Symposium. ASTM STP 1325. American Society for Testing and Materials. Philadelphia PA. 1999. P. 765–779.
  14. *Field K.G., Eftink B.P., Parish C.M., Saleh T.A., Maloy S.A.* Synergies Between  $\alpha'$  and Cavity Formation in HT-9 Following High Dose Neutron Irradiation // ORNL/TM-2017/274 Rev. 0. 2017. 18 p.
  15. *Maloy S.A., Saleh T.A., Anderoglu O., Romero T.J., Odette G.R., Yamamoto T., Li S., Cole J.I., Fielding R.* Characterization and comparative analysis of the tensile properties of five tempered martensitic steels and an oxide dispersion strengthened ferritic alloy irradiated at  $\approx 295$  °C to  $\approx 6.5$  dpa // J. Nucl. Mater. 2016. V. 468. P. 232–239.
  16. *Jiao Z., Taller S., Field K., Yeli G., Moody M.P., Was G.S.* Microstructure evolution of T91 irradiated in the BOR60 fast reactor // J. Nucl. Mater. 2018. V. 504. P. 122–134.
  17. *Tan L., Kim B.K., Yang Y., Field K.G., Gray S., Li M.* Microstructural evolution of neutron-irradiated T91 and NF616 to  $\sim 4.3$  dpa at 469 °C // J. Nucl. Mater. 2017. V. 493. P. 12–20.
  18. *Taller S., Jiao Zh., Field K., Was G.S.* Emulation of fast reactor irradiated T91 using dual ion beam irradiation // J. Nucl. Mater. 2019. V. 527. P. 151831.
  19. *Adisa S.B., Blair R., Swenson M.J.* Comparison of microstructure evolution in Fe<sup>2+</sup> or neutron-irradiated T91 at 500 °C // Materialia. 2020. V. 12. P. 100770.
  20. *Konstantinović M.J., Stergar E., Lambrecht M., Gavrilov S.* Comparison of the mechanical properties of T91 steel from the MEGAPIE, and TWIN-ASTIR irradiation programs // J. Nucl. Mater. 2016. V. 468. P. 228–231.
  21. *Dai Y., Krsjak V., Kuksenko V., Schäublin R.* Microstructural changes of ferritic/martensitic steels after irradiation in spallation target environments // J. Nucl. Mater. 2018. V. 511. P. 508–522
  22. *Tissot O., Gavoille P., Verhaeghe B., Henry J.* Mechanical and microstructural analysis of an EM10 wrapper tube after neutron irradiation in Phénix // J. Nucl. Mater. 2021. V. 543. P. 152575.
  23. *Dubuisson P., Gilbon D., Séran J.L.* Microstructural evolution of ferritic-martensitic steels irradiated in the fast breeder reactor Phénix // J. Nucl. Mater. 1993. V. 205. P. 178–189.
  24. *Séran J.L., Levy V., Dubuisson P., Gilbon D., Maillard A., Fissolo A., Tournon H., Cauvin R., Chalony A., Le Boulbin E.* Behavior under neutron irradiation of the 15–15Ti and EM10 steels used as standard materials of the phenix fuel subassembly / 15 International Symposium on the Effects of Radiation on Materials. 1990. (CEA-CONF-10217). France.
  25. *Klueh R.L.* Chromium-molybdenum steels for fusion reactor first walls – a review // Nucl. Eng. Design. 1982. V. 72:3. P. 329–344.
  26. *Yano Y., Yoshitake T., Yamashita S., Akasaka N., Onose S., Watanabe S., Takahashi H.* Effects of Fast Reactor Irradiation Conditions on Tensile and Transient Burst Properties of Ferritic/Martensitic Steel Claddings // J. Nucl. Sci. Techn. 2007. V. 44:12. P. 1535–1542.
  27. *Yano Y., Yoshitake T., Yamashita S., Akasaka N., Onose S., Takahashi H.* Tensile and transient burst properties of advanced ferritic/martensitic steel claddings after neutron irradiation // J. Nucl. Mater. 2007. V. 367–370. Part A. P. 127–131.
  28. *Yano Y., Yamashita S., Ohtsuka S., Kaito T., Akasaka N., Shibayama T., Watanabe S., Takahashi H.* Mechanical properties and microstructural stability of 11Cr-ferritic/martensitic steel cladding under irradiation // J. Nucl. Mater. 2010. V. 398:1–3. P. 59–63.
  29. *Bagley K., Little E.A., Levy V., Alamo A.* European development of ferritic-martensitic steels for fast reactor wrapper applications // CEA-CONF-9369. France. 1987. 25 p.
  30. *Ehrlich K., Harries D.R., Möslang A.* Characterization and Assessment of Ferritic/ Martensitic Steels // FZKA 5626. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe. 1997. 101 p.

31. Klueh R.L., Nelson A.T. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 371:1–3. P. 37–52.
32. Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Influence of high dose neutron irradiation on microstructure of EP-450 ferritic-martensitic steel irradiated in three Russian fast reactors // *J. Nucl. Mater.* 2004. V. 329–333. Part A. P. 319–323.
33. Porollo S.I., Dvoryashin A.M., Ivanov A.A., Konobeev Yu. V., Shulepin S.V. Study of Phase-Structural Transformations Resulting in Low-Temperature Radiation Embrittlement in Ferritic-Martensitic Steel // *At Energy.* 2019. V. 126. P. 39–45.
34. Kupriyanova Y.E., Bryk V.V., Kalchenko A.S., Voyevodin V.N. Single and dual ion irradiation effects on swelling behavior of EP-450 ferritic-martensitic steel // *East European J. Phys.* 2015. V. 2(1). P. 46–52.
35. Vilensky O. Yu., Ryabtsov A.V. Mathematical models of radiation-induced swelling and creep of casing steel EP-450 of fast sodium reactors active zone assembly // *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear and Reactor Constants.* 2017. V. 3:17. P. 199–209.
36. Грачев А.Ф., Забудько Л.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Науменко И.А., Крюков Ф.Н., Чертопятов Е.В., Мариненко Е.Е., Поролло С.И. Кратковременные механические свойства ферритно-мартенситной стали ЭП823-Ш после высокодозового нейтронного облучения // *Атомная энергия.* 2021. Т. 130. № 6. С. 306–309.
37. Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Никитин А.А., Хомич А.А., Хорошилов В.В., Богачев А.А., Лукьянчук А.А., Разницын О.А., Шутлов А.С., Кулевой Т.В., Федин П.А., Васильев А.Л., Пресняков М.Ю., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М., Никитина А.А. Исследование микроскопических причин радиационного упрочнения сталей ЭК-181 и ЧС-139 с помощью имитационного облучения ионами // *Перспективные материалы.* 2019. № 12. С. 39–51.
38. Митрофанова Н.М., Целищев А.В., Агеев В.С., Буданов Ю.П., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Решетников Ф.Г., Бибилашвили Ю.К., Шкабура И.А., Иванов Ю.А. Конструкционные материалы для оболочек твэлов и чехлов ТВС реактора БН-600 // *Изв. вузов. Ядерная энергетика.* 2011. № 1. С. 211–264.
39. Арбузов В.Л., Гощицкий Б.Н., Данилов С.Е., Козлов А.В., Сагарадзе В.В., Чернов В.М. Влияние нейтронного и электронного облучений на структурно-фазовые превращения в стали Fe-12Cr-2W-V-Ta-V с различными исходными термообработками // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 4. С. 395–399.
40. Блохин Д.А., Леонтьева-Смирнова М.В., Чернов В.М., Блохин А.И., Демин Н.А., Сипачев И.В. Ядерные физические свойства ферритно-мартенситной стали ЭК-181 в условиях длительного нейтронного облучения в быстром БН-600 и термоядерном ДЕМО-РФ реакторах // *Перспективные материалы.* 2010. № 4. С. 26–33. Blokhin D.A., Leontyeva-Smirnova M.V., Chernov V.M., Blokhin A.I., Demin N.A., Sipachev I.V. Nuclear Physical Properties of Ferritic-Martensitic Steel EK-181 under Conditions of Long-Term Neutron Irradiation in Fast Breeder BN-600 and Fusion DEMO-RF Reactors // *Inorganic Mater.: Appl. Research.* 2011. V. 2. № 2. P. 129–135.
41. Aydogan E., Chen T., Gigax J.G., Chen D., Wang X., Dzhumayev P.S., Emelyanova O.V., Ganchenkova M.G., Kalin B.A., Leontiva-Smirnova M., Valiev R.Z., Enikeev N.A., Abramova M.M., Wu Y., Lo W.Y., Yang Y., Short M., Maloy S.A., Garner F.A., Shao L. Effect of self-ion irradiation on the microstructural changes of alloy EK-181 in annealed and severely deformed conditions // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 487. P. 96–104.
42. Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Лукьянчук А.А., Шутлов А.С., Разницын О.А., Никитин А.А., Залужный А.Г., Кулевой Т.В., Куйбида Р.П., Андрианов С.Л., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М., Никитина А.А. Исследование наноструктуры ферритно-мартенситной стали ЧС-139 в исходном состоянии и после облучения ионами Fe // *Перспективные материалы.* 2017. № 11. С. 5–17.
43. Богданов С.Г., Гощицкий Б.Н., Пархоменко В.Д., Леонтьева-Смирнова М.В., Чернов В.М. Кристаллические и магнитные структуры. Исследование наноструктуры ферритно-мартенситных 12%-хромистых сталей методом малоуглового рассеяния нейтронов // *ФТТ.* 2014. Т. 56:1. С. 9–20.
44. Cai W., Li J., Uberuaga B.P., Yip S. 1.18 – Molecular Dynamics / Konings R.J.M., Stoller R.E. Eds. *Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition).* Elsevier, Amsterdam. 2020. V. 1. P. 573–594.
45. Nordlund K. Historical review of computer simulation of radiation effects in materials // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 520. P. 273–295.
46. Stoller R.E., Zarkadoula E. 1.20 – Primary Radiation Damage Formation in Solids / Konings R.J.M., Stoller R.E. Eds. *Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition).* Elsevier, Amsterdam. 2020. V. 1. P. 620–662.
47. Nordlund K., Sand A.E., Granberg F., Zinkle S.J., Stoller R., Averbach 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.
48. Nordlund K., Zinkle S.J., Sand A.E., Granberg F., Averbach R.S., Stoller R.E., Suzudo T., Malerba L., Banhart F., Weber W.J., Willaime F., Dudarev S.L., Simeone D. Primary radiation damage: A review of current understanding and models // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 512. P. 450–479.
49. Ziegler J.F., Biersack J.P. The Stopping and Range of Ions in Matter / in: Bromley D.A. Eds. *Treatise on Heavy-Ion Science.* 1985. Springer, Boston, MA. P. 93–129.



50. Ziegler J.F., Biersack J., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Matter 1<sup>st</sup> ed. Pergamon Press. 1985. 321 p.
51. Ziegler J.F. SRIM-2003 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2004. V. 219–220. P. 1027–1036.
52. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D. SRIM—The Stopping Range of Ions in Matter. SRIM Co. 2008. 405 p.
53. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM – The stopping and range of ions in matter // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2010. V. 268. Issues 11–12. P. 1818–1823.
54. <http://www.srim.org/SRIM/SRIM-2013-Std.e>.
55. Norgett M.J., Robinson M.T., Torrens I.M. A proposed method for calculating displacement dose rates // Nucl. Eng. Design. 1975. V. 33:1. P. 50–54.
56. Kozlov K., Shabashov V., Kozlov A., Sagaradze V., Semyonkin V., Panchenko V., Zamatovskii A., Kataeva N., Nikitina A. Mössbauer spectroscopy investigation of the effect of a high-dose neutron irradiation on the atomic redistribution in the industrial steel EP823 // J. Nucl. Mater. 2022. V. 558. P. 153384.
57. Bhattacharya A., Chen X., Graening T., Geringer J.W., Reed J., Henry J., Pilloni L., Terentyev D., Puype A., Byun T.S., Katoh Y., Rieth M., Zinkle S.J. Irradiation hardening and ductility loss of Eurofer97 steel variants after neutron irradiation to ITER-TBM relevant conditions // Fusion Eng. Design. 2021. V. 173. P. 112935.
58. Klimenkov M., Jäntschi U., Rieth M., Möslang A. Correlation of microstructural and mechanical properties of neutron irradiated EUROFER97 steel // J. Nucl. Mater. 2020. V. 538. P. 152231.
59. Shiba K., Hishinuma A., Tohyama A., Masamura K. Properties of Low Activation Ferritic Steel F82H IEA Heat. Interim Report of IEA Round-robin Tests (1) / JAERI-Tech 97–038. 1997. Japan Atomic Energy Research Institute. 118 p.
60. Wakai E., Ando M., Matsukawa S., Taguchi T., Yamamoto T., Tomita H., Takada F. Effect of Initial Heat Treatment on DBTT of F82H Steel Irradiated by Neutrons // Fusion Science and Technology. 2005. V. 47:4. P. 856–860.
61. Huang S.S., Kitao S., Kobayashi Y., Yoshiie T., Xu Q., Sato K., Seto M. Study of neutron irradiation on F82H alloys by Mössbauer spectroscopy // J. Nucl. Mater. 2015. V. 456. P. 266–271.
62. Coppola R., Lindau R., May R.P., Möslang A., Valli M. Microstructural investigation of low-dose neutron irradiation effects in martensitic steels for nuclear application by means of small-angle neutron scattering // J. Appl. Crystal. 2007. V. 40. P. s142–s146.
63. Huang Q. FDS Team, Development status of CLAM steel for fusion application // J. Nucl. Mater. 2014. V. 455. Issues 1–3. P. 649–654.
64. Eich S.M., Beinke D., Schmitz G. Embedded-atom potential for an accurate thermodynamic description of the iron-chromium system // Comp. Mater. Sci. 2015. V. 104. P. 185–192.
65. Olsson P., Wallenius J., Domain C., Nordlund K., Malerba L. Two-band modeling of  $\alpha$ -prime phase formation in Fe-Cr // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 214119.
66. Olsson P., Wallenius J., Domain C., Nordlund K., Malerba L. Erratum: Two-band modeling of  $\alpha$ -prime phase formation in Fe-Cr [Phys. Rev. B72 (2005) 214119] // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 229906.
67. 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.
68. Ackland G.J., Mendelev M.I., Srolovitz D.J., Han S., Barashev A.V. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in  $\alpha$ -iron // J. Phys.: Condensed Matter. 2004, V. 16. P. S2629–S2642.
69. 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 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1995. V. 102. Issues 1–4. P. 183–197.
70. Biget M., Maury F., Vajda P., Lucasson A., Lucasson P. Atomic displacements in low temperature irradiated chromium crystals // J. Phys. 1979. V. 40. P. 293–298.
71. Chakarova R., Pontikis V., Wallenius J. Development of FeCr many body potential and cohesion model / Delivery Report WP6, SPIRE project, EC contract no. FIKW-CT-2000–00058. 2002. 25 p.
72. Maury F., Biget M., Vajda P., Lucasson A., Lucasson P. Anisotropy of defect creation in electron-irradiated iron crystals // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 5303–5313.
73. Juslin N., Nordlund K., Wallenius J., Malerba L. Simulation of threshold displacement energies in FeCr // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2007. V. 255. Issue 1. P. 75–77.
74. Фок В.А. Начала квантовой механики. М.: Наука, 1976. 376 с.
75. Voskoboynikov 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.
76. Воскобойников П.Е. Радиационные дефекты в алюминии. Моделирование первичных повреждений в объеме материала // ФММ. 2019. Т. 120. № 1. С. 3–10.
77. Воскобойников П.Е. Моделирование первичных радиационных повреждений в никеле // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 18–24.
78. Воскобойников П.Е. МД моделирование каскадов столкновений в  $\alpha$ -Ti. Часть 1. Число дефектов, вре-

- мя релаксации и морфология каскадной области смещений // ФММ. 2023. Т. 124. № 8. С. 671–678.
79. Voskoboinikov R. A contribution of  $L1_0$  ordered crystal structure to the high radiation tolerance of  $\gamma$ -TiAl intermetallics // Instr. Meth. Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 92–97.
80. Voskoboinikov R. An insight into radiation resistance of  $D0_{19}$   $Ti_3Al$  intermetallics // J. Nucl. Mater. 2019. V. 519. P. 239–246.
81. Voskoboinikov R. MD simulations of primary damage formation in  $L1_2$   $Ni_3Al$  intermetallics // J. Nucl. Mater. 2019. V. 522. P. 123–135.
82. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Clarendon, Oxford. 1987. 408 p.
83. Lindemann P. Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen // Phys. Zeitschrift. 1910. V. 11. P. 609–612.
84. Nordlund K., Averbach R.S. Point defect movement and annealing in collision cascades // Phys. Review B. 1997. V. 56. P. 2421–2431.
85. 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.

## EVALUATION OF THE THRESHOLD DISPLACEMENT ENERGY IN Fe–Cr FERRITIC-MARTENSITIC STEELS

R. E. Voskoboinikov<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>National Research Nuclear University MEPHI, Moscow, 115409 Russia

<sup>2</sup>National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

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

Molecular dynamics (MD) simulations are applied to study primary damage formation in a Fe–10 at.% Cr binary model alloy. 14784 events of radiation defect formation are initiated by either Fe or Cr primary knocked-out atoms (PKAs) with PKA energies  $100 \text{ eV} \leq E_{PKA} \leq 5 \text{ keV}$  introduced along twenty-two non-equivalent crystallographic directions. The generated sample is used to calculate the average threshold displacement energies. It is shown that in the considered material the average threshold displacement energy of Fe and Cr atoms is the same and equals  $\langle E_d \rangle = 24.5 \pm 0.6 \text{ eV}$ . It is also established that the dependence of  $E_d$  on  $E_{PKA}$  splits into two linear fragments determined by the governing defect formation mechanism. The formation of isolated point defects at low PKA energies  $E_{PKA} \leq E_{cc}$ , where  $E_{cc} \approx 0.84 \text{ keV}$ , is replaced by defect formation in collision cascades initiated by PKAs with energy  $E_{PKA} \geq E_{cc}$ . Using MD simulation results, we modified the cascade function in the Kinchin–Pease model to take into account the dependence of the threshold displacement energy on the PKA energy.

**Keywords:** molecular dynamics, primary damage formation, ferritic-martensitic steels, threshold displacement energy, Kinchin–Pease model, NRT standard

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.213.2:539.219.3:548.51

### АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМОРФНЫХ ФАЗ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{87}Ni_8Y_5$

© 2024 г. Е. А. Свиридова<sup>a, b, \*</sup>, С. В. Васильев<sup>a, b</sup>, В. И. Ткач<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБНУ “Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина”,  
ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283048 Россия

<sup>b</sup>ФГБОУ ВО “Донбасская национальная академия строительства и архитектуры”,  
ул. Державина, 2, Макеевка, 286123 Россия

\*e-mail: ksvir@list.ru

Поступила в редакцию 04.05.2024 г.

После доработки 27.06.2024 г.

Принята к публикации 30.06.2024 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенографического анализа изучена кинетика формирования нанофазных композитов и эволюция их структурных параметров в металлических стеклах  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  и  $Al_{87}Ni_8Y_5$  с различной термической устойчивостью в условиях нагрева со скоростью 0.083 К/с. С использованием оригинальной и ряда известных моделей определены количественные изменения скоростей зарождения и роста нанокристаллов Al, а также значения кинетических (коэффициенты диффузии) и термодинамических (работа образования зародышей критического размера, разность термодинамических потенциалов аморфной и кристаллической фаз и удельная свободная энергия границы раздела зародыш/материнская фаза) параметров. По результатам сравнительного анализа установлено, что основной причиной повышенной термической устойчивости стекла  $Al_{87}Ni_8Y_5$  по сравнению со стеклом  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  является более низкая диффузионная подвижность атомов.

**Ключевые слова:** металлические стекла, термическая устойчивость, нанокристаллизация, скорости зарождения и роста, диффузия, термодинамическая движущая сила, удельная свободная межфазная энергия

**DOI:** 10.31857/S0015323024100076, **EDN:** JFGHZO

#### ВВЕДЕНИЕ

Возможность получения металлических стекол была впервые экспериментально установлена в лабораторных условиях в 1960 г. [1], а уже в 2001 г рынок аморфных сплавов, получаемых закалкой из жидкого состояния, составлял несколько сотен миллионов евро [2]. Причина столь бурного прогресса заключается в высоком уровне ряда физических свойств металлических стекол, прежде всего магнитно-мягких сплавов, и в уникальных сочетаниях свойств. Однако аморфное состояние является термодинамически неравновесным и, следовательно, все металлические стекла имеют тенденцию к кристаллизации, которая сопровождается кардинальным изменением свойств. В большинстве стекол кристаллизация приводит к деградации физических свойств, однако в 90-е годы были открыты группы аморфных сплавов на основе железа

[3] и алюминия [4], частичная кристаллизация которых, происходящая путем формирования в аморфной матрице большого количества нанокристаллов на основе базового компонента, приводит к заметному дополнительному улучшению магнитных и прочностных свойств. Если учесть, что формирование металлических стекол является следствием практически полного подавления процесса формирования кристаллических фаз в затвердевающем расплаве, неудивительно, что процесс кристаллизации играет ключевую роль в разработке материалов с аморфной и нанокристаллической структурами.

Одна из важнейших характеристик металлических стекол – это термическая устойчивость, количественными характеристиками которой являются значения времени или температуры начала кристаллизации аморфной фазы ( $t_{\text{ons}}$  и  $T_{\text{ons}}$ ) соответственно в изотермических условиях или при нагреве с постоянной скоростью. Тер-

мическая устойчивость стекол зависит от ряда факторов — таких как механизм кристаллизации и термическая предыстория, однако определяющим фактором является температура плавления (ликвидуса) сплава ( $T_m$ ). В частности, значения  $T_{\text{ons}}$  большинства металлических стекол лежат, как правило, в диапазоне  $(0.4-0.6)T_m$ . По этой причине для повышения термической устойчивости аморфных сплавов их дополнительно легировали тугоплавкими металлами — например, частичная замена никеля цирконием и гафнием в стеклах NiSiB приводила к повышению температуры кристаллизации более чем на 100 К [5]. Вероятной причиной повышения термической устойчивости авторы считают низкие значения коэффициента диффузии тугоплавких переходных металлов. Несколько иная причина более высокой (на 27 К) температуры начальной стадии кристаллизации аморфного сплава  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$  по сравнению со сплавом  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$  приведена в работе [6], авторы которой связывают этот эффект с изменением скорости гетерогенного зарождения нанокристаллов Al. Приведенные интерпретации причин изменений термической устойчивости металлических стекол, обусловленных изменениями химического состава, носят качественный характер и, следовательно, имеют ограниченную ценность.

Ввиду того, что кристаллизация представляет собой совокупность двух процессов — зарождения кристаллов и их последующего роста, более строгим представляется подход к анализу термической устойчивости, который базируется на количественных оценках скоростей этих процессов. Такой подход был продемонстрирован, в частности, в работе [7], где было установлено, что причиной более высокой, примерно на 60 К температуры кристаллизации металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , по сравнению с  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  являются более низкие значения коэффициента межфазной диффузии (примерно на 4 порядка величины) и более высокие значения удельной свободной межфазной энергии (на  $0.029$  Дж/м<sup>2</sup>).

Очевидно, что для количественного анализа влияния легирования на термическую устойчивость металлических стекол необходимы оценки абсолютных значений скоростей зарождения ( $J$ ) и роста ( $U$ ) кристаллов и температурные зависимости этих параметров. Установление зависимостей  $J(T)$  и  $U(T)$  в стеклах экспериментально или из анализа экспериментальных данных является достаточно сложной и трудоемкой задачей, которая решена лишь для ограниченного круга металлических стекол ( $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  [7] и  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  [8]). Следует отметить, что количественный анализ процесса кристаллизации

особенно важен для стекол, склонных к формированию нанофазных композитов, поскольку их физические свойства существенно зависят от структурных параметров (размеров нанокристаллов и их объемной доли). Размеры нанокристаллов в типичных нанофазных композитах лежат в диапазоне 10–30 нм, а объемная плотность нанокристаллов составляет  $10^{21}-10^{23}$  м<sup>-3</sup> и, следовательно, условием формирования композитов является сочетание высоких скоростей зарождения и низких скоростей роста кристаллов. Электронно-микроскопические исследования структуры нанофазных композитов, образующихся в процессе нагрева аморфных сплавов AlNiCe, показали [9], что нанокристаллы чистого алюминия окружены оболочками аморфной фазы с повышенным содержанием легирующих элементов. Формирование такого рода оболочек (диффузионных полей) затрудняет переход атомов алюминия из матрицы в нанокристаллы, что приводит к снижению скорости их роста вплоть до полной остановки, когда оболочки растущих нанокристаллов приходят в соприкосновение. Это явление получило название “мягкого столкновения”, и для его количественного анализа на примере металлического стекла AlFeY было предложено [10] использовать аналитический подход, разработанный Хэмом [11] для описания диффузионно-контролируемого роста периодического массива одинаковых частиц. Корректность этого подхода к описанию роста нанокристаллов была подтверждена для ряда других металлических стекол [12], а несколько позднее в рамках модели “мягкого столкновения” были получены приближенные аналитические уравнения, описывающие рост нанокристаллов при постоянной температуре [13] и при линейном нагреве [14].

Поскольку изменения доли закристаллизованного объема  $X$  определяются в общем случае произведением скоростей зарождения и роста кристаллов, то по экспериментально измеренным зависимостям  $X(t)$  или  $X(T)$  и  $U(t)$  или  $U(T)$  можно определить изменения скорости зарождения соответственно в изотермических условиях или при нагреве с постоянной скоростью. Решение этой задачи зависит от механизма процесса кристаллизации и для наиболее простой модели “мгновенного роста” (промежутки времени достижения нанокристаллом предельного размера значительно короче длительности процесса) по экспериментально измеренным кинетическим кривым  $X(t)$  аморфного сплава  $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$  были получены экспоненциально спадающие со временем значения скорости зарождения [15]. Аналогичный подход, использованный для анализа

процесса нанокристаллизации металлических стекол на основе кобальта при нагреве с постоянной скоростью [16], показал, что скорость зарождения изменяется по кривой с максимумом. Куполообразная форма зависимости  $J(T)$  была получена для аморфного сплава  $Al_{87}Ni_8Y_5$  с использованием модели, учитывающей изменения размеров нанокристаллов [17]. Ввиду того, что в рамках анализа, проведенного в работе [17], рассматриваются количественные вариации как скорости зарождения, так и скорости роста нанокристаллов, использование такого подхода представляется перспективным для установления факторов, определяющих термическую устойчивость структуры металлических стекол, склонных к нанокристаллизации.

Исследования термической устойчивости группы аморфных сплавов на основе алюминия, проведенные в работе [18], показали, что при одинаковом содержании Al значения  $T_{ons}$  могут различаться более чем на 50 К. В частности, при нагреве со скоростью 10 К/мин температура начала кристаллизации металлического стекла  $Al_{87}Ni_8Y_5$  оказалась заметно (на 31 К) выше, чем  $T_{ons}$  стекла  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  с аналогичным механизмом нанокристаллизации. Природа различий термической устойчивости исследованных стекол в [18] не анализировалась, поэтому в настоящей работе была поставлена цель: на основе модифицированного подхода, описанного в работах [15, 17], оценить скорости зарождения нанокристаллов Al в стеклах  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  и  $Al_{87}Ni_8Y_5$  и установить факторы, определяющие различия их  $T_{ons}$ .

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованные в работе металлические стекла номинальных составов  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  и  $Al_{87}Ni_8Y_5$  были получены в форме лент шириной 10 мм и толщиной  $40 \pm 3$  и  $53 \pm 4$  мкм соответственно методом спиннингования расплава в защитной среде He. Подробности приготовления исходных сплавов и параметры процесса литья описаны в ряде более ранних публикаций [18, 19]. Термическую устойчивость аморфной структуры и кинетику перехода в кристаллическое состояние изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии – ДСК (NETZSCH DSC model 404), при скорости нагрева 0.083 К/с (5 К/мин). Для анализа структурных изменений в процессе нанокристаллизации образцы лент нагревали с такой же скоростью в установке ПРТ-1000 до различных температур и охлаждали на воздухе со скоростью около 5 К/с.

Структуру термообработанных образцов изучали рентгенографически на автоматизирован-

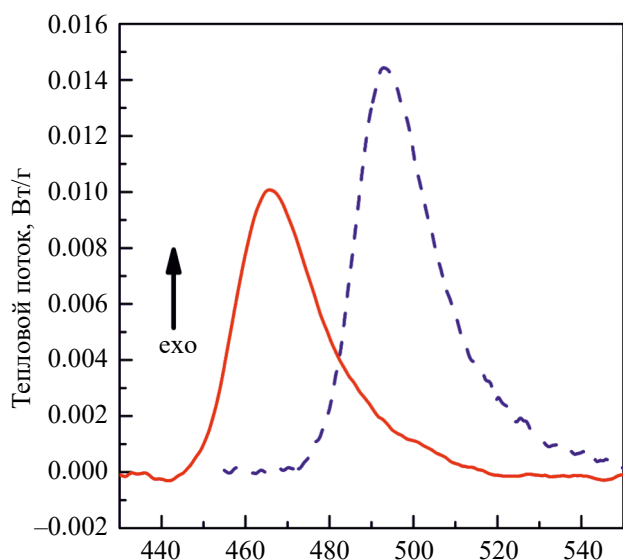
ном дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном кобальтовом излучении. На дифракционных картинах образцов с аморфно-нанокристаллической структурой в диапазоне углов первого аморфного гало выделяли вклады рассеяния от аморфной матрицы и отражений от плоскостей (111) и (200) алюминия. Средние размеры нанокристаллов Al рассчитывали по ширине рефлекса (111)  $B$  (с вычитанием поправки на инструментальное уширение) по уравнению Селякова–Шеррера [20]  $L = \lambda / (B \cos \theta)$ , где  $\lambda$  – длина волны излучения, а  $\theta$  – угловое положение рефлекса. Относительную долю кристаллической фазы  $X$  определяли из отношения интенсивности рефлексов (111) и (200) (площади) к общей рассеянной интенсивности [21]. Несмотря на то, что такой подход не учитывает различия атомных факторов рассеяния материалов матрицы и нанокристаллов, оценки, полученные этим методом, разумно согласуются с данными других методик [22]. В свою очередь, по значениям  $X$  и  $L$  рассчитывали объемную плотность  $N = 6X / (\pi L^3)$  нанокристаллов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

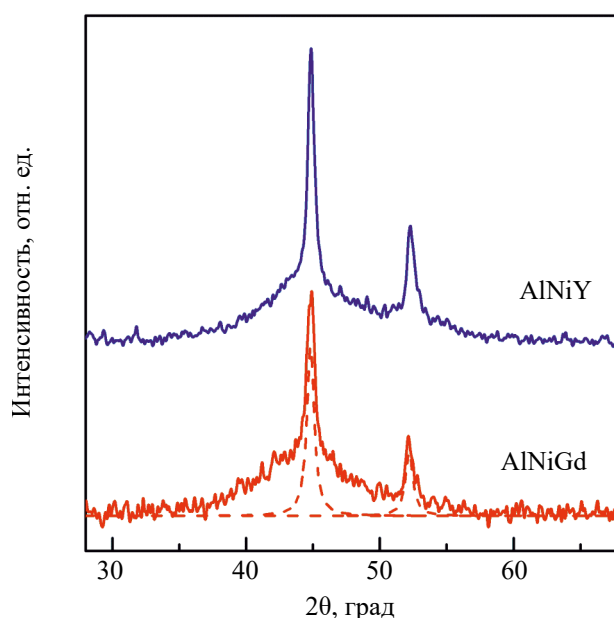
Аморфное состояние быстроохлажденных лент сплавов  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  и  $Al_{87}Ni_8Y_5$  было идентифицировано рентгенографически [17, 18]. Термографический анализ [18] показал, что на термограммах ДСК этих лент присутствуют 3 максимума тепловыделения, первый из которых обусловлен процессом нанокристаллизации (формированием нанокристаллов Al), а второй и третий – формированием и укрупнением равновесных двойных и тройных интерметаллидов на основе алюминия. Исходя из цели настоящей работы, по фрагментам термограмм ДСК в области температур первого экзотермического максимума, показанным на рис. 1, были определены температуры начала ( $T_{ons}$ ), максимума скорости ( $T_x$ ) и завершения нанокристаллизации ( $T_{end}$ ). При нагреве со скоростью 0.083 К/с эти температуры составили соответственно для  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  – 447, 466 и 495 К, а для  $Al_{87}Ni_8Y_5$  – 479, 494 и 519 К. Нагрев образцов лент  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  и  $Al_{87}Ni_8Y_5$  до температур 527 и 563 К соответственно (выше  $T_{end}$ ) приводит к формированию в аморфной матрице нанокристаллов Al (рис. 2).

Анализ дифрактограмм показал, что средний размер нанокристаллов в нанофазном композите  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  составляет  $22 \pm 1$  нм, а их доля  $0.29 \pm 0.01$ , в то время как в стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$ , кристаллизующимся при более высокой температуре, оба параметра  $L$  и  $X$  выше и составляют  $27 \pm 1$  нм и  $0.37 \pm 0.01$  соответственно.

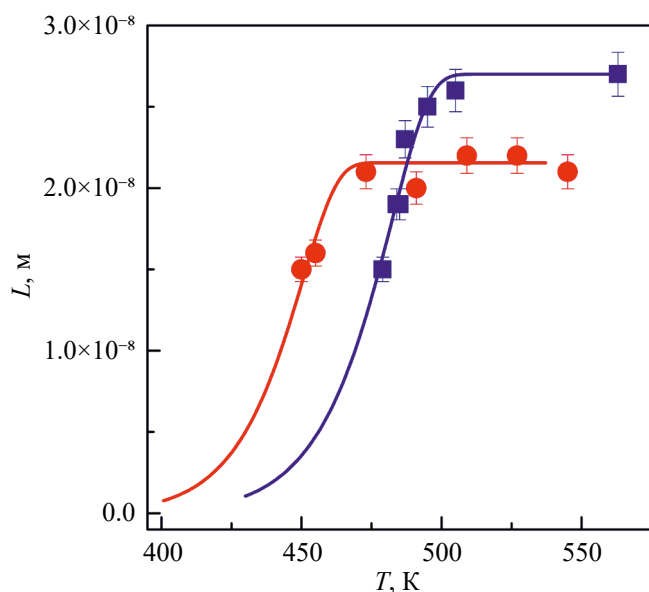
Рентгенографические исследования образцов, подвергнутых нагревам до температур в



**Рис. 1.** Фрагменты термограмм ДСК в температурных диапазонах первой стадии кристаллизации металлических стекол  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  (сплошная линия) и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (штриховая линия) при нагреве со скоростью 0.083 К/с.

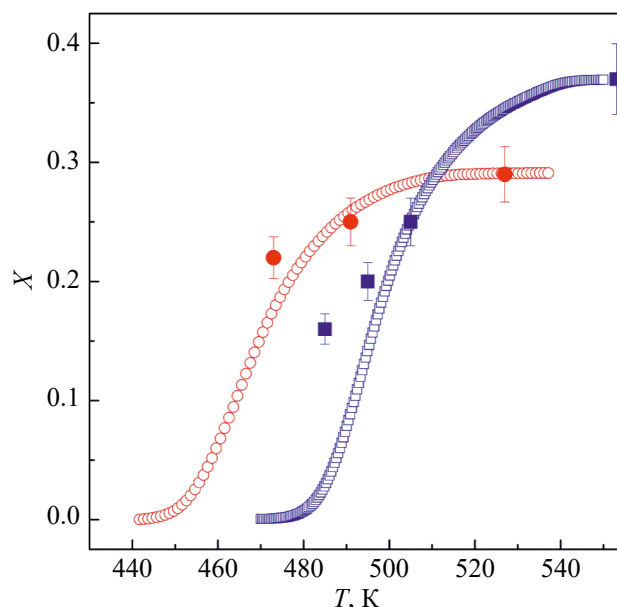


**Рис. 2.** Дифрактограммы быстроохлажденных лент сплавов  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ , подвергнутых нагревам до температур завершения нанокристаллизации (527 и 536 К соответственно). Штриховыми линиями показана схема разложения профиля на аморфную и кристаллическую составляющие.



**Рис. 3.** Изменения средних размеров нанокристаллов Al в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  (•) и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (■) в процессе нагрева со скоростью 0.083 К/с. Точки – эксперимент, линии расчет по уравнению (6).

диапазонах ( $T_{\text{ons}} - T_{\text{end}}$ ), показали, что размеры нанокристаллов с повышением температуры изменяются по кривым с насыщением (рис. 3). К сожалению, большие погрешности результатов обработки дифрактограмм термообработанных образцов с малыми ( $\leq 0.1$ ) долями закристаллизованного объема не позволяют корректно определить структурные параметры нанофазных композитов на начальных стадиях превращения. По этой причине изменения  $X(T)$ , показанные



**Рис. 4.** Изменения доли нанокристаллической фазы в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  (•) и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (■) в процессе нагрева со скоростью 0.083 К/с. Сплошные символы – рентгенографические оценки, полые – нормированные данные ДСК.

на рис. 4, определены путем интегрирования кривых скорости тепловыделения на термограммах ДСК (рис. 1) с последующей нормировкой на значения долей закристаллизованного объема, определенные рентгенографически на завер-



шающих стадиях нанокристаллизации. Как видно из приведенных рисунков, построенные по данным ДСК кривые  $X(T)$ , как и  $L(T)$ , стремятся к выходу на “плато”, что согласуется с упомянутой выше моделью “мягкого столкновения”.

## АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Модель для оценки скорости зарождения

Из сравнения кривых  $X(T)$  и  $L(T)$ , приведенных на рис. 3 и 4, видно, что прирост размеров нанокристаллов завершается при более низких температурах, чем увеличение доли закристаллизованного объема. Это означает, что прирост доли закристаллизованного объема обусловлен процессами зарождения и роста и, следовательно, сопоставление зависимостей  $X(T)$  и  $L(T)$  позволяет оценить изменения скорости зарождения. Так, для случая нагрева с постоянной скоростью распределение нанокристаллов по размерам  $N(T, L)$  может быть представлено как

$$N(T, L) = N_0(T)n(T, L) \quad (1)$$

с  $\int_0^{\infty} n(T, L)dL = 1$ , где  $N_0$  – объемная плотность нанокристаллов, а  $n(T, L)$  – нормализованное их распределение по размерам. В предположении, что растущие нанокристаллы имеют сферическую форму, их объемная плотность может быть рассчитана из доли закристаллизованного объема как

$$N_0(T) = \frac{X(T)}{(\pi/6) \int_0^{\infty} n(T, L)L(T)^3 dL} \quad (2)$$

Учитывая, что нанокристаллы Al в нанокompозитных структурах расположены случайным образом отдельно друг от друга, их объемная плотность при нагреве с постоянной скоростью  $q$  может быть рассчитана по изменениям скорости зарождения  $J(T)$ , как

$$N_0(T) = \frac{1}{q} \int_{T_0}^T J(T')(1 - X(T'))dT' \quad (3)$$

Приравнивая выражения (2) и (3) и дифференцируя по температуре, получим выражение для  $J(T)$  в виде:

$$J(T) = \frac{q}{1 - X(T)} \frac{6}{\pi} \frac{d}{dT} \left[ \frac{X(T)}{\int_0^{\infty} n(T, L)L^3 dL} \right] \quad (4)$$

Принимая во внимание, что выражение  $(\pi/6) \int_0^{\infty} n(T, L)L^3 dL$  представляет собой средний объем<sup>0</sup> нанокристалла, изменения скорости зарождения в процессе нагрева могут быть определены по изменениям закристаллизованного объема и средних размеров нанокристаллов как

$$J_{\text{exp}}(T) = \frac{q}{1 - X(T)} \frac{6}{\pi} \frac{d}{dT} \left[ \frac{X(T)}{\langle L^3(T) \rangle} \right] \quad (5)$$

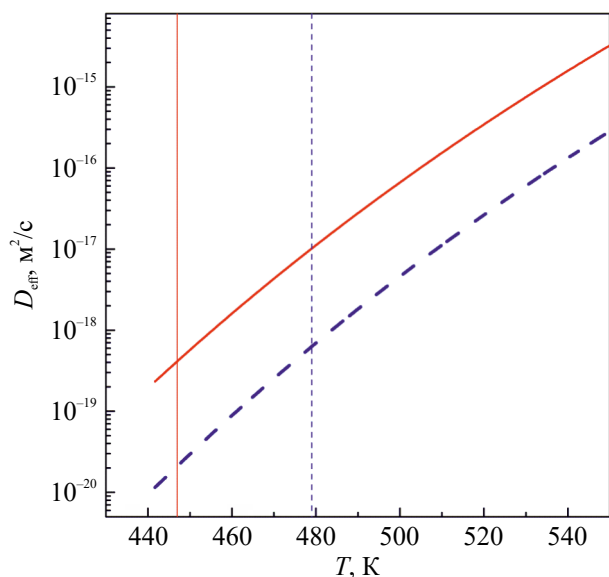
### Оценка изменений скорости зарождения

Из соотношения (5) следует, что для оценки изменений скорости зарождения нанокристаллов Al необходимо знать изменения доли закристаллизованного объема и среднего размера зерна в процессе нанокристаллизации, показанные на рис. 3 и 4. Однако набор экспериментально определенных значений  $L(T)$  слишком ограничен для операции дифференцирования. Для устранения этой проблемы изменения размеров нанокристаллов в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  были аппроксимированы с помощью приближенного аналитического соотношения

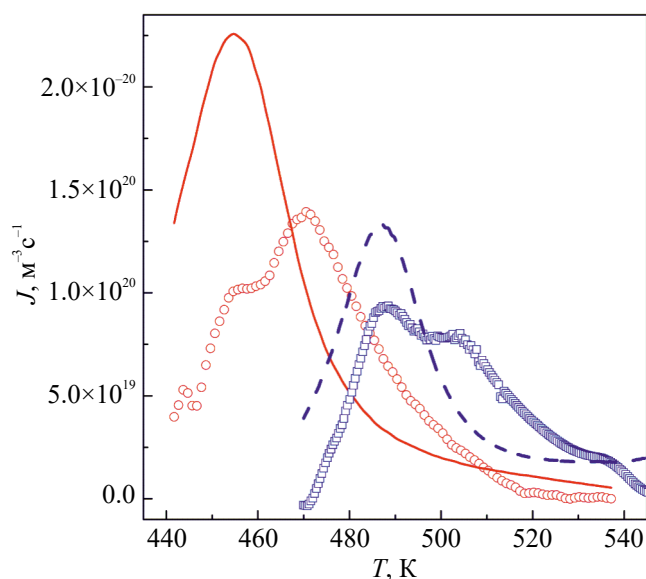
$$L(T) \approx \sqrt{8/3} \lambda_H r_s [1 - \exp \times (-3\lambda_H D(T) t_{\text{eff}}(T)/r_s^2)]^{1/2} \quad (6)$$

выведенного в работе [14] для описания роста нанокристаллов в условиях “мягкого столкновения” при нагреве с постоянной скоростью. (Здесь:  $D(T) = D_0 \exp(-Q_D/T)$  – эффективный коэффициент диффузии, определяющий переход атомов Al из аморфной фазы в нанокристалл,  $r_s$  – половина расстояния между центрами нанокристаллов на завершающей стадии нанокристаллизации,  $\lambda_H = [(C_0 - C_1)/(C_p - C_1)]^{1/3}$  – концентрационный множитель, зависящий от концентрации легирующих элементов в нанокристалле ( $C_p$ ), и в матрице на границе с нанокристаллом ( $C_1$ ) и в начальный момент времени ( $C_0$ ),  $t_{\text{eff}} = T^2/(qQ_D)$  – эффективное время термически активируемого процесса при нагреве с постоянной скоростью,  $Q_D$  – энергия активации диффузии, деленная на постоянную Больцмана.) Если учесть, что нанокристаллы свободны от легирующих элементов, и предположить, что концентрация на границе растущего нанокристалла составляет  $2C_0$ , то значение концентрационного множителя составит  $(1/2)^{1/3} = 0.794$ .

В операции подгонки свободными параметрами были значения  $D(T)$  и  $r_s$ . Кривые  $L(T)$ , показанные линиями на рис. 3, для сплавов



**Рис. 5.** Температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии, контролирующих рост нанокристаллов в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  (сплошная кривая) и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (штриховая кривая). Вертикальными отрезками показаны температуры начала нанокристаллизации.



**Рис. 6.** Определенные по экспериментальным данным  $J_{\text{exp}}(T)$  (точки) и рассчитанные изменения скорости зарождения  $J_{\text{st}}$  нанокристаллов Al в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  (○ и сплошная линия) и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (□ и штриховая линия) при нагреве со скоростью 5 К/мин.

$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  были рассчитаны при следующих значениях параметров соответственно:  $D_0 = 244.2 \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q_D = 21070 \text{ К}$ ,  $r_s = 16.62 \text{ нм}$  и  $D_0 = 240.2 \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q_D = 22700 \text{ К}$ ,  $r_s = 20.82 \text{ нм}$ . Из представленных на рис. 5 температурных зависимостей  $D(T)$ , построенных по этим параметрам, следует, что в исследуемой области темпе-

ратур эффективные коэффициенты диффузии в стекле  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  приблизительно на порядок величины выше, чем в  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ .

Подстановка полученных зависимостей  $L(T)$  и кинетических кривых нанокристаллизации  $X(T)$  в уравнение (5) и численное дифференцирование дают зависимости, показанные символами на рис. 6. Из проведенного анализа следует, что скорости зарождения в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  в процессе неизотермической нанокристаллизации изменяются по кривым с расщепленными максимумами. Координаты этих максимумов в стекле  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  составляют  $10^{20} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$  при 455 К и  $1.4 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$  при 470.5 К, а в стекле  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  —  $9.3 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$  при 487 К и  $7.7 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$  при 505 К. Возможные причины сложных профилей кривых  $J(T)$  будут обсуждены ниже, а здесь отметим, что полученные значения по порядку величины близки к построенной по экспериментальным данным температурной зависимости стационарной скорости зарождения нанокристаллов Al в стекле  $\text{Al}_{88}\text{Y}_2\text{Fe}_5$ , имеющей максимум  $\sim 7 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$  при 530 К [23].

*Оценка параметров, контролирующих скорости зарождения*

Ввиду того, что основной задачей настоящей работы является анализ факторов, обуславливающих различную термическую устойчивость аморфных фаз в сплавах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ , представлялось интересным оценить численные значения параметров, контролирующих скорости зарождения нанокристаллов Al в этих сплавах. Для этой цели была выбрана классическая модель стационарного гомогенного зарождения, которая может быть использована для описания кристаллизации металлических стекол [24]. В наиболее простом варианте Тарнбала–Фишера [25] температурная зависимость скорости гомогенного зарождения описывается уравнением:

$$J_{\text{st}}(T) = \frac{N_v D_0}{a_0^2} \exp\left(-\frac{Q_D}{T}\right) \exp\left[-\frac{16\pi\sigma(T)^3 V_m^2}{3kT\Delta G(T)^2}\right] = J_0 \exp\left[-\frac{Q_D + W^*(T)}{T}\right], \quad (7)$$

где  $N_v$  — число атомов в единице объема,  $a_0$  — длина атомного прыжка через границу раздела кристаллической и материнской фаз, которая в капиллярном приближении Гиббса нулевой толщины принимается равной межатомному расстоянию,  $\Delta G(T)$  — разность термодинамических потенциалов материнской и кристаллической фаз,  $\sigma(T)$  — удельная свободная энергия границы зародыш/матрица,  $W^*(T)$  — работа образования

зародыша критического размера,  $V_m$  – молярный объем материнской фазы,  $k$  – постоянная Больцмана. По сути, модель представляет собой произведение кинетического (диффузионного) и термодинамического сомножителей, первый из которых убывает по мере роста переохлаждения, а второй растет, формируя, таким образом, куполообразную форму зависимости  $J_{st}(T)$ .

В классической теории кристаллизации подразумевается, что зарождение и рост кристаллов контролируются одним и тем же коэффициентом диффузии. Следовательно, в уравнении (7) неизвестными остаются температурные зависимости  $\Delta G(T)$  и  $\sigma(T)$ . Первая из этих зависимостей (разность свободных энергий жидкой и кристаллической фаз) определяется как

$$\Delta G(T) = (\Delta H_m / T_m)(T_m - T) - \int_T^{T_m} \Delta c_p dT + T \int_T^{T_m} \Delta c_p d \ln(T), \quad (8)$$

где  $\Delta H_m$  и  $T_m$  – теплота и температура плавления соответственно, а  $\Delta c_p$  – разность удельных теплоемкостей жидкой и кристаллической фаз. Однако зависимости  $\Delta c_p(T)$  измерены только для очень ограниченного круга сплавов, склонных к объемной аморфизации (например, CuZr [26]), поэтому для расчетов термодинамической движущей силы в переохлажденных расплавах был разработан ряд приближенных моделей [24]. Одна из таких моделей, предложенная Томпсоном и Спейном [27], содержит всего два параметра – скрытую теплоту ( $\Delta H_m$ ) и температуру плавления ( $T_m$ ), и корректность которой для глубоких переохлаждений подтверждена в работах [26, 28]:

$$\Delta G_{TS}(T) = \frac{2\Delta H_m T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)}, \quad (9)$$

была использована в настоящей работе. Однако уравнение (9) выведено для случая, когда кристаллические зародыши имеют тот же состав, что и материнская фаза, в то время как в процессе нанокристаллизации исследуемых стекол в аморфной матрице, содержащей 13 ат.% легирующих элементов, формируются нанокристаллы чистого Al. Очевидно, что термодинамический стимул для формирования зародыша с составом, отличным от состава материнской фазы, будет меньше. В частности, проведенный в рамках модели регулярных растворов анализ влияния состава матрицы ( $C_M$ ) на термодинамическую движущую силу формирования зародыша чистого компонента [29] дал выражение

$$\Delta G_{Al}(T) = \Delta G(T) + (T_m - T)R \ln[1 - C_M(T)]. \quad (10)$$

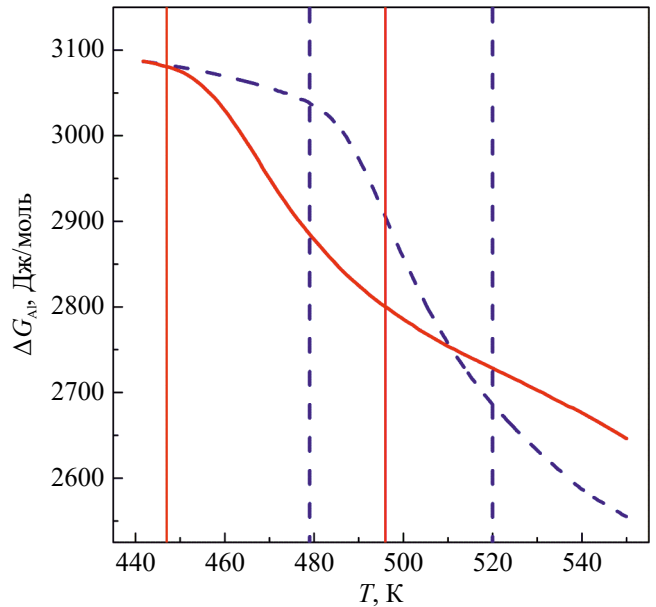


Рис. 7. Изменения термодинамической движущей силы формирования зародышей Al в аморфных сплавах Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub> (сплошные линии) и Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub> (штриховые линии). Вертикальными соответствующими линиями показаны температуры  $T_{ons}$  и  $T_{end}$  при скорости нагрева 0.083 K/c.

Ввиду того, что в процессе зарождения и роста нанокристаллов Al аморфная матрица дополнительно обогащается легирующими элементами, как  $C_M(T) = C_0 / [1 - X(T)]$ , то в диапазоне температур нанокристаллизации происходит дополнительное снижение термодинамической движущей силы. Используя значения  $\Delta H_m = 10802$  Дж/моль и  $T_m = 933.5$  К для чистого Al [30], по соотношению (9) с учетом изменений  $C_M(T)$ , которые достигают значений 0.183 и 0.206 в конце нанокристаллизации стекол Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub> и Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub> соответственно, были рассчитаны термодинамические движущие силы процесса зарождения нанокристаллов Al, показанные на рис. 7. Как видно, нанокристаллизация приводит к увеличению наклона зависимостей  $\Delta G(T)$ , при этом движущая сила зарождения нанокристаллов Al в стекле Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub> снижается быстрее, чем в стекле Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub>, что обусловлено формированием более высокой доли кристаллической фазы.

Таким образом, в уравнении (8) остается неизвестным единственный параметр  $\sigma(T)$ . Удельная поверхностная энергия границы раздела материнской и кристаллической фаз оказывает сильное влияние на скорость зарождения, поэтому оценкам этого параметра посвящено много теоретических работ, опубликованных в разные годы (например, [31–33]). Тем не менее корректность и точность предложенных моделей является недостаточной. Поэтому  $\sigma(T)$  является параметром моделей процесса зарождения, преимущественно классических [34–36]. Для оценки

значений параметра  $\sigma$ , который контролирует зарождение нанокристаллов Al в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ , были использованы значения работы образования критических зародышей, которые рассчитывали из соотношения (7) как

$$W^*(T) = -T \ln \left[ \frac{J_{\text{exp}}(T)}{J_0 \exp(-Q_D/T)} \right]. \quad (11)$$

Для приведенных на рис. 6 зависимостей  $J_{\text{exp}}(T)$  рассчитанные  $W^*(T)$  имеют форму, показанную на рис. 8. Если в стекле  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  работа образования критического зародыша является возрастающей функцией температуры, то в стекле  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  величина  $W^*(T)$  изменяется немонотонно, что не согласуется с представлениями классической теории. Аналогичное немонотонное поведение  $W^*(T)$ , которое наблюдалось для серии оксидных стекол [37] в области температур ниже температур максимума скорости зарождения, авторы этой работы объясняют влиянием незавершенных процессов структурной релаксации. По всей видимости, аналогичные особенности изменения кривых  $W^*(T)$  свидетельствуют о наличии общей причины наблюдаемых аномалий, для выяснения природы которых необходимы дальнейшие исследования. Примечательно, что в обоих исследованных в работе стеклах при температурах, выше температур максимумов скорости зарождения, изменения работы образования критических зародышей носят моно-

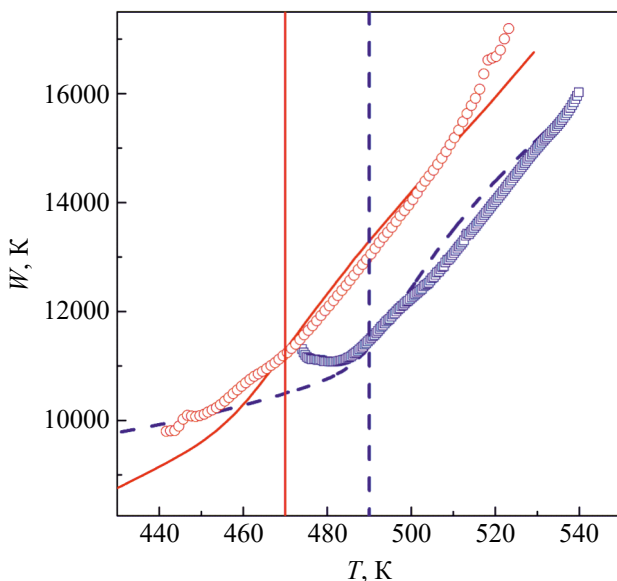
тонный характер (рис. 8), и именно эти значения были использованы для оценки величин  $\sigma(T)$ .

Изменения удельной свободной межфазной энергии  $\sigma(T)$  рассчитывали по следующему соотношению:

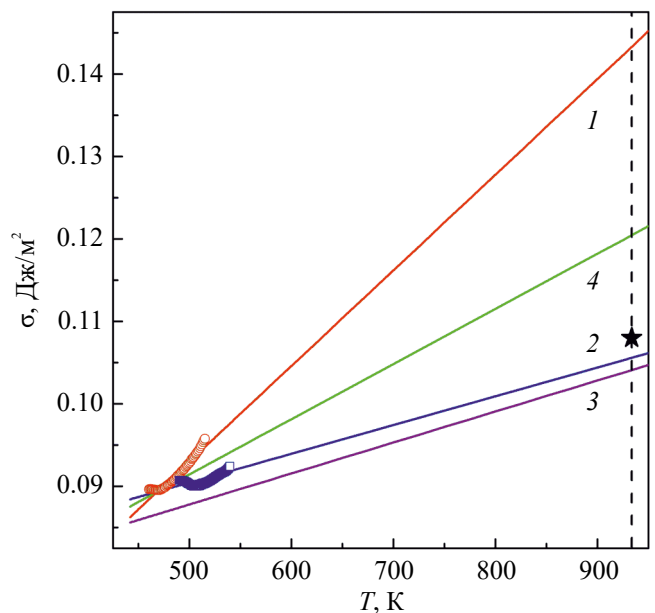
$$\sigma(T) = \left[ \frac{3kW^*(T)\Delta G_{\text{Al}}(T)^2}{16\pi V_m^2} \right]^{1/3}. \quad (12)$$

Расчеты показали, что значения  $\sigma(T)$  в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (символы на рис. 9) лежат в пределах 0.090–0.096 и 0.090–0.092 Дж/м<sup>2</sup> соответственно. Полученные значения близки к оценкам удельной свободной энергии аморфная фаза/кристалл Al (0.076 и 0.07 Дж/м<sup>2</sup>), приведенным в работах [35] и [36] для стекол  $\text{Al}_{88}\text{Y}_8\text{Ni}_4$  и  $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$  соответственно.

Линейная аппроксимация значений  $\sigma(T)$  стекол  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (в соответствии с классической теорией [31]) дает уравнения (Дж/м<sup>2</sup>)  $\sigma_{\text{AlNiGd}}(T) = 0.035 \pm 0.002 + (1.16 \pm 0.04) \times 10^{-4}T$  и  $\sigma_{\text{AlNiY}}(T) = 0.073 \pm 0.001 + (3.50 \pm 0.03) \times 10^{-5}T$ , показанные линиями 1 и 2 соответственно на рис. 9. Экстраполяция полученных зависимостей к температуре плавления Al (933.5 К) дает значения 0.143 и 0.104 Дж/м<sup>2</sup> для стекол  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  соответственно, первое из которых выше, а второе ниже  $\sigma = 0.108$  Дж/м<sup>2</sup>, найденного для зародышей в расплаве чистого Al [24]. Между по-



**Рис. 8.** Изменения работы образования критических зародышей, оцененные по соотношению (11) (символы) и рассчитанные по уравнению (7), в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  соответственно, результаты настоящей работы, (○ и сплошные линии) и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (□ и штриховые линии) при нагреве со скоростью 0.083 К/с. Вертикальными линиями показаны температуры основных максимумов  $J_{\text{exp}}$  (рис. 6).



**Рис. 9.** Температурные зависимости удельной свободной энергии границы раздела кристаллической и аморфной (жидкой) фаз в сплавах на основе Al: 1 и 2 –  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  соответственно, результаты настоящей работы, 3 –  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ , деформационно-индуцированная кристаллизация [38] с учетом давления, 4 –  $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_3\text{Co}_2$  [39], расчет по приближенной модели [32]. Звездочкой показано оцененное экспериментально значение для чистого Al [24].



лученными в работе зависимостями 1 и 2 располагается зависимость  $\sigma(T) = 0.058 + 6.69 \times 10^{-5}T$ , (линия 4) рассчитанная в рамках приближенной термодинамической модели [32] для зарождения Al в стекле  $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  [39]. Следует отметить, что предложенная Баттеззати термодинамическая модель [32] включает в себя параметры (молярный объем, температуру и теплоту плавления) только Al, и, следовательно, соотношение, приведенное в работе [39], должно выполняться для всех алюминиевых стекол, склонных к нанокристаллизации, что не согласуется с результатами настоящей работы. Следует также учитывать, что абсолютные значения  $\sigma$  чувствительны к значениям экспериментальных параметров, которые используются для оценки, в особенности от выбора функции  $\Delta G(T)$ , а также от условий кристаллизации. В частности, анализ процесса нанокристаллизации стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  в условиях интенсивной пластической деформации под приложенным внешним давлением 4 ГПа [38] дал зависимость  $\sigma(T) = 0.069 + 3.76 \times 10^{-5}T$  (линия 3 на рис. 9), которая близка к зависимости  $\sigma_{\text{AlNiY}}(T)$ . Сравнение совокупности данных на рис. 9 с экспериментальными оценками  $\sigma$  для расплавов Al–Cu ( $0.163 \pm 0.016$  Дж/м<sup>2</sup>) и Al–Si ( $0.169 \pm 0.024$  Дж/м<sup>2</sup>) [40] и с приведенными выше оценками для Al стекол свидетельствует о разумном характере полученных в работе значений. Тем не менее, с учетом критически важной роли удельной свободной энергии границы раздела зародыш/материнская фаза в процессе зарождения, задача корректного определения этого параметра остается актуальной.

#### Сравнение термической устойчивости аморфных фаз в стеклах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$

Как установлено выше, кристаллизация стекол идет по механизму зарождения и роста и, следовательно, скорости этих процессов определяют термическую устойчивость аморфного состояния. Дифференцирование по температуре приведенных на рис. 3 рассчитанных изменений  $L(T)$  дает зависимости скоростей роста размеров нанокристаллов Al в процессе нанокристаллизации в условиях нагрева с постоянной скоростью, показанные на рис. 10. С повышением температуры нагрева скорости роста в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  возрастают, достигают максимальных значений  $5.8 \times 10^{-10}$  и  $6.8 \times 10^{-10}$  м/с при температурах 451 К и 484 К соответственно и затем резко падают до нулевых значений. Из модели “мягкого столкновения”, в рамках которой были рассчитаны изменения размеров (ур. (6)), следует, что возрастание скорости роста обусловлено увеличением коэффициента диффузии, а торможение – взаимодействием диффузионных полей. Примечательно, что, не-

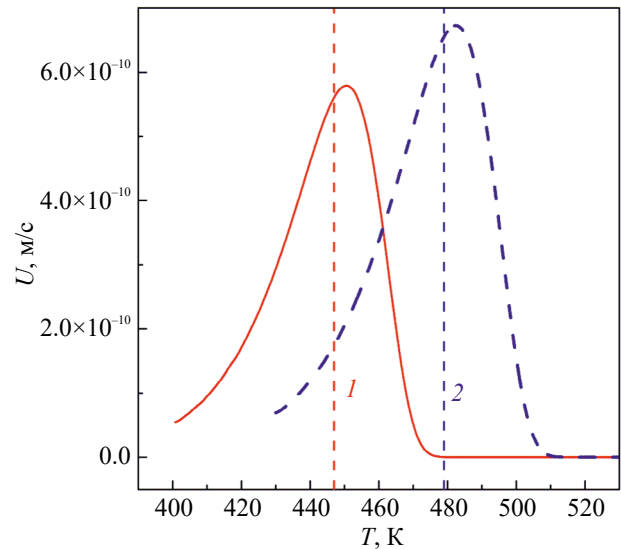


Рис. 10. Изменения скорости роста нанокристаллов Al в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  (сплошная линия) и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (штриховая линия) при нагреве со скоростью 0.083 К/с. Вертикальными линиями 1 и 2 обозначены температуры начала кристаллизации.

смотря на более высокую диффузионную подвижность в стекле  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  (рис. 5), скорости роста нанокристаллов при температуре начала кристаллизации в нем несколько ниже, чем в стекле  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  ( $5.6 \times 10^{-10}$  и  $6.5 \times 10^{-10}$  м/с соответственно) (рис. 10).

Совокупность установленных температурных зависимостей  $D(T)$ ,  $\Delta G(T)$  и  $\sigma(T)$  позволяет рассчитать температурные зависимости скорости гомогенного стационарного зарождения  $J_{\text{st}}$  (ур. (7)) и сравнить их с кривыми  $J_{\text{exp}}(T)$ , построенным по экспериментальным данным (рис. 6). Характерными отличиями рассчитанных кривых  $J_{\text{st}}(T)$  от  $J_{\text{exp}}(T)$  для стекол  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  является наличие единственных более высоких максимумов ( $2.26 \times 10^{20}$  м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup> и  $1.33 \times 10^{20}$  м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup> соответственно), температуры которых (454.5 и 487 К) совпадают с низкотемпературными “плечами” расщепленных максимумов. Как следует из рис. 6, купола рассчитанных и оцененных по экспериментальным данным кривых  $J(T)$  для стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  имеют более высокие значения и лежат в более низкотемпературной области, чем для  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ , что и обуславливает более высокую термическую устойчивость последнего стекла в этом диапазоне температур.

Появление двойных максимумов на кривых скорости зарождения, оцененных по экспериментальным данным (рис. 6), по-видимому, является следствием: (i) недостаточно высокой точности аппроксимации уравнением (6) температурной зависимости изменений размера растущих нанокристаллов из-за малого числа экспериментальных точек и (ii) процедуры численного

дифференцирования в выражении (4), содержащем экспериментальные точки и аппроксимирующую кривую роста нанокристаллов.

Из сравнения термодинамических параметров, определяющих скорости зарождения, видно, что значения термодинамической движущей силы кристаллизации  $\Delta G_{Al}$  стекла  $Al_{87}Ni_8Y_5$  в диапазоне температур нанокристаллизации выше, чем  $\Delta G_{Al}$  стекла  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  (рис. 7), а значения удельной свободной энергии границы нанокристалл/матрица  $\sigma$  — ниже (рис. 9). Оба эти фактора обуславливают более низкие значения работы образования критических зародышей в стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$  при температурах выше температур максимумов скоростей зарождения (рис. 8) и соответственно отрицательно влияют на термическую устойчивость. Исключение составляет интервал температур  $< 460$  К, где  $W^*(T)$  в стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$  выше (рис. 8) и, следовательно, термодинамический множитель в уравнении (7) ниже, чем в стекле  $Al_{87}Ni_8Gd_5$ . Тем не менее, повышение скорости зарождения в стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$  в этом диапазоне температур за счет термодинамического множителя компенсируется более низкими значениями коэффициента диффузии (рис. 5). В отличие от термодинамического множителя диффузионная подвижность атомов в стекле  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  во всем диапазоне температур нанокристаллизации более чем на порядок величины выше, чем в стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$  (рис. 5). Как следует из проведенного анализа, именно это обстоятельство обуславливает более высокую скорость зарождения нанокристаллов Al и, соответственно, более высокую термическую устойчивость аморфной фазы в сплаве  $Al_{87}Ni_8Y_5$ . О важном влиянии диффузии на термическую устойчивость свидетельствует тот факт, что значения работы образования критических зародышей  $W^*$  (рис. 8) в диапазоне температур нанокристаллизации стекол  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  и  $Al_{87}Ni_8Y_5$  ( $W^*=9450-13\ 700$  К и  $10\ 740-14\ 310$  К соответственно) заметно ниже (0.45–0.65), чем энергии активации эффективной диффузии в этих стеклах (21 070 и 22 700 К соответственно). Кроме этого, существенно различным температурам начала кристаллизации стекол  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  (447 К) и  $Al_{87}Ni_8Y_5$  (479 К) соответствуют близкие значения эффективных коэффициентов диффузии  $D^{AlNiGd} = 4 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с и  $D^{AlNiY} = 6 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с (рис. 5). Эти значения по порядку величины близки к экспериментально измеренным коэффициентам самодиффузии Al при этих температурах ( $3 \times 10^{-20}$  и  $2.9 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с), аппроксимированным соотношением  $D_s = 1.71 \times 10^{-4} \exp(-15\ 200/T)$  [41], что свидетельствует о корректности полученных в работе оценок.

Безусловно, проведенный анализ носит приближенный характер, поскольку модель не учиты-

вает ряд особенностей процесса кристаллизации стекол, в частности, нестационарность процесса зарождения, которая характерна для нанокристаллизации [23]. Кроме этого, при построении кривых  $J_{exp}(T)$  в рамках уравнения (5) использовалось численное дифференцирование экспериментальных кривых  $X(T)$  (рис. 4) и зависимости  $L(T)$ , полученной подгонкой ограниченного числа экспериментальных точек (рис. 3). Именно этими причинами обусловлены отличия формы “экспериментальных” зависимостей  $J(T)$ , приведенных на рис. 6, от максимумов тепловыделения на термограммах ДСК и зависимости  $J_{st}(T)$ , рассчитанной в модели стационарного гомогенного зарождения. Для проведения более строгого в количественном отношении анализа процесса нанокристаллизации необходимы дополнительные эксперименты и модификация модели, однако, маловероятно, что это приведет к принципиальным изменениям результатов настоящей работы. Учитывая физически корректные значения кинетических и термодинамических параметров, контролирующих скорости зарождения и роста нанокристаллов, предложенный в настоящей работе подход может быть использован для анализа термической устойчивости аморфных фаз, склонных к нанокристаллизации.

## ВЫВОДЫ

Анализ причин существенного различия температур начала кристаллизации стекол  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  и  $Al_{87}Ni_8Y_5$  (447 и 479 К соответственно), проведенный путем сравнения значений скоростей зарождения и роста нанокристаллов и входящих в них кинетических и термодинамических параметров, позволяет сформулировать следующие выводы:

1. Нанокристаллизация  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  и  $Al_{87}Ni_8Y_5$ , протекающая по механизму зарождения и роста, приводит к формированию нанофазных композиций, в которых средние размеры нанокристаллов алюминия составляют 22 и 27 нм, а их объемные доли 0.29 и 0.37 соответственно. Установлено, что с повышением температуры оба параметра возрастают по кривым с насыщением, при этом размеры зерен выходят на “плато” при более низких температурах, чем значения доли нанозерен.

2. Установлено, что в диапазоне температур исследований нанокристаллизации (440–540 К) определенные по скорости роста значения эффективных коэффициентов диффузии в стекле  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  приблизительно в 10–20 раз выше, чем в  $Al_{87}Ni_8Y_5$ , однако при температурах начала кристаллизации они примерно одинаковы ( $4 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с и  $6 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с соответственно). Хорошее согласие этих значений с эксперименталь-



но измеренными значениями коэффициента самодиффузии чистого Al при соответствующих температурах свидетельствует о корректности оценок этого параметра.

3. Предложена модель кинетики нанокристаллизации без столкновений растущих нанокристаллов, в рамках которой по изменениям доли закристаллизованного объема и средних размеров нанокристаллов оценены изменения скорости зарождения  $J_{\text{exp}}(T)$ .

4. Путем аппроксимации зависимости  $J_{\text{exp}}(T)$  классическим уравнением скорости стационарного гомогенного зарождения определены значения работы образования критических зародышей  $W^*$ , составляющие (0.45–0.65) от энергий активации эффективной диффузии. Расчеты с использованием значений  $W^*$  и термодинамических моделей, описывающих температурные зависимости разности термодинамических потенциалов кристаллической и аморфной фаз различного состава при больших отклонениях от равновесия, дали значения величины удельной свободной межфазной энергии в стеклах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  в пределах 0.090–0.096 и 0.090–0.092 Дж/м<sup>2</sup> соответственно. Показано, что полученные значения  $\sigma$  и рассчитанные по ним линейные зависимости  $\sigma(T)$  хорошо согласуются с известными литературными данными.

5. Из результатов сравнительного количественного анализа скоростей зарождения и роста нанокристаллов и параметров, определяющих их значения, установлено, что повышенная термическая устойчивость аморфного состояния в сплаве  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  по сравнению с  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  обусловлена более низкой диффузионной подвижностью атомов.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klement W., Willens R.H., Duwez P.* Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys // *Nature*. 1960. V. 187. P. 869–870.
2. *Warlimont H.* Amorphous metals driving materials and process innovations // *Mater. Sci. Eng.* 2001. V. A304–306. P. 61–67.
3. *McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E.* Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // *Progr. Mater. Sci.* 1999. V. 44. P. 291–433.
4. *Inoue A.* Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progr. Mater. Sci.* 1998. V. 43. P. 365–520.
5. *Дональд И.В., Дэвис Х.А.* Образование и стабильность некоторых аморфных сплавов на основе железа и никеля / В кн. Быстрозакаленные металлы. М.: Металлургия, 1983. С. 139–147.
6. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С.* Влияние концентрации редкоземельного элемента на параметры наноструктуры в сплавах на основе алюминия // *ФТТ*. 2009. Т. 51. № 9. С. 1665–1671.
7. *Popov V.V., Tkatch V.I., Rassolov S.G., Aronin A.S.* Effect of replacement of Ni by Co on thermal stability of  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  metallic glass // *J. Non-Cryst. Sol.* 2010. V. 356. P. 1344–1348.
8. *Vasiliev S.V., Svyrydova K.A., Vasylyeva N.V., Tkatch V.I.* Description of non-isothermal crystallization kinetics of  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  metallic glass using the isothermal analysis data // *Acta Mater.* 2023. V. 244. art. 118558.
9. *Hono K., Zhang Y., Tsai A.P., Inoue A., Sakurai T.* Solute partitioning in partially crystallized Al-Ni-Ce(-Cu) metallic glasses // *Scr. Metall. Mater.* 1995. V. 32. № 2. P. 191–196.
10. *Allen D.R., Foley J.C., Perepezko J.H.* Nanocrystal development during primary crystallization of amorphous alloys // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 2. P. 431–440.
11. *Ham F.S.* Theory of diffusion-limited precipitation // *J. Phys. Chem. Sol.* 1958. V. 6. P. 335–351.
12. *Yi J.J., Kong L.T., Ferry M., Tang C.G., Sha G., Li J.F.* Origin of the separated  $\alpha$ -Al nanocrystallization with Si added to  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_9\text{La}_5$  amorphous alloy // *Mater. Characteriz.* 2021. V. 178. art. 111199.
13. *Tkatch V.I., Rassolov S.G., Moiseeva T.N., Popov V.V.* Analytical description of isothermal primary crystallization of glasses:  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  // *J. Non-Cryst. Sol.* 2005. V. 351. P. 1658–1664.
14. *Rassolov S.G., Tkatch V.I., Maslov V.V., Maksimov V.V., Svyrydova K.A., Zhikharev I.V.* Nanocrystallization of Al-based glasses via nucleation and growth under "soft impingement" conditions // *Phys. Stat. Sol. C*. 2010. V. 7. № 5. P. 1340–1343.
15. *Antonowicz J.* Time-resolved X-ray diffraction study of nanocrystallization in Al-based metallic glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* 2005. V. 351. P. 2383–2387.
16. *Blazquez J.S., Millan M., Conde C.F., Conde A.* Nucleation rate and nanocrystallization of  $\text{Co}_{60}\text{-(Fe, Mn)}_{18}\text{-Nb}_6\text{-B}_{16}$  amorphous alloys in the frame of instantaneous growth approximation // *J. Alloys Comp.* 2010. V. 505. P. 91–95.
17. *Рассолов С.Г., Ткач В.И., Максимов В.В., Коваленко О.В., Моисеева Т.Н., Попов В.В.* Зарождение нанокристаллов Al в аморфном сплаве  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  при нагреве с постоянной скоростью // *Физика и техника высоких давлений*. 2013. Т. 23. № 1. С. 18–29.
18. *Tkatch V.I., Rassolov S.G., Nosenko V.K., Maksimov V.V., Moiseeva T.N., Svyrydova K.A.* Estimation of diffusivity governing primary nanocrystallization and its relation to thermal stability of amorphous phases // *J. Non-Cryst. Sol.* 2012. V. 358. P. 2727–2733.
19. *Маслов В.В., Ткач В.И., Носенко В.К., Рассолов С.Г., Попов В.В., Максимов В.В., Сегиди Е.С.* Микротвердость и структура нанофазных композитов, формирующихся при нагреве аморфных сплавов  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{RE}$  (RE = Y, Gd) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$

- ( $x = 2, 6$ ) // *Металлофиз. новейшие технол.* 2011. Т. 33. № 5. С. 661–672.
20. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
  21. Wesseling P., Ko B.C., Lewandowski J.J. Quantitative evaluation of  $\alpha$ -Al nano-particles in amorphous  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Gd}_6$  – comparison of XRD, DSC, and TEM // *Scripta Mater.* 2003. V. 48. P. 1537–1541.
  22. Yang H.W., Wen J., Quan M.X., Wang J.Q. Evaluation of the volume fraction of nanocrystals devitrified in Al-based amorphous alloys // *J. Non-Cryst. Sol.* 2009. V. 355. P. 235–238.
  23. Duan T., Shen Y., Imhoff S.D., Yi F., Voyles P.M., Perepezhko J.H. Nucleation kinetics model for primary crystallization in Al–Y–Fe metallic glass // *J. Chem. Phys.* 2023. V. 158. art. 064504.
  24. Kelton K.F. Crystal nucleation in liquids and glasses // *Solid State Phys.—Advances in Research and Application.* Acad. Press. New York. 1991. V. 45. P. 75–177.
  25. Turnbull D., Fisher J.C. Rate of nucleation in condensed systems // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. № 1. P. 71–73.
  26. Castellero A., Battezzati L. Thermophysical parameters governing the glass formation and crystallization of CuZr // *J. Non-Cryst. Sol.* 2023. V. 610. art. 122311.
  27. Thompson C.V., Spaepen F. On the approximation of the free energy change on crystallization // *Acta Metall.* 1979. V. 22. № 12. P. 1855–1859.
  28. Ji X., Pan Y. Gibbs free energy difference in metallic glass forming liquids // *J. Non-Cryst. Sol.* 2007. V. 353. P. 2443–2446.
  29. Thompson C.V., Spaepen F. Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts // *Acta Metall.* 1983. V. 31. № 12. P. 2021–2027.
  30. Свойства элементов / Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. Ч. 1. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
  31. Spaepen F. Homogeneous nucleation and the temperature dependence of the crystal-melt interfacial tension // *Solid State Phys.—Advances in Research and Application.* Acad. Press. New York. 1994. V. 47. P. 1–32.
  32. Battezzati L. Thermodynamic quantities in nucleation // *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. V. 304–306. P. 103–107.
  33. Jian Z., Li N., Zhu M., Chen J., Chang F., Jie W. Temperature dependence of the crystal-melt interfacial energy of metals // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 3590–3603.
  34. Greer A.L. Crystallization of metallic glasses // *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. V. 179/180. P. 41–45.
  35. Jiang X.Y., Zhong Z.C., Greer A.L. Particle-size effects in primary crystallization of amorphous Al–Ni–Y alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 1997. V. 226–228. P. 789–793.
  36. Kelton K.F., Croat T.K., Gangopadhyay A.K., Xing L.-Q., Greer A.L., Weyland M., Li X., Rajan K. Mechanisms for nanocrystals formation in metallic alloys // *J. Non-Cryst. Sol.* 2003. V. 317. P. 71–77.
  37. Schmelzer J.W.P., Tropin T.V., Fokin V.M., Abyzov A.S., Zanolto E.D. Effects of glass transition and structural relaxation on crystal nucleation: Theoretical description and model analysis // *Entropy.* 2020. V. 22. art. 1098.
  38. Свиридова Е.А., Васильев С.В., Абросимова Г.Е., Ткач В.И. Анализ процесса зарождения нанокристаллов Al в металлическом стекле AlNiGd в процессе отжига и интенсивной пластической деформации // *ЖТФ.* 2024. Т. 94. № 2. С. 216–222.
  39. Henits P., Revesz A., Varga L.K., Kovacz Zs. The evolution of the microstructure in amorphous  $\text{Al}_{85}\text{Ce}_3\text{Ni}_5\text{Co}_2$  alloy during heat treatment and severe plastic deformation: A comparative study // *Intermetallics.* 2011. V. 19. P. 267–275.
  40. Gunduz M., Hunt J.D. The measurement of solid-liquid surface energies in the Al–Cu, Al–Si and Pb–Sn systems // *Acta Metall.* 1985. V. 33. № 9. P. 1651–1672.
  41. Volin T.E., Baluffi R.W. Annealing kinetics and the self-diffusion coefficient in aluminum // *Phys. Stat. Sol.* 1968. V. 25. P. 163–173.

## ANALYSIS OF THERMAL STABILITY OF AMORPHOUS PHASES IN $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ AND $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ METALLIC ALLOYS

E. A. Sviridova<sup>1,2,\*</sup>, S. V. Vasiliev<sup>1,2</sup>, and V. I. Tkatch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia*

<sup>2</sup>*Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture (DonNACEA), Makeevka, 286123 Russia*

\*e-mail: ksvir@list.ru

Differential scanning calorimetry and X-ray diffraction analysis were used to study the kinetics of the formation of nanophase composites and the evolution of their structural parameters in the  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  and  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  metallic glasses with different thermal stability during heating at a rate of 0.083 K/s. Using an original and a number of available models, quantitative changes in the nucleation and growth rates of Al nanocrystals and as well as the kinetic (diffusion coefficients) and thermodynamic (work for the formation of critical nuclei, difference of thermodynamic potentials of amorphous and crystalline phases, and specific free energy of nucleus/matrix phase interface) parameters were determined. A comparative analysis allowed to find that the main reason for the higher thermal stability of the  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  glass as compared to that of the  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  glass is the lower diffusion mobility of atoms.

**Keywords:** metallic glasses, thermal stability, nanocrystallization, nucleation and growth rates, diffusion, thermodynamic driving force, specific interfacial free energy

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'791:539.89

### ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ХРОМОГАФНИЕВОЙ БРОНЗЫ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ КАНАЛЬНО-УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ОТЖИГЕ

© 2024 г. В. В. Попов<sup>a,\*</sup>, Е. Н. Попова<sup>a</sup>, Р. М. Фалахутдинов<sup>a</sup>, С. А. Судакова<sup>a</sup>,  
Е. В. Шорохов<sup>b</sup>, К. В. Гаан<sup>b</sup>, В. В. Агрошкин<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Российский федеральный ядерный центр ВНИИ технической физики  
им. акад. Забабахина, а/я 245, Снежинск, Челябинская обл., 456770 Россия

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

Поступила в редакцию 29.05.2024 г.

После доработки 29.05.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Изучена эволюция структуры хромогафниевого бронзы при высокоскоростной интенсивной пластической деформации методом динамического канально-углового прессования (ДКУП) и последующем отжиге. Показано, что фрагментация структуры при ДКУП происходит преимущественно по механизму двойникования, особенно при деформации в 2 прохода. При этом происходит существенное упрочнение и микротвердость возрастает до 1750 МПа. При отжиге бронзы наблюдается дополнительное упрочнение за счет выделения частиц  $\text{Cu}_5\text{Hf}$  и  $\text{Cr}$ . Структура бронзы после ДКУП имеет высокую термическую стабильность, максимум твердости достигается после отжига при 400°C. Упрочнение и термическая стабильность структуры в хромогафниевого бронзы выше, чем в гафниевого.

**Ключевые слова:** хромогафниевого бронза, динамическое канально-угловое прессование, термическая стабильность, электронная микроскопия

**DOI:** 10.31857/S0015323024100087, **EDN:** JFBCYI

#### ВВЕДЕНИЕ

В современной электротехнической и атомной промышленности находят широкое применение бронзы, легированные малыми добавками  $\text{Cr}$  и  $\text{Zr}$ , поскольку в этих сплавах сочетаются высокая прочность с хорошей электропроводностью [1–3]. Эти бронзы являются дисперсионно-твердеющими сплавами, в которых при старении механические свойства существенно повышаются по сравнению со свойствами нелегированной меди [4, 5]. Особый интерес к этим материалам в настоящее время обусловлен возможностью повышения их эксплуатационных характеристик за счет применения к ним различных способов интенсивной пластической деформации (ИПД) [6, 7]. Прочностные и пластические характеристики и термическую стабильность структуры бронз, легированных  $\text{Cr}$  и  $\text{Zr}$ , удается повысить при обработке кручением под высоким давлением (КВД) [8, 9], равноканальным угловым прессованием (РКУП) [10,

11] и динамическим канально-угловым прессованием (ДКУП) [12–14]. В последние годы применяется также легирование хромистой бронзы гафнием [15–18]. Поскольку растворимость  $\text{Hf}$  в меди при эвтектической температуре выше, чем  $\text{Zr}$ , можно было ожидать, что и упрочняющий эффект от него после деформации и старения будет выше за счет более высокой объемной доли выделений вторых фаз, что подтверждают имеющиеся литературные данные [16]. В работе [19] нами исследовано поведение гафниевого бронзы при ДКУП в зависимости от исходного состояния (отжиг или закалка), а в [20] проведены подробные исследования эволюции структуры бронзы  $\text{Cu}-0.78\text{Hf}$  при нагреве после закалки, после закалки и ДКУП и после закалки и КВД. Показано, что структура во всех случаях характеризуется достаточно высокой термической стабильностью.

Цель настоящей работы – изучить влияние дополнительного легирования гафниевого брон-

**Таблица 1.** Химический состав исследованной хромогафниевои бронзы (остальное – медь)

| Элемент | Hf   | Cr   | Ni     | Zn     | Sn     |
|---------|------|------|--------|--------|--------|
| ат. %   | 0.17 | 0.48 | ~0.005 | ~0.004 | ~0.002 |
| мас. %  | 0.54 | 0.45 | ~0.005 | ~0.005 | ~0.005 |

зы хромом на ее поведение при динамическом канально-угловом прессовании и последующем отжиге.

при нагрузке 100 г, и рассчитывали по формуле  $H=18192 \cdot P/D^2$ , МПа, где  $P$  – нагрузка в г,  $D$  – диагональ отпечатка в мкм.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали хромогафниевою бронзу, состав которой определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000. Результаты представлены в табл. 1.

После отливки бронзу подвергали горячей ковке при 600°C, а затем закаливали в воде от температуры 950°C. Для проведения закалки образцы запаивали в кварцевые ампулы, которые откачивали до давления  $10^{-4}$  бар, затем выдерживали при температуре 950°C в течение 1 ч и закаливали в воду. Такой режим обработки был выбран с учетом данных о растворимости хрома и гафния в меди [21].

Цилиндрические образцы закаленной бронзы Cu–0.45Cr–0.54Hf диаметром 10 мм и длиной 50 мм подвергали высокоскоростной интенсивной пластической деформации методом динамического канально-углового прессования. ДКУП проводили на 1 и 2 прохода со скоростью  $10^4$ – $10^5$  с<sup>-1</sup>, начальная скорость образцов составляла ~ 250 м/с, давление на образец 2 ГПа. Внутренний радиус зоны закругления каналов составлял 1–2 мм. После первого прохода образцы поворачивали на 180°.

Образцы после ДКУП изотермически отжигали в вакуумной печи при давлении  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па в температурном интервале 100–600°C, с интервалом 100°C и выдержкой 2 ч.

Структуру изучали в оптическом микроскопе (ОМ) NEOPHOT-21, сканирующем микроскопе (СЭМ) Quanta-200 с приставкой EDAX для локального химического анализа и определения разориентировок при анализе картин дифракции обратнорассеянных электронов (ДОРЭ) и просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) JEM-200CX и Tescan G-30 Twin с энергодисперсионным спектрометром EDAX для локального химического анализа. Тонкие фольги готовили электрополировкой в ортофосфорной кислоте. Микротвердость измеряли на приставке к оптическому микроскопу Neophot-21,

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

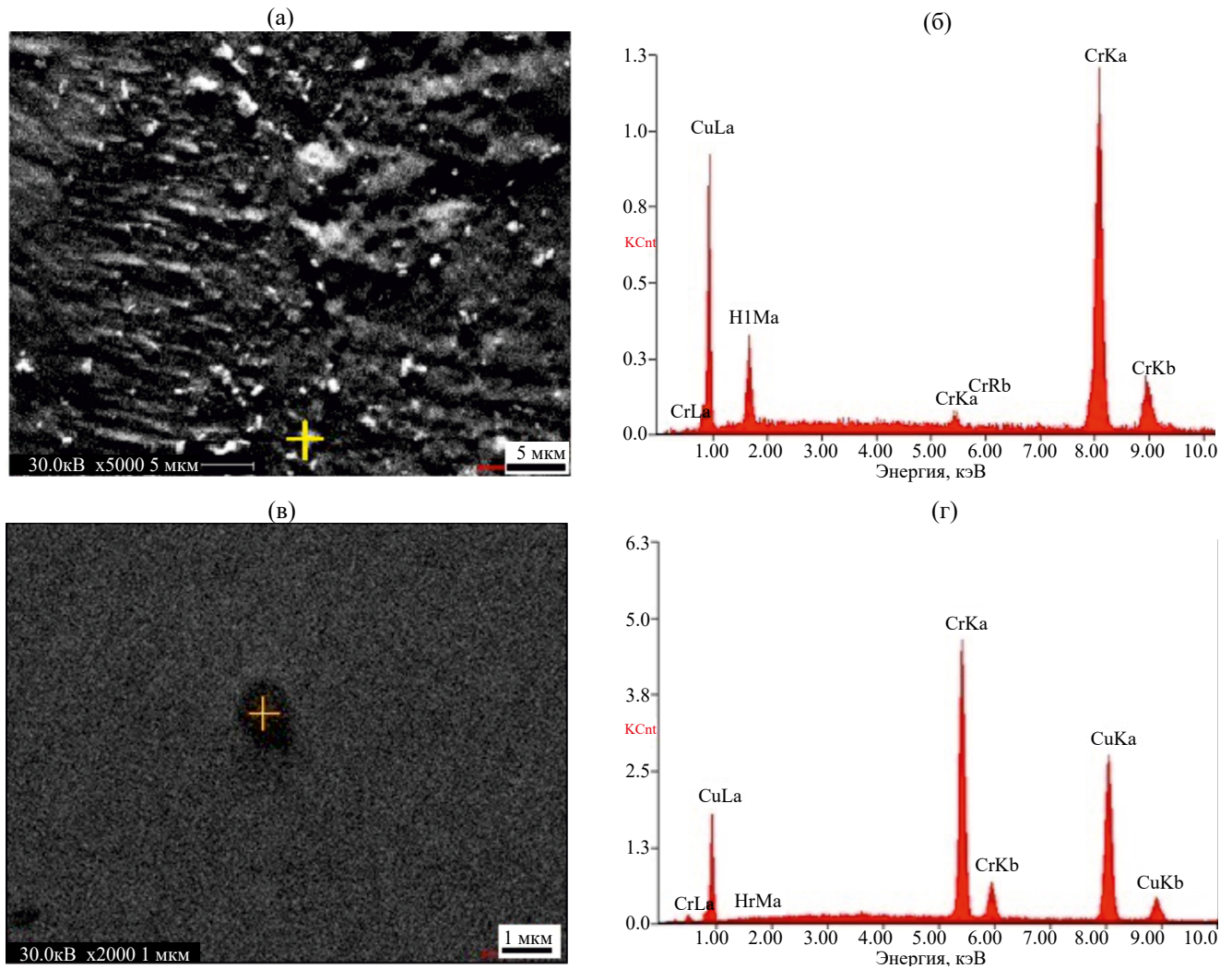
После горячейковки в структуре исследуемой бронзы присутствует большое количество частиц, которые были идентифицированы как выделения интерметаллида Cu<sub>5</sub>Hf и Cr. На рис. 1а, б представлены растровая электронная микрофотография структуры бронзы после горячейковки и энергодисперсионный спектр отмеченной частицы. Результаты микроанализа дают состав 18.88 ат. % Hf и 79.37 ат. % Cu, что позволяет достаточно уверенно утверждать, что эти выделения представляют собой частицы интерметаллида Cu<sub>5</sub>Hf. Кроме того, в структуре присутствуют и выделения хрома.

После закалки в структуре уже не обнаруживаются выделения интерметаллида Cu<sub>5</sub>Hf, но сохраняется небольшое количество крупных выделений Cr. На рис. 1в, г видно, что в структуре отсутствуют мелкие выделения, а отмеченная крупная частица идентифицирована как выделение хрома.

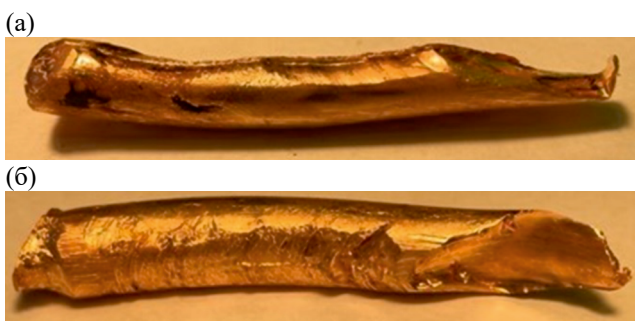
Сохранение в структуре закаленного образца не растворившихся частиц хрома обусловлено тем, что согласно диаграмме состояния Cu–Cr [21], при 950°C может раствориться только 0.31 ат. % Cr, а это существенно меньше содержания хрома в исследуемой бронзе (0.48 ат. %).

Внешний вид образцов после ДКУП представлен на рис. 2. Они идентичны образцам гафниевои бронзы, исследованным в [19]. После 1 прохода поверхность образцов достаточно ровная и гладкая, без задиры и трещин. Цилиндры вытягиваются и немного прогибаются, что характерно для этого способа деформации (рис. 2а). После двух проходов цилиндры еще больше вытянуты и изогнуты, и на внутренней поверхности появляются небольшие задиры, но трещин нет (рис. 2б).

Образцы после ДКУП на 1 и 2 прохода исследовали методом СЭМ. В обоих образцах обнаружены, как и в исходном закаленном состоянии, крупные частицы округлой формы, которые, согласно проведенному микроанализу, принадлежат хрому. Частицы интерметаллида Cu<sub>5</sub>Hf, доста-



**Рис. 1.** Растровые электронные микрофотографии (а, в) структуры хромографниевой бронзы после горячейковки (а) и закалки (в) и энергодисперсионные рентгеновские спектры (б, г), снятые с частиц, отмеченных крестиком на микрофотографиях.



**Рис. 2.** Внешний вид образцов хромографниевой бронзы после 1 (а) и 2 (б) проходов ДКУП.

точно крупных для микроанализа, обнаружено не было.

Информация о механизмах фрагментации в процессе ДКУП, соотношении высоко- и ма-

лоугловых границ и размерах формирующихся фрагментов была получена с помощью анализа картин ДОРЭ. Результаты этого исследования представлены на рис. 3.

После 1 прохода в структуре наблюдаются широкие полосы, плавное изменение контраста внутри которых свидетельствует о наличии малоугловых разориентировок. Внутри полос на некоторых участках наблюдаются мелкие сильно разориентированные кристаллиты (рис. 3а, б). Обработка результатов анализа ДОРЭ показала, что после 1 прохода ДКУП в структуре бронзы преобладают малоугловые границы ( $< 15^\circ$ ), доля которых составляет  $\sim 85\%$  (рис. 3д).

Широкие полосы с малыми разориентировками сохраняются и после 2 проходов ДКУП, но границы между ними становятся более четкими (рис. 3в, г). Внутри этих полос наблюдается зна-



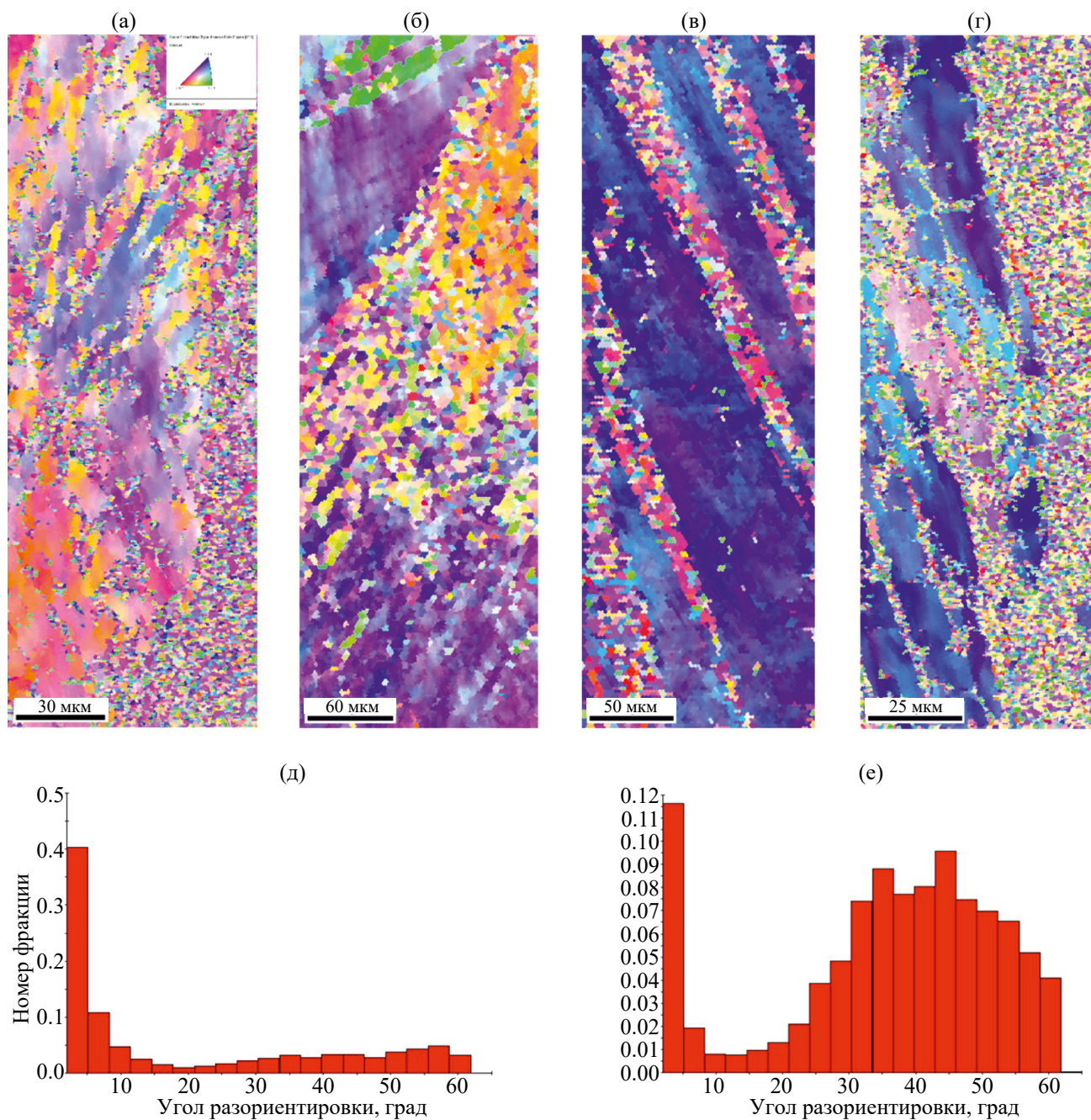


Рис. 3. Ориентационные ДОРЭ-карты хромогафниевой бронзы (а–г) и распределения углов разориентировки кристаллитов (д, е) после 1 (а, б, д) и 2 (в, г, е) проходов ДКУП.

чительное измельчение структуры, сильно разориентированные фрагменты мельче, чем после 1 прохода. При этом доля высокоугловых границ заметно увеличивается (до ~ 40 %) (рис. 3е).

Более детальная информация об эволюции структуры бронзы и механизмах деформации при ДКУП была получена с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Структуру бронзы после одного и двух проходов ДКУП исследовали на фольгах, вырезанных в поперечном направлении из средней части образцов.

Структура хромогафниевой бронзы после 1 прохода ДКУП представлена на рис. 4. Можно выделить участки двух типов, которые свидетельствуют о действии двух механизмов деформации: скольжения и двойникования. Участки с ячеистой структурой представлены на рис. 4а, б. Ячейки имеют широкие дислокационные границы, по форме ячейки близки к равноосным или слегка вытянуты. Размеры некоторых ячеек достигают 1 микрона. На других участках ячейки соседствуют с двойниками или преобладают



широкие двойники (рис. 4в, г). Электронограммы в этом образце, в основном, точечные, от одной из плоскостей обратной решетки. Иногда на них наблюдается азимутальное размытие рефлексов или близкорасположенные на кольце рефлексы, что свидетельствует о малоугловой разориентировке ячеек.

После двух проходов ДКУП в структуре преобладают двойники, хотя сохраняется частично и ячеистая структура (рис. 5). В этом образце, как показал микроанализ, присутствуют в небольшом количестве частицы Cr. Они были обнаружены и на фольгах при ПЭМ исследовании (рис. 5в, г). Одна из таких частиц “подсвечивается” в темном поле, снятом в рефлексах (111) двойника и матрицы, потому что Cr имеет близкое межплоскостное расстояние ( $d_{111\text{Cu}}=2.08 \text{ \AA}$ ;  $d_{110\text{Cr}}=2.05 \text{ \AA}$ ).

Как отмечено во введении, применение к хромистым, циркониевым, хромоциркониевым и хромогафниевым бронзам различных способов ИПД открывает перспективы получения более высокого комплекса свойств. Например, согласно [15, 16], КВД приводит к существенному упрочнению бронз благодаря формированию в них ультрамелкозернистой структуры со средними размерами зерен 209, 155 и 108 нм для сплавов Cu–0.7%Cr, Cu–0.9%Hf и Cu–0.7%Cr–0.9%Hf, соответственно, причем самая высокая микротвердость (2400 МПа) получена в тройном сплаве. Частицы  $\text{Cu}_3\text{Hf}$  более эффективно тормозят рост зерен по сравнению с выделениями Cr, что приводит к дополнительному упрочне-

нию при последующем старении. Аналогичное положительное влияние гафния наблюдается и при обработке бронзы методом РКУП, причем гафний повышает термическую стабильность бронзы с 450 до 500°C [18].

В работе [20] нами было исследовано поведение гафниевой бронзы Cu–0.78Hf при нагреве после закалки, ДКУП и КВД. Показано, что структура во всех случаях характеризуется достаточно высокой термической стабильностью.

При отжиге закаленной гафниевой бронзы вплоть до 500°C не наблюдались заметные изменения структуры, а микротвердость увеличивалась, достигая максимума при 500°C. Максимальная микротвердость после старения на 250 МПа выше, чем после закалки. Высокая термическая стабильность и рост микротвердости при отжиге обусловлены выделением дисперсных частиц  $\text{Cu}_3\text{Hf}$ , препятствующих возврату и рекристаллизации и упрочняющих бронзу по механизму дисперсионного твердения. При нагреве до 600°C было обнаружено протекание процессов рекристаллизации и снижения микротвердости, но она остается на 25% выше, чем в исходном закаленном состоянии. При отжиге образцов, подвергнутых ДКУП, отсутствие заметных изменений микроструктуры и рост микротвердости наблюдались до 400°C, и микротвердость превысила значения после ДКУП на 250–350 МПа. После ДКУП термическая стабильность несколько ниже, чем закаленной бронзы: при 500°C наблюдались возврат и снижение микротвердости, а при 600°C – процессы рекристаллизации

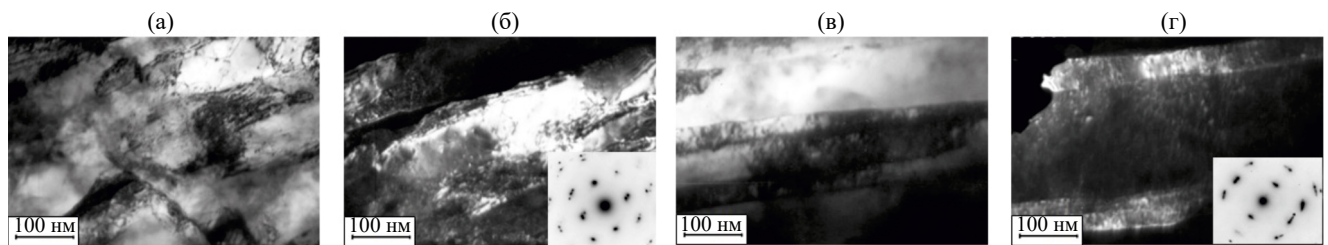


Рис. 4. Структура хромогафниевой бронзы после 1 прохода ДКУП: а, в – светлые поля; б, г – темные поля в рефлексах  $(200)_{\text{Cu}}$  и  $(220)_{\text{Cu}}$ , соответственно, и электронограммы, оси зон  $[001]$  и  $[112]$ .

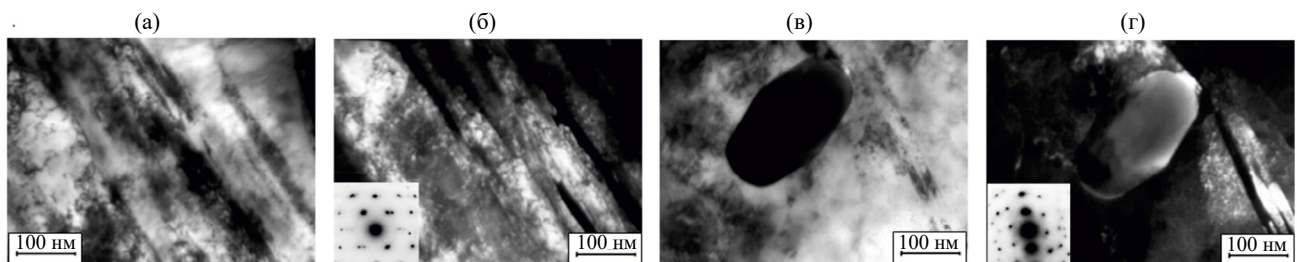


Рис. 5. Структура хромогафниевой бронзы после 2 проходов ДКУП: а, в – светлые поля; б – темное поле в рефлексе  $(111)_{\text{Cu}}$  и электронограмма, ось зоны  $[110]$ ; г – темное поле в рефлексах  $(111)_{\text{Cu}}$  и двойника.

и резкое снижение микротвердости. При отжиге образцов, подвергнутых КВД, также не наблюдалось заметных изменений микроструктуры, и микротвердость повышалась вплоть до 400°C. Максимальная микротвердость была достигнута при 300–400°C и составила 2730 МПа, что заметно больше, чем в случае ДКУП. При 500°C имела место частичная рекристаллизация, а при 600°C сформировалась полностью рекристаллизованная структура.

На рис. 6 сравнивается изменение микротвердости при отжиге гафниевой и хромогафниевой бронзы после ДКУП на 1 и 2 прохода. В целом, изменения микротвердости аналогичные, но все же есть отличия в абсолютных значениях. Максимальное значение микротвердости в обеих бронзах достигается при отжиге 400°C, но в бронзе Cu–Hf оно на 15% выше, чем микротвердость сразу после 2-х проходов ДКУП, а в бронзе Cu–Cr–Hf – на 35% выше. В то же время при 600°C у первой падение микротвердости составляет 55% от исходного значения, а у хромогафниевой бронзы – 28%. Таким образом, двойное легирование представляется более перспективным и для упрочнения, и для повышения термической стабильности.

Рассмотрим эволюцию структуры бронзы Cu–0.45Cr–0.54Hf при отжиге после ДКУП на 2 прохода. Как видно из рис. 6б, при низкотемпературных отжигах (100–200°C) микротвердость очень незначительно возрастает. Структура при этом практически не изменяется, в ней сохраняется неоднородность и наблюдаются участки двух типов – с ячеистой структурой и с двойниками. Несколько больший прирост микротвердости зафиксирован после отжига при 300°C. В структуре после такой обработки (ДКУП 2 прохода + отжиг 300°C, 2 ч) также имеются участки двух типов – с ячеистой структурой и с двойни-

ками. Ячейки размерами до 1 мкм имеют равноосную или слегка вытянутую форму, с широкими дислокационными границами. Электронограммы в этом состоянии, в основном, точечные.

В этой бронзе и в исходном закаленном состоянии, и после ДКУП были обнаружены в небольшом количестве частицы Cr округлой формы, размерами приблизительно 0.4 мкм. Такие же частицы были обнаружены и после отжига при 300°C, но, судя по незначительному изменению микротвердости, эти частицы не дают вклад в упрочнение. Мелкодисперсных частиц Cu<sub>5</sub>Hf в этом состоянии не обнаружено. Можно полагать, что небольшой прирост микротвердости обусловлен образованием предвыделений.

Максимальная микротвердость в хромогафниевой бронзе, как и в гафниевой, достигнута после отжига при 400°C (рис. 6). Микроанализ, проведенный в просвечивающем электронном микроскопе Technai, показал, что после такой обработки в структуре присутствуют частицы двух фаз – Cr и Cu<sub>5</sub>Hf (рис. 7).

Частицы Cr в основном крупные, размерами 200–300 нм (рис. 7а), но встречаются и мелкодисперсные, размерами меньше 100 нм. Первые могли сохраниться из исходного состояния, о них упоминалось выше, а мелкодисперсные частицы выделяются при отжиге и дают дополнительный вклад в упрочнение, за счет чего микротвердость хромогафниевой бронзы после этой обработки выше, чем гафниевой (см. рис. 6). Частицы Cu<sub>5</sub>Hf еще более дисперсные, и выявить их при микроанализе достаточно сложно, но, тем не менее, это удалось, как показывает рис. 7б.

Структура бронзы после ДКУП и отжига при 400°C представлена на рис. 8. В основном для этого образца характерны участки со смешанной структурой, где присутствуют и ячейки, и двойники (рис. 8а, б). Ячейки широкие, вытянутые, с

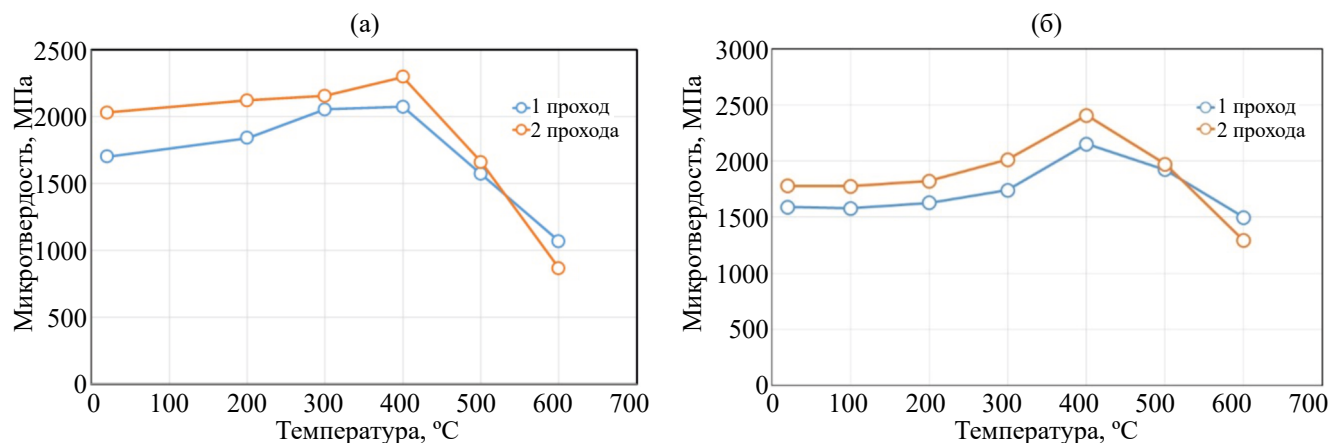
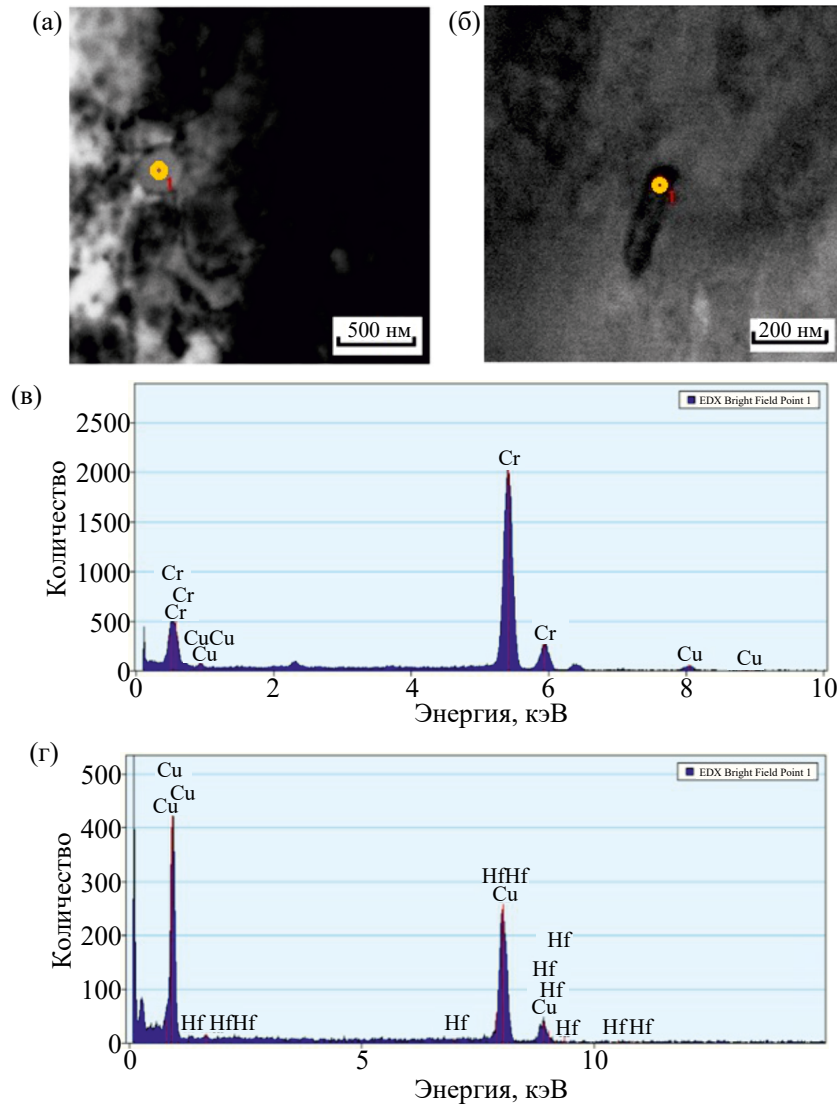
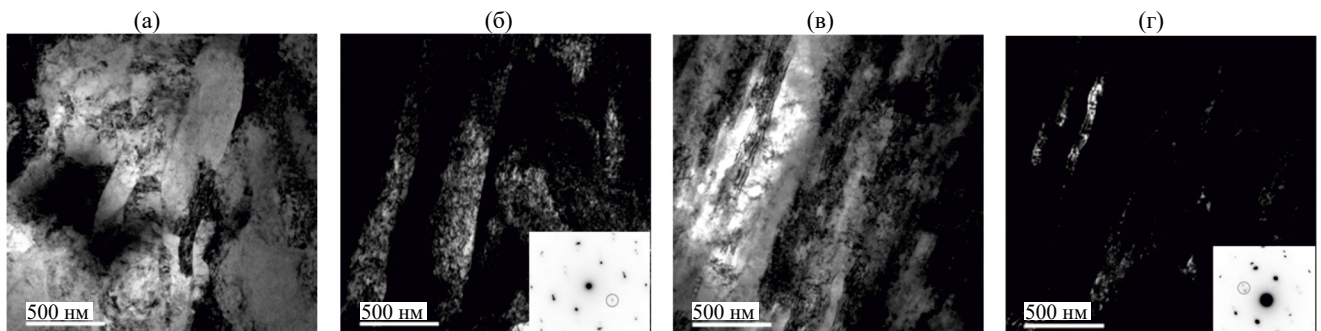


Рис. 6. Влияние температуры отжига на микротвердость гафниевой (а) и хромогафниевой (б) бронзы, подвергнутой ДКУП.



**Рис. 7.** Микроанализ хромогафниевого бронзы после 2 проходов ДКУП и отжига 400°C, 2 ч: а, в – частицы Cr и спектр в точке, отмеченной кружком; б, г – частицы  $\text{Cu}_5\text{Hf}$  и спектр в точке, обозначенной кружком.



**Рис. 8.** Структура хромогафниевого бронзы после ДКУП 2 прохода и отжига 400°C, 2 ч: а, в – светлые поля, б – темное поле в рефлексе  $(002)_{\text{Cu}}$ , ось зоны  $[100]$ , г – темное поле в рефлексах  $(002)_{\text{Cu}}$  и  $\text{Cu}_5\text{Hf}$ , обозначенных кружком на электронограмме.

низкой плотностью дислокаций. Все электронограммы точечные. Есть и участки с преимущественно двойниковой структурой (рис. 8в, г). На некоторых электронограммах удалось выявить

слабые дополнительные рефлексы, соответствующие фазе  $\text{Cu}_5\text{Hf}$  (вставка к рис. 8г). Мелкодисперсные частицы этой фазы видны на темнопольных изображениях (рис. 8г).



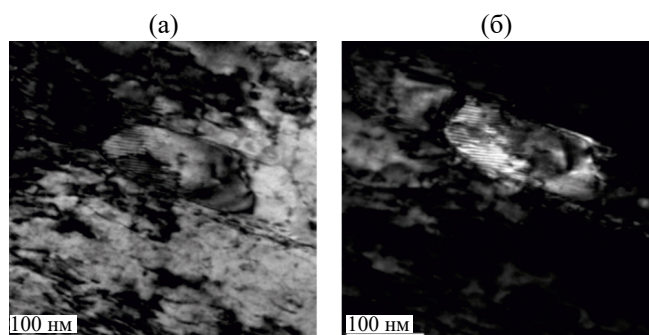


Рис. 9. Структура хромогафниевоы бронзы после ДКУП 2 прохода и отжига 400°С, 2 ч: а – светлое поле, б – темное поле в рефлексе (002)<sub>Сu</sub>.

Можно полагать, что при этой обработке (ДКУП 2 прохода + отжиг 400°С, 2 ч) в сплаве протекают релаксационные процессы, снимаются внутренние упругие напряжения, границы приходят в более равновесное состояние, а упрочнение (повышение микротвердости) происходит за счет дисперсионного твердения с выделением мелкодисперсных частиц  $Cu_3Nf$  и  $Cr$ .

При съемке с большим увеличением обнаружен тонкий полосчатый контраст на границах зерен, свидетельствующий о релаксации границ (рис. 9).

Рассмотрим структуру хромогафниевоы бронзы после ДКУП 2 прохода и отжига при температуре 500°С (рис. 10), при которой начинается понижение микротвердости. Структура в целом достаточно однородная, двойники не столь явно выражены, как в предыдущих состояниях, плотность дислокаций меньше. Основным же отличием является присутствие очень большого количества выделений вторых фаз, значительно больше, чем при более низкой температуре отжига, и более крупных размеров. Эти выделения дают дополнительные рефлексы на электронограммах, соответствующие, в основном, фазе  $Cu_3Nf$ . Кроме того, есть и рефлексы от частиц  $Cr$ . Большое количество частиц этих фаз наблюдается на всех полученных темнопольных изображениях.

После отжига при 600°С, 2 ч структура бронзы резко изменяется (рис. 11). Это полностью рекристаллизованная структура с крупными равноосными зернами размерами больше 1 мкм, т. е. это уже не субмикроструктурная структура. На некоторых участках видны широкие двойники отжига. Основным отличием этого состояния является огромное количество выделений вторых фаз в виде скоплений из множества мелкодисперсных (размерами 10–20 нм) и

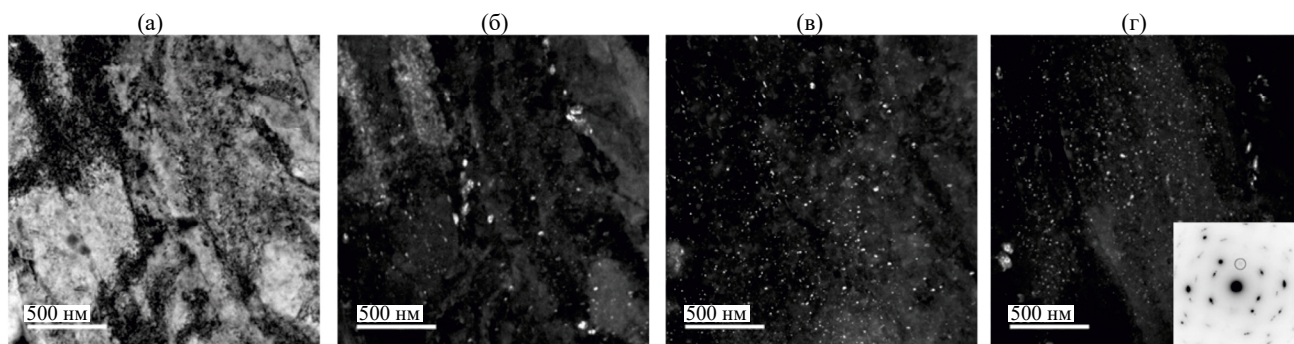


Рис. 10. Структура хромогафниевоы бронзы после ДКУП 2 прохода и отжига 500°С, 2 ч: а – светлое поле, б – темное поле в рефлексах (111)<sub>Сu</sub> и (110)<sub>Сr</sub>, в, г – темные поля в рефлексе  $Cu_3Nf$ , обозначенном кружком на электронограмме.

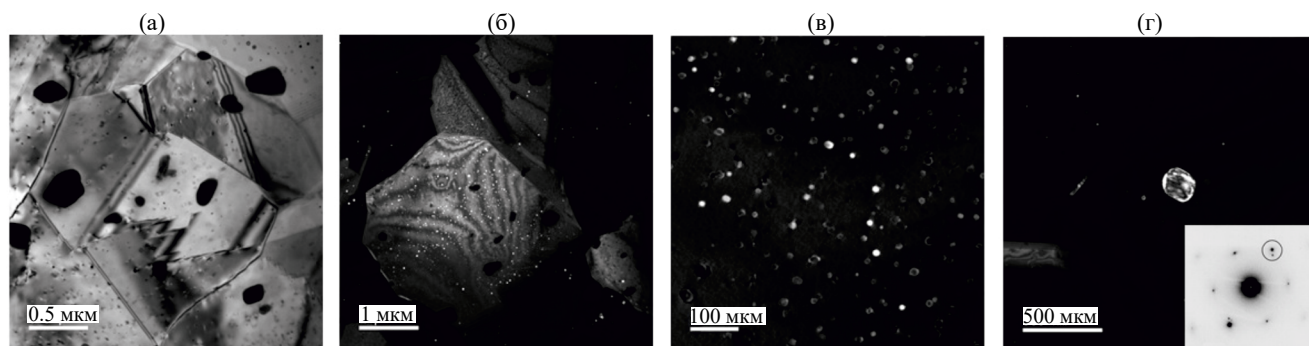


Рис. 11. Структура хромогафниевоы бронзы после ДКУП 2 прохода и отжига 600°С, 2 ч: а – светлое поле, б – темное поле в рефлексах (002)<sub>Сu</sub> и  $Cu_3Nf$ , в – темное поле в рефлексах  $Cu_3Nf$ , г – темное поле в рефлексах (002)<sub>Сu</sub> и (110)<sub>Сr</sub>.

более крупных частиц. Мелкие выделения имеют округлую форму. Более крупные выделения, имеющие овальную, округлую или полиэдрическую форму, могут достигать размера 100 нм. На всех электронограммах есть дополнительные рефлексы, соответствующие фазам  $\text{Cu}_5\text{Hf}$  и  $\text{Cr}$ . По данным проведенного микроанализа, большинство частиц являются выделениями фазы  $\text{Cu}_5\text{Hf}$ , но есть и частицы  $\text{Cr}$ .

Поскольку размеры частиц после отжига при  $600^\circ\text{C}$  стали значительно больше, чем после отжига при  $500^\circ\text{C}$ , то можно полагать, что не все они могут тормозить рост зерен, т. е. наблюдается так называемое перестаривание, что приводит к существенному понижению микротвердости.

Тем не менее она остается на более высоком уровне, чем микротвердость бронзы, легированной только гафнием (см. рис. 6).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована эволюция структуры хромогафниевого бронзы при ДКУП и последующем отжиге.

Фрагментация структуры при ДКУП происходит преимущественно по механизму двойникования, особенно при деформации в 2 прохода. Микротвердость хромогафниевого бронзы при ДКУП, как и гафниевого бронзы, существенно возрастает (до 1750 МПа).

Полученная при ДКУП структура отличается достаточно высокой термической стабильностью. При отжиге образцов, подвергнутых ДКУП, отсутствие заметных изменений микроструктуры и рост микротвердости наблюдаются вплоть до  $400^\circ\text{C}$ . После отжига при  $400^\circ\text{C}$  микротвердость на 350 МПа выше, чем после ДКУП. Рост микротвердости обусловлен дисперсионным упрочнением, а именно, выделением мелкодисперсных частиц  $\text{Cu}_5\text{Hf}$  и  $\text{Cr}$ . При  $500^\circ\text{C}$  наблюдается протекание процессов возврата и снижение микротвердости, а при  $600^\circ\text{C}$  идут процессы рекристаллизации и микротвердость резко снижается.

В целом, поведение хромогафниевого бронзы при отжиге после ДКУП аналогично поведению гафниевого бронзы, но все же есть отличия. Максимальное значение микротвердости в обеих бронзах достигается при отжиге  $400^\circ\text{C}$ , но в бронзе  $\text{Cu}-\text{Hf}$  оно на 15% выше, чем микротвердость сразу после 2 проходов ДКУП, а в бронзе  $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Hf}$  — на 35% выше. В то же время при  $600^\circ\text{C}$  у первой падение микротвердости составляет 55% от исходного значения, а у хромогафниевого бронзы — 28%. Таким образом, двойное легирование представляется более перспектив-

ным и для упрочнения, и для повышения термической стабильности.

Таким образом, сочетание интенсивной пластической деформации с последующим отжигом и применение разных вариантов легирования позволяют целенаправленно влиять на свойства сплавов на основе меди.

Электронно-микроскопическое исследование выполнено на оборудовании центра коллективного пользования в Испытательном центре нанотехнологий и перспективных материалов ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Функция”, номер госрегистрации 122021000035-6).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Осинцев О.Е., Федоров В.Н.* Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
2. *Барабаш В.П., Калинин Г.М.* Опыт разработки и практического использования базы данных по свойствам материалов внутри корпусных элементов ИТЭР // *Вопр. атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы.* 2006. Вып. 2(67). С. 450–458.
3. *Беляева А.И., Колонов И.В., Савченко А.А., Галуза А.А., Аксенов Д.А., Рааб Г.И., Фаизова С.Н., Войценья В.С., Коновалов В.Г., Рыжков И.В., Скорик О.А., Солодовченко С.И., Бардаמיד А.Ф.* Влияние размера зерна на стойкость к ионному распылению зеркал из низколегированного медного сплава системы  $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Zr}$  // *Вопр. атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез.* 2011. Вып. 4. С. 50–59.
4. *Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хомская И.В., Хейфец А.Э.* Электронно-микроскопическое исследование старения в сплаве  $\text{Cu}-0.06\% \text{Zr}$  // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 7. С. 732–741.
5. *Khomsкая I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N.Y., Abdullina D.N., Kheifets A.E.* Investigation of  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  particles precipitation in  $\text{Cu}-\text{Zr}$  and  $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Zr}$  alloys subjected to quenching and high strain rate deformation // *Letters on Materials.* 2019. V. 9. No. 4. P. 400–404.
6. *Бродова И.Г., Зельдович В.И., Хомская И.В.* Фазово-структурные превращения и свойства цветных металлов и сплавов при экстремальных воздействиях // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 7. С. 696–730.
7. *Абдуллина Д.Н., Хомская И.В., Разоренов С.В., Шорохов Е.В.* Динамические свойства низколегированных сплавов меди с субмикроструктурной деформацией // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 12. С. 1279–1287.
8. *Dobatkin S.V., Shangina D.V., Bocharov N.R., Janeczek M.* Effect of deformation schedules and initial states on

- structure and properties of Cu-0.18% Zr alloy after high-pressure torsion and heating // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 598. P. 288–292.
9. Purcek G., Yanar H., Shangina D.V., Demirtas M., Bochvar N.R., Dobatkin S.V. Influence of high pressure torsion-induced grain refinement and subsequent aging on tribological properties of Cu–Cr–Zr alloy // *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 742. P. 325–333.
  10. Wongsan-Ngam J., Kawasaki M., Langdon T.G. The development of hardness homogeneity in a Cu–Zr alloy processed by equal-channel angular pressing // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. V. 556. P. 526–532.
  11. Zhilyaev A.P., Morozova A., Cabrera J.M., Kaibyshev R., Langdon T.G. Wear resistance and electroconductivity in a Cu-0.3Cr-0.5Zr alloy processed by ECAP // *J. Mater. Sci*. 2017. V. 52. P. 305–313.
  12. Зельдович В.И., Добаткин С.В., Фролова Н.Ю., Хомская И.В., Хейфец А.Э., Шорохов Е.В., Насонов П.А. Механические свойства и структура хромоциркониевой бронзы после динамического канально-углового прессования и последующего старения // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 1. С. 74–82.
  13. Khomskaya I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N. Yu., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Abdullina D.N. Effect of high-speed dynamic channel angular pressing and aging on the microstructure and properties of Cu–Cr–Zr alloys // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 447. P. 012007 (6 pp.).
  14. Хейфец А.Э., Хомская И.В., Коришунов Л.Г., Зельдович В.И., Фролова Н.Ю. Влияние высокоскоростной деформации и температуры старения на эволюцию структуры, микротвердость и износостойкость низколегированного сплава Cu–Cr–Zr // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 4. С. 423–432.
  15. Shangina D.V., Bochvar N.R., Dobatkin S.V. The effect of alloying with hafnium on the thermal stability of chromium bronze after severe plastic deformation // *J. Mater. Sci*. 2012. V. 47. P. 7764–7769.
  16. Shangina D.V., Gubicza J., Dodony E., Bochvar N.R., Straumal P.B., Tabachkova N. Yu., Dobatkin S.V. Improvement of strength and conductivity in Cu-alloys with the application of high pressure torsion and subsequent heat-treatments // *J. Mater. Sci*. 2014. V. 49. P. 6674–6681. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8339-4>
  17. Dobatkin S.V., Bochvar N.R., Shangina D.V. Ageing processes in ultrafine-grained low-alloyed bronzes subjected to equal channel angular pressing // *Adv. Eng. Mater.* 2015. V. 17. No. 12. P. 1862–1868.
  18. Shangina D., Maksimenkova Yu., Bochvar N., Serebryany V., Raab G., Vinogradov A., Skrotzki W., Dobatkin S. Influence of alloying with hafnium on the microstructure, texture and properties of Cu–Cr alloy after equal channel angular pressing // *J. Mater. Sci*. 2016. V. 51. P. 5493–5501.
  19. Попов В.В., Попова Е.Н., Столбовский А.В., Фалахутдинов Р.М., Мурзинова С.А., Шорохов Е.В., Гаан К.В. Влияние исходной обработки на структуру гафниевой бронзы при высокоскоростном прессовании // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 5. С. 501–508.
  20. Фалахутдинов Р.М., Попов В.В., Попова Е.Н., Столбовский А.В., Шорохов Е.В., Гаан К.В. Влияние исходного состояния на эволюцию структуры гафниевой бронзы при старении // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 9. С. 962–970.
  21. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2. Под общей ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 1024 с.

## EVOLUTION OF THE STRUCTURE OF CuCrHf BRONZE UNDER DYNAMIC CHANNEL-ANGULAR PRESSING AND SUBSEQUENT ANNEALING

V. V. Popov<sup>1,\*</sup>, E. N. Popova<sup>1</sup>, R. M. Falahutdinov<sup>1</sup>, S. A. Sudakova<sup>1</sup>,  
E. V. Shorokhov<sup>2</sup>, K. V. Gaan<sup>2</sup>, and V. V. Atroshkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

<sup>2</sup>Federal State Unitary Enterprise “Russian Federal Nuclear Center — Zababakhin All—Russia Research Institute of technical Physics”, Snezhinsk, Chelyabinsk region, 456770 Russia

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

The evolution of the structure of chromium–hafnium bronze under high-speed severe plastic deformation by dynamic channel-angular pressing (DCAP) and subsequent annealing has been studied. It is shown that fragmentation of the structure under DCAP occurs predominantly through the twinning mechanism, especially upon two passes. In this case, significant strengthening occurs and the microhardness increases to 1750 MPa. When bronze is annealed, additional strengthening occurs due to the precipitation of Cu<sub>3</sub>Hf and Cr particles. The structure of bronze after DCAP has high thermal stability, and maximum hardness is achieved after annealing at 400°C. The strengthening and thermal stability of the structure in chromium–hafnium bronze is higher than in hafnium bronze.

*Keywords:* chromium–hafnium bronze, dynamic channel-angular pressing, thermal stability, electron microscopy



## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.219.3

### ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ (Si, Mn, Cr, C) НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ СЕГРЕГАЦИЮ P В $\alpha$ -ЖЕЛЕЗЕ

© 2024 г. А. В. Верховых<sup>а</sup>, А. А. Мирзоев<sup>а</sup>, Н. С. Дюрягина<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Южно-Уральский государственный университет (НИУ), пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: diuriaginans@susu.ru

Поступила в редакцию 21.05.2024 г.

После доработки 05.07.2024 г.

Принята к публикации 14.07.2024 г.

Впервые были проведены расчеты из первых принципов для систематического исследования влияния легирующих элементов (Cr, Mn, Si, C, P) на зернограничную сегрегацию фосфора в ферромагнитном  $\alpha$ -Fe и ее зависимость от характера границ зерен. Энергии сегрегации каждого элемента и участка были полноценно рассчитаны для двух специальных границ зерен типа  $\Sigma 3(111)$  и  $\Sigma 5(310)$ . Было изучено влияние типа границ зерен на процесс сегрегации легирующих элементов. Была проведена оценка эффективной энергии сегрегации для каждой модели границы и выполнен анализ распределения легирующих элементов на различных узлах границы. Показано, что энергия сегрегации рассмотренных элементов определяется объемом Вороного узла Fe в месте сегрегации. Рассчитаны энергии сегрегации различных пар примесей на границе. Изучено влияние примесей замещения на изменение энергии сегрегации атомов фосфора в узлах внедрения и замещения, а также влияние атома фосфора на изменение энергии сегрегации примесей на различных узлах границы. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Результаты, полученные в этом исследовании, представляют важные базовые данные для проектирования высокопрочных сталей и полезны для понимания влияния легирующих элементов на ОЦК-Fe.

*Ключевые слова:* *ab initio* расчет, границы зерен, сегрегация, сталь

DOI: 10.31857/S0015323024100096, EDN: JEYZBD

#### ВВЕДЕНИЕ

Общей чертой неметаллических примесей, таких как водород, кислород, сера, фосфор и т.д., в металлическом материале является то, что даже незначительное количество примесей может сильно повлиять на различные свойства материала. Этот эффект связан с тем, что, несмотря на небольшой предел растворимости таких примесей, существует значительная вероятность того, что они будут локально сконцентрированы, например, на границах зерен (сегрегация). Это приводит к резкому изменению механических свойств металлов. Сегрегация является очень важным явлением, поскольку приводит к хрупкому межзеренному разрушению под нагрузкой и сопровождается снижением ударной вязкости и катастрофической деградацией прочностных свойств материала [1, 2]. В последние годы было обнаружено, что, благодаря взаимодействиям между различными сегрегирующими примесями, границы зерен (ГЗ) могут претерпевать фазовые переходы, называемые комплексными

переходами, при которых их структура, состав и свойства изменяются скачкообразно при изменении температуры, объемного состава и других параметров [3].

Первые попытки изучения сегрегации на границах зерен и количественной оценки ее термодинамических характеристик, энтальпии и энтропии были сделаны экспериментально методом оже-электронной спектроскопии. Например, энтальпия и энтропия сегрегации были определены для сегрегации фосфора в поликристаллическом  $\alpha$ -железе Erhart и Grabke [4]. Проведено систематическое экспериментальное исследование различий в сегрегации фосфора, кремния и углерода в  $\alpha$ -железе, результаты которого были опубликованы в 1990-х годах и обобщены в обзоре [5].

К сожалению, энергии взаимодействия растворенных веществ не могут быть непосредственно измерены в эксперименте. Их можно оценить с помощью термодинамических моделей по измерениям ближнего порядка [6].

Экспериментальные данные о взаимодействиях примесей в железе немногочисленны [7]. В связи с этим, *ab initio* расчеты, основанные на теории функционала электронной (спиновой) плотности (DFT), позволяют проводить прямые расчеты взаимодействия растворенных примесей как в объеме, так и на границах материала. Как показано в [8, 9], энергии взаимодействия растворенных веществ очень чувствительны к степени магнитного порядка в сплавах на основе Fe. Результаты первопринципных расчетов показывают, что химическая связь между атомами примесей и Fe является важным фактором в понимании процессов сегрегации растворенных веществ. Ряд исследований сегрегации таких легких элементов, как B, C, P, N, O и S на границе зерна  $\Sigma 5$  в ОЦК-железе, продемонстрировали, что разные примеси внедрения могут занимать разные положения на границах зерен (как позиции замещения, так и позиции внедрения), и при этом некоторые элементы являются охрупчивателями для ГЗ (сера, фосфор), а некоторые - упрочнителями (углерод) [10, 11, 12].

В случае фосфора наблюдается неоднозначное представление, какую позицию он занимает на границе зерна. Фосфор в объемном  $\alpha$ -железе образует раствор замещения, поэтому в ряде работ он априори принимается как замещающий сегрегант. В одной из ранних работ Wu et al. [13] был проведен расчет энергии растворения фосфора в позиции внедрения на ГЗ ОЦК-Fe, при этом было показано, что P является элементом охрупчивания. Однако этот расчет проводился только для одной из возможных позиций сегрегации примеси на ГЗ, без сравнения энергий различных узлов внедрения для выделения наиболее выгодной позиции сегрегации. Отметим также, что расчеты проводились на основе метода сильной связи в пакете LMTO, использующем приближение LDA и простую схему Барта-Хедина для построения обменно-корреляционного потенциала, что может приводить к существенным ошибкам вычисления энергетических параметров примесей и вакансий. В последующем были проведены расчеты как для позиций внедрения, так и для замещения. В работе Yamaguchi [11] показано, что во втором пограничном слое межзеренной границы  $\Sigma 3(111)$   $\alpha$ -железа предпочтительны узлы замещения, тогда как в работе [14] указана предпочтительность узлов внедрения для границы  $\Sigma 5(210)$ .

Уже много лет известно, что характерная хрупкость стали, содержащей фосфор, усугубляется присутствием марганца или хрома [15]. В работе Guttman [16] было высказано предположение, что данное воздействие связано с притяжением атомов Mn и Cr к атомам фосфора в растворе

на основе железа, что приводит к их синергетической ко-сегрегации на межзеренных границах. Однако эта точка зрения была затем оспорена. Erhart и Grabke в работе [4] показали, что хром не увеличивает сегрегацию фосфора в низкоуглеродистом сплаве Fe-P. Они объяснили уменьшение сегрегации фосфора при добавлении углерода в сплав Fe-P простой конкуренцией за свободные узлы на границе зерен со стороны углерода, который также является поверхностно-активным, особенно в феррите, где растворимость углерода в объеме ничтожна. Они предположили также, что добавление хрома в сплав Fe-P-C приводит к увеличению сегрегации фосфора только из-за снижения активности углерода в результате образования обогащенного хромом карбидов. Модель междоузельной конкуренции фосфора и углерода приобрела достаточную популярность в современной литературе [17, 18].

Таким образом, влияние некоторых легирующих добавок, которые уменьшают сегрегацию фосфора к границам зерен, сводится к тому, что они либо блокируют участки границ зерен, где может осаждаться фосфор, либо связывают атомы фосфора в объеме или на поверхности зерен. Отметим, однако, что проблема влияния примесей замещения на сегрегацию фосфора и связанная с этим проблема охрупчивания сталей все еще далека от решения.

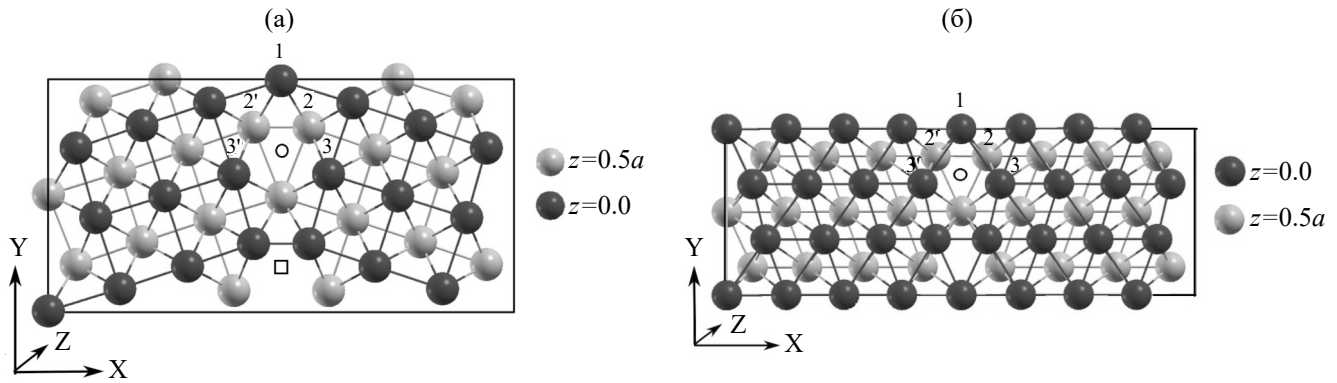
Поэтому представляется интересным провести подробное первопринципное моделирование влияния примесей хрома, марганца, кремния и углерода на растворение P в  $\alpha$ -железе на границе зерна и получить более полное представление о взаимодействиях между атомами указанных элементов.

## МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Модели границ.** Для изучения были выбраны две границы зерен наклона  $\Sigma 3(111)$  и  $\Sigma 5(310)$ . Граница  $\Sigma 3(111)$  является наиболее часто изучаемой и может рассматриваться в качестве модельной системы [19–22]. Граница  $\Sigma 5(310)$  имеет низкую энергию формирования в ОЦК-железе [23].

Построение суперячеек границ зерен наклона осуществлялось с помощью модели решетки совпадающих узлов (PCU) [24]. Модели межзеренных границ  $\Sigma 5(310)$  и  $\Sigma 3(111)$  представляют собой элементарные ячейки из 80 и 96 атомов соответственно (рис. 1а, б), содержащие два кристаллита, наклоненных относительно друг друга.

При моделировании поведения примесей на свободной поверхности (СП) один из кристаллитов заменяется вакуумом. Таким образом, суперячейка СП содержит 40 (для  $\Sigma 5(310)$ ) или 48 (для  $\Sigma 3(111)$ ) атомов, отделенных от соседней ячейки вакуумом в 10–12 Å в направлении оси x.



**Рис. 1.** Схематическое изображение границы зерна ОЦК-железа и положение примесных атомов (P, Cr, Si, Mn, C): (а)  $\Sigma 5(310)$ ; (б)  $\Sigma 3(111)$  (1–3 позиции для атомов примеси; о – 0 позиция внедрения для атома фосфора и углерода, нулевая позиция; □ – позиция атома углерода при совместной сегрегации P и C в позициях внедрения; 2' и 3' – позиции для атомов примеси при совместной сегрегации).

При моделировании сегрегации кристаллит был полностью отрелаксирован (атомные положения, форма ячеек и оптимизация объема) как до, так и после добавления замещающего атома.

При интегрировании в обратном пространстве и вычислении электронной плотности использовалась схема Монхорста–Пака с сеткой  $4 \times 2 \times 1$   $k$ -точек зоны Бриллюэна для  $\Sigma 5(310)$  и  $6 \times 4 \times 1$   $k$ -точек для  $\Sigma 3(111)$ . Дальнейшее увеличение  $k$ -точек приводит к несущественным изменениям полной энергии системы, не более чем на 0.01 эВ. Радиус МТ-сферы  $R_{\text{MT}}$  для атома железа и примесей замещения (P, Cr, Mn, S, Si) был равен 2.0 а.е., для углерода – 1.25 а.е., другие параметры моделирования: параметр, контролирующий сходимость  $K_{\text{max}} = 5.0$  а.е.<sup>-1</sup>, энергия обрезания для базиса плоской волны  $E_{\text{cut}} = -7$  Р6 (340 эВ). Энергии формирования границ зерен  $\Sigma 3(111)$  и  $\Sigma 5(310)$  в ОЦК-Fe были уже определены нами ранее в работе [25]. Значения указанных энергий составили 1.46 Дж/м<sup>2</sup> и 1.44 Дж/м<sup>2</sup>, соответственно. Данные результаты хорошо согласуются с данными других авторов (для  $\Sigma 5(310)$  – 1.48 Дж/м<sup>2</sup> [26], 1.378 Дж/м<sup>2</sup> [27], 1.58 Дж/м<sup>2</sup> [28],  $\Sigma 3(111)$  – 1.52 Дж/м<sup>2</sup> [26, 29], 1.57 Дж/м<sup>2</sup> [30]). Экспериментальные значения, представленные в [31, 32], составляют 0.77 Дж/м<sup>2</sup> и 0.985 Дж/м<sup>2</sup>. Эти значения приблизительно в 1.5–2 раза меньше чем результаты нашего расчета. Вероятно, это связано с тем, что данные [31, 32] являются средними по всем возможным границам зерен с различными ориентировками.

Для  $\Sigma 3(111)$  был найден равновесный параметр решетки, равный 2.84 Å, а для  $\Sigma 5(310)$  – 2.847 Å, эти значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными 2.86 Å [33]. Таким образом, площадь границ зерен, заключенных в суперячейке, составляет 36.24 и 55.88 Å<sup>2</sup>/ячейку для  $\Sigma 5(310)$  и  $\Sigma 3(111)$ , соответственно.

На рис. 1а можно выделить структурный элемент границы для ГЗ  $\Sigma 5(310)$ , образованный двумя тройками атомов, лежащих в плоскости  $z=0.5a$  и  $z=0$ . Наиболее стабильной позицией сегрегации для примесей внедрения (например, атома углерода), обладающей наибольшим объемом многогранника Вороного, оказался (как и в работе [34]) центр этого структурного элемента, обозначенный на рисунке 1 небольшим черным кружком. Как выяснилось в настоящем исследовании, предпочтительные межузельные позиции атомов примеси для границы  $\Sigma 3(111)$  располагаются аналогично, как показано на рис. 1б. Атомы железа, окружающие указанные центры внедрения, обозначенные 1, 2, 3, 2', 3', представляют позиции, куда в данном исследовании помещались примеси замещения. Рост номера позиции соответствует удалению от плоскости границы. Заметим, что примеси помещаются только на одну из границ, входящих в суперячейку, при этом наличие второй границы во всех приведенных ниже расчетных формулах компенсируется, поскольку они содержат разность энергий допированной и недопированной суперячейки.

**Моделирование взаимодействий P–X (X = Si, Mn, Cr, C) на границе зерна.** Методы первопринципного DFT-моделирования позволяют вычислить энергию растворения  $E_A^{\text{sol}}$  одиночной примеси A на межзеренной границе (GB) в чистом ОЦК-Fe, а также аналогичные энергии  $E_{AB}^{\text{sol}}$  при наличии соседства с примесью B (внедрения (i) или замещения (s)) по формулам:

$$E_{A/AB}^{\text{sol}}(n, N_i, N_s) = E_{A/AB}^{\text{GB}}(Fe_n A / Fe_n AB) - E^{\text{GB}}(Fe_{n+1} / Fe_{n+1} B) - E(A) + \frac{1}{n + N_s} E^{\text{GB}}(Fe_{n+N_s}), \quad (1a)$$

если  $A$  – примесь замещения, и

$$E_{A/AB}^{\text{sol}}(n, N_i, N_s) = E_{A/AB}^{\text{GB}}(Fe_n A / Fe_n AB) - E^{\text{GB}}(Fe_n / Fe_n B) - E(A), \quad (16)$$

если  $A$ -примесь внедрения, где  $E(A)$  – энергия одного атома примеси в эталонном состоянии, соответственно. В качестве эталонных состояний для примесей использовались: С – графит; Р – ОЦК-Р; Мн – ОЦК-Мн; Сг – ОЦК-Сг; Si – структура алмаза [35–39]. Кристаллические формы были выбраны несколько произвольно и могли повлиять на энергию растворения, но расчетная энергия сегрегации и предпочтительная позиция растворения при этом не изменяются. Первое слагаемое в (рис. 1а, б) – полная энергия релаксированной суперячейки, соответствующей межзеренной границе ОЦК-железа с растворенными примесями; числа  $n$ ,  $N_i$  и  $N_s$  указывают соответственно количество атомов железа, междоузельных ( $i$ ) и замещающих ( $s$ ) примесей в суперячейке. Второй член в (1) представляет собой полную энергию отрелаксированной суперячейки ГЗ ОЦК-Fe, без растворенных атомов или содержащей примесь В соответственно. Все, что стоит до символа “/” относится к системе с одной примесью  $A$ , после – с двумя примесями  $AB$ .

Количественной характеристикой взаимодействия примесей с границей зерна являются энергии связи и сегрегации.

Для наиболее точного вычисления энергии сегрегации  $E_A^{\text{seg}}$  с помощью DFT мы используем четыре отдельных расчета [40], чтобы сравнить энергии системы с растворенной примесью на границе зерна и в объеме фазы, бесконечно удаленной от границы:

$$E_A^{\text{seg}} = (E_A^{\text{GB}} - E^{\text{GB}}) - (E_A^b - E^b), \quad (2a)$$

где  $E^b$  – полная энергия суперячейки ОЦК-Fe,  $E_A^b$  – полная энергия этой суперячейки с одним атомом примеси  $A$  в равновесном положении,  $E^{\text{GB}}$  – полная энергия суперячейки, представляющей границу зерна,  $E_A^{\text{GB}}$  – полная энергия этой же суперячейки, содержащей примесь  $A$ . Заметим, что при таком определении отрицательная энергия  $E_A^{\text{seg}}$  благоприятствует сегрегации. Для учета влияния на сегрегацию примесей, уже находящихся на границе, определим энергию ко-сегрегации примеси  $A$  в присутствии примеси  $B$ :

$$E_{AB}^{\text{seg}} = (E_{AB}^{\text{GB}} - E_B^{\text{GB}}) - (E_A^b - E^b). \quad (2б)$$

Отрицательная энергия  $E_{AB}^{\text{seg}}$  указывает, что примесь  $B$  снижает энергию сегрегации примеси

$A$ . Отметим, что как энергии растворения, так и энергии сегрегации зависят от выбора узла замещения или внедрения на межзеренной границе.

Для проведения вычислений использовался пакет программ WIEN2k [41]. Тестирование методики и детали вычислений приведены в работе [42], где результаты расчета энергий взаимодействия атома Р с примесями Сг и Мн в объеме ОЦК-Fe сравнивались с аналогичными значениями, полученными в работе [9] для ячейки из 128 узлов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Одиночные примеси Р, Сг, Мн, Si, С на границе зерна.** Из экспериментальных исследований следует, что при низких температурах для фосфора на границе зерна имеют преимущество позиции замещения, но при повышении температуры позиция замещения сменяется на позицию междоузлия [43]. Поэтому нами были исследованы две позиции для атома фосфора (внедрения и замещения), для примесей легирования (Si, Сг, Мн) – позиции замещения, для углерода – позиция внедрения.

Следует отметить, что позиции замещения находятся на различных расстояниях от межзеренной границы, поэтому примеси, расположенные в них, имеют разный объем многогранников Вороного. На рис. 2 представлены результаты расчетов зависимости объема многогранника Вороного для атома примеси от номера позиции. Видно, что данная зависимость является осциллирующей и близкой к аналогичной зависимости для атомов Fe в случае чистой границы зерна [25].

Графики зависимости энергии растворения примеси (по формуле 1) и локального магнитного момента примеси от номера позиции представлены на рис. 3 и 4. Прежде всего отметим, что одинаково низкая энергия растворения Р в позициях 2 и 0 позволяет атому фосфора оказываться в ОЦК-Fe как в позиции растворения (2), так и в позиции внедрения (0). Видно, что все примеси имеют наименьшую энергию растворения в позиции 2 с пониженным значением объема многогранника Вороного. Для примесей Si и Р, которые имеют атомный радиус, значительно меньший, чем радиус атомов железа [44], это не удивительно, поскольку в позиции 2 они могут образовывать ковалентные связи с 3d-электронами Fe, что объясняет появление небольшого магнитного момента на примесях. Для примесей же хрома и марганца выбор позиции 2 продиктован, скорее, магнитным эффектом.

Действительно, приведенные на рис. 3 и 4 данные указывают на прямую корреляцию меж-

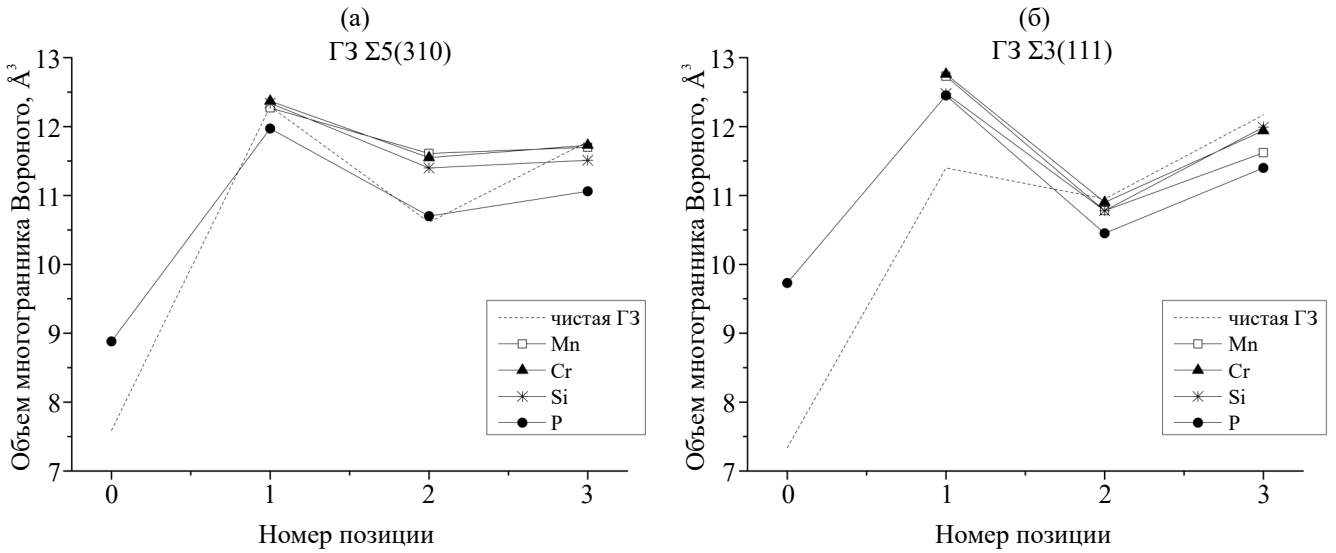


Рис. 2. Зависимость объема многогранника Вороного для атома примеси от номера позиции. Пунктиром показан объем многогранников Вороного для атомов железа вблизи межзеренной границы в чистом ОЦК-Fe.

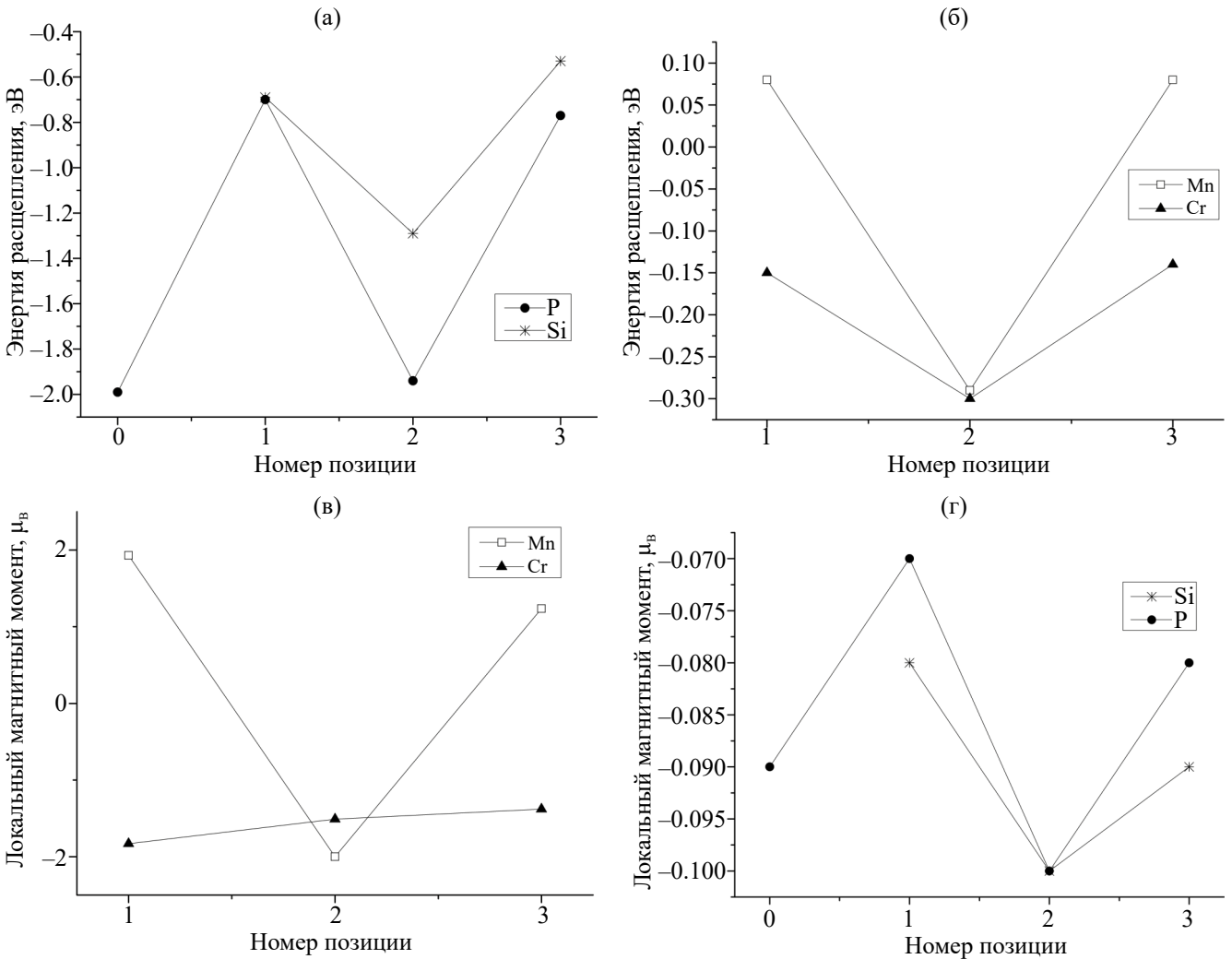


Рис. 3. Зависимость магнитного момента на атоме примеси X и энергии растворения примеси X ( $X=P, Mn, Cr, Si$ ) от номера позиции для ГЗ  $\Sigma 5(310)$ .

ду энергией растворения примесей Si, P, Mn и величиной их магнитного момента. В зависимости от номера позиции относительно границы зерна происходит сначала резкий скачок значения магнитного момента, затем спад и рост, особенно это ярко выражено для атома марганца. Следует отметить интересный характер зависимости магнитных моментов примесных атомов марганца и хрома от положения узла внедрения.

При внедрении в позицию 1, обладающую максимальным объемом многогранника Вороного, магнитный момент у атомов Cr и Mn несколько увеличивается по сравнению со значениями, которые он имел в объеме ОЦК-Fe  $-1.59, 0.60 \mu_B$  [42]. Как показано в [45], этот эффект для примеси хрома связан со снижением локальной электронной плотности, приводящем к росту величины магнитного момента примеси. Данный эффект может объяснить также уменьшение магнитного момента хрома в позиции 2, где объем многогранника существенно меньше. Отметим, что полученные нами результаты для магнитного момента Cr на границе  $\Sigma 3(111)$  хорошо согласуются с результатами работы [30].

Привлекает внимание поведение магнитного момента примеси марганца, который в различных позициях изменяется не только по величине, но и по направлению. Это связано с тем, что антиферромагнитная и ферромагнитная ориентации атомов железа ориентации примеси марганца в ОЦК-Fe практически вырождены по энергии [46]. Это приводит к тому, что локальные магнитные моменты Mn очень чувствительны к объему, приходящемуся на атом. В работе [47] показано, что при изменении параметра решетки ОЦК-Fe, содержащего примесь Mn, магнитный момент Mn меняет ориентацию с ферромагнитной на антиферромагнитную относительно момента Fe. Именно этим эффектом можно объяснить изменение знака магнитно-

го момента Mn в позиции 2, для которой объем многогранника Вороного минимален.

Магнитный момент на атоме фосфора ( $-0.08 \mu_B$ ) для  $\Sigma 3(111)$  находится в хорошем согласии с величиной  $-0.07 \mu_B$ , полученной с помощью DFT расчета в работе [10]. Для атома углерода значение энергии растворения на ГЗ  $\Sigma 3(111)$  составило всего  $-0.02$  эВ, в то время как на ГЗ  $\Sigma 5(310)$  было равно  $-0.47$  эВ, и находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для данной границы зерна ( $-0.45$  эВ [48]), а также в приемлемом согласии с другими расчетными данными ( $-0.29$  эВ [49],  $-0.23$  эВ [50]).

Отметим, что для границы  $\Sigma 5(310)$  энергия растворения фосфора как в позиции внедрения (0 позиция), так и в позиции замещения (2 позиция) имеет близкие значения, поэтому при дальнейшем исследовании влияния примесей на сегрегацию фосфора были рассмотрены обе указанные позиции.

Результаты расчетов энергии сегрегации одиночных примесей (по формуле (2a)) на межзеренных границах  $\Sigma 5(310)$  и  $\Sigma 3(111)$  представлены в таблице 1.

Стоит отметить, что предпочтительной (т.е. обладающей наибольшей отрицательной энергией сегрегации на ГЗ) для примесей замещения является позиция 2 (рис. 1). Таким образом, между примесями замещения может происходить определенная конкуренция за нее, фаворитами которой в первую очередь являются атомы Mn и P. В то же время примеси внедрения предпочитают нулевую позицию. Отметим также, что если для атома углерода позиция внедрения 0 является единственной, то для атомов P вполне приемлемой является и позиция замещения 2, причем для границы  $\Sigma 3(111)$  такая позиция даже предпочтительна. Атом, находящийся в позиции 2, имеет заметно меньший объем многогранника Вороного, что свидетельствует о наличии в этой

**Таблица 1.** Энергетические характеристики взаимодействия примеси с ГЗ – энергия сегрегации ( $E_A^{\text{seg(GB)}}$ )

| Тип ГЗ          | № поз. | Энергия сегрегации, эВ |       |       |       |       |
|-----------------|--------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                 |        | Mn                     | Si    | P     | Cr    | C     |
| $\Sigma 5(310)$ | 0      | –                      | –     | –0.40 | –     | –1.27 |
|                 | 1      | 0.00                   | 0.57  | 1.00  | 0.04  | –     |
|                 | 2      | –0.37                  | –0.03 | –0.24 | –0.12 | –     |
|                 | 3      | –0.01                  | 0.74  | 0.93  | 0.05  | –     |
| $\Sigma 3(111)$ | 0      | –                      | –     | –0.03 | –     | –0.82 |
|                 | 1      | –0.02                  | –0.21 | 0.01  | –0.05 | –     |
|                 | 2      | –0.41                  | –0.58 | –1.14 | –0.07 | –     |
|                 | 3      | –0.08                  | –0.13 | –0.31 | –0.04 | –     |



области локальной деформации сжатия. Такое сжатие может приводить к снижению энергии формирования вакансии в данной позиции на ГЗ. Поэтому мы провели вычисление энергии образования вакансий на ГЗ, следуя методике, результаты которой представлены в [21, 51]. Для границы  $\Sigma 5(310)$  наименьшая энергия формирования вакансии соответствует как раз позиции 2 (рис. 1а), в двух других позициях энергии образования вакансии выше, чем значение для объема ОЦК-Fe (2.15 эВ [52]). Осциллирующий характер энергии образования вакансии находится в хорошем согласии с данными для суперчейки  $\Sigma 5(310)$ , содержащей 44 атома [51]. В случае  $\Sigma 3(111)$  для всех трех позиций энергии вакансии ниже, чем в объеме ОЦК-железа, позиции 2 и 3 предпочтительнее, так как обладают более низкой энергией.

Как и в случае данных, представленных в работе [21], основная причина низкого значения энергии формирования вакансии заключается в том, что атомы Fe в позициях 2–2' (поперек ГЗ) сближаются до расстояния 2.157 Å, что меньше, чем в объеме зерна (2.424 Å). Таким образом,

удаление атома Fe на границе  $\Sigma 3(111)$  проще, чем на границе  $\Sigma 5(310)$ , так как там расстояния 2–2' составляет 2.176 Å, а в основной части 2.456 Å. Ввиду того, что энергия образования вакансии для ГЗ  $\Sigma 3(111)$  ниже 2.15 эВ (значение для объемного ОЦК-железа), мы наблюдаем, что энергия сегрегации примесей имеет отрицательное или близкое к нулю значение для всех позиций, в отличие от ГЗ  $\Sigma 5(310)$ .

**Взаимодействия P–X (X= Si, Cr, Mn, C) на границе зерна  $\Sigma 5(310)$ .** Поскольку на границе  $\Sigma 5(310)$  для фосфора наименьшей энергии растворения соответствовали два положения: замещения (2 позиция) и внедрения (0 позиция) (рис. 1а), то для исследования влияния легирующих примесей на сегрегацию фосфора на границе зерна; позиция фосфора фиксировалась в одном из этих положений. Легирующие примеси последовательно занимали позиции 1, 2', 3 и 3' (рис. 1а). В случае взаимодействия фосфора с углеродом были рассмотрены четыре конфигурации, когда фосфор занимает позицию 1, 2, и 3, а углерод позицию 0, и когда оба атома находятся в позициях внедрения (рис. 1а). В таблице 2, 3 и 4 приведены

**Таблица 2.** Объем многогранника Вороного для атома фосфора, находящегося в позиции 2 ( $V(P_2)$ ), при наличии примесей X (X=Mn, Cr, Si, P) в позициях 1, 2', 3, 3'. В столбце Fe для строки  $V(P_2)$  приведено значение, соответствующее одиночной примеси P в ОЦК-Fe. В строке  $V(X)$  указаны значения объема многогранника Вороного для атомов примесей X и атомов Fe при наличии атома фосфора в позиции 2. ГЗ  $\Sigma 5(310)$

| Объем                | № поз. | Fe    | Mn    | Cr    | Si    | P     |
|----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V(P_2), \text{Å}^3$ | 1      | 10.70 | 10.71 | 10.91 | 11.24 | 11.11 |
|                      | 2'     |       | 10.70 | 11.00 | 11.20 | 11.39 |
|                      | 3      |       | 10.72 | 10.71 | 11.11 | 10.46 |
|                      | 3'     |       | 10.78 | 10.87 | 10.82 | 10.73 |
|                      | 1      |       | 12.21 | 12.15 | 12.46 | 12.15 |
| $V(X), \text{Å}^3$   | 2'     | 12.30 | 12.38 | 12.33 | 12.00 | 11.40 |
|                      | 3      | 12.04 | 11.99 | 12.09 | 11.62 | 10.34 |
|                      | 3'     | 11.68 | 11.61 | 11.63 | 11.47 | 11.14 |

**Таблица 3.** Объем многогранника Вороного для атома фосфора, находящегося в позиции 0 ( $V(P_0)$ ), при наличии примесей X (X=Mn, Cr, Si, P) в позициях 1, 2, 3. В столбце Fe для строки  $V(P_0)$  приведено значение, соответствующее одиночной примеси P в ОЦК-Fe. В строке  $V(X)$  указаны значения объема многогранника Вороного для атомов примесей X и атомов Fe при наличии атома фосфора в позиции 0

| Объем                | № поз. | Fe    | Mn    | Cr    | Si    | P     |
|----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V(P_0), \text{Å}^3$ | 1      | 8.88  | 8.91  | 9.07  | 9.06  | 9.21  |
|                      | 2      |       | 8.88  | 8.93  | 9.17  | 9.61  |
|                      | 3      |       | 8.89  | 8.96  | 8.90  | 9.12  |
| $V(X), \text{Å}^3$   | 1      | 11.57 | 12.59 | 12.81 | 12.82 | 12.90 |
|                      | 2      | 11.07 | 10.99 | 11.15 | 11.00 | 10.63 |
|                      | 3      | 11.12 | 11.08 | 11.14 | 11.12 | 10.84 |

**Таблица 4.** Объемы многогранников Вороного  $V(C)$  для атома углерода в 0 позиции, а также для атомов железа и фосфора  $V(X)$  ( $X=Fe, P$ ) в позициях 1, 2, 3, □. Строка Fe соответствует структуре с одним атомом C в позиции внедрения (0) без атома фосфора, строка P соответствует наличию атома фосфора в позициях замещения (1, 2, 3) и внедрения (□) в присутствии углерода в позиции 0. В колонке  $d_{C-X}$  приведено расстояние между примесью C в позиции 0 и атомом X ( $X=Fe$  или P) в позициях 1, 2, 3, □ на ГЗ

| X  | № поз. | $V(X), \text{Å}^3$ | $V(C), \text{Å}^3$ | $d_{C-X}, \text{Å}$ |
|----|--------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Fe | 1      | 12,30              | 7.52               | 2.778               |
|    | 2      | 10,79              |                    | 2.059               |
|    | 3      | 10,62              |                    | 2.055               |
|    | □      | 8.88               |                    | 4.709               |
| P  | 1      | 12.60              | 7.57               | 3.537               |
|    | 2      | 10.63              | 7.69               | 2.704               |
|    | 3      | 10.50              | 7.50               | 2.557               |
|    | □      | 9.02               | 7.63               | 4.814               |

соответствующие объемы многогранника Вороного на атомах примеси и фосфора для каждой из конфигураций.

Как следует из табл. 2, для одиночной примеси P в позиции замещения 2 объем многогранника Вороного составляет  $10.70 \text{ Å}^3$ . При замещении одного из ближайших атомов Fe примесью Mn объем многогранника практически не меняется, что говорит о слабом взаимодействии пары P–Mn на межзеренной границе. Иная ситуация возникает при замещении атомов Fe примесями Cr, Si, P. В этом случае объем многогранника существенно возрастает, особенно если примеси замещения появляются в ближайшем соседстве (позиции 1 и 2'). Это означает, что атомы в парах P–Cr, P–Si, P–P отталкиваются друг от друга. Исключением является случай, когда второй атом фосфора помещается в позицию 3, и при этом объем многогранника Вороного у двух атомов слегка снижается ( $10.46$  и  $10.34 \text{ Å}^3$ ). Причина такого поведения связана с особенностями перекрытия *s-p*-локальной электронной плотности на атомах P в ОЦК-железе, которым мы собираемся посвятить отдельную статью.

Следует обратить внимание на то, что изменение как энергии сегрегации атома фосфора примесями замещения, так и изменения энергии сегрегации данных примесей в присутствии фосфора на границе, не коррелируют с соответствующим изменением объема многогранника Вороного. Это свидетельствует о том, что в отличие от случая выделения на границе одиночной примеси (рис. 4), энергия сегрегации теперь определяется не только величиной свободного объема, но и химическим взаимодействием между парой примесных атомов.

Данные табл. 3 показывают, что одиночная примесь P в позиции внедрения 0 в чистом

ОЦК-Fe имеет меньший объем сегрегации на многограннике Вороного, равный  $8.88 \text{ Å}^3$ . И для данной позиции внедрения при замещении ближайших атомов Fe примесями наблюдается похожая картина: примесь Mn практически не меняет объем многогранника Вороного вокруг примеси P, тогда как примеси Cr, Si, P существенно его увеличивают. Это означает, что пары P–Mn слабо взаимодействуют, тогда как атомы в парах P–Cr, P–Si, P–P, находящиеся в ближайшем соседстве, отталкиваются друг от друга.

Взаимное отталкивание между атомом фосфора и примесями Si, P, Cr еще более отчетливо видно на рис. 5, где представлена зависимость расстояния от атома фосфора (во 2 позиции (а), в 0 позиции (б)) до соответствующей примеси от номера позиции замещения. Видно, что такое отталкивание характерно для атома P как в позиции внедрения, так и замещения. Наиболее сильно отталкивание для пар P–P и P–Si, значительно слабее для пары P–Cr, и практически отсутствует для пары P–Mn.

В табл. 4 приведены результаты моделирования объема многогранников Вороного пары примесей углерод–фосфор.

Наиболее интересным результатом, приведенным в этой таблице, является резкое увеличение расстояний от внедренной примеси углерода до всех ближайших соседних узлов, в которых произошло замещение атома Fe примесью фосфора (например, от  $2.778$  до  $3.537 \text{ Å}$  для позиции 1). Это указывает на значительное отталкивание между примесями углерода и фосфора во всех рассмотренных позициях, причем отталкивающий эффект, как и в случае объемной структуры снижается по мере удаления P и C друг от друга [53]. Отметим, также, что несмо-

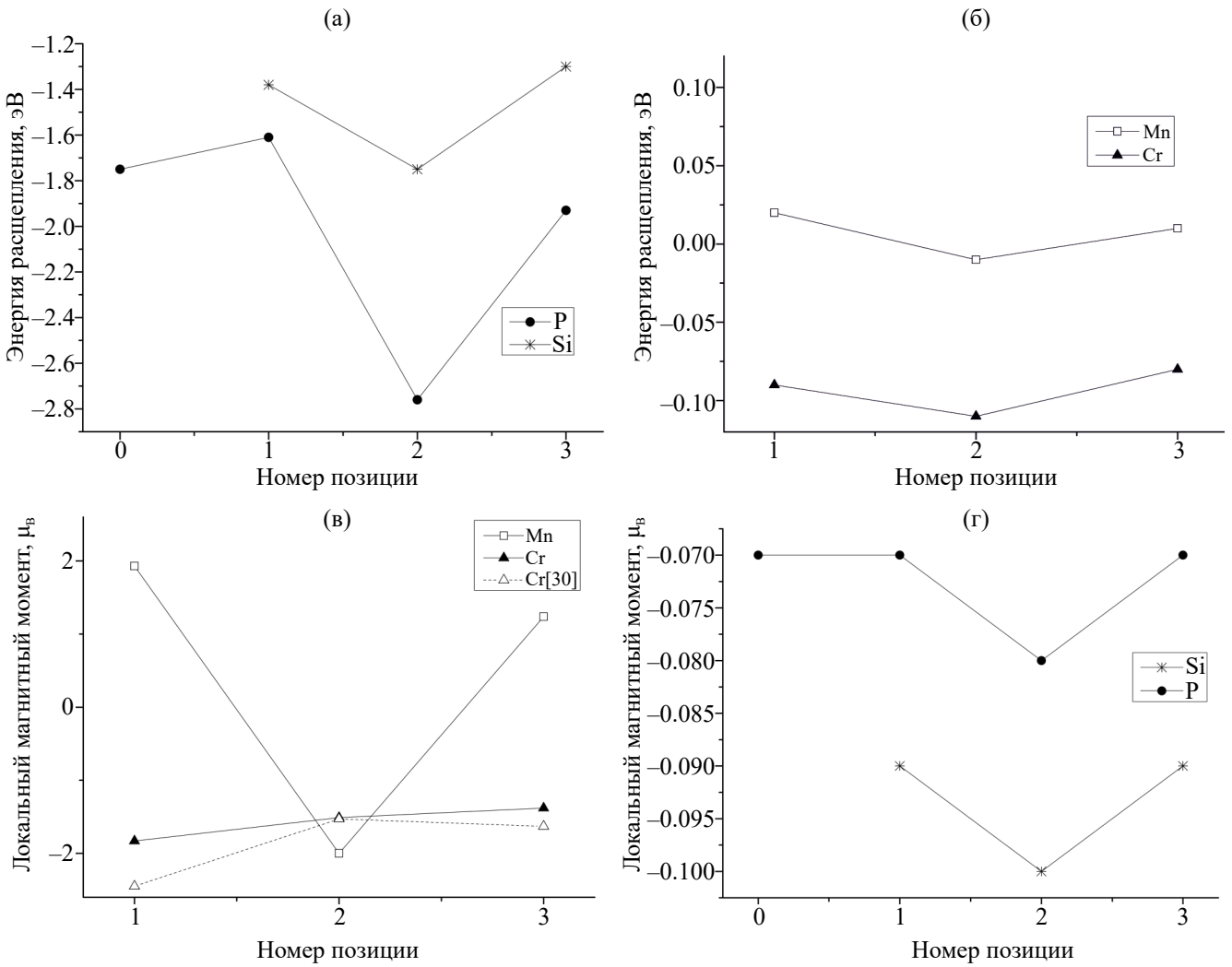


Рис. 4. Зависимость магнитного момента на атоме примеси X и энергии растворения примеси X ( $X=P, Mn, Cr, Si$ ) от номера позиции для ГЗ  $\Sigma 3(111)$ . Пунктиром показаны данные работы [30].

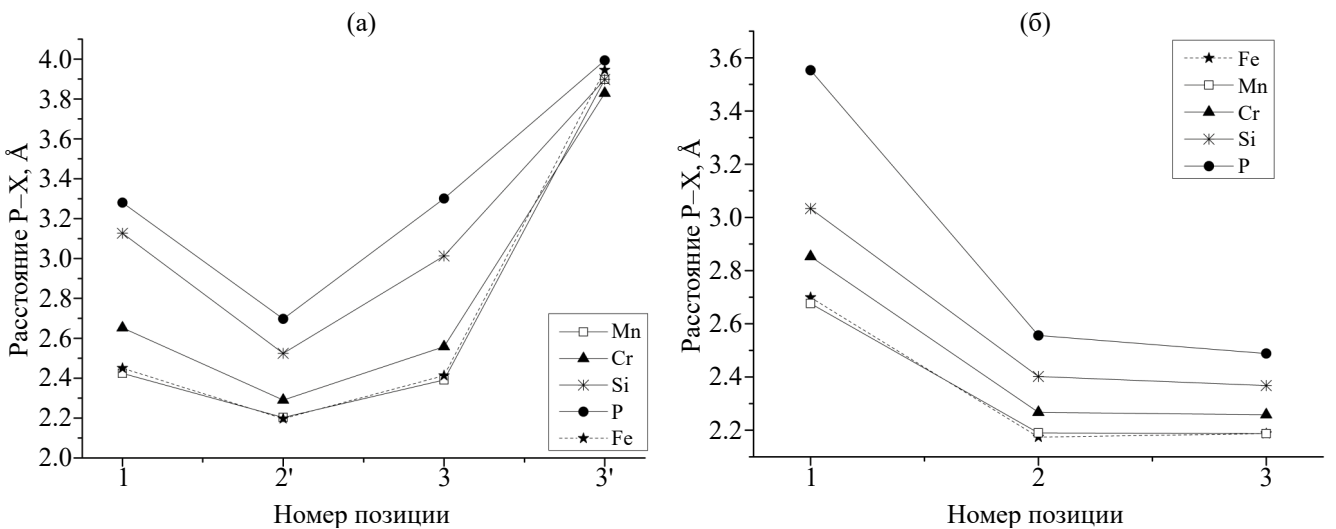


Рис. 5. Зависимость расстояния между атомом фосфора (в позиции 2 (а) и в позиции 0 (б)) и примесью от номера позиции примеси.

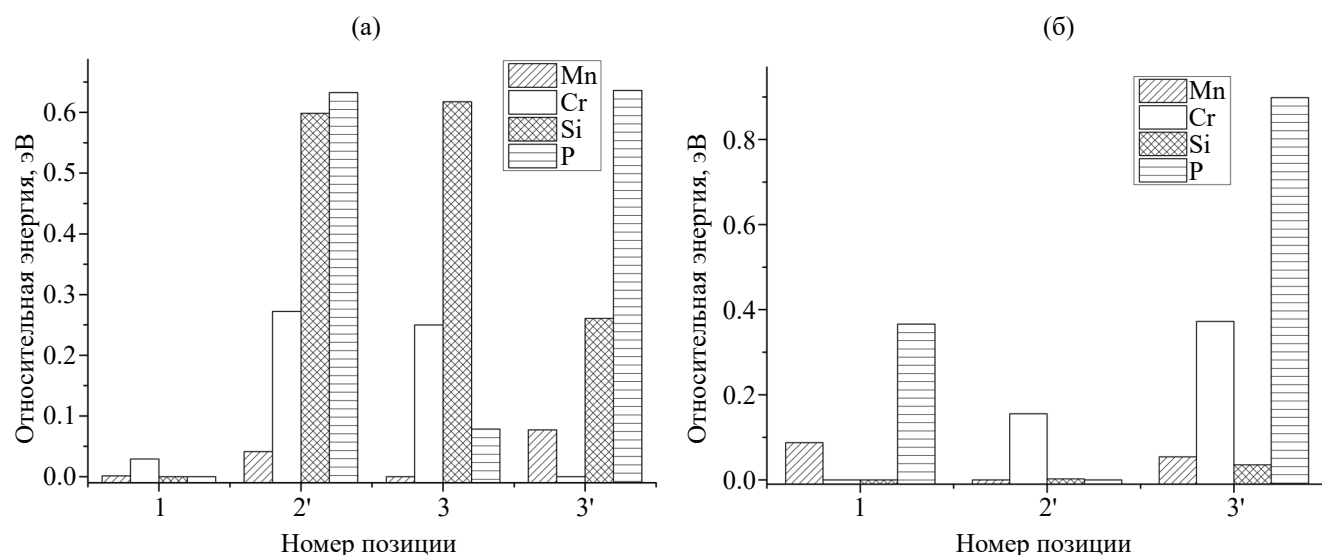


Рис. 6. Зависимость относительной энергии ( $E_n - E_0$ ) границы зерна  $\Sigma 5(310)$ , содержащей атом фосфора (в позиции 2 (а) и 0 (б)) и примеси Mn, Cr, Si, P, от номера позиции примеси.

тря на значительное изменение расстояния  $d_{C-P}$ , объемы многогранников Вороного для атомов C и P изменились не столь существенно.

Для того чтобы выяснить энергетическую выгодность различных расположений пары примесей P–X, была вычислена относительная энергия межзеренной границы, содержащей указанную пару (рис. 6). Самая низкая энергия системы ( $E_0$ ) была принята за начало отсчета. Прежде всего отметим, что энергия пары Mn–P в конфигурации, при которой атом фосфора находится в позиции внедрения (0), а Mn – в позиции 2, примерно равна энергиям конфигураций, когда атом P является примесью замещения в позиции 2, а Mn занимает позиции 1 или 3. Отсюда следует важный вывод, что в конкуренции между атомами P и Mn за энергетически выгодную позицию замещения 2 победителем окажется атом, занявший эту позицию первым (т.е. атом компонента с большим содержанием в сплаве или большим коэффициентом диффузии). Следовательно, добавки марганца могут влиять на кинетику сегрегации фосфора на межзеренной границе  $\Sigma 5(310)$ . Возможно, именно это наблюдалось в работе Смита [54], где исследовались мартенситные стали, в которых содержание Mn было единственной переменной, и было продемонстрировано, что его рост сопровождался резким повышением температуры перехода от вязкого к хрупкому состоянию.

Из рисунка 6а видно, что при нахождении атома фосфора в позиции замещения, наименьшей энергией обладают конфигурации, в которых атомы Si, P, Mn находятся в 1 позиции, а атом Cr – в позиции 3'. Заметим, что в случае

одиночного расположения этих примесей на ГЗ более предпочтительной (меньшая энергия сегрегации) являлась позиция 2 (рис. 2, табл. 1)). Причина изменения предпочтительной позиции растворения связана с взаимодействием между примесями. При расположении фосфора в узле внедрения (позиция 0) для всех примесей, кроме хрома, наименьшую энергию продолжает обеспечивать позиция 2 (рис. 6б). Для атома Cr более предпочтительной оказывается позиция 1, как показал наш расчет, благодаря понижению энергии на  $-0.11$  эВ в данной позиции из-за взаимодействия с атомом P. Данные рисунка показывают, что сегрегированные атомы фосфора на границе зерна располагаются парами на близких расстояниях друг от друга в позициях 0–2 или 1–2.

Более подробную информацию о взаимодействии примесей можно получить из зависимостей энергии ко-сегрегации  $E_{XP}^{seg}$  примеси X для различных узлов замещения на ГЗ в присутствии примеси P и наоборот (по формуле (26)), представленных на рис. 7–9.

Действительно, по данным рис. 7б видно, что расположение атома фосфора в позиции 2 приводит к заметному понижению энергии сегрегации всех примесей в позиции 1, особенно, если в эту позицию добавляется второй атом P. Напротив, в позиции 2', которая симметрична позиции 2 относительно границы зерна, энергии сегрегации для всех примесей повышаются. Для примеси хрома наиболее сильное понижение энергии из-за взаимодействия с атомом P происходит в позиции 3', которая и становится энергетически выгодным местом для выделения таких атомов.

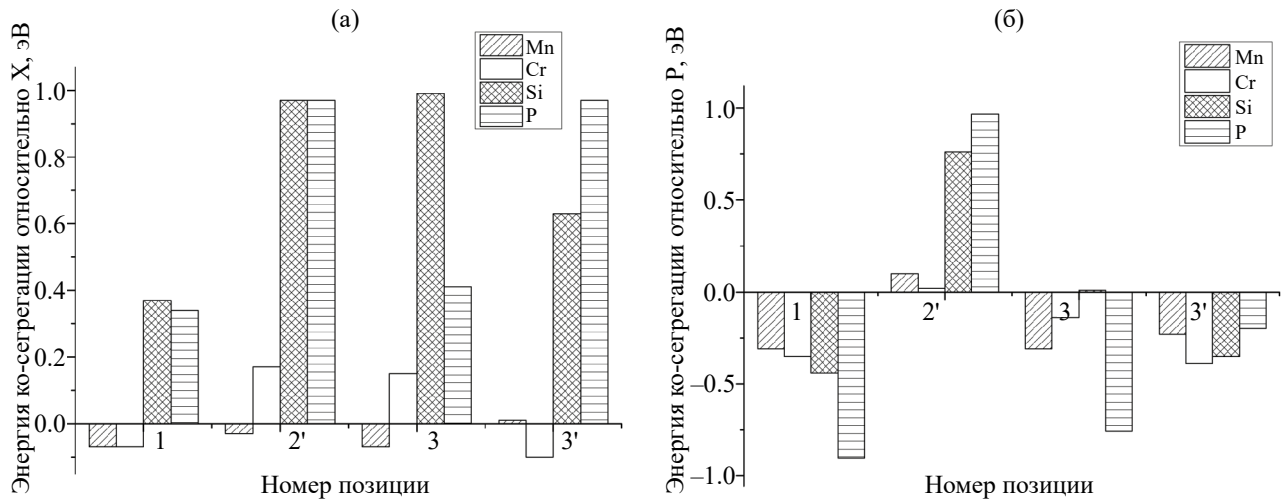


Рис. 7. Изменение энергии ко-сегрегации в зависимости от номера позиции атомов X (X=Mn, Cr, Si, P) на границе  $\Sigma 5(310)$  зерна: (а)  $E_{PX}^{\text{seg}}$ , (б)  $E_{XP}^{\text{seg}}$ . Атом фосфора находится во 2 позиции.

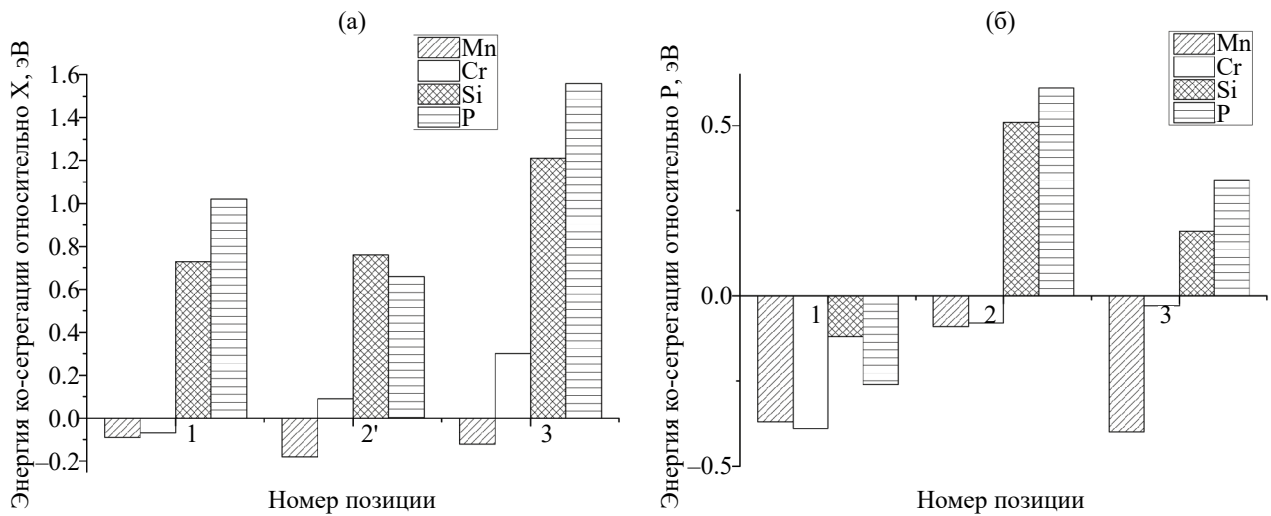


Рис. 8. Изменение энергии ко-сегрегации в зависимости от номера позиции атомов X (X=Mn, Cr, Si, P) на границе  $\Sigma 5(310)$  зерна: (а)  $E_{PX}^{\text{seg}}$ , (б)  $E_{XP}^{\text{seg}}$ . Атом фосфора находится в 0 позиции.

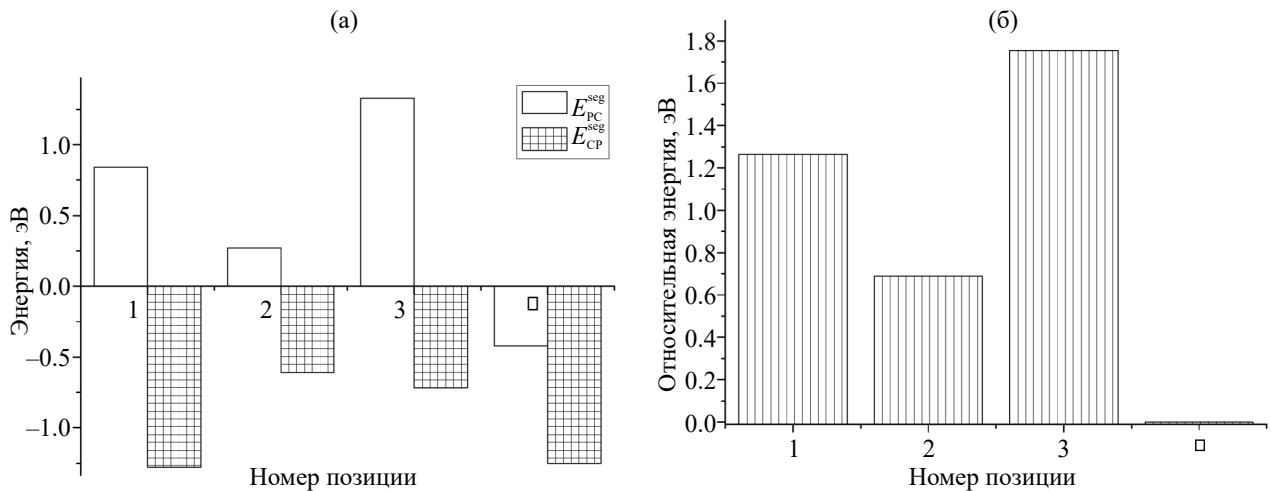


Рис. 9. Энергии ко-сегрегации фосфора с углеродом  $E_{PC}^{\text{seg}}$  и  $E_{CP}^{\text{seg}}$  в зависимости от номера позиции фосфора (а). Углерод занимает позицию внедрения (0). Зависимость относительной энергии ( $E_n - E_0$ ) границы зерна с атомом углерода (0) и фосфором от номера позиции P (б).

Практически для всех положений примеси Mn способствуют сегрегации P в позиции замещения (позиция 2), хотя понижение энергии сегрегации при этом невелико (рис. 7а). В то же самое время атомы кремния и фосфора во всех позициях замещения значительно увеличивают энергию сегрегации фосфора в позиции 2. Однако можно говорить о блокировке этой позиции лишь в случае, когда атомы Si находятся в позициях 2' и 3, или атомы P – в позициях 2' и 3'. В других случаях повышение энергии сегрегации атома P в позиции замещения (рис. 7а), компенсируется ее понижением для примесей Si, P (рис. 7б).

На рис. 8 приведены зависимости энергии ко-сегрегации от позиции примесей Mn, Cr Si, P на границе зерна для атома фосфора в позиции внедрения (позиция 0). Видно, что сегрегации атома фосфора еще сильнее, чем в позиции замещения, способствует наличие на границе зерна примесей марганца и хрома в позиции 1. Видно также, что атом фосфора в позиции внедрения блокирует в своем окружении все позиции для сегрегации второго атома P. Таким образом, совместная сегрегация двух атомов фосфора во всех положениях невыгодна.

Очень интересными являются энергетические характеристики взаимодействия пары - атом внедренного углерода и атом фосфора в позиции замещения (рис. 9а). Обращает на себя внимание значительная величина энергии ко-сегрегации углерода в присутствии фосфора, которая всегда отрицательна, независимо от положения атома P. Таким образом, примеси фосфора только способствуют сегрегации углерода в позиции внедрения. Однако наличие углерода в позиции внедрения, напротив, резко увеличивает энергию сегрегации атомов фосфора на ближайших узлах 1, 2, 3, блокируя тем самым выделение атомов

фосфора. И только для удаленной от внедренного атома C позиции внедрения ( $\square$ ) энергия ко-сегрегации становится отрицательной, в результате чего энергия пары внедренных атомов C–P на границе минимальна (рис. 9б), при достаточно большом расстоянии между атомами пары (4.814 Å). Поэтому можно предположить, что отрицательная энергия сегрегации C и P связана с ослаблением влияния углерода на фосфор.

Полученные нами результаты позволяют несколько уточнить высказанную во многих работах точку зрения о конкуренции между атомами C и P за захват узлов на межзеренной границе. Как мы видим, атомы фосфора не препятствуют, а даже способствуют выделению углерода на границе зерна. Поэтому точнее говорить о блокировке сегрегации атомов фосфора в окрестности находящихся на межзеренной границе атомов углерода.

**Моделирование P–X (X=P, Si, Cr, Mn) на границе зерна  $\Sigma 3(111)$ .** Результаты моделирования взаимодействия примесей на границе зерна  $\Sigma 3(111)$  в целом соответствуют основным тенденциям, обнаруженным на границе  $\Sigma 5(310)$ . Тем не менее существует и несколько существенных отличий.

Для границы зерна с одиночной примесью фосфора были изучены 3 положения (рис. 16). Поскольку наименьшей энергией с большим отрывом обладала позиция 2, то для дальнейших исследований влияния легирующих примесей на сегрегацию фосфора на границе зерна  $\Sigma 3(111)$  позиция фосфора фиксировалась в этом положении, а примеси легирования последовательно занимали позиции 1, 2', 3 и 3' (рис. 16). В случае взаимодействия фосфора с углеродом были рассмотрены три конфигурации, когда фосфор занимает позицию 1, 2 и 3, а углерод позицию 0 (рис. 16). В табл. 5 приведены соответствующие объемы многогранника Вороного ( $V$ ) для атома

**Таблица 5.** Объемы многогранников Вороного для атома фосфора, находящегося в позиции 2 ( $V(P_2)$ ), при наличии примесей X (X=Mn, Cr, Si, P) в позициях 1, 2', 3, 3'. В столбце Fe для строки  $V(P_2)$  приведено значение, соответствующее одиночной примеси P в ОЦК-Fe. В строке  $V(X_2)$  указаны значения объема многогранника Вороного для атомов примесей X и атомов Fe при наличии атома фосфора в позиции 2. ГЗ  $\Sigma 3(111)$

| Объем                | № поз. | Fe    | Mn    | Cr    | Si    | P     |
|----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V(P_2), \text{Å}^3$ | 1      | 10.45 | 10.48 | 10.46 | 10.31 | 10.39 |
|                      | 2'     | 10.45 | 10.48 | 10.60 | 10.78 | 10.84 |
|                      | 3      | 10.45 | 10.46 | 10.54 | 10.74 | 11.01 |
|                      | 3'     | 10.45 | 10.46 | 10.44 | 10.49 | 10.51 |
| $V(X), \text{Å}^3$   | 1      | 12.58 | 12.63 | 12.62 | 12.28 | 11.97 |
|                      | 2'     | 11.17 | 11.14 | 11.25 | 11.05 | 10.84 |
|                      | 3      | 12.05 | 11.97 | 11.97 | 12.22 | 11.81 |
|                      | 3'     | 12.21 | 12.13 | 12.01 | 12.03 | 11.50 |



примеси X и атома фосфора для каждой конфигурации пары P–X на ГЗ.

Отметим, что структуры границ значительно отличаются, поэтому объем многогранника Вороного для атома P в позиции замещения 2 на границе  $\Sigma 3(111)$  составляет всего  $10.45 \text{ \AA}^3$ , вместо  $10.70 \text{ \AA}^3$  для границы  $\Sigma 5(310)$ . Также, как и на границе  $\Sigma 5(310)$ , при замещении одного из ближайших атомов Fe примесями Mn и Cr объем многогранника атома P слабо меняется. Более значимое увеличение объема производят примеси Si и P при замещении позиций 2' и 3. Отметим также, что помещение атома Si или второго атома P в позицию 1 уменьшает свободный объем примеси замещения P, тогда как в случае границы  $\Sigma 5(310)$ , наоборот, происходило его увеличение.

На рис. 10а приведены зависимости расстояния от атома фосфора в позиции замещения (позиция 2) до атомов железа в позициях 1, 2', 3, 3' на исходной межзеренной границе  $\Sigma 3(111)$  (черные ромбы) и до тех же позиций после замещения атомов Fe примесями X (X=Mn, Cr, Si). Рисунок 10б демонстрирует также зависимость относительной энергии ( $E_n - E_0$ ) границы зерна  $\Sigma 3(111)$ , содержащей пару атомов P–X (фосфор в позиции замещения 2), от номера позиции примеси. За начало отсчета  $E_0$  принимается наименьшая энергия для всех пар P–X в данной позиции.

Как видно из данных рис. 10а, при замещении атомов железа примесями (X=Mn, Cr, Si) в позициях 1, 2', 3, 3' происходит возрастание расстояний между примесью фосфора в позиции

замещения 2 и указанными узлами. Это свидетельствует об отталкивании между примесями P–X, которое невелико для примесей Mn и Cr, но весьма значительно для примесей Si, и особенно сильно для второй примеси замещения P. Заметим, что указанная зависимость достаточно близка к своему аналогу для границы  $\Sigma 5(310)$  (рис. 5). Из рис. 10б видно, что наименьшей энергией системы обладают системы P–X, когда X находится в 1 позиции. Для марганца наиболее выгодно положение по одну сторону ГЗ с фосфором.

Одновременное выделение пары примесей фосфора и углерода также приводит к существенному увеличению расстояния между ними, как и в случае границы  $\Sigma 5(310)$ . Это однозначно указывает на сильное отталкивание между этими примесями, которое проявляется как конкуренция между этими примесями за узлы межзеренной границы при совместной сегрегации [42, 53].

Более детальная информация об энергетических характеристиках ко-сегрегации пары примесей P–X на границе зерна  $\Sigma 3(111)$  (по формуле (26)) представлена на рис. 11 и 12.

Вновь, как и для границы  $\Sigma 5(310)$  (см. рис. 7), наблюдаем, что примеси Mn и Cr слабо влияют на сегрегацию фосфора в позиции замещения (позиция 2). Примеси же Cr, Si во всех позициях, и дополнительный атом P в позициях 2' и 3, напротив, повышают энергию сегрегации фосфора в этой позиции (рис. 11а). В то же время появление примеси фосфора в позиции замещения (позиция 2) понижает энергию сегрегации для всех примесей, кроме кремния и фосфора в по-

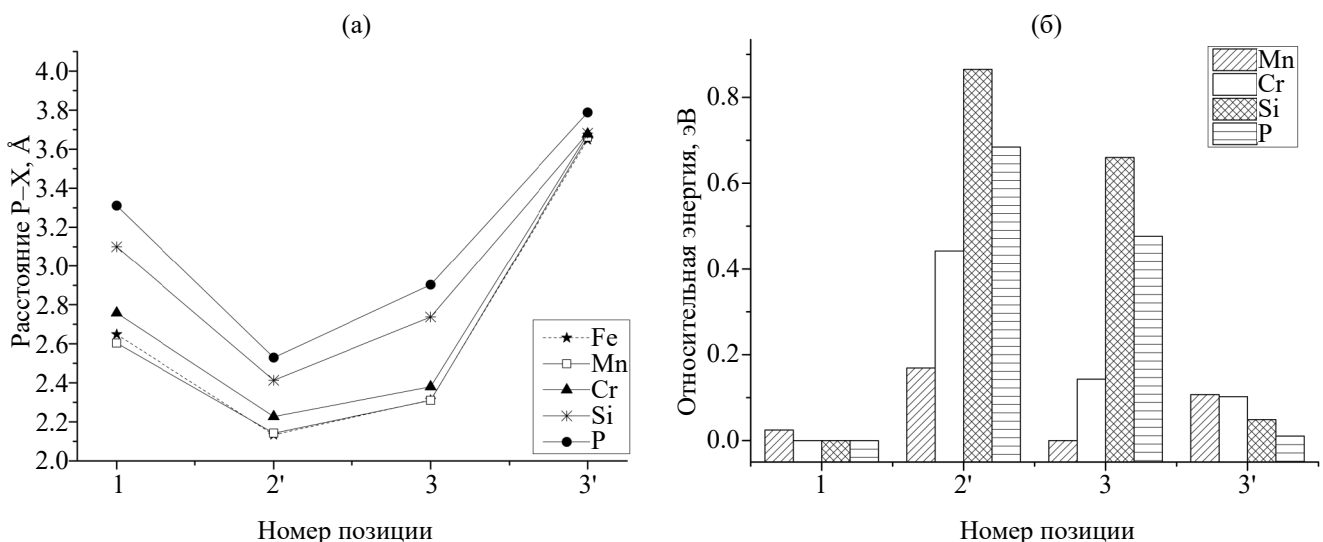


Рис. 10. Зависимость от номера позиции примеси X на межзеренной границе  $\Sigma 3(111)$ : (а) расстояния между атомом фосфора (в позиции 2) и примесью X; (б) относительной энергии ( $E_n - E_0$ ) границы зерна, содержащей атом фосфора (в позиции 2) и примесь X в различных позициях.

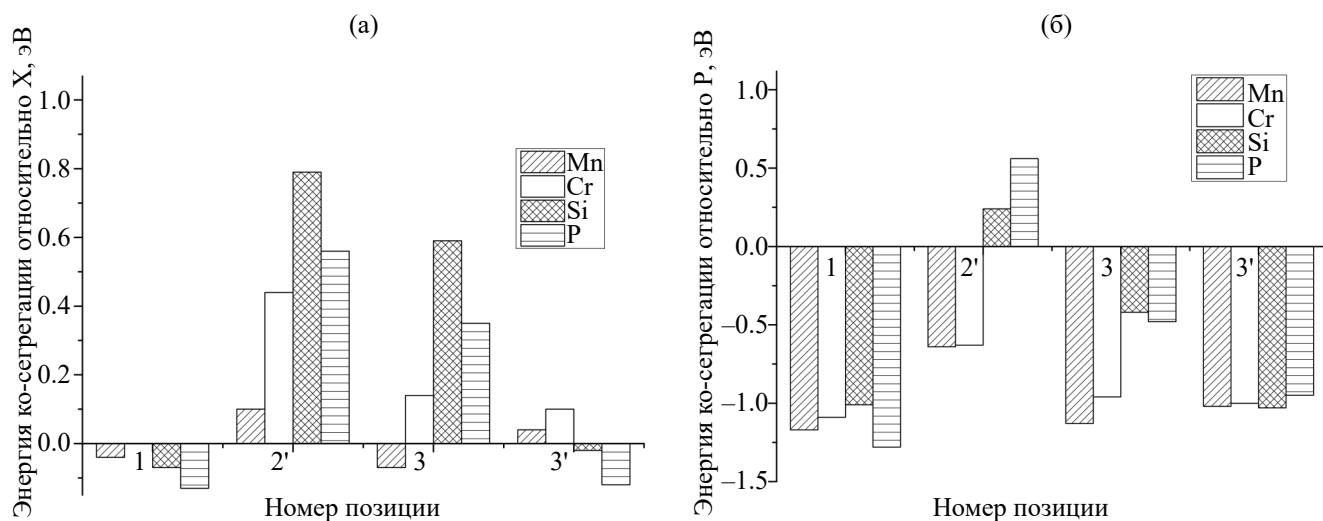


Рис. 11. Энергии ко-сегрегации атомов P–X (X=Mn, Cr, Si, P) в зависимости от номера позиции на границе зерна  $\Sigma 3(111)$  (а)  $E_{PX}^{seg}$ ; (б)  $E_{XP}^{seg}$ . Атом фосфора находился во 2 позиции.

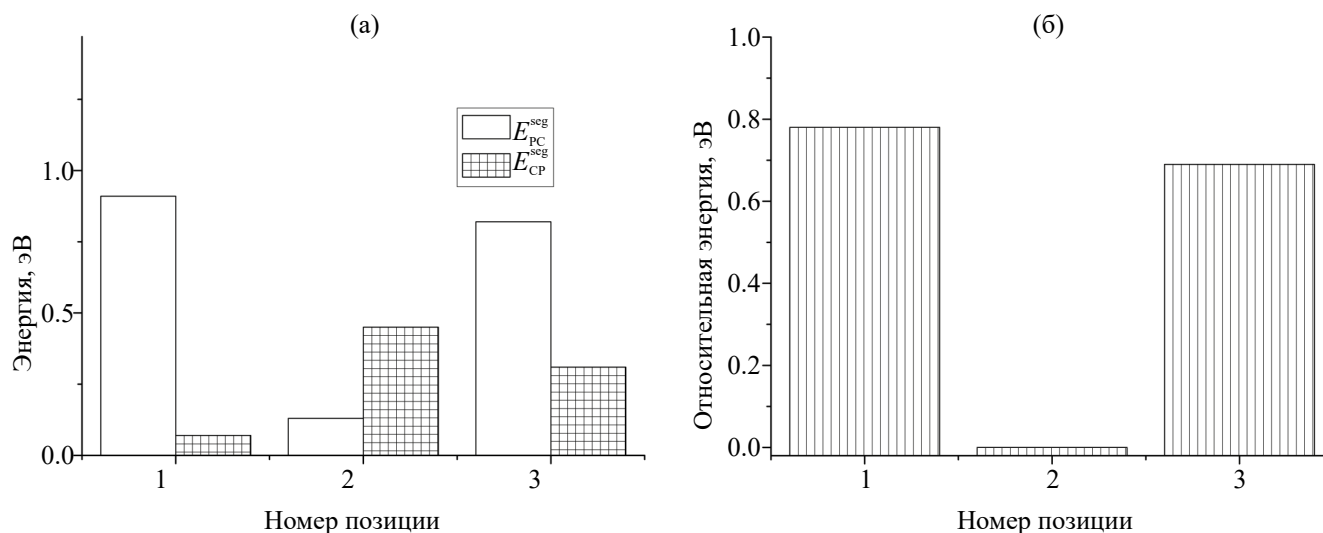


Рис. 12. Энергии ко-сегрегации фосфора с углеродом  $E_{CP}^{seg}$  и  $E_{PC}^{seg}$  в зависимости от номера позиции фосфора на межзеренной границе  $\Sigma 3(111)$  (а). Углерод занимает позицию внедрения (0). Зависимость относительной энергии ( $E_n - E_0$ ) границы зерна с атомом углерода (0) и фосфором от номера позиции P (б).

зиции 2' (рис. 11б). В силу этого обстоятельства, при наличии на границе  $\Sigma 3(111)$  примеси фосфора в позиции 2, выделение примесей замещения энергетически выгоднее в позиции 1, а не 2, как происходит при отсутствии фосфора (табл. 1). Наблюдаемое сильное отталкивание между парами атомов P–P и P–Si также способствует тому, что, при размещении фосфора во 2 позиции, второму атому фосфора и атому Si энергетически более выгодно сегрегировать в 1, либо в 3' позицию, которая достаточно удалена от узла 2 (рис. 10а).

Как и в случае границы  $\Sigma 5(310)$ , изменение энергии сегрегации примеси в присутствии других атомов, замещающих атомы железа на по-

верхности, перестает коррелировать с соответствующим изменением объема многогранника Вороного. Это свидетельствует о том, что наряду с объемным фактором энергия сегрегации зависит также от второго фактора – химического взаимодействия между парой примесных атомов.

Данные рис. 12 показывают, что благодаря взаимодействию фосфора с внедренным атомом C на границе зерна  $\Sigma 3(111)$  наименьшей энергией обладает конфигурация с атомом P в позиции замещения 2 (рис. 12б).

Для пары атомов C–P мы видим сильное отталкивание, и как следствие положительные значения энергий ко-сегрегаций (рис. 12а), что согласуется с экспериментальными данными

работ [55, 56], в которых показано, что углерод конкурирует с фосфором на границе зерна  $\Sigma 3(111)$ . Важно заметить, что энергия сегрегации для фосфора в позиции замещения 2 ниже, чем энергия сегрегации углерода в позиции внедрения (табл. 1). Поэтому их совместная сегрегация на данной границе будет существенно зависеть от кинетики процесса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этом исследовании изучалось влияние примесей замещения и внедрения (Mn, Cr, Si, C) на межзеренную сегрегацию фосфора на границах  $\Sigma 5(310)$  и  $\Sigma 3(111)$  в ОЦК-железе, которая, как известно, является причиной резкого снижения прочности сталей в силу фосфорного охрупчивания. Цель исследования состояла в том, чтобы выяснить, способствуют ли какие-либо из этих элементов или, напротив, подавляют сегрегацию фосфора на указанных границах зерен. Полученные энергии сегрегации могут служить исходными данными различных физических моделей для прогнозирования распределения изученных примесей в микроструктуре стали. Результаты исследования позволяют сделать следующие конкретные выводы:

1. Показано, что если энергии сегрегации одиночных примесей на межзеренной границе четко коррелирует с объемом многогранника Вороного узла замещения или внедрения, то присутствие других атомов, замещающих атомы железа на поверхности, данную корреляцию практически ликвидируют. Это свидетельствует о том, что наряду с объемным фактором энергия сегрегации существенно зависит также от химического взаимодействия между парой примесных атомов.

2. Влияние примеси замещения Si и дополнительного атома P приводит к существенному росту энергии сегрегации фосфора на межзеренной границе. Это обусловлено как объемным фактором, так и отталкиванием между атомами примесей. Наименьшей энергией при размещении пары атомов фосфора на границе обладают конфигурации, при которых атомы находятся в близком соседстве.

3. Полученные нами результаты позволяют уточнить высказанную во многих работах точку зрения о конкуренции между атомами C и P за захват узлов на межзеренной границе. На границе  $\Sigma 5(310)$  сегрегированные атомы фосфора не препятствуют, а даже способствуют выделению углерода на поверхности зерна. При этом сегрегированные атомы C, напротив, блокируют в своем окружении выделение фосфора. На гра-

нице же  $\Sigma 3(111)$  ко-сегрегация углерода и фосфора имеет характер настоящей конкуренции – примеси P блокируют атомы C, и наоборот.

4. Подтвержден вывод работы [4] об отсутствии взаимного усиления межзеренной сегрегации фосфора и хрома. Как выяснилось, взаимодействие этих атомов на границе зерна носит сложный, преимущественно отталкивающий характер.

5. Показано, что примеси марганца на границе  $\Sigma 5(310)$  могут приводить к увеличению сегрегации фосфора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание на выполнение фундаментальных научных исследований № FENU-2023-0013 (2023013ГЗ)).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seah M.P. Adsorption-induced interface decohesion // *Acta Metal.* 1980. V. 28. № 7. P. 955–962.
2. Lejček P., Mojmir S., Vaclav P. Interfacial segregation and grain boundary embrittlement: An overview and critical assessment of experimental data and calculated results // *Progress in Mater. Sci.* 2017. V. 87. P. 83–139.
3. Cantwell P.R., Frolov T., Rupert T.J., Krause A.R., Marvel Ch.J., Rohrer G.S., Rickman J.M., Harmer M.P. Grain boundary complexion transitions // *Annual Rev. Mater. Research.* 2020. V. 50. P. 465–492.
4. Erhart H., Grabke H.-J. Equilibrium segregation of phosphorus at grain boundaries of Fe–P, Fe–C–P, Fe–Cr–P, and Fe–Cr–C–P alloys // *Metal Sci.* 1981. V. 15. № 9. P. 401–408.
5. Lejček P. Grain boundary segregation in metals // *Springer Science & Business Media.* 2010. V. 136. 239 p.
6. Pierron-Bohnes V., Kentzinger E., Cadeville M.C., Sanchez J.M., Caudron R., Solal F., & Kozubski R. Experimental determination of pair interactions in aFe0.804V0.196 single crystal // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51(9). P. 5760–5767.
7. Chojcan J. Interactions between impurity atoms of 3d transition metals dissolved in iron // *J. Alloys Comp.* 1998. V. 264(1–2). P. 50–53.
8. Gorbatov O.I., Okatov S.V., Gornostyrev Y.N., Korzhavyi P.A., Ruban A.V. Effect of magnetism on the solubility of 3d elements in BCC iron: Results of first-principle investigations // *Phys. Met. Metal.* 2013. V. 114. P. 642–653.
9. Gorbatov O.I., Delandar A.H., Gornostyrev Yu.N., Ruban A.V., Korzhavyi P.A. First-principles study of interactions between substitutional solutes in bcc iron // *J. Nuclear Mater.* 2016. V. 475. P. 140–148.

10. Wachowicz E., Kiejna A. Effect of impurities on structural, cohesive and magnetic properties of grain boundaries in  $\alpha$ -Fe // Model. Simulation in Mater. Sci. Eng. 2011. V. 19. № 2. P. 025001.
11. Yamaguchi M., Nishiyama Y., Kaburaki H. Decohesion of iron grain boundaries by sulfur or phosphorous segregation: First-principles calculations // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 3. P. 035418.
12. Wachowicz E., Kiejna A. Effect of impurities on grain boundary cohesion in bcc iron // Comp. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 736–743.
13. Wu R., Freeman A.J., Olson G.B. Nature of phosphorus embrittlement of the Fe  $\Sigma$ 3[110](111) grain boundary // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 75–81.
14. Lejček P., Vsiánský M., Sob M. Recent trends and open questions in grain boundary segregation // J. Mater. Research. 2018. V. 33. № 18. P. 2647–2660.
15. Preece A., Carter R.D. Temper-brittleness in high-purity iron-base alloys // J. Iron Steel Inst. 1953. V. 173. № 4. P. 387.
16. Guttmann M. Equilibrium segregation in a ternary solution: A model for temper embrittlement // Surface Sci. 1975. V. 53. № 1. P. 213–227.
17. Pereloma E.V., Timokhina I.B., Nosenkov A.I., Jonas J.J. Role of Cr and P additions in the development of microstructure // Metalurgija. 2004. V. 43. № 3. P. 149–154.
18. Bhadeshia H.K.D.H., Suh D.-W. Is low phosphorus content in steel a product requirement? // Ironmaking & Steelmaking. 2015. V. 42. № 4. P. 259–267.
19. Tian Z.X., Yan J.X., Hao W., Xiao W. Effect of alloying additions on the hydrogen-induced grain boundary embrittlement in iron // J. Phys.: Condensed Matter. 2011. V. 23. P. 015501.
20. Matsumoto R., Riku M., Taketomi S., Miyazaki N. Hydrogen-grain boundary interaction in Fe, Fe–C, and Fe–N systems // Progress in Nucl. Sci. Techn. 2010. V. 2. P. 9–15.
21. Momida H., Asari Y., Nakamura Y., Tateyama Y., Ohno T. Hydrogen-enhanced vacancy embrittlement of grain boundaries in iron // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 144107.
22. Zhong L., Wu R., Freeman A.J., Olson G.B. Charge transfer mechanism of hydrogen-induced intergranular embrittlement of iron // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 13938–13941.
23. Gesari S.B., Pronsato M.E., Juan A. The electronic structure and bonding of h pairs at  $\Sigma=5$  bcc Fe grain boundary // Appl. Surface Sci. 2002. V. 187. № 3–4. P. 207–217.
24. Sutton A.P., Balluffi R.W. Interfaces in Crystalline Materials. Clarendon press, Oxford, 1995.
25. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K. Yu., Verkhovyykh A.V. Ab initio modelling of the interaction of h interstitials with grain boundaries in bcc Fe // Molecular Phys. 2016. V. 114. № 9. P. 1502–1512.
26. Gao N., Fu Ch.-Ch., Samaras M., Schäublin R., Victoria M., Hoffelner W. Multiscale modelling of bi-crystal grain boundaries in bcc iron // J. Nucl. Mater. 2009. V. 385. № 2. P. 262–267.
27. Kulkov S.S., Bakulin A.V., Kulkova S.E. Effect of boron on the hydrogen-induced grain boundary embrittlement in  $\alpha$ -Fe // Intern. J. Hydrogen Energ. 2018. V. 43. № 3. P. 1909–1925.
28. Wang J., Enomoto M., Shang Ch. First-principles study on the p-induced embrittlement and de-embrittling effect of b and c in ferritic steels // Acta Mater. 2021. V. 219. P. 117260.
29. Yamaguchi M. First-Principles Study on the Grain Boundary Embrittlement of Metals by Solute Segregation: Part I. Iron (Fe)-Solute (B, C, P, and S) Systems // Metal. Mater. Transactions A. 2011. V. 42. P. 319–329.
30. Wachowicz E., Ossowski T., Kiejna A. Cohesive and magnetic properties of grain boundaries in bcc Fe with Cr additions // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 094104.
31. Van Vlack L.H. Intergranular energy of iron and some iron alloys // Transactions. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. 1951. V. 191. P. 251.
32. Roth T.A. The surface and grain boundary energies of iron, cobalt and nickel // Mater. Sci. Eng. 1975. V. 18. P. 183–192.
33. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
34. Wang J., Janisch R., Madsen G.K.H., Drautz R. First-principles study of carbon segregation in bcc iron symmetrical tilt grain boundaries // Acta Mater. 2016. V. 115. P. 259–268.
35. Ludsteck A. Bestimmung der Änderung der gitterkonstanten und des anisotropen debye-waller-faktors von graphit mittels neutronenbeugung im temperaturbereich von 25 bis 1850 °C // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. 1972. V. 28. № 1. P. 59–65.
36. Ehlers F.J.H., Christensen N.E. Phosphorus under pressure: Ba-iv-type structure as a candidate for p-iv // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 21. P. 214112.
37. Ko W.-S., Kim N.J., Lee B.-J. Atomistic modeling of an impurity element and a metal-impurity system: pure p and fe-p system // J. Phys.: Condensed Matter. 2012. V. 24. № 22. P. 225002.
38. Wyckoff R.W.G. Crystal structures 1 (7–83). American Mineralogist Crystal Structure Database. 1963. V. 2.
39. Okada Y., Tokumaru Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 k // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 2. P. 314–320.
40. Garrett A.M., Race C.P. Segregation of Ni and Si to coherent bcc Fe-Cu interfaces from density functional theory // J. Nucl. Mater. 2021. V. 556. P. 153185.
41. Schwarz K., Blaha P. Solid state calculations using WIEN2k // Comp. Mater. Sci. 2003. V. 28. № 2. P. 259–273.
42. Verkhovyykh A.V., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Interaction of phosphorus with impurity atoms in bcc

- iron // *Solid State Phenomena / Trans Tech Publ.* 2018. V. 284. P. 627–633.
43. Lejček P., Hofmann S. Interstitial and substitutional solute segregation at individual grain boundaries of  $\alpha$ -iron: data revisited // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2016. V. 28. № 6. P. 064001.
  44. Slater J.C. Atomic Radii in Crystals // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. P. 3199–3204.
  45. Mirzoev A.A., Yalalov M.M., Mirzaev D.A. Calculation of the energy of mixing for the Fe-Cr alloys by the first-principles methods of computer simulation // *Phys. Met. Metal.* 2004. V. 97. № 4. P. 315–322.
  46. Mirzoev A.A., Yalalov M.M., Mirzaev D.A. Energy of mixing and magnetic state of components of Fe-Mn alloys: A first-principles calculation for the ground state // *Phys. Met. Metallog.* 2006. V. 101. № 4. P. 341–348.
  47. Rahman G., Kim In Gee, Bhadeshia H.K.D.H., Freeman A.J. First-principles investigation of magnetism and electronic structures of substitutional 3 d transition-metal impurities in bcc Fe // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. № 18. P. 184423.
  48. Lejček, P., Ad'amek J., Hofmann S. Anisotropy of grain boundary segregation in  $\Sigma=5$  bicrystals of  $\alpha$ -iron // *Surface Sci.* 1992. V. 264. № 3. P. 449–454.
  49. Hatcher N., Madsen G.K.H., Drautz R. Parameterized electronic description of carbon cohesion in iron grain boundaries // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2014. V. 26. № 14. P. 145502.
  50. Tahir A.M., Janisch R., Hartmaier A. Hydrogen embrittlement of a carbon segregated  $\Sigma 5$  (310)[001] symmetrical tilt grain boundary in  $\alpha$ -Fe // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2014. V. 612. P. 462–467.
  51. Zhou H.-B., Liu Y.-L., Duan Ch. et al. Effect of vacancy on the sliding of an iron grain boundary // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 11. P. 113512.
  52. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K. Yu., Verkhovyykh A.V. Hydrogen–vacancy interaction in bcc iron: ab initio calculations and thermodynamics // *Molecular Phys.* 2014. V. 112. № 13. P. 1745–1754.
  53. Mirzoev A.A., Ridnyi Ya.M., Verkhovyykh A.V. Ab initio computer simulation of the energy parameters and the magnetic effects in ternary Fe–X–C (X= Si, P, S, Cr, Mn) systems // *Russian Metallurgy (Metally).* 2019. V. 2019. № 2. P. 168–172.
  54. Smith J.F., Reynolds J.H., Southworth H.N. The role of Mn in the temper embrittlement of a 3.5 Ni–Cr–Mo–V steel // *Acta Metal.* 1980. V. 28. № 11. P. 1555–1564.
  55. Suzuki S., Obata M., Abiko K., Kimura H. Effect of carbon on the grain boundary segregation of phosphorus in  $\alpha$ -iron // *Scripta Metal.* 1983. V. 17. № 11. P. 1325–1328.
  56. Suzuki Sh., Obata M., Abiko K., Kimura H. Role of carbon in preventing the intergranular fracture in iron-phosphorus alloys // *Trans. Iron Steel Institute of Japan.* 1985. V. 25. № 1. P. 62–68.

## INFLUENCE OF Si, Mn, Cr, AND C DOPING IMPURITIES ON GRAIN BOUNDARY SEGREGATION OF PHOSPHORUS IN $\alpha$ -IRON

A. V. Verkhovyykh<sup>1</sup>, A. A. Mirzoev<sup>1</sup>, and N. S. Dyuryagina<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

\* e-mail: diuriaginans@susu.ru

This paper first uses *ab initio* calculations for a systematic study of an influence of Cr, Mn, Si, C, and P alloying elements on a grain boundary segregation of phosphorus in ferromagnetic  $\alpha$ -Fe and its dependence on the nature of grain boundaries. Segregation energies of each element and site are fully calculated for two special grain boundaries of the types  $\Sigma 3(111)$  and  $\Sigma 5(310)$ . We study the effect of grain boundary type on the segregation process of alloying elements. The estimate of effective segregation energy for each model of grain boundaries from the obtained segregation energies and analysis of the alloying element distribution at various boundary points are carried out. The paper shows that the Voronoi volume of a Fe site at the segregation point determines the segregation energy of the elements under study. The segregation energies of various pairs of impurities on the boundary are calculated. The effect of substitutional impurities on the change in the segregation energy of phosphorus atoms at the interstitial and substitutional sites and the effect of the phosphorus atom on the change in the impurity segregation energy at various boundary points are studied. The results obtained in this study correspond closely to the available experimental data and provide important base data for the design of high strength steel materials, and are useful for understanding the effect of alloying elements on bcc Fe.

*Keywords:* *ab initio* calculation, grain boundary, segregation, steel

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 621.039.53

### ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ ИЗ $\beta$ -ОБЛАСТИ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Zr–2.5Nb

© 2024 г. В. Ю. Янков<sup>a, b</sup>, В. И. Пастухов<sup>a, b</sup>, М. А. Зорина<sup>a</sup>, С. В. Соловьева<sup>a, b</sup>,  
А. А. Редикульцев<sup>a</sup>, М. Л. Лобанов<sup>a, c, \*</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>b</sup>АО Институт реакторных материалов, а/я 29, Заречный,  
Свердловская область, 624250 Россия

<sup>c</sup>Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УроРАН,  
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: m.l.lobanov@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.04.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 21.07.2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии, включающей ориентационный анализ с использованием дифракции обратнорассеянных электронов, исследованы морфологические и кристаллографические особенности двухфазных  $\alpha+\beta$ -состояний в сплаве Zr–2.5Nb, сформированных при охлаждении из  $\beta$ -области с различными скоростями охлаждения (“вода”, “воздух”, “печь”). При кристаллографическом анализе помимо ориентационных карт (EBSD) были использованы спектры разориентаций межкристаллитных и межфазных границ, а также восстановление высокотемпературных  $\beta$ -зерен по ориентационным соотношениям Бюргерса. Показано, что при существенных различиях в морфологических особенностях структурных состояний, обусловленных скоростями охлаждения, кристаллографически наблюдается практически одна и та же картина: полное совпадение спектров разориентаций межкристаллитных ( $\alpha'/\alpha'$  и  $\alpha/\alpha$ ) и межфазных ( $\alpha'/\beta$  и  $\alpha/\beta$ )-границ. Рентгеновский анализ не зафиксировал наличие в структуре сплава  $\beta$ -фазы при закалке в воду, но показал ее заметное количество при меньших скоростях охлаждения. При этом химический состав  $\beta$ -фазы является близким к точке невариантного превращения ( $\sim 20$  ат. % Nb). Сделано предположение, что при всех скоростях охлаждения фазовые превращения реализуются по одному и тому же механизму – сдвиговая перестройка решетки ОЦК+ГПУ, сопровождающаяся направленными перескоками отдельных атомов. Подтверждено, что наблюдающаяся  $\beta$ -фаза является не сохраненной из высокотемпературной области, а выделившейся в процессе фазовых превращений по механизму сдвиг-тасовка на сформированных ранее  $\alpha'/\alpha'$ - или  $\alpha/\alpha$ -границах.

**Ключевые слова:** сплав Zr–2.5Nb, фазовые  $\beta\leftrightarrow\alpha$ -превращения, сканирующая электронная микроскопия, ориентационная микроскопия (EBSD)

DOI: 10.31857/S0015323024100107, EDN: JEYHDE

#### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе циркония являются основными материалами для конструкционных и функциональных изделий, используемых в агрессивных условиях активной зоны реакторов на тепловых нейтронах. Их применение в атомной энергетике обусловлено оптимальными химическими и физико-механическими свойствами, в частности, низким сечением захвата тепловых нейтронов, а также хорошей коррози-

онной стойкостью в воде и пароводяной среде [1–6]. Помимо атомной промышленности цирконий и сплавы на его основе находят широкое применение в химической промышленности и медицине [7–10].

В настоящее время выделяют несколько проблем, возникающих в циркониевых сплавах, в частности, в сплаве с 2.5 мас. % Nb (Zr–2.5Nb) во время эксплуатации в активной зоне тепловых ядерных реакторов: радиационный рост и



термическую ползучесть [11–13], низкую коррозионную стойкость в пароводяной смеси в условиях повышенных температур [14–16] и высокую склонность к наводороживанию, приводящую к образованию гидридных фаз и, соответственно, к охрупчиванию [17–19]. Указанные проблемы в циркониевых сплавах имеют тесную взаимосвязь с исходным структурно-фазовым состоянием материала в момент начала его эксплуатации [11, 15, 19].

Формирование структурно-фазового состояния при изготовлении изделий из циркониевых сплавов для ядерных реакторов предполагает многократные и разнообразные процессы деформационной, термодформационной и термической обработок, в том числе нагрев в двух  $(\alpha+\beta)$ - или однофазную  $\beta$ - области с последующим охлаждением при различных скоростях [20–24]. В результате происходит частичная или полная перекристаллизация сплава за счет  $\alpha\rightarrow\beta\rightarrow\alpha(\alpha')$ -превращения по сдвиговому или диффузионно-контролируемому механизмам [22–28]. На практике в сплаве Zr–2.5Nb по окончании технологических операций могут реализовываться различные структурно-фазовые состояния, включающие пластины мартенсита  $\alpha'$ -фазы [1–3, 22–24], крупные пластины  $\alpha$ -фазы в виде корзиночного плетения с дисперсными выделениями  $\beta$ -фазы, между пластинами [2–4, 25–28], равноосные зерна  $\alpha$ -фазы с мелкодисперсными выделениями  $\beta_{\text{Nb}}$ -фазы [4–6, 22–24].

Феноменологическая модель протекания мартенситного превращения, включающая элементы кристаллографического описания и основанная на механизме, предложенном Бюргерсом [29], приведена в работах [30, 31]. Мартенситное превращение протекает со скоростью распространения звука в материале и приводит к образованию метастабильной  $\alpha'$ -фазы.

В работах [31–33] методами молекулярно-динамического моделирования показано, что ОЦК–ГПУ-переход в цирконии не является диффузионно-контролируемым, т. е. проходит со скоростью порядка скорости звука в две стадии: стадия более медленного развития неустойчивости длинноволновых акустических фононов и стадия быстрого развития неустойчивости коротковолновых фононов.

Важно отметить, что независимо от механизма превращения (сдвигового или диффузионно-контролируемого) ориентационное соотношение (ОС) Бюргерса:  $\{110\}\beta\|\{0001\}\alpha$ ,  $\langle 111 \rangle\beta\|\langle 11\bar{2}0 \rangle\alpha$  практически всегда выполняется [1, 29, 34–36].

Реализация в соответствии с ОС многовариантного  $\beta\rightarrow\alpha'(\alpha)$ -превращения (1 ориентировка  $\beta$ -фазы превращается в 12 ориентировок  $\alpha'(\alpha)$ -

фазы, расположенных в пространстве ориентаций достаточно равномерно) не предполагает возникновения кристаллографической текстуры. При этом формирование кристаллографической текстуры в исходном текстурованном материале в результате двойной фазовой перекристаллизации  $\alpha\rightarrow\beta$  ( $1_{\alpha}\rightarrow 6_{\beta}$ , при нагреве) и  $\beta\rightarrow\alpha'(\alpha)$  ( $6_{\beta}\rightarrow 6\times 12=48_{\alpha}$ , при охлаждении) является известным фактом. Возможный механизм сохранения текстуры показан в [37, 38]. Также факт структурно-текстурной наследственности при многократной фазовой перекристаллизации был хорошо продемонстрирован на примере сплава Ti–6Al–4V [37]. В работах [39–41] подобные факты текстурной наследственности в сталях и бронзах объяснены формированием зародышей новой фазы на кристаллографически упорядоченных границах, близких к границам решетки совпадающих узлов (PCY), например,  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 33$  и др. Такие границы формируются в материале в результате предшествующей его деформации (между стабильными деформационными ориентировками) или в результате фазовых превращений, реализующихся в соответствии с ОС.

Понимание кристаллографических закономерностей возникновения локальных текстурных состояний в материале совместно с информацией о фазовом составе, форме и размерах зерен при фазовых превращениях в процессе термических обработок является основой для проектирования структуры материала или изделия для различных применений.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей фазового  $\beta\rightarrow\alpha(\alpha')$ -превращения в сплаве Zr–2.5Nb после охлаждения из высокотемпературной однофазной области с различными скоростями.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы прямоугольной формы ( $3.3\times 5.0\times 4.0$  мм) из сплава Zr–2.5Nb, вырезанные из трубной заготовки, нагревали до температуры  $930^{\circ}\text{C}$  с последующей выдержкой в течение 30 мин для полной гомогенизации в однофазной  $\beta$ -области. Охлаждение материала производили в различных средах: в воде ( $>100^{\circ}\text{C}/\text{c}$ ), на воздухе ( $\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{c}$ ) и в печи ( $\sim 0.1^{\circ}\text{C}/\text{c}$ ).

Исследования проводили на прямоугольных пластинах, вырезанных по плоскости, образованной осью и радиусом трубы, в нормальном направлении к оси трубы.

Образцы для ориентационных исследований с использованием дифракции обратнорассеянных электронов (electron back scatter diffrac-

tion – EBSD) готовили на установке двухструйной электрополировки Twin Jet (Fischione) в электролите 90%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 10%  $\text{HClO}_4$  при напряжении 22–25 В и пониженной температуре. Сканирующую электронную микроскопию выполняли при 20 кВ на TESCAN Mira3 LMU, оснащенный Nordlys Nano EBSD. Шаг сканирования составлял 0.2 мкм. Погрешность определения ориентации кристаллической решетки не превышала  $\pm 1^\circ$  (в среднем  $\pm 0.5^\circ$ ).

Реконструкцию высокотемпературной исходной  $\beta$ -фазы проводили с помощью программы AZtech Crystals. В работах [42–46] представлены методы восстановления высокотемпературной фазы по кристаллографическим характеристикам мартенситной структуры (разориентации соседних реек мартенсита) при помощи EBSD. Возможность восстановления обусловлена кооперативной перестройкой конфигураций атомов при сдвиговых превращениях, где связь между исходной структурой и продуктами превращения прослеживается через ОС. Выполнение ОС приводит к появлению в новой структуре специальных строго определенных разориентаций, по наличию и количеству которых может быть проведено восстановление ориентации зерен родительской фазы [42]. Точность методов ограничивается количеством анализируемых элементов (пикселей) и, соответственно, временем вычислений [45]. При восстановлении  $\beta$ -зерна точность выполнения ОС Бюргера составляла величину менее  $10^\circ$ .

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре D8 ADVANCE в излучении  $\text{Cu K}\alpha$ . Нагартованной слой удаляли электрохимическим травлением. Качественный фазовый анализ дифрактограмм проводили в программном обеспечении (ПО) DIFFRAC.EVA. Количественную оценку объемной доли фаз проводили по результатам обработки дифракционных картин в ПО DIFFRAC.TOPAS по соотношению интегральной интенсивности линий выбранной фазы относительно общей интенсивности. Погрешность измерения для объемной доли  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз составила  $\pm 1.0\%$ .

Параметры кристаллической решетки  $\alpha_{\text{Zr}}$ -фазы определяли по дифракционным максимумам {006} ( $2\theta \sim 127^\circ$ ) и {205} ( $2\theta \sim 136^\circ$ ). Погрешность измерения для параметра “ $a$ ” составила менее  $\pm 0.0001$  нм, для параметра “ $c$ ” –  $\pm 0.0001$  нм.

Также по уширению ( $B$ ) дифракционных максимумов {006} и {205} определяли уровень микронапряжений для  $\alpha_{\text{Zr}}$ -фазы. Погрешность для величины микронапряжений составила  $\pm 10\%$ .

Параметр кристаллической решетки  $\beta_{\text{Zr}}$ -фазы был рассчитан по дифракционным максимумам

{110}, {200}, {211}, {220}, {310}, {222} с использованием функции Нельсона–Райли [47]:

$$\phi(\theta) = \frac{1}{2} \times \left( \frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right), \quad (1)$$

где  $\phi(\theta)$  – функция экстраполяции Нельсона–Райли,  $\theta$  – угол между падающим лучом и кристаллографической плоскостью. Погрешность измерения параметра решетки  $\beta_{\text{Zr}}$ -фазы составила менее  $\pm 0.0001$  нм.

Содержание Nb в  $\beta_{\text{Zr}}$ -фазе ( $C_{\text{Nb-}\beta}$ ) оценивали по изменению параметра решетки  $a_\beta$  по формуле [47–50]:

$$C_{\text{Nb-}\beta} = (a_{\text{Zr}} - a_\beta) / (a_{\text{Zr}} - a_{\text{Nb}}) \times 100 \text{ ат.}\%, \quad (2)$$

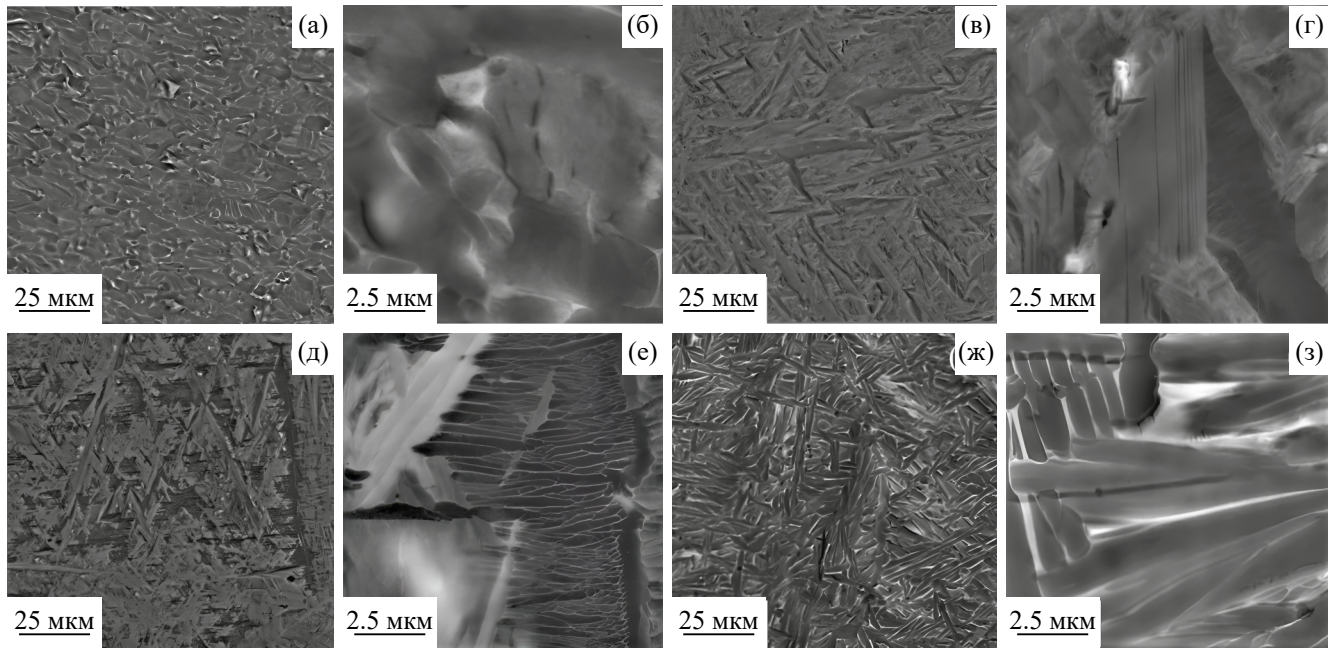
где  $a_{\text{Zr}}$  – параметр решетки нелегированного  $\beta$ -Zr, равный 0,3590 нм,  $a_\beta$  – параметр решетки экспериментально полученной  $\beta$ -фазы,  $a_{\text{Nb}}$  – параметр решетки Nb, равный 0.3303 нм. Параметры решетки для чистых элементов взяты из коммерческого программного обеспечения в виде базы данных для рентгеноструктурного анализа Powder Diffraction File версии 2.0, 2023 года.

Абсолютная погрешность для содержания Nb в  $\beta$ -фазе составила менее  $\pm 0.4$  ат. %.

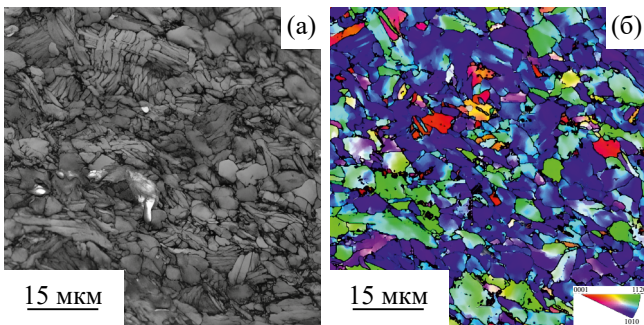
## РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ равновесной фазовой диаграммы Zr–Nb для сплава Zr–2.5Nb при бесконечно медленном охлаждении из  $\beta$ -области [2, 5, 6] показывает следующую последовательность изменения фазового состояния материала. При температуре начала полиморфного превращения ( $T_{\text{пп}}$ ) 830–840°C начинается выделение кристаллитов  $\alpha_{\text{Zr}}$ -фазы с постепенным замещением  $\beta_{\text{Zr}}$ -фазы. Охлаждение в двухфазной  $\alpha+\beta$ -области до температуры невариантного превращения ( $T_{\text{н}}$ ) приводит к обогащению оставшейся  $\beta_{\text{Zr}}$ -фазы по Nb до значения, соответствующего точке невариантного превращения (около 18.5 мас. %). При достижении температуры 620–630°C происходит невариантное превращение обогащенной  $\beta_{\text{Zr}}$ -фазы в смесь  $\alpha_{\text{Zr}}$ - и  $\beta_{\text{Nb}}$ -фаз. Содержание Nb в последней составляет более 90 мас. %.

Исходное структурное состояние образцов до термической обработки характеризовалось наличием зерен  $\alpha_{\text{Zr}}$ -фазы, несколько вытянутых в направлении деформации, кристаллитов  $\alpha(\alpha')_{\text{Zr}}$ -фазы пластинчатой морфологии, а также светлыми прослойками, вероятно  $\beta_{\text{Zr}}$ -фазы (рис. 1а, 1б). Представленная микроструктура сплава Zr–2.5Nb соответствует его горячей деформации в  $\alpha+\beta$ -области с последующим сравнительно медленным охлаждением [5, 6].



**Рис. 1.** Микроструктура сплава Zr–2.5Nb в исходном состоянии и после различных режимов охлаждения (СЭМ, отраженные электроны): а, б – исходное состояние; в, г – охлаждение в воде; д, е – на воздухе; ж, з – в печи.



**Рис. 2.** Ориентационный анализ исходного состояния сплава Zr–2.5Nb: а – контраст в обратнорассеянных электронах; б – карта основных ориентаций в цветах обратной полюсной фигуры.

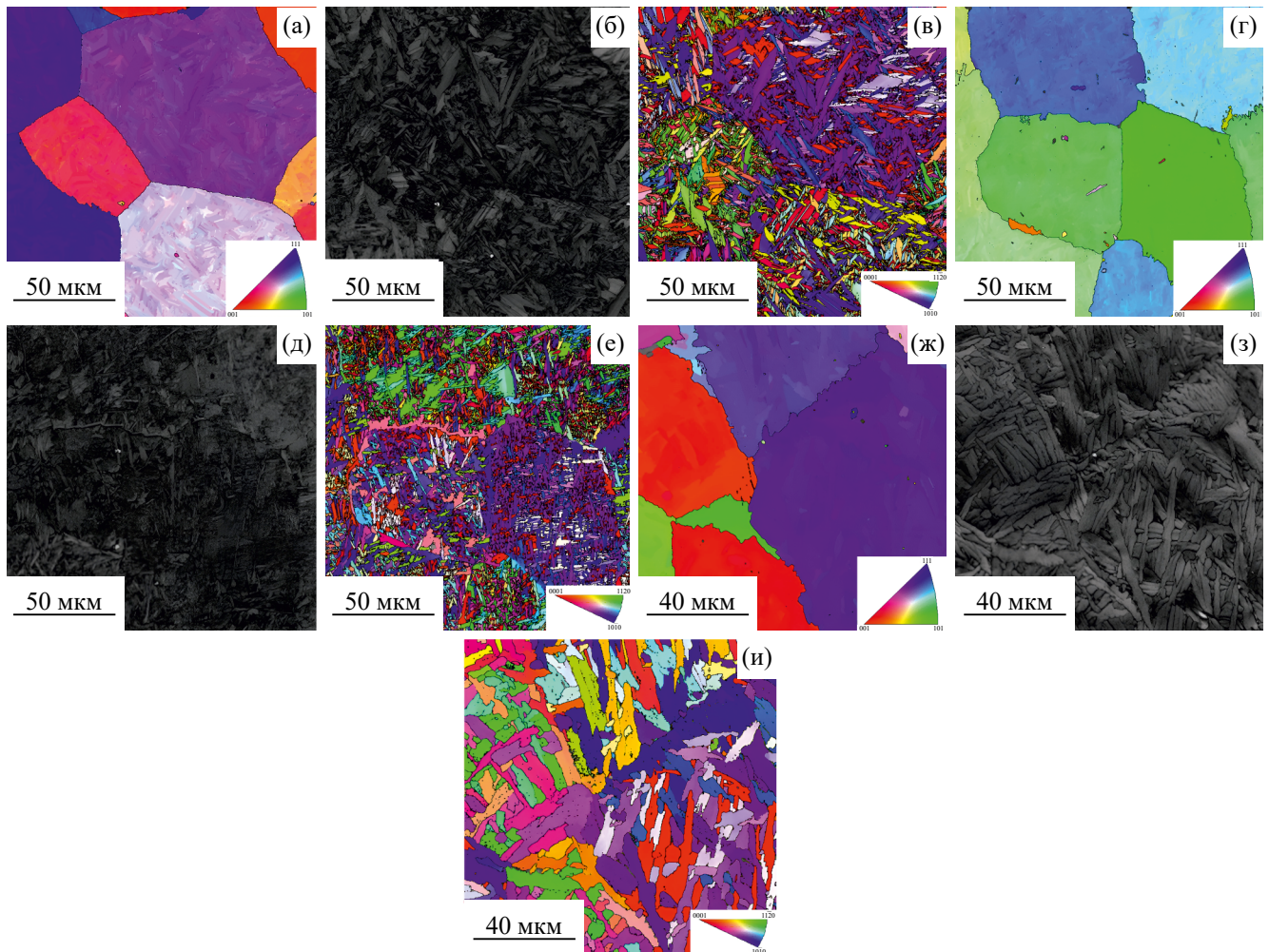
Микроструктуры образцов, охлажденных с различной скоростью из высокотемпературной  $\beta$ -области, имеют как общие черты, так и значительные отличия (рис. 1в–1з). Наибольшее сходство наблюдается между образцами, охлажденными в воде и на воздухе. Структура указанных образцов состоит из отдельных крупных и наборов дисперсных пластин  $\alpha'$ ( $\alpha$ )-фазы, иногда характеризующихся заостренным основанием (рис. 1в–1е). В образце, охлаждение которого проходило на воздухе, между пластинами  $\alpha'$ ( $\alpha$ )-фазы наблюдались тонкие светлые прослойки, схожие с теми, что фиксировались в исходной микроструктуре (рис. 1е). Структурное состояние образца, охлажденного в печи, характеризовалось крупными пластинами  $\alpha$ -фазы с

близкими размерами и более гладкими границами в основании, а также хорошо видимыми прослойками второй фазы, предположительно  $\beta_{\text{Zr}}$ -фазы (рис. 1ж, 1з).

Проведенный ориентационный анализ (EBSD) показал, что в исходном состоянии наблюдалась структура, состоящая из зерен  $\alpha_{\text{Zr}}$ -фазы, вытянутых вдоль направления деформации и кристаллитов пластинчатой морфологии близких размеров и ориентации, а также межзеренных прослоек с ОЦК-решеткой –  $\beta_{\text{Zr}}$ -фаза (рис. 1а, б; рис. 2). Интересно отметить, что некоторые крупные зерна  $\alpha$ -фазы, т. е. области, имеющие одну ориентацию (рис. 2б), на изображении в обратно рассеянных электронах характеризуются наличием полосового контраста, соответствующего рельефу поверхности в виде набора пластин, который предполагает сдвиговой характер происхождения указанных зерен (рис. 2а).

Результаты практически полного (до 99%) восстановления высокотемпературной структуры ОЦК-фазы с использованием ОС Бюргера, характеризующейся близким размером зерен для всех термических обработок, однозначно подтверждают наличие доминирующей сдвиговой составляющей в механизмах фазовых превращений при всех скоростях охлаждения (рис. 3а, 3г, 3ж). Следует отметить различия в морфологии границ зерен после разных видов охлаждения образцов. Границы зерен после охлаждения в печи по сравнению с границами, зафиксированными после более высоких скоро-





**Рис. 3.** Ориентационный анализ структуры сплава Zr–2.5Nb после различных режимов охлаждения: реконструкция высокотемпературных зерен  $\beta$ -фазы (а, г, ж), контраст дифракции обратнорассеянных электронов (б, д, з), карты основных ориентаций кристаллитов  $\alpha$ -фазы (в, е, и); а, б, в – вода; г, д, е – воздух; ж, з, и – печь.

стей охлаждения, характеризуются более неравновесным состоянием – не являются плоскими (извилистые, зубчатые).

Охлаждение в воде привело к формированию крупных отдельных пластин  $\alpha'_{Zr}$ -фазы шириной до 10–15 мкм и длиной, достигающей половины размера зерна бывшей высокотемпературной  $\beta$ -фазы (~50 мкм), а также мелкодисперсных ламелей  $\alpha'_{Zr}$ -фазы, образующих пакеты (рис. 3б, 3в). Для образца, прошедшего охлаждение на воздухе, наблюдалось более равномерное распределение пластин  $\alpha'_{Zr}$ -фазы по размерам (рис. 3д, 3е). Стоит отметить наличие крупных прослоек одной ориентации  $\alpha'_{Zr}$ -фазы по границам бывшего высокотемпературного зерна  $\beta$ -фазы.

Локальный кристаллографический анализ для этих видов охлаждения показал, что в крупных ламелях  $\alpha'_{Zr}$ -фазы наблюдаются дополнительные высокоугловые границы, формирующие колонии  $\alpha'_{Zr}$ -фазы одинаковой ориентации, напоминаю-

щие по морфологии двойники. Часть пластин из таких колоний характеризуется углами разориентации близкими к  $60^\circ$  вокруг оси  $a_\alpha$  и может быть классифицирована как двойники типа  $\{10\bar{1}1\}$ . Остальные пластины той же колонии характеризуются наличием углов разориентаций  $\sim 85^\circ$  вокруг оси  $a_\alpha$  и может быть классифицирована как двойники типа  $\{10\bar{1}2\}$ . Исходя из анализа полученной микроструктуры после охлаждения в воде и на воздухе можно сделать предположение, что между температурой начала  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения ( $T_{\text{нп}}$ ) и  $T_{\text{н}}$  образовывались  $\alpha'$ -колонии, состоящие из относительно крупных чередующихся  $\alpha'$ -ламелей с двойниковой разориентацией и более дисперсных пластин  $\alpha'_{Zr}$ -фазы. Одновременное образование двойников разного типа, по-видимому, связано с компенсацией упругих напряжений при фазовом превращении  $\beta \rightarrow \alpha'_{Zr}$  [33].

Образец после охлаждения в печи характеризуется наличием так называемой структу-

ры “корзиночного плетения” [1, 2] в виде “наслаивающихся” друг на друга пластин  $\alpha_{Zr}$ -фазы с прослойками ОЦК-фазы, вероятно  $\beta_{Zr}$ -фазы, по их границам, (рис. 3з, и). Размеры всех пластин  $\alpha_{Zr}$ -фазы значительно меньше размера высокотемпературного родительского зерна  $\beta$ -фазы. Это свидетельствует о том, что местами зарождения  $\alpha$ -пластин во внутренних объемах высокотемпературного зерна  $\beta$ -фазы являются уже раннее сформированные ламели  $\alpha_{Zr}$ -фазы, зарождение которых в свою очередь происходит на границах высокотемпературной фазы.

Для всех скоростей охлаждения в спектрах разориентаций межкристаллитных границ  $\alpha'(\alpha)$ -фазы наблюдаются интенсивные максимумы на углах близких к  $60^\circ$  и  $90^\circ$ , а также менее значительные пики на углах около  $10^\circ$ ,  $30^\circ$  и  $73^\circ$ . Наличие в спектрах сложного составного пика на  $60^\circ$ , а также пиков на  $10^\circ$  и  $90^\circ$  полностью соответствует теоретически рассчитанным [51] и экспериментально подтвержденным [52, 53] ГПУ-структурам, образовавшимся при ОЦК→ГПУ-превращении по сдвиговому механизму в соответствии с ОС Бюргерса. Важно отметить, что все границы между  $\alpha'(\alpha)$ -кристаллитами, находящиеся внутри исходных  $\beta$ -зерен, практически точно соответствуют “бюргеровским” границам (отклонение меньше  $1^\circ$ ).

Ориентационный анализ (EBSD) во всех исследуемых образцах позволил выявить наличие  $\beta$ -фазы: при охлаждении в воде не более 0.2 об. %, на воздухе не более 0.3 об. %, в печи не более 2.4 об. %. Следует отметить, что результаты ориентационного фазового анализа малых областей, находящихся на стыке кристаллитов основной фазы, т.е. в наиболее трудно идентифицируемых местах, не могут быть использованы для достоверного определения объемной доли дисперсных выделений. Однако с учетом того, что при ориентационном анализе при любых процедурах обработки изображений не возникают “новые” ориентировки, данные EBSD могут быть использованы для анализа взаимных разориентаций между соседствующими фазовыми составляющими.

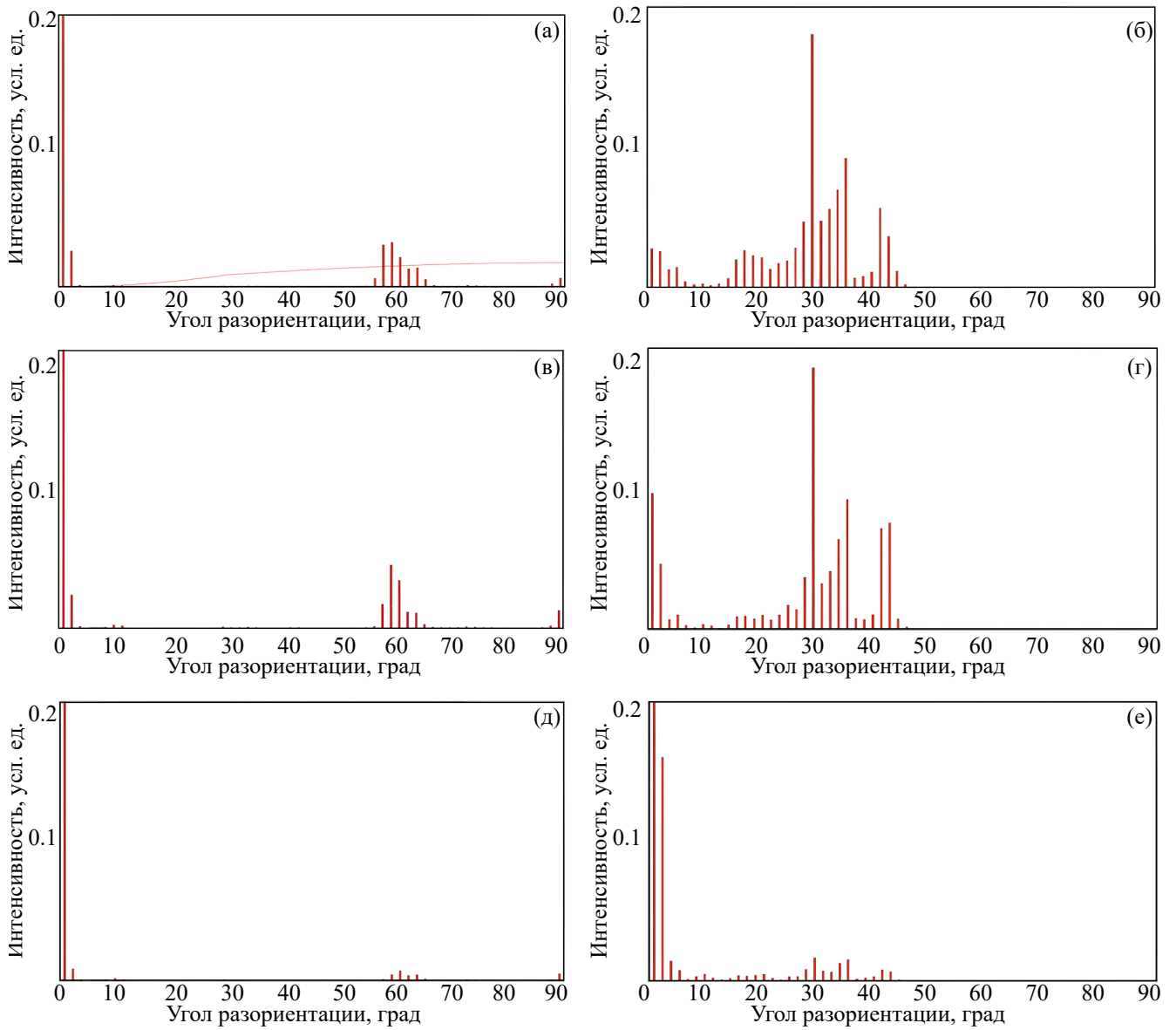
Для всех образцов наблюдаются качественно схожие спектры угловых отклонений межфазных границ  $\beta/\alpha'(\alpha)$  от “бюргеровских” разориентаций (рис. 4). Во всех спектрах наблюдаются пики на углах  $0^\circ$ ,  $\sim 30^\circ$ ,  $\sim 35^\circ$ ,  $\sim 42^\circ$ . Пик на  $42^\circ$  соответствует ситуации, когда ориентации соседствующих кристаллитов  $\alpha'(\alpha)$ - и  $\beta$ -фаз в углах Эйлера практически совпадают. Данная ситуация, по всей видимости, является ошибочной, возникающей при использовании преобразования Хафа. В случае ошибочной идентификации фазы  $\alpha'(\alpha)$  вместо  $\beta$  или наоборот между кристаллита-

ми  $\alpha'(\alpha)$ - и  $\beta$ -фаз должны возникать отклонения от точного ОС на углы  $\sim 45^\circ$ , соответствующие минимальным разориентациям описываемым ОС. В работе [54] показаны подобные ошибочные случаи определения отдельных выделений фаз и их ориентаций при проведении методом EBSD  $\gamma/\alpha$ -фазового анализа в сталях.

Одной из вероятных причин появления наблюдаемых отклонений межфазных границ  $\beta/\alpha'(\alpha)$  от “бюргеровских” разориентаций (рис. 4) является наличие большой сдвиговой компоненты деформации при фазовых превращениях, которая приводит к переориентации как  $\alpha'(\alpha)$ -, так и зерен  $\beta$ -фазы и повышению плотности дислокаций в них. Это приводит к отклонениям от точных ОС Бюргерса, а также к возможности ошибочной идентификации фаз, дающей дискретный набор разориентировок. Действительно, при большой скорости охлаждения (вода, воздух) спектры отклонений от ОС Бюргерса имеют максимальное искажение. При медленном охлаждении ОС Бюргерса выполняются практически точно (рис. 4е).

Рентгеновский фазовый анализ образцов сплава Zr–2.5Nb в целом подтвердил результаты ориентационной микроскопии (рис. 5, табл. 1). В случае образца, охлажденного в воде, наличие  $\beta_{Zr}$ -фазы не выявлено (рис. 5б). Важно отметить значительные расхождения в параметрах решетки  $\alpha'$ -фазы в образцах, закаленных в воду, и  $\alpha$ -фазы в образцах, охлажденных с печью. Очевидно, расхождения в параметрах решетки свидетельствует о наличии в  $\alpha'$ -фазе при сдвиговом превращении термодинамически неравновесной концентрации атомов Nb и микронапряжений (табл. 1).

При охлаждении образцов на воздухе и в печи наблюдается двухфазное  $\alpha+\beta$ -состояние. Доля  $\beta_{Zr}$ -фазы в сплаве для указанных образцов показывает сильную зависимость количества ОЦК-фазы от скорости охлаждения. Содержание Nb в  $\beta_{Zr}$ -фазе варьируется от 18.8 до 26.4 ат. % и близко по составу к точке неинвариантного превращения, по сравнению с концентрацией Nb в  $\beta_{Nb}$ -фазе, формирующейся в результате неинвариантного превращения ( $\sim 90$  ат. %) в соответствии с равновесной диаграммой состояния. По всей видимости в процессе охлаждения ниже  $T_{\text{ин}}$  идет выделение  $\alpha$ -пластин в существующих зернах  $\beta$ -фазы. Вблизи температуры  $T_{\text{н}}$  из оставшейся  $\beta$ -фазы происходит образование смеси  $\alpha$ - и  $\beta_{Zr}$ -фаз, при этом в случае более медленного охлаждения (в печи) происходит дальнейшее обогащение ОЦК-фазы по Nb до  $\sim 26$  ат. %. Результаты настоящей работы по скоростям охлаждения в воде и в печи практически повторяют результаты, полученные в [28].



**Рис. 4.** Спектры углов разориентаций кристаллитов  $\alpha'$ ( $\alpha$ )-фазы (а, в, д) и углов отклонений межфазных границ  $\alpha'$ ( $\alpha$ )/ $\beta$  от ОС Бюргерса (б, г, е): а, б – после охлаждения в воде; в, г – после охлаждения на воздухе; д, е – после охлаждения в печи.

**Таблица 1.** Результаты рентгеноструктурного анализа

| Образец                     | Параметр решетки $\alpha_{Zr}$ -фазы, нм |          | Параметр решетки $\beta_{Zr}$ -фазы, нм | Микронапряжения, угл. мин. |                      | Содержание фаз, об. % |                    | Содержание Nb в $\beta_{Zr}$ -фазе, ат. % |
|-----------------------------|--|----------|---|----------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|---|
|                             | <i>a</i>                                 | <i>c</i> | <i>a</i>                                | $B_{205}(136^\circ)$       | $B_{006}(127^\circ)$ | $\alpha_{Zr}$ -фаза   | $\beta_{Zr}$ -фаза |   |
| Исходный                    | 0.3228                                   | 0.5146   | 0.3520                                  | 77±8                       | 76±8                 | 97.5±0.2              | 2.5±0.2            | 24.4±0.4                                  |
| После охлаждения в воде     | 0.3223                                   | 0.5146   | —                                       | 79±8                       | 77±8                 | 100                   | —                  | —   |
| После охлаждения на воздухе | 0.3232                                   | 0.5149   | 0.3536                                  | 58±6                       | 74±8                 | 96.0±0.2              | 4.0±0.2            | 18.8±0.4                                  |
| После охлаждения в печи     | 0.3233                                   | 0.5150   | 0.3514                                  | 25±3                       | 31±3                 | 89.1±0.6              | 10.9±0.6           | 26.5±0.4                                  |



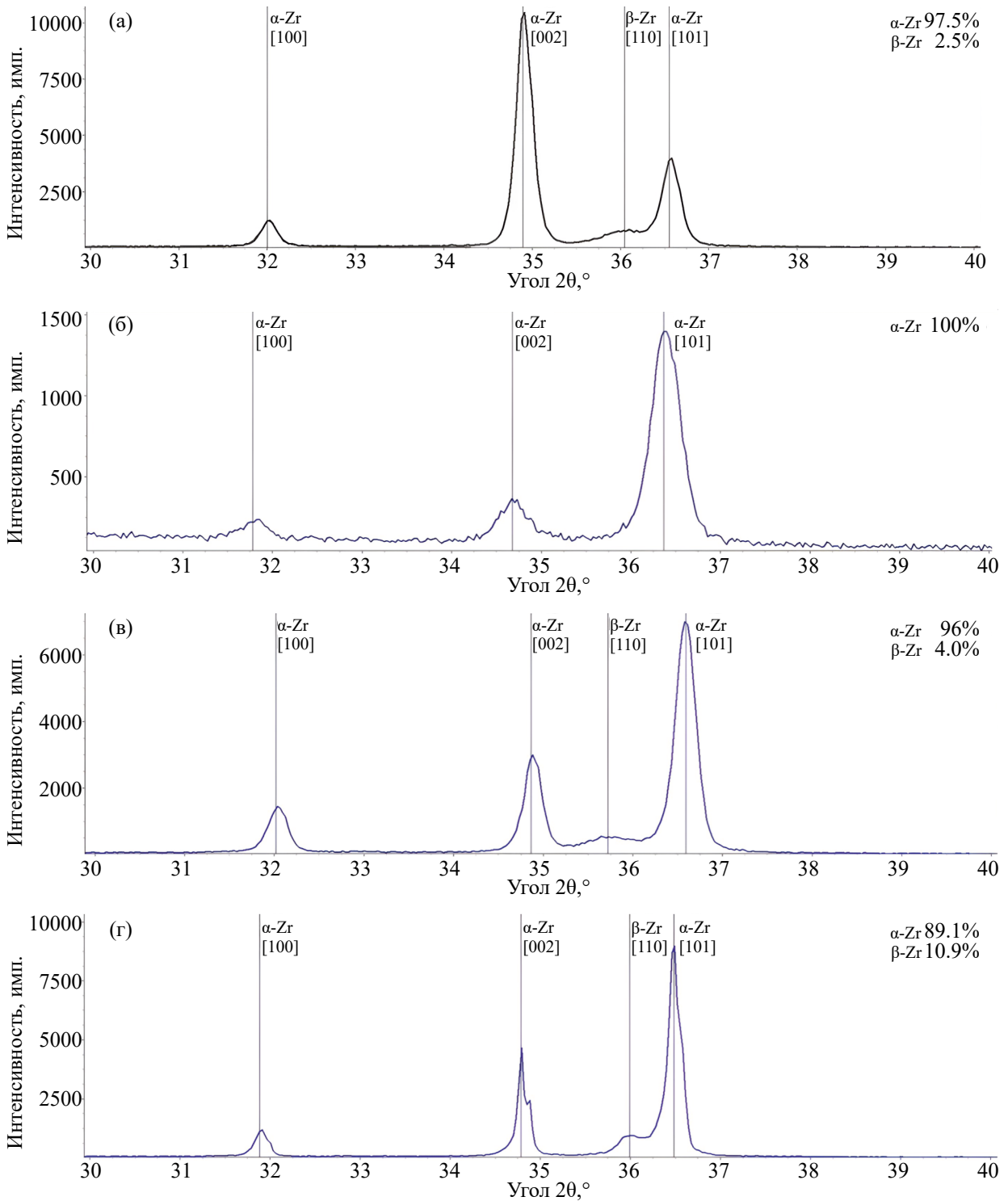


Рис. 5. Дифрактограммы образцов сплава Zr–2.5Nb после различных режимов охлаждения: а – в исходном состоянии; б – в воде; в – на воздухе; г – в печи.

Результаты проведенных исследований позволяют предложить следующий механизм формирования структуры в сплаве Zr–2.5Nb вне зависимости от скорости охлаждения. При охлаждении в момент достижения системой  $T_{\text{III}}$  в  $\beta$ -твердом

растворе начинается выделение первых (наиболее крупных) пластин  $\alpha'$ ( $\alpha$ )-фазы по механизму сдвиговой перестройки ОЦК→ГПУ-решетки, дополненной направленными перескоками атомов. Очевидно, что трансформация кристалли-

ческой решетки сопровождается выделением энергии, т. е. локальная область вокруг пластины разогревается, приблизительно до температуры  $\leq T_{\text{min}}$ . Если время пребывания при повышенной температуре данной локальной области материала оказывается достаточным для развития диффузионных процессов, то происходит некоторое перераспределение Nb между  $\alpha'(\alpha)$ - и  $\beta$ -фазами.

Дальнейшее быстрое охлаждение системы приводит к образованию вторичных и даже третичных пластин  $\alpha'$ -фазы, местами зарождения которых являются границы ранее выделенных пластин. Очевидно, что при достаточности времени также возможно перераспределение Nb между  $\alpha'$ - и  $\beta$ -фазами.

В случае сравнительно медленного охлаждения системы  $\alpha$ -фаза образуется в виде пакетов, состоящих из крупных пластин близких ориентаций, разориентация между которыми составляет не более  $10^\circ$ . Данные пакеты растут до столкновения друг с другом.

Границы между кристаллитами  $\alpha'(\alpha)$ -фазы, образовавшимися в пределах одного  $\beta$ -зерна, являются кристаллографически обусловленными, соответствующими ОС Бюргерса. По своей структуре такие границы соответствуют “кристаллической решетке” исходной  $\beta$ -фазы. Поскольку система находится в области между  $T_{\text{min}}$  и  $T_n$ , предполагающей равновесие между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами на данных границах происходит формирование вторичной  $\beta_{\text{II}}$ -фазы по механизму сдвиговой перестройки ГПУ→ОЦК-решетки, дополненной направленными перескоками атомов. При этом  $\beta_{\text{II}}$ -фаза должна находиться с обоими  $\alpha$ -соседями в Бюргеровских разориентациях, то есть соответствовать исходной ориентации  $\beta$ -фазы, поскольку последняя является единственной, удовлетворяющей данному условию. Процесс должен идти с поглощением тепла, т. е. при возникновении вторичной  $\beta$ -фазы ( $\beta_{\text{II}}$ ) система локально понижает свою температуру стремясь к  $T_n$ . Очевидно, что процесс макропревращений  $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha) \rightarrow \beta_{\text{II}}$  заканчивается при температуре  $T_n$  практически в изотермических условиях. В случае достаточности времени  $\beta_{\text{II}}$ -фаза за счет диффузионного перераспределения элементов приобретает состав точки невариантного превращения. Таким образом, наблюдающаяся  $\beta$ -фаза является не сохраненной из высокотемпературной области, а выделившейся в процессе фазовых превращений по сдвиговому механизму на сформированных ранее  $\alpha'/\alpha'$ - или  $\alpha/\alpha$ -границах.

## ВЫВОДЫ

Показано, что при существенных различиях в морфологических особенностях структурных

состояний, обусловленных скоростями охлаждения, кристаллографически наблюдается практически одна и та же картина: полное совпадение спектров разориентаций межкристаллитных ( $\alpha'/\alpha'$  и  $\alpha/\alpha$ ) и межфазных ( $\alpha'/\beta$  и  $\alpha/\beta$ )-границ.

Показано, что с понижением скорости охлаждения в структуре сплава наблюдается увеличение количества  $\beta$ -фазы, химического состава близкого к точке невариантного превращения ( $\sim 20$  ат. % Nb).

Сделано предположение, что при всех скоростях охлаждения фазовые превращения реализуются по одному и тому же механизму – сдвиговая перестройка решетки ОЦК→ГПУ, сопровождающаяся направленными перескоками отдельных атомов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00615, <https://rscf.ru/project/23-29-00615/>.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург, 1997. 230 с.
2. *Дуглас Д.* Металловедение циркония. М.: Атомиздат, 1975. 250 с.
3. *Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г.* Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
4. *Тарараева Е.М., Муравьева Л.С., Иванов О.С.* Строение и свойства сплавов для атомной энергетике. М.: Наука, 1973. 138 с.
5. *Шебалдов П.В., Никулина А.В., Агеенкова Л.Е., Кожевникова Н.В.* Структура и свойства сплавов циркония с ниобием. М.: ВНИИНМ, 1977. 44 с.
6. *Никулина А.В., Решетников Н.Г., Шебалдов П.В.* Технология изготовления канальных труб из сплава Zr-2,5%Nb, установленных в реакторах РБМК // *Вопр. атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы.* 1990. Вып. 2(36). С. 46–53.
7. *Ou P., Zhang T., Wang J., Li C., Shao C., Ruan J.* Bone response in vivo of Ti-45Zr alloy as dental implant material // *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine.* 2022. V. 33. P. 47.
8. *Mehjabeen A., Song T., Xu W., Tang H.P., Qian M.* Zirconium Alloys for Orthopaedic and Dental Applications // *Advanced Eng. Mater.* 2018. V. 20. P. 1800207.
9. *Tang J., Yang H., Qian B., Zheng Y.* TWIP-assisted Zr alloys for medical applications: Design strategy, mechanical properties and first biocompatibility assessment // *J. Mater. Technol.* 2023. V. 184. P. 32–42.
10. *Chopra D., Jayasree A., Guo T., Gulati K.* Advancing dental implants: Bioactive and therapeutic modifications of zirconia // *Bioactive Mater.* 2022. V. 13. P. 161–178.

11. *Adamson R.B., Coleman C.E., Griffiths M.* Irradiation Creep and Growth of Zirconium Alloys: A Critical Review // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 521. P. 167–244.
12. *Idress Y., Yao Z., Kirk M.A., Daymond M.R.* In situ study of defect accumulation in zirconium under heavy ion irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 433. P. 95–107.
13. *Warwick R.A., Rhys T., Boleininger M., Zilahi G.* Dislocation density transients and saturation in irradiated zirconium // *Intern. J. of Plasticity.* 2024. V. 164. P. 103590.
14. *Белозерова А.Р., Белозеров С.В., Шамардин В.К.* К вопросу моделирования эффектов ядерной трансмутации при исследовании физических свойств циркониевых сплавов // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 6. С. 564–575.
15. *Yagnik S., Garde A.* Zirconium alloys for LWR fuel cladding and core internals // *Structural Alloys for Nucl. Energy Appl.* 2019. P. 247–291.
16. *Betova I., Vojinovic M., Karastoyanov V.* Long-Term Oxidation of Zirconium Alloy in Simulated Nuclear Reactor Primary Coolant – Experiments and Modeling // *Materials.* 2023. V. 16. P. 2577.
17. *Gajowicz G., Bartmanski M., Majkowska-Marzec B.* Hydrogen Embrittlement and Oxide Layer Effect in the Cathodically Charged Zircaloy-2 // *Materials.* 2020. V. 13. P. 1913.
18. *Jia Y.J., Han W.Z.* Mechanisms of Hydride Nucleation, Growth, Reorientation, and Embrittlement in Zirconium: A Review // *Materials.* 2023. V. 16. P. 2419.
19. *Motta A.T., Capolungo L., Chen L.Q., Cinbiz M.N., Daymond M.R., Koss D.A., Lacroix E.* Hydrogen in zirconium alloys: A review // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 518. P. 440–460.
20. *Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., Фесенко В.А., Крымская О.А., Крапивка Н.А.* Закономерности рекристаллизации прокатанных моно- и поликристаллов циркония и сплава Zr-1% Nb // *ФММ.* 2014. Т. 115. № 8. С. 807–815.
21. *Isaenkova M., Krymskaya O., Klyukova K., Bogomolova A.* Regularities of Changes in the Structure of Different Phases of Deformed Zirconium Alloys as a Result of Raising the Annealing Temperature According to Texture Analysis Data // *Metals.* 2023. V. 13. P. 1784.
22. *Некрасова Г.А., Парфенов Б.Г., Пиляев А.С.* Производство циркониевых труб для оболочек твэлов за рубежом. М.: ЦНИИАтоминформ, 1976. 102 с.
23. *Пиляев А.С., Клытина Г.П., Семенова Л.В.* Цирконий в атомной промышленности. Выпуск 7. М.: ЦНИИАтоминформ, 1981. 64 с.
24. *Bickel G.A., Griffiths M., Douchant A., Douglas S., Woo O.T., Buyers A.* Improved Zr-2.5Nb pressure tubes for reduced diametral strain in advanced CANDU reactors // *American Society for Testing and Materials. Zirconium in the Nuclear Industry.* 2010. V. 1529. P. 327–348.
25. *Рогачев С.О., Рожнов А.Б., Никулин С.А., Рыбальченко О.В., Горшенков М.В., Чжен В.Г., Добаткин С.В.* Влияние режимов кручения под высоким давлением на структуру и упрочнение сплава Zr-1% Nb // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 4. С. 385–391.
26. *Holzer R., Kaden W.* Development, and present status of zircaloy cladding technology for pressurized water reactors in the Federal Republic of Germany. In: *Physical metallurgy of reactor fuel elements.* London, 1975. P. 180.
27. *Tyzack G., Hurst P.* SCANUK: a collaborative programme to develop new zirconium cladding alloys // *J. Nucl. Mater.* 1977. V. 66. P. 163–186.
28. *Lobanov M.L., Yarkov V. Yu., Pastukhov V.I.* The Effect of Cooling Rate on Crystallographic Features of Phase Transformations in Zr-2.5Nb // *Materials.* 2023. V. 16. P. 3758.
29. *Burgers W.G.* On the Process of Transition of the Cubic-Body-Centered Modification into the Hexagonal-Close-Packed Modification of Zirconium // *Physica.* 1934. V. 1. P. 561–586.
30. *Кириченко В.Г., Азаренков Н.А.* Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2012. 122 с.
31. *Горностырев Ю.Н., Кацнельсон М.И., Кузнецов А.Р., Трефилов А.В.* Моделирование мартенситных превращений в кристаллах бcc Zr с дислокациями различных типов // *ФММ.* 2001. Т. 91. № 3. С. 244–251.
32. *Morris J.R., Ho K.M.* Molecular dynamic simulation of a homogeneous bcc  $\rightarrow$  hcp transition // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 224116.
33. *Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I., Kuznetsov A.R.* Modeling of Martensitic Transformations in a Crystal with Different Types of Dislocations in Bcc-Zr // *JETPh Lett.* 1999. V. 70. P. 380–384.
34. *Liang S.H., Li J.H., Liu B.X.* Solid-State Amorphization of an Immiscible Nb–Zr System Simulated by Molecular Dynamics // *Comput. Mater. Sci.* 2008. V. 42. P. 550–557.
35. *Heiming A., Petry W., Trampenau J., Alba M., Herzig C., Schober H.R., Vogl G.* Phonon Dispersion of the Bcc Phase of Group-IV Metals. II. Bcc Zirconium, a Model Case of Dynamical Precursors of Martensitic Transitions // *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 1991. V. 43. P. 10948.
36. *Blank V.D., Kulnitskiy B.A.* The Habit Plane of Martensite at BCC-HCP Phase Transformation // *Scr. Mater.* 1997. V. 37. P. 373–376.
37. *Davis A.E., Donoghue J., Kennedy J.R., Byres N., Prangnell P.B.* In-Situ Observation of Single Variant  $\alpha$  Colony Formation in Ti-6Al-4V // *Acta Mater.* 2021. V. 220. P. 117315.
38. *Tomida T., Vogel S.C., Onuki Y., Sato S.* Texture Memory in Hexagonal Metals and Its Mechanism // *Metals (Basel).* 2021. V. 11. P. 1653.
39. *Лобанов М.Л., Пастухов В.И., Редикутьцев А.А.* Влияние специальных границ на  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение в аустенитной нержавеющей стали // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 4. С. 424–430.
40. *Lobanov M.L., Zorina M.A., Reznik P.L., Pastukhov V.I., Redikultsev A.A., Danilov S.V.* Specific Features of Crystallographic Texture Formation in BCC-

- FCC Transformation in Extruded Brass // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 882. P. 160231.
41. *Nolze G.* Tetragonality mapping of martensite in a high-carbon steel by EBSD // *Mater. Character.* 2021. V. 175. P. 111040.
  42. *Zisman A.* Extraction of prior grain boundaries from interfaces of martensite based on particular statistics for inter-variant disorientations // *Letters Mater.* 2018. V. 8. P. 436–441.
  43. *Cluff S.* Crystallographic Reconstruction of Parent Austenite Twin Boundaries in a Lath Martensitic Steel / IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. IOP Publishing, 2018. V. 375. P. 012012.
  44. *Gomes E., Kestens L.A.I.* Fully automated orientation relationship calculation and prior austenite reconstruction by random walk clustering // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. IOP Publishing, 2015. V. 82. P. 012059.
  45. *Huang C.-Y., Ni H.-C., Yen H.-W.* New protocol for orientation reconstruction from martensite to austenite in steels // *Materiala.* 2020. V. 9. P. 100554.
  46. *Christian J.W.* The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Pergamon. 2002. P. 1216.
  47. *Горелук С.С., Скаков Ю.А., Распоргуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ.: Учеб. Пособие для вузов. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
  48. *Dobromyslov A.V., Taluts N.I., Kazantseva N.V., Kozlov E.A.* Formation of adiabatic shear bands and instability of plastic flow in Zr and Zr-Nb alloys in spherical stress waves // *Scripta. Mater.* 2000. V. 42. P. 61–71.
  49. *Добромыслов А.В.* Определение границ области существования метастабильной  $\omega$ -фазы в сплавах титана и циркония // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 12. С. 1220–1229.
  50. *Рыкова Е.А., Хунджуа А.Г.* Количественный фазовый анализ при исследовании распада  $\beta$ -твердого раствора в ряде сплавов на основе титана и циркония // *Вестник Московского ун-та.* 2004. № 2. С. 34–37.
  51. *Van Bohemen S.M.C., Kamp A., Petrov R.H., Kestens L.A.I., Sietsma J.* Nucleation and Variant Selection of Secondary  $\alpha$  Plates in a  $\beta$  Ti Alloy // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 5907–5914.
  52. *Shi R., Dixit V., Viswanathan G.B., Fraser H.L., Wang Y.* Experimental Assessment of Variant Selection Rules for Grain Boundary  $\alpha$  in Titanium Alloys // *Acta Mater.* 2016. V. 102. P. 197–211.
  53. *Farabi E., Tari V., Hodgson P.D., Rohrer G.S., Beladi H.* The Role of Phase Transformation Mechanism on the Grain Boundary Network in a Commercially Pure Titanium // *Mater. Character.* 2020. V. 169. P. 110640.
  54. *Lobanov M.L., Zorina M.A., Karabanalov M.S., Urtsev V.N., Redikultsev A.A.* Phase Transformation Crystallography in Pipeline HSLA Steel after TMCP // *Metals.* 2023. V. 13. P. 1121.

## INFLUENCE OF COOLING RATE FROM THE $\beta$ -REGION ON PHASE TRANSFORMATIONS IN THE Zr–2.5Nb ALLOY

V. Yu Yarkov<sup>1,2</sup>, V. I. Pastukhov<sup>1,2</sup>, M. A. Zorina<sup>1</sup>, S. V. Soloveva<sup>1,2</sup>,  
A. A. Redikultsev<sup>1</sup>, and M. L. Lobanov<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

<sup>2</sup>JSC “Institute of Nuclear Materials”, Zarechny, Sverdlovsk region, 624250 Russia

<sup>3</sup>Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

\*e-mail: m.l.lobanov@urfu.ru

The morphological and crystallographic features of two-phase  $\alpha+\beta$ -states in the Zr–2.5Nb alloy formed during cooling from the  $\beta$ -region at different cooling rates (“water”, “air”, “furnace”) were studied using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy, including orientation analysis using electron backscatter diffraction. In addition to orientation maps (EBSD), the crystallographic analysis used spectra of misorientations of intercrystallite and interphase boundaries, as well as the restoration of high-temperature  $\beta$ -grains using Burgers orientation relationships. It is shown that with significant differences in the morphological features of the structural states caused by the cooling rates, almost the same picture is observed crystallographically: complete coincidence of the spectra of misorientations of intercrystallite ( $\alpha'/\alpha'$  and  $\alpha/\alpha$ ) and interphase ( $\alpha'/\beta$  and  $\alpha/\beta$ ) boundaries. X-ray analysis did not record the presence of the  $\beta$ -phase in the alloy structure upon quenching in water, but showed its noticeable amount at lower cooling rates. In this case, the chemical composition of the  $\beta$ -phase is close to the point of invariant transformation ( $\sim 20$  at. % Nb). An assumption is made that at all cooling rates, phase transformations are realized by the same mechanism – shear rearrangement of the bcc  $\leftrightarrow$  hcp lattice, accompanied by directed jumps of individual atoms. It has been confirmed that the observed  $\beta$ -phase is not retained from the high-temperature region, but is released during phase transformations by the shift-shuffling mechanism at previously formed  $\alpha'/\alpha'$ - or  $\alpha/\alpha$ -boundaries.

**Keywords:** Zr–2.5Nb alloy,  $\beta \leftrightarrow \alpha$  phase transformations, scanning electron microscopy, orientation microscopy (EBSD)

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФFUЗИЯ

УДК 669.1:539.26

ОБРАЗОВАНИЕ В ЗАКАЛЕННОМ БИОСОВМЕСТИМОМ СПЛАВЕ  
Ti–26 ат. % Nb ПРИ ДЕФОРМАЦИИ  $\tau$ -ФАЗЫ И ЕЕ  
ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА

© 2024 г. А. А. Коренев<sup>а</sup>, С. Л. Демаков<sup>а</sup>, М. С. Карабаналов<sup>а</sup>, А. Г. Илларионов<sup>а, б, \*</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>б</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: a.g.illarionov@urfu.ru

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 11.07.2024 г.

Принята к публикации 20.07.2024 г.

Рентгеноструктурные исследования *in situ* при растяжении закаленного сплава Ti–26 ат.%Nb с исходной однофазной  $\beta$ -структурой позволили изучить процессы, протекающие при наложении деформации, и разделить их на три интервала. Первый интервал значений (до 0.7%) – область упругой деформации ОЦК-решетки  $\beta$ -твердого раствора титана. Во втором интервале (0.7–1.4%) фиксируется протекание деформационно-индуцированного  $\beta \rightarrow \tau$ -превращения, и по мере увеличения степени деформации до 1.4% наблюдается увеличение параметра “ $c/a$ ” ее решетки. В третьем интервале деформаций (1.4–2.2%) наблюдается протекание пластической деформации  $\beta$ - и  $\tau$ -фаз. Образовавшаяся  $\tau$ -фаза после проведения испытания остается достаточно стабильной и сохраняется в структуре. Установлено, что в результате проведения испытаний на растяжение модуль упругости закаленного сплава Ti–26Nb снизился от 58 ГПа до 52–54 ГПа, а микротвердость повысилась от 200 HV до 240 HV.

**Ключевые слова:** биосовместимые титановые сплавы, РСФА *in situ*, модуль упругости

**DOI:** 10.31857/S0015323024100118, **EDN:** JEXWHK

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Ti–Nb на основе  $\beta$ -твердого раствора титана используются при разработке биосовместимых материалов [1, 2]. В данных сплавах при содержании ниобия от 22 до 27 ат. % возможна реализация деформационно-индуцированного превращения (ДИП)  $\beta \rightarrow \alpha''$  и обратного  $\alpha'' \rightarrow \beta$ -превращения после снятия нагрузки, либо при последующем нагреве (эффект памяти формы) [1, 3, 4]. При реализации ДИП  $\beta \rightarrow \alpha''$  в этих сплавах предел текучести не превышает 200–250 МПа [1], что недостаточно для медицинских ортопедических изделий. Легирование сплавов цирконием, танталом или оловом [5, 6], проведение низкотемпературной термомеханической обработки [7] позволяет увеличить предел текучести до 400–500 МПа [1, 7].

В работах [8, 9] методом рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) сплавов Ti–(15–26) ат.%Nb, подвергнутых холодной де-

формации, выявлено превращение  $\beta$ -твердого раствора по сдвиговому механизму (деформация Бейна) с образованием метастабильной  $\tau$ -фазы, имеющей объемно-центрированную тетрагональную (ОЦТ) решетку. После холодной деформации  $\tau$ -фазу фиксировали в закаленных  $\beta$ -титановых сплавах на базе систем Ti–Ta [10]; Ti–Nb–Zr [10] и в промышленных ( $\alpha + \beta$ )-сплавах титана [11, 12]. Отношение периодов решетки  $c/a$   $\tau$ -фазы зависит от нескольких факторов [8–13]: 1) стабильности исходного  $\beta$ -твердого раствора; 2) количества метастабильной  $\beta$ -фазы и ее кристаллографической ориентации по отношению к прилагаемым напряжениям; 3) схемы и степени деформации (при растяжении и холодной прокатке  $c/a > 1$  [12, 13], при сжатии (осадке)  $c/a < 1$  [11, 13]). В работах [11, 12] отмечено, что при холодной осадке и прокатке  $\tau$ -фаза является промежуточной фазой в цепочке  $\beta \rightarrow \tau \rightarrow \alpha''$ -превращений и имеет с  $\beta$ ,  $\alpha''$ - фазами ориентации-

онные соотношения: при осадке –  $(110)_{\beta} \parallel (110)_{\alpha}$ ;  $(110)_{\beta} \parallel (001)_{\alpha}$  [11]; при прокатке –  $(100)_{\beta} \parallel (100)_{\alpha}$ ;  $(100)_{\beta} \parallel (110)_{\alpha}$  [12]. В работах [8–10] показано, что образование  $\tau$ -фазы приводит к повышению твердости (прочности) двойных сплавов системы Ti–Nb. Это открывает возможности получения уровня механических свойств, необходимого для использования данных сплавов для имплантатов без дополнительного легирования, повышающего их стоимость.

В работах [14–18] проведены рентгеноструктурные исследования *in situ* по изучению процессов, протекающих в ходе холодной деформации, в сплавах титана на основе  $\beta$ -твердого раствора. Съемка в ходе деформационного воздействия дифрактограмм с поверхности образца позволила зафиксировать протекание  $\beta \rightarrow \alpha''$ -превращения, при этом  $\beta \rightarrow \tau$ -превращение не наблюдали.

Авторами настоящей статьи спроектирована и изготовлена установка в виде приставки к дифрактометру, позволяющая проводить деформацию образца *in situ* в ходе проведения РСФА.

Исходя из вышесказанного, цель работы – изучение протекания деформационно-индуцированного превращения при холодной деформации и их влияния на комплекс упруго-механических свойств в закаленном  $\beta$ -сплаве титана Ti–26Nb ат. %).

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалом исследования является горячекатаный в  $\beta$ -области пруток сплава Ti–26 ат. % Nb (далее по тексту – Ti–26Nb), полученный на ПАО “Корпорация ВСПМО-АВИСМА”. Пруток был подвергнут закалке в воду после 2-часовой выдержки при температуре нагрева в  $\beta$ -области 700°C. Из закаленного прутка диаметром 20 мм электроэрозионным способом была вырезана пластина толщиной 1 мм для проведения

испытания на растяжение. Пластина была ориентирована параллельно оси прутка и вырезана из его центральной области. Длина рабочей части образца  $L$  составила 27 мм, ширина 5 мм.

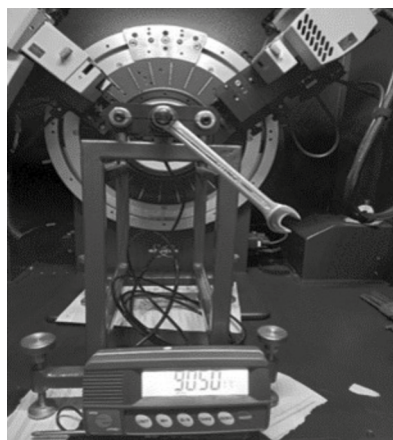
РСФА образцов в ходе растяжения и после снятия нагрузки осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $K_{\alpha}$ -излучении меди. Вид приставки к дифрактометру для растяжения образца приведен на рис. 1а.

Приставку для растяжения устанавливали вместо столика дифрактометра. С помощью приставки производили растяжение образца с фиксацией как прилагаемой нагрузки (измеряли тензометрическими датчиками), так и степени его деформации. На первом этапе производили съемку дифрактограммы с образца в ненагруженном состоянии, а затем при пошаговом растяжении нагруженного образца с возрастающим уровнем нагрузки и степени деформации. Схема проведения эксперимента представлена на рис. 1б. После проводили полное снятие нагрузки и запись дифрактограммы с образца в разгруженном состоянии. Съемку при растяжении проводили в интервале углов  $2\theta$  55°–72°.

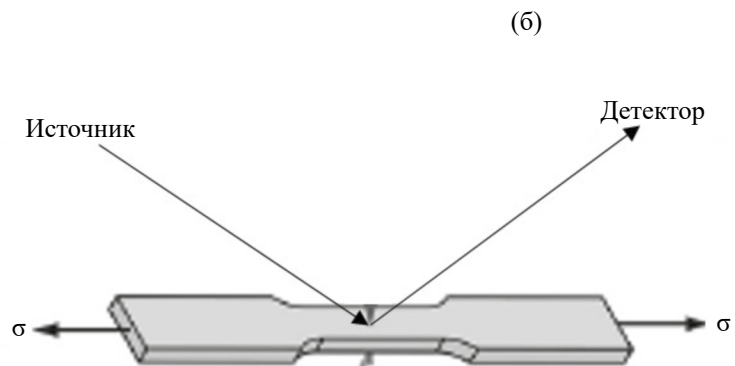
Микроструктурные исследования сплава в закаленном состоянии и после проведения растяжения проводили на оптическом микроскопе Olympus GX51 и растровом электронном микроскопе Zeiss CrossBeam Auriga с использованием приставки EBSD (Electron Back Scatter Diffraction – дифракции обратно рассеянных электронов) Nordlys HKL Channel 5.

Для подтверждения индексов образующейся в ходе растяжения фазы и параметров ее решетки была использована методика расчета с помощью номограммы Бьерстрема для тетрагональной сингонии [19].

В работе произведен расчет модуля упругости и коэффициента Пуассона с учетом анизотропии решетки  $\beta$ -фазы сплава Ti–26Nb с



(a)



(б)

Рис. 1. Вид установки (а); схема проведения рентгеновской съемки при растяжении (б).



использованием метода, рассмотренного в работах [20, 21] и показавшего хорошую сходимость полученных расчетных значений модуля упругости с экспериментально измеренными значениями при микроиндентировании. Полученные расчетные значения характеризуют упругие свойства сплава Ti–26Nb при условии, что в его структуре присутствует только  $\beta$ -твердый раствор. Сравнение расчетных и экспериментально полученных значений модуля упругости позволяет оценить вклад от ДИП, реализующихся при холодной деформации, в изменение величины модуля упругости сплава. Для расчета модуля упругости и коэффициента Пуассона сплава Ti–26Nb на каждом выбранном участке рабочей части образца использовали соотношения [22]:  $E = \sum f_{\langle hkl \rangle} \times E_{hkl}$ ;  $\nu = \sum f_{\langle hkl \rangle} \times \nu_{hkl}$  (6), где  $f_{\langle hkl \rangle}$  – объемная доля зерен, ориентированных в направлении  $\langle hkl \rangle$  в плоскости;  $E_{hkl}$ ;  $\nu_{hkl}$  – модуль упругости и коэффициент Пуассона в направлении  $\langle hkl \rangle$  ОЦК-решетки  $\beta$ -твердого раствора. Объемные доли зерен  $\beta$ -твердого раствора различных ориентаций определены из данных EBSD-анализа.

Экспериментально модуль упругости и микротвердость по Виккерсу сплава определяли микроиндентированием на приборе CSM Instruments при нагрузке 9 Н. Проводили по 16 измерений как в закаленном состоянии, так и в разных областях образца после испытаний на растяжение: у основания рабочей части образца (далее по тексту условное обозначение 0L), в промежуточной области (по тексту – 1/4L) и в зоне образования шейки при растяжении (по тексту – 1/2L).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ дифрактограммы и данных ориентационной микроскопии (рис. 2), показал, что после закалки сплав Ti–26Nb имеет однофаз-

ное  $\beta$ -состояние, в структуре наблюдаются полиэдрические  $\beta$ -зерна средним размером  $16 \pm 2$  мкм и с преимущественной ориентацией  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  вдоль направления нормали (НН) к плоскости съемки (рис. 2б). ОЦК-решетка  $\beta$ -твердого раствора имеет период  $0.3281 \pm 0.0004$  нм.

Построенная по данным тензометрических измерений и калибровочных кривых изменения длины образца в ходе нагружения при растяжении диаграмма “напряжение–деформация” закаленного сплава Ti–26Nb представлена на рис. 3а. На диаграмме выделено три интервала значений деформации (I, II, III), отличающиеся по характеру изменения величины напряжения в сплаве при растяжении.

**I интервал** значений деформации от 0 до 0.7 % характеризует протекание в закаленном сплаве упругой деформации  $\beta$ -твердого раствора по линейному закону Гука (рис. 3а). На рис. 3б приведены участки дифрактограмм, полученных при растяжении на разную степень деформации, в интервале углов  $2\theta$ , характерных для линий  $200_{\beta}$  и  $211_{\beta}$ . Анализ дифрактограмм, последовательно снятых при растяжении до степени деформации 0.7 %, указывает на смещение линий  $200_{\beta}$  и  $200_{\beta}$  в сторону больших углов  $2\theta$ . Это характеризует уменьшение периода  $a_{\beta}$  в НН к плоскости съемки, по сравнению с закаленным состоянием (рис. 4а). Уменьшение периода связано с возникновением сжимающих напряжений в данном направлении. Расчет параметров решетки показал, что при упругой деформации в ОЦК-решетке  $\beta$ -фазы сплава Ti–26Nb возникают тетрагональные искажения, вызванные напряжениями (растягивающими в направлении растяжения (НР) и сжимающими в НН), возникающими в ходе нагружения образца. Отношение  $c_{\beta}/a_{\beta}$  по мере роста величины деформации повышается до уровня  $\sim 1.01$  (рис. 4б).

**II интервал** значений деформации 0.7–1.4% (рис. 3) связан с протеканием ДИП  $\beta$ -т, обра-

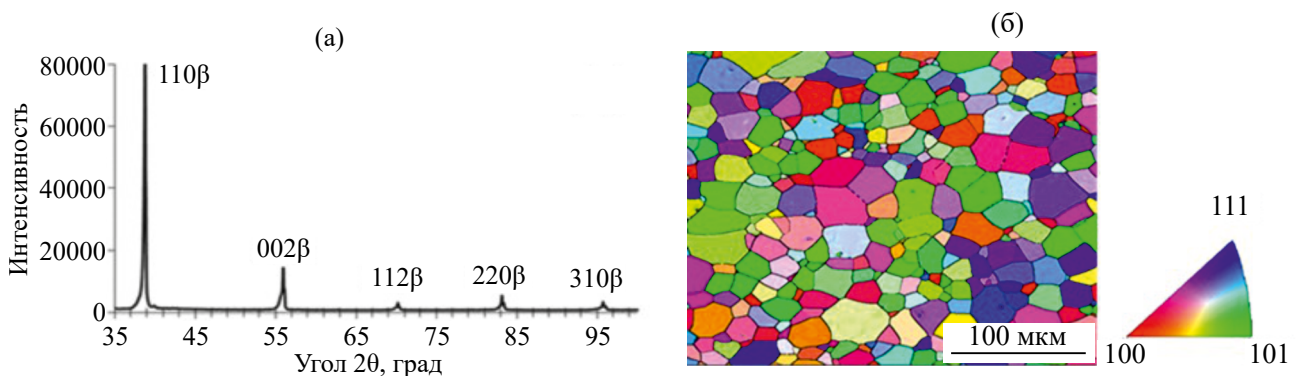


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и ориентационная микроскопия (б) закаленного сплава Ti–26Nb.

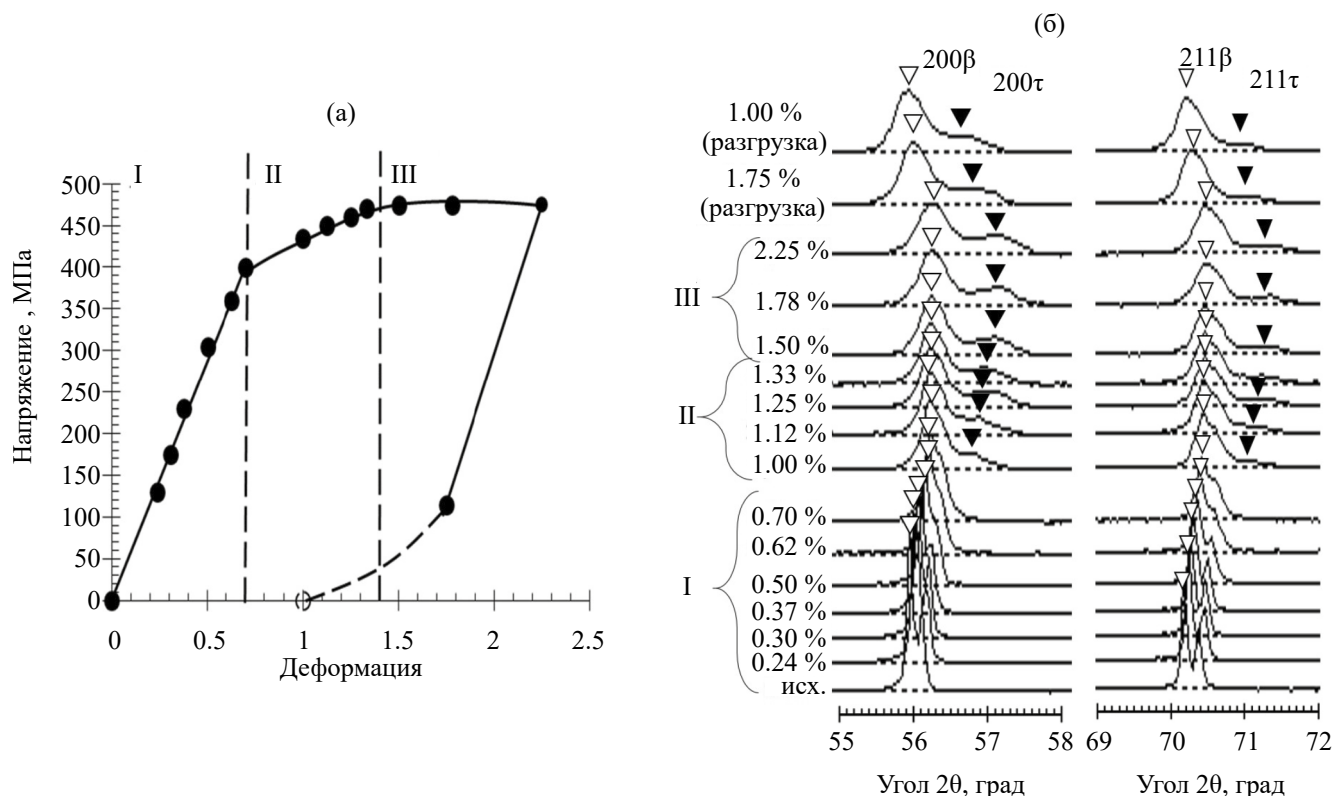


Рис. 3. Экспериментально построенная диаграмма “напряжение–деформация” при растяжении закаленного сплава Ti–26Nb (а) и фрагменты дифрактограмм закаленного сплава Ti–26Nb, снятые при деформации растяжением в определенные этапы нагружения ( $\nabla$ –положение максимального пика линий  $\beta$ -фазы;  $\blacktriangledown$  – линий  $\tau$ -фазы) (б). Съемку проводили с плоскости вырезки.

зующейся по сдвиговому механизму, как и в сплавах с механически нестабильной  $\beta$ -фазой в работах [8–12]. На приведенном участке дифрактограмм, снятых в этом интервале деформаций, наблюдается появление дополнительных линий (рис. 3б). В случае образования тетрагональной фазы – это линии  $200_{\tau}$  и  $211_{\tau}$ . Образование  $\tau$ -фазы при деформации отражается на кривой “напряжение–деформация” (рис. 3а) в виде отклонения от линейной зависимости, характерной для упругой деформации. Подобные линии *HKL* фиксировали при РСФА исследовании *in situ* во время испытания на растяжение  $\beta$ -титанового сплава Ti–30Nb–10Ta–5Zr (мас. %) [18]. Их появление авторы объясняли возникающими искажениями решетки  $\beta$ -твердого раствора титана в ходе деформации.

Схожесть полученных результатов в данном исследовании и в работе [18] позволяет предположить, что при растяжении сплава Ti–30Nb–10Ta–5Zr также протекало  $\beta \rightarrow \tau$ -превращение. Близкая стабильность  $\beta$ -твердых растворов, исходя из схожести молибденовых эквивалентов  $[Mo]_{\text{экв}}$ , рассчитанных по формуле [23]:  $[Mo]_{\text{экв}} = \%Mo + 0.33\%Nb + 0.25\%Ta + 0.31\%Zr$ , для сплавов Ti–26Nb ( $[Mo]_{\text{экв}} = 13.53$ ) и Ti–30Nb–10Ta–5Zr

( $[Mo]_{\text{экв}} = 13.9$ ) указывает на возможность реализации  $\beta \rightarrow \tau$ -превращения в обоих сплавах.

Параметр  $a$  ОЦТ-решетки  $\tau$ -фазы был рассчитан по линии  $200_{\tau}$  (рис. 3б). Ввиду малой интенсивности линии  $211_{\tau}$ , вызывающей затруднение в определении ее центра тяжести, параметр  $c$  определяли из условия постоянства объемов [24] исходной  $\beta$ - и образующейся при ДИП  $\tau$ -фазы с использованием полученных из данных РСФА значений периода “ $a$ ”  $\tau$ -фазы (рис. 4а). В результате, после деформации на величину 1%, отношение  $c/a_{\tau}$  составило 1.036; что больше, чем у тетрагонально искаженной ОЦК-решетки  $\beta$ -фазы (1.01).

По мере повышения степени деформации в интервале значений 1–1.4%, образовавшиеся линии  $200_{\tau}$  и  $211_{\tau}$  увеличивают свою интенсивность и смещаются в сторону больших углов  $2\theta$ , вызывая рост отношения  $c/a_{\tau}$  от 1.036 (при 1% деформации) до 1.056 (при ~1.4%) (рис. 4б). Сохранение положений линии  $\beta$ -твердого раствора титана и, следовательно, периодов решетки  $a_{\beta}$  и  $c$  по мере увеличения степени деформации говорит о том, что деформация происходит в основном за счет развития  $\beta \rightarrow \tau$ -превращения.

**III интервал** значений деформации от 1.4 до 2.2 %, согласно анализу диаграммы “напряже-

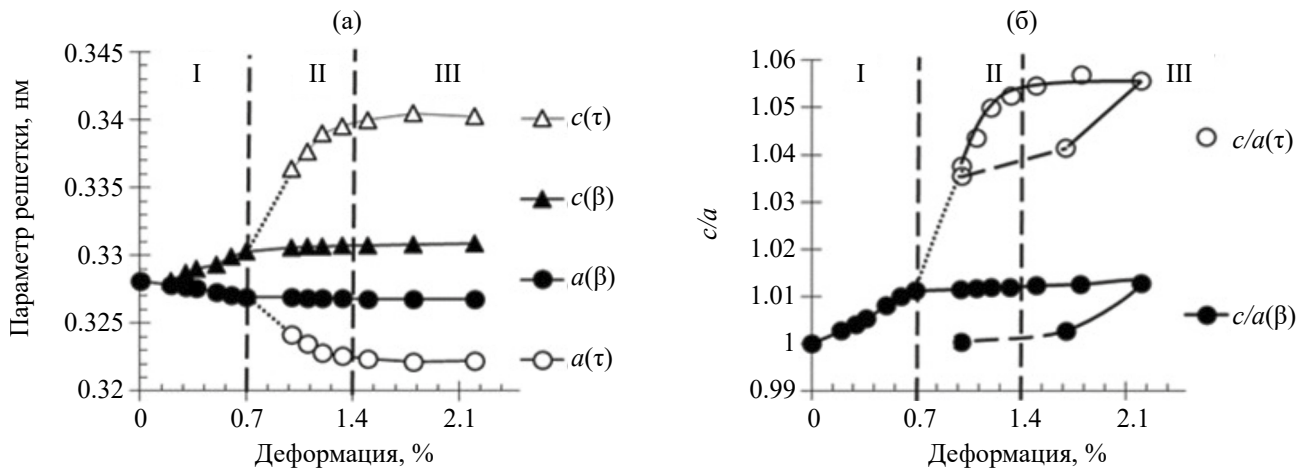


Рис. 4. Периоды решеток  $\beta$ - и  $\tau$ -фазы (а); параметр  $c/a$   $\beta$ - и  $\tau$ -фаз (б) сплава Ti–26Nb при испытании на растяжение (пунктирной линией на “б” показан переход к значениям после разгрузки).

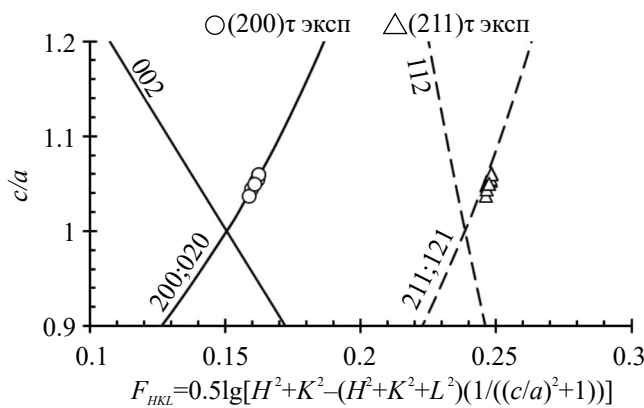


Рис. 5. Фрагмент номограммы Бьерстрема для тетрагональной сингонии с нанесенными экспериментальными значениями  $c/a$  на положение линий с индексами типа 200, 211 ОЦТ-решетки  $\tau$ -фазы, образованной после растяжения закаленного сплава Ti–26Nb в интервале деформации от 1 до 2.2%.

ние–деформация” и дифрактограмм (рис. 3), характеризует развитие в сплаве процессов пластической деформации  $\beta$ ,  $\tau$ -фаз. На дифрактограммах, снятых по мере роста деформации от 1.4% до 2.2% положение линий как  $\beta$ -фазы, так и  $\tau$ -фазы (рис. 3б) практически не меняется. Это возможно при протекании пластической деформации в решетках обеих фаз, при этом полученные отношения параметров  $c_\beta/a_\beta$  и  $c_\tau/a_\tau$  имеют постоянные значения (рис. 4б). На кривой “напряжение–деформация”, начиная с деформации 1.4 % (рис. 3а) фиксируется площадка текучести.

Для подтверждения адекватности полученных параметров и индексов интерференции  $HKL$  ОЦТ решетки  $\tau$ -фазы положение линий  $200_\tau$ ,  $211_\tau$  и рассчитанные значения  $c_\tau/a_\tau$  были нанесены на номограмму Бьерстрема для тетрагональной сингонии (рис. 5).

Анализ полученных данных на рис. 5 показал, что линии  $\tau$ -фазы, фиксируемые на дифрактограммах сплава Ti–26Nb (рис. 3б), соответствуют индексам  $200_\tau$  и  $211_\tau$  (или  $020_\tau$  и  $121_\tau$ ). Рассчитанная степень тетрагональности “ $c/a$ ”  $\tau$ -фазы, и, следовательно, параметры ОЦТ-решетки  $a_\tau$  и  $c_\tau$  в интервале значений деформации от 1 до 2.2% хорошо укладываются на номограмму Бьерстрема (рис. 5). Наблюдается соответствие теоретического расчета положения конкретной линии  $HKL$  на дифрактограммах (на рис. 5 обозначены линиями), с экспериментально полученными положениями линий решетки  $\tau$ -фазы (на рис. 5 обозначены точками)

В отличие от работ [14–16], в ходе эксперимента с растяжением появления линий  $\alpha''$ -фазы на дифрактограммах не обнаружено. Возможной причиной отсутствия ДИП с образованием  $\alpha''$ -фазы является повышенное количество в сплаве Ti–26Nb примеси кислорода. Согласно данным спектрального анализа содержание кислорода в сплаве Ti–26Nb составило 1 ат. %, а как показано в работе [15] при таком содержании кислорода в сплавах системы Ti–Nb ДИП  $\beta \rightarrow \alpha''$  подавлено.

После разгрузки сплава Ti–26Nb наблюдается снятие тетрагональных искажений ( $c_\beta/a_\beta=1$  – см. рис. 4б) решетки  $\beta$ -твердого раствора, наведенных упругими напряжениями в ходе растяжения. При этом дефекты, накопленные в ходе пластической деформации, сохраняются. На это указывает более высокий уровень уширения линии  $200_\beta$  после растяжения и разгрузки по сравнению с закаленным состоянием (рис. 3б). На дифрактограмме после разгрузки сохраняются линии  $\tau$ -фазы (рис. 6а–в качестве примера представлена линия  $200_\tau$ ), которые, ис-

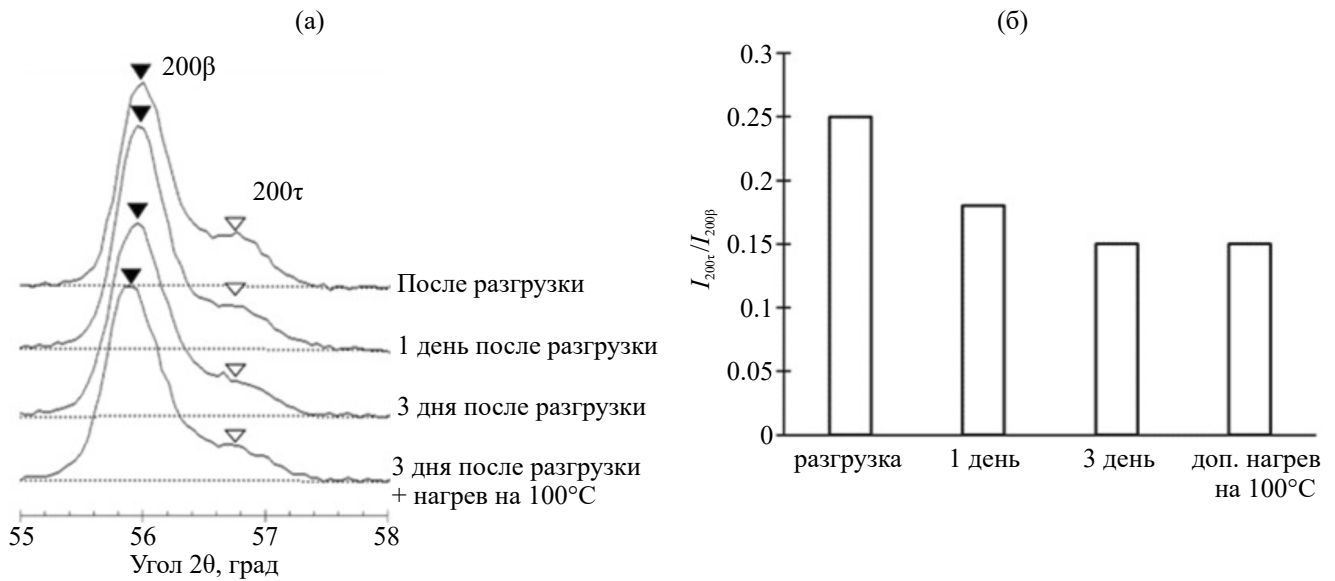


Рис. 6. Фрагмент дифрактограмм (а) и отношение интенсивностей линий 200 τ- и 200 β-фаз сплава Ti–26Nb (б) после первого испытания на растяжение.

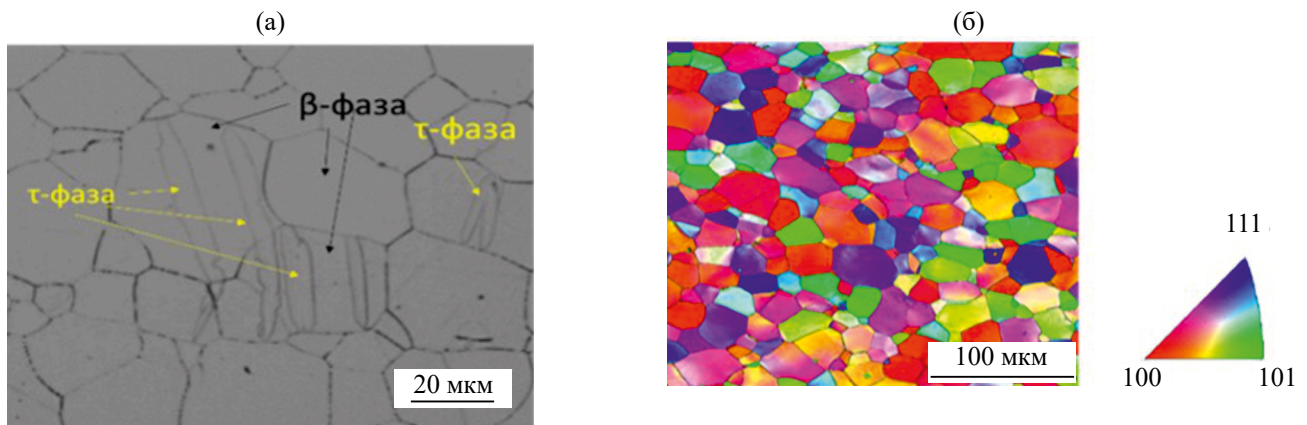


Рис. 7. Структура сплава (а) и ориентационная микроскопия (б) сплава Ti–26Nb после испытания на растяжение и последующего вылеживания в течение 3 дней.

ходя из снижения интенсивности линия 200<sub>τ</sub> после разгрузки (рис. 6б), частично претерпевает обратное τ→β-превращение. На дифрактограмме, записанной после трех дней вылеживания после разгрузки образца, линии τ-фазы фиксируются, но еще более низкой интенсивности (рис. 6б), что свидетельствует об уменьшении ее объемной доли в сплаве. Последующий нагрев на 100°C не приводит к развитию обратного τ→β-превращения. Отношение периодов *c/a* ОЦТ-решетки τ-фазы после разгрузки составило 1.036 (рис. 4б), как и в момент фиксации ее образования при наложении деформации в 1 %.

В структуре растянутого образца τ-фаза наблюдается в виде широких плоских образований внутри отдельных β-зерен (рис. 7а). Близкие по

морфологии структурные составляющие, образовавшиеся при деформации в β-титановых сплавах, характерны для двойников деформации типа  $\{112\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$  и  $\{332\}_\beta \langle 113 \rangle_\beta$  [25, 26]. Однако в нашем случае, по данным ориентационной микроскопии растянутого сплава Ti–26Nb (рис. 7б) не наблюдается появления дополнительных ориентировок, связанных с двойниками деформации. Это позволяет утверждать, что наблюдаемые в структуре после растяжения сплава образования относятся именно к τ-фазе.

Анализ полученной зависимости “деформация – напряжение” (рис. 3а) показал, что предел текучести  $\sigma_{0.2}$  закаленного сплава Ti–26Nb составляет ~430 МПа. Это значение выше полученных значений в двойных сплавах системы



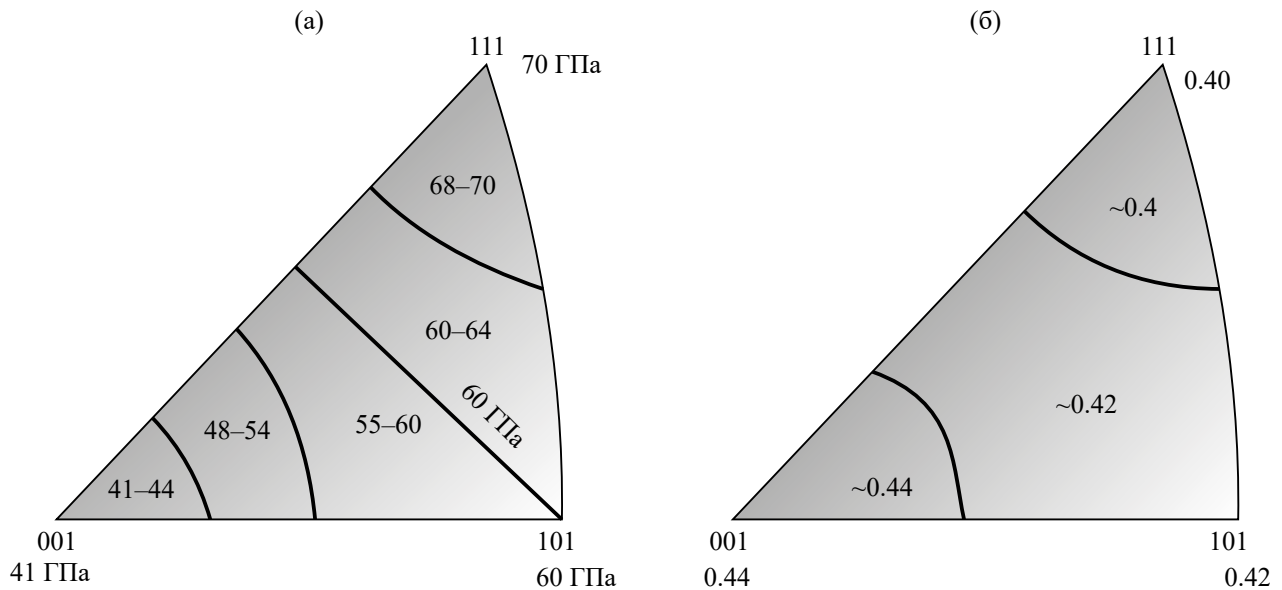


Рис. 8. Контур графики рассчитанного модуля упругости (а) и коэффициента Пуассона (б) ОЦК-решетки  $\beta$ -твердого раствора сплава Ti–26Nb в зависимости от ориентации.

Ti–Nb близких составов после закалки [1] и приближено к значениям после термомеханической обработки [1, 7]. Наблюдаемые различия в значениях предела текучести в настоящей работе и работах [1, 7] могут быть связаны с несколькими факторами. Во-первых, повлиять могло разное содержание примесей (кислорода, азота и др.), которые могут значительно повысить предел текучести в сплаве до значений 400 МПа и выше [1, 27]. Во-вторых, различие размера  $\beta$ -зерна после закалки. В нашем случае после закалки средний размер  $\beta$ -зерна составил 16 мкм, и это могло привести к увеличению вклада зернограничного упрочнения в предел текучести исследуемого сплава. В-третьих, разные условия проведения эксперимента, в частности, разница в скорости прикладываемой деформации может повлиять на полученные значения предела текучести [28].

Рассчитанные значения модуля упругости и коэффициента Пуассона ОЦК-решетки  $\beta$ -твердого раствора сплава Ti–26Nb в зависимости от ориентации на стереографическом треугольнике приведены на рис. 8. Согласно данным расчета в ОЦК-решетке  $\beta$ -твердого раствора сплава Ti–26Nb низкомолекулярным направлением является  $\langle 001 \rangle$  с  $E_{001} = 41$  ГПа и  $\nu_{001} = 0.44$ ; высокомолекулярным – направление  $\langle 111 \rangle$  с  $E_{111} = 70$  ГПа и  $\nu_{111} = 0.4$ , что согласуется с результатами предыдущих исследований  $\beta$ -фазы сплавов на базе системы Ti–Nb [20, 29].

EBSD-анализ образца сплава Ti–26Nb до и после испытания на растяжение (рис. 26, рис. 6б) показал, что объемная доля  $\beta$ -зерен, ориентированных в НН вдоль направлений  $\langle 001 \rangle$ , уве-

личивается по мере приближения к области образования шейки, а объемная доля зерен, ориентированных в НН вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , снижается, что согласуется с литературными данными [20, 29]. Отношение доли зерен, имеющих преимущественную ориентацию  $\langle 001 \rangle$ , к доле зерен, ориентированных вдоль  $\langle 110 \rangle$ , ( $f_{\langle 001 \rangle \beta} / f_{\langle 110 \rangle \beta}$ ) увеличивается от 0.33 (исходное состояние) до 1.35 (область образования шейки).

Рассчитанный коэффициент Пуассона использован в качестве входного параметра при микроиндентировании по методу Оливера и Фарра [30]. Экспериментальные значения модуля упругости сравнивали с расчетными значениями (табл. 1).

Значения модуля упругости и микротвердости (табл. 1) закаленного сплава Ti–26Nb до испытания на растяжение составили  $58 \pm 2$  ГПа и  $200 \pm 5$  НВ соответственно. Экспериментальное значение модуля упругости в исходном состоянии в пределах ошибки измерения совпадает с рассчитанным значением (табл. 1). После проведения испытаний на растяжение экспериментальный модуль упругости постепенно снижается вплоть до  $52 \pm 2$  ГПа в зоне пластической деформации, где образовалась шейка. Рассчитанные значения  $E$  также снижаются (табл. 1), что объясняется увеличением объемной доли  $\beta$ -зерен с низкомолекулярными ориентировками по мере приближения к зоне пластической деформации с образованием шейки ( $1/2L$ ).

По данным расчета, значения модуля упругости имеют большую величину, чем его экспериментальные значения, полученные при ми-

**Таблица 1.** Экспериментальные и расчетные значения модуля упругости, коэффициента Пуассона и микротвердости закаленного сплавов Ti–26Nb в исходном состоянии и после проведения испытаний на растяжение

| Параметры               | Исходное состояние | 0L    | 1/4L  | 1/2L  |
|-------------------------|--------------------|-------|-------|-------|
| $E_{\text{эксп}}$ , ГПа | 58±2               | 55±2  | 54±2  | 52±2  |
| $E_{\text{расч}}$ , ГПа | 59                 | 58    | 57    | 56    |
| $\nu_{\text{расч}}$     | 0.42               | 0.42  | 0.42  | 0.43  |
| $HV_{\text{эксп}}$      | 200±5              | 225±3 | 235±2 | 240±2 |

кроиндентирования. Это мы связываем с двумя причинами: 1) можно полагать, что  $E_{\tau} < E_{\beta}$ , однако реальный модуль упругости  $\tau$ -фазы не известен; 2) при приложении деформации происходит размягчение  $\beta$ -твердого раствора перед сдвиговыми превращениями, к которым относятся и  $\beta \rightarrow \tau$ -превращения (по принципу температурной зависимости, которая рассмотрена в работах [4, 29]) и, следовательно, наблюдается дополнительное снижение модуля упругости сплава. Для более точного ответа о причинах снижения модуля упругости в исследуемом сплаве при деформации необходимы дополнительные исследования.

Микротвердость сплава Ti–26Nb после проведения испытания на растяжение постепенно увеличивается по сечению рабочей части по мере приближения к области образования шейки (до 240±2 HV). Данный рост может быть связан в том числе с образованием в структуре сплава  $\tau$ -фазы после приложения деформации, что фиксировали ранее в работах [8–11]. Рост микротвердости по сечению рабочей части обусловлен постепенным увеличением деформационного наклепа и объемной доли  $\tau$ -фазы в структуре сплава Ti–26Nb по мере приближения к зоне образования шейки в рабочей части образца. Дополнительного вклада зернограничного упрочнения не происходит ввиду того, что размер зерна по всему сечению растянутого образца в НН не изменяется, по сравнению с исходным закаленным состоянием (средний размер  $\beta$ -зерен по всему сечению рабочей части образца ~16 мкм).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение РСФА *in situ* при растяжении сплава Ti–26Nb, закаленного на метастабильный  $\beta$ -твердый раствор, позволило подробно изучить процессы, протекающие при наложении деформации и разделить их на три интервала. Первый интервал значений до 0.7% деформации характеризуется протеканием упругой деформации в образце и возникновением тетрагональных искажений ОЦК-решетки  $\beta$ -твердого рас-

твора титана. Во втором интервале (0.7–1.4%) при 1% деформации зафиксирована  $\tau$ -фаза с ОЦТ-решеткой, образованная по сдвиговому механизму, и по мере увеличения степени деформации до 1.4% наблюдается рост параметра  $c/a$  ее решетки. В третьем интервале деформаций (1.4–2.2%) наблюдается протекание пластической деформации  $\beta$ - и  $\tau$ -фаз.

Показано, что образовавшаяся при деформации  $\tau$ -фаза является относительно стабильной, так как фиксируется после снятия нагрузки и последующего вылеживания, а также нагрева до 100°C. Параметры решетки  $\tau$ -фазы после проведения испытаний:  $a_{\tau} = 0.3243$  нм;  $c_{\tau} = 0.3359$  нм;  $c_{\tau}/a_{\tau} = 1.036$ .

Установлено, что после проведения испытаний на растяжение модуль упругости закаленного сплава Ti–26Nb снизился от 58 ГПа до 52–54 ГПа. Микротвердость сплава Ti–26Nb повысилась от 200 HV (до испытания) до 240 HV (зона шейки после испытания), за счет деформационного упрочнения  $\beta$ -матрицы и образования  $\tau$ -фазы.

Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0015).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 438–440. P. 18–24.
2. Sidhu S.S., Singh H., Abdel-Hady M. A review on alloy design, biological response, and strengthening of  $\beta$ -titanium alloys as biomaterials // Mater. Sci. Eng. C. 2021. V. 121. P. 111661.
3. Demakov S., Kylosova I., Stepanov S., Bönisch M. A general model for the crystal structure of orthorhombic martensite in Ti alloys // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2021. T. 77. № 2. С. 749–762.



4. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
5. Weng W., Biesiekierski A., Li Y., Wen C. Effects of selected metallic and interstitial elements on the microstructure and mechanical properties of beta titanium alloys for orthopedic applications // *Materialia*. 2019. V. 6. P. 100323.
6. Kim H.Y., Fu J., Tobe H., Kim J.I., Miyazaki S. Crystal structure, transformation strain, and superelastic property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta alloys // *Shap. Mem. Superelasticity*. 2015. V. 1. P. 107–116.
7. Kim H.Y., Kim J.I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti–(26–28) at.% Nb alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. V. 438–440. P. 839–843.
8. Кадыкова Г.Н., Гадзоева М.М., Обходова Т.В. Влияние холодной деформации на фазовые превращения в титан-ниобиевых сплавах // *Металлы*. 1974. № 3. С. 165–172.
9. Лясоцкий И.В., Кадыкова Г.Н., Тяпкин Ю.Д. Структура твердых растворов сплавов на основе титана с ОЦК решеткой и образование тетрагональной фазы при холодной деформации // *ФММ*. 1978. Т. 46. № 1. С. 142–150.
10. Кадыкова Г.Н., Гадзоева М.М. Влияние циркония на фазовые превращения в сплавах Ti–Nb // *Металлы*. 1975. № 2. С. 198–204.
11. Илларионов А.Г., Нарыгина И.В., Карабанов М.С., Демаков С.Л., Попов А.А., Елкина О.А. Структурные и фазовые превращения в титановом сплаве переходного класса при деформационном воздействии // *ФММ*. 2010. Т. 110. № 3. С. 295–304.
12. Львова Е.А., Черемных В.Г. Стадийность мартенситного превращения, индуцированного пластической деформацией, в титановых сплавах // *ФММ*. 1987. Т. 63. № 3. С. 525–533.
13. Мальцев В.М. Влияние вида деформации на распад метастабильной  $\beta$ -фазы в сплаве Вt16 // *ФММ*. 1976. Т. 41. № 6. С. 1225–1231.
14. Tahara M., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S. Cyclic deformation behavior of a Ti–26 at.% Nb alloy // *Acta Mater*. 2009. V. 57. P. 2461–2469.
15. Tahara M., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added  $\beta$ -Ti alloys // *Acta Mater*. 2011. V. 59. P. 6208–6218.
16. Castany P., Ramarolahy A., Prima F., Laheurte P., Curfs C., Gloriant T. *In situ* synchrotron X-ray diffraction study of the martensitic transformation in superelastic Ti–24Nb–0.5Ni and Ti–24Nb–0.5O alloys // *Acta Mater*. 2015. V. 88. P. 102–111.
17. Sheremetev V., Dubinskiy S., Kudryashova A., Prokoshkin S., Brailovski V. *In situ* XRD study of stress- and cooling-induced martensitic transformations in ultrafine- and nano-grained superelastic Ti–18Zr–14Nb alloy // *J. Alloys Compounds*. 2022. V. 902. P. 163704.
18. Niinomy M., Akahori T., Nakai M. *In situ* X-ray analysis of mechanism of nonlinear super elastic behavior of Ti–Nb–Ta–Zr system beta-type titanium alloy for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng. C*. 2008. V. 28. P. 406–413.
19. Панова Т.В., Блинов В.И. Определение индексов отражающихся плоскостей: Описание лабораторной работы по курсу “Рентгеноструктурный анализ”. Омск: Омск. гос. ун-т, 2004. 20 с.
20. Коренев А.А., Илларионов А.Г. Расчетные и экспериментальные упругие свойства закаленных биосовместимых сплавов титана систем Ti–Nb, Ti–Nb–Zr, Ti–Nb–Zr–Sn, Ti–Nb–Zr–Sn–Ta // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 11. С. 1–7.
21. Коренев А.А., Илларионов А.Г. Влияние холодной деформации на структуру, текстуру, упругие и микродюрометрические свойства биосовместимых бета-титановых сплавов на базе системы Ti–Nb–Zr // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 6. С. 492–499.
22. Shinohara Y., Matsumoto Y., Tahara M., Hosoda H., Inamura T. Development of  $\langle 001 \rangle$ -fiber texture in cold-groove-rolled Ti–Mo–Al–Zr biomedical alloy // *Materialia*. 2018. V. 1. P. 52–61.
23. Jiang B., Wang Q., Wen D., Xu W., Chen G. Dong C., Sun L., Liaw P.K. Effects of Nb and Zr on structural stabilities of Ti–Mo–Sn-based alloys with low modulus // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 687. P. 1–7.
24. Гречников Ф.В. Теория пластического деформирования металлов: Учебник / Ф.В. Гречников, В.Г. Каргин. Самара: Издательство Самарского университета, 2021. 448 с.
25. Jiang B., Wang Q., Li X., Dong C., Xu F., He H., Sun L. Structural stability of the metastable  $\beta$ -[(-Mo<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>)-(Ti<sub>13</sub>Zr<sub>1</sub>)]Nb alloy with low Young’s modulus at different states // *Metal. Mater. Trans. A*. 2017. V. 48A. P. 3912–3919.
26. Yang Y., Zhang B., Meng Z., Qu L., Wang H., Cao S., Hu J., Chen H. Wu S., Ping D., Li G., Zhang L.-C., Yang R., Huang A.  $\{332\} < 113 >$  Twinning transfer behavior and its effect on the twin shape in a beta-type Ti–23.1Nb–2.0Zr–1.0O alloy // *J. Mater. Sci. Techn.* 2021. V. 91. P. 58–66.
27. Hou F.Q., Li S.J., Hao Y.L., Yang R. Nonlinear elastic deformation behavior of Ti–30Nb–12Zr alloys // *Scripta Mater*. 2010. V. 63. P. 54–57.
28. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. Учебник для вузов 3-е изд., перераб. и доп. М.: МИСИС, 1998. 400 с.
29. Муслов С.А. Упругие свойства металлов и сплавов накануне мартенситных превращений // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2019. Т. 80. № 2. С. 13–19.
30. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology Pharr // *J. Mater. Res*. 2004. V. 19. № 1. P. 3–20.

## FORMATION THE $\tau$ -PHASE DURING THE DEFORMATION IN A QUENCHING BIOCOMPATIBLE Ti–26 at % Nb ALLOY. EFFECT ON PROPERTIES

A. A. Korenev<sup>1</sup>, S. L. Demakov<sup>1</sup>, M. S. Karabanalov<sup>1</sup>, and A. G. Illarionov<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

<sup>2</sup>Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

\*e-mail: a.g.illarionov@urfu.ru

In situ X-ray diffraction studies of a hardened Ti–26 at % Nb alloy with an initial single-phase  $\beta$  structure subjected to tension allows studying the processes occurring upon application of deformation and correlating them to three intervals of strain values. The first range of values (up to 0.7%) is the region of elastic deformation of the bcc lattice of the  $\beta$  titanium solid solution. In the second interval (0.7–1.4%), the occurrence of the strain-induced  $\beta \rightarrow \tau$  transformation is recorded, and, as the strain increases to 1.4%, an increase in the  $c/a$  parameter of this lattice is observed. In the third strain range (1.4–2.2%), plastic deformation of the  $\beta$  and  $\tau$  phases occurs. The resulting  $\tau$  phase after the test remains quite stable. It is found that after tensile tests, the Young modulus of the hardened Ti–6Nb alloy decreases from 58 to 52–54 GPa, and the microhardness increases from 200 to 240 HV.

*Keywords:* biocompatible titanium alloys, in situ XRD analysis, Young modulus

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'296.539.25

### ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ХРОМОМ И ЦИРКОНИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ДИНАМИЧЕСКИМ КАНАЛЬНО-УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

© 2024 г. И. В. Хомская<sup>a,\*</sup>, В. И. Зельдович<sup>a</sup>, Д. Н. Абдуллина<sup>a</sup>, Е. В. Шорохов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Российский федеральный ядерный центр-ВНИИТФ имени академика Е.И. Забабахина, ул. Васильева, 13, а.я. 245, Снежинск, Челябинская область, 456770 Россия

\*e-mail: khomsкая@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 20.05.2024 г.

После доработки 06.07.2024 г.

Принята к публикации 20.07.2024 г.

В работе исследованы эволюция структуры и свойства низколегированных дисперсионно-твердеющих сплавов на основе систем Cu–Zr, Cu–Cr и Cu–Cr–Zr при высокоскоростной деформации ( $\sim 10^5 \text{ c}^{-1}$ ) методом динамического канально-углового прессования (ДКУП) и последующих отжигах (старении) при 200–700°C. Изучена роль легирования микродобавками Cr (0.09–0.22 мас.%) и Zr (0.04–0.20 мас.%) в достижении высокой твердости меди с субмикроструктурной структурой, полученной ДКУП. Исследовано влияние ДКУП и последующего старения на электропроводность сплавов. Определена последовательность процессов распада  $\alpha$ -твердого раствора на основе меди с выделением наноразмерных частиц вторых фаз и рекристаллизации. Показано, что роль циркония обусловлена выделением наночастиц фазы  $\text{Cu}_3\text{Zr}$  в процессе ДКУП и последующего отжига на дислокациях и субграницах, их закреплением и уменьшением подвижности, в результате чего замедляется процесс образования центров рекристаллизации, требующий перестройки дислокационной структуры.

**Ключевые слова:** сплавы меди, субмикроструктурная структура, высокоскоростная деформация, распад  $\alpha$ -твердого раствора, термическая стабильность, электропроводность

DOI: 10.31857/S0015323024100127, EDN: JEVMLD

#### ВВЕДЕНИЕ

Специальные медные сплавы, легированные небольшими добавками хрома и циркония, принадлежат к группе микролегированных и низколегированных дисперсионно-твердеющих сплавов, обладающих повышенной прочностью и электропроводностью. Они широко используются в электротехнической промышленности для изготовления электродов контактной сварки, коллекторов электрических машин, прерывателей электрического тока, работающих при высокой температуре [1, 2]. Кроме того, эти сплавы рассматриваются в качестве перспективных функциональных материалов для атомной промышленности [3]. В последнее время появилось большое количество работ, посвященных изучению закономерностей формирования субмикроструктурной (СМК) и

нанокристаллической структуры, обеспечивающей повышенные механические и эксплуатационные свойства электротехнических дисперсионно-твердеющих сплавов на основе меди, содержащих хром, цирконий и гафний, при таких квазистатических способах интенсивной пластической деформации (ИПД) как кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование (РКУП), всесторонняя изотермическая ковка и др. [4–12]. В настоящем исследовании применяли высокоскоростной способ ИПД – динамическое канально-угловое прессование (ДКУП), использующий технику ударно-волнового нагружения [13]. Метод ДКУП позволяет деформировать материалы со скоростями на шесть порядков выше, чем при РКУП [14, 15]. Ранее на примере титана, меди, алюминия и их сплавов [16–19] установлено,

что отличительной особенностью метода ДКУП является комбинированное воздействие высокоскоростной ( $\sim 10^5 \text{ с}^{-1}$ ) деформации простого сдвига, ударно-волновой деформации сжатия и температуры. Было установлено, что формирование неравновесной СМК-структуры в меди при ДКУП происходит за счет закономерно повторяющихся процессов фрагментации, динамической полигонизации и частичной динамической рекристаллизации [20, 21]. В сплавах на основе системы Cu–Cr–Zr протекают высокоскоростные процессы фрагментации, динамической полигонизации и частичного дисперсионного упрочнения, связанного с выделением наноразмерных частиц вторых фаз [22–25]. Цель работы состояла в исследовании влияния ДКУП и последующих отжигов (старения) на процессы структурообразования и физико-механические свойства меди, легированной микродобавками Cr (0.09–0.22 мас.%) и/или Zr (0.04–0.20 мас.%).

#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материалов исследования были выбраны дисперсионно-твердеющие сплавы Cu–0.06 %Zr; Cu–0.22 %Cr; Cu–0.14%Cr–0.04 %Zr; и Cu–0.21%Cr–0.20%Zr (% по массе), выплавленные из чистых компонентов в вакуумной индукционной печи. Слитки массой 0.5–1 кг были прокованы в прутки диаметром 18 мм. Прутки подвергали закалке от  $1000^\circ\text{C}$  в ледяную воду для получения пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора меди. Затем из части прутков изготавливали образцы для высокоскоростного прессования методом ДКУП [16–22]. Образцы диаметром 16 мм и длиной 65 мм с помощью специальной пушки [13] разгоняли до скорости 230 м/с и направляли в матрицу, содержащую два канала диаметром 16 и 14 мм, пересекающиеся под углом  $90^\circ$ . Количество проходов ( $n$ ) составляло 3–4, скорость деформации материала –  $10^4$ – $10^5 \text{ с}^{-1}$ , длительность одного прохода –  $5 \times 10^{-4} \text{ с}$ , давление в области угла поворота – 1.5–2 ГПа.

После прессования образцы разрезали вдоль направления вытяжки для изучения микроструктуры и свойств. Исследования проводили на образцах в закаленном, деформированном состоянии и после изотермических отжигов при  $200$ – $700^\circ\text{C}$  в течение 1 или 4 ч с охлаждением в ледяной воде. Электронно-микроскопическое исследование выполняли на микроскопах JEM–200CX и Philips CM–30. Микрорентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем микроскопе Quanta-200 с приставкой EDAX. Микротвердость по Виккерсу измеряли на приборе ПМТ–3М при нагрузке на индентор 0.49 Н. Электросопротивление измеряли потенциометрическим (компенсационным) методом [26] на образцах размером  $0.3 \times 2.0 \times 15 \text{ мм}$ , погрешность  $\Delta\rho/\rho$  не превышала 1%. Значения электросопротивления были пересчитаны в удельную электропроводность и приведены в процентном отношении к значению проводимости отожженной меди в соответствии с Международным стандартом на отожженную медь – % IACS [1].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Структура сплавов после ДКУП и старения.** В исходном закаленном крупнокристаллическом (КК) состоянии размер зерна исследованных сплавов составлял 200–400 мкм. После высокоскоростной деформации методом ДКУП во всех исследованных сплавах формируется субмикроструктурная (СМК) структура, состоящая из зерен и субзерен размером 0.2–1.0 мкм с внутренней дислокационной структурой (рис. 1). На границах и внутри отдельных зерен-субзерен наблюдали выделения наноразмерных (диаметром от 2 до 5 нм) частиц вторых фаз Cr и  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  (показаны стрелками на рис. 1). Эти наблюдения позволяют сделать вывод о том, что в процессе ДКУП в исследованных сплавах происходит частичный распад пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора меди, на что указывают и полученные нами ранее результаты [22–25]. Т. е.

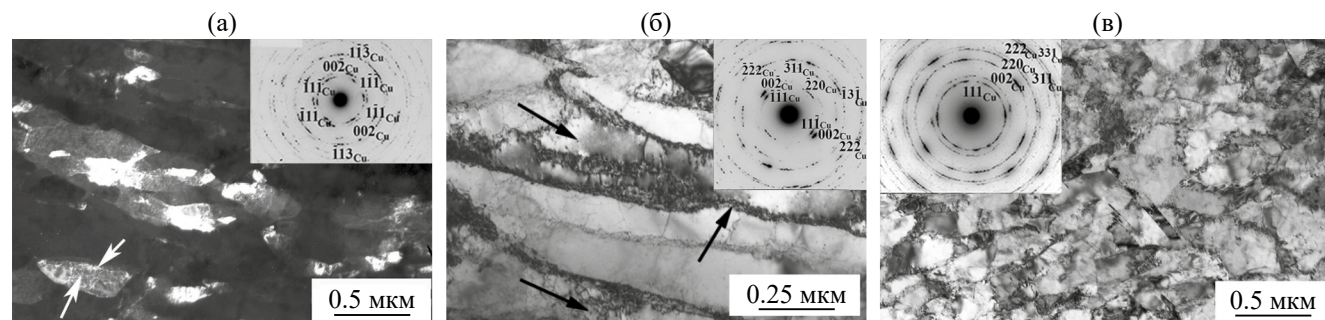


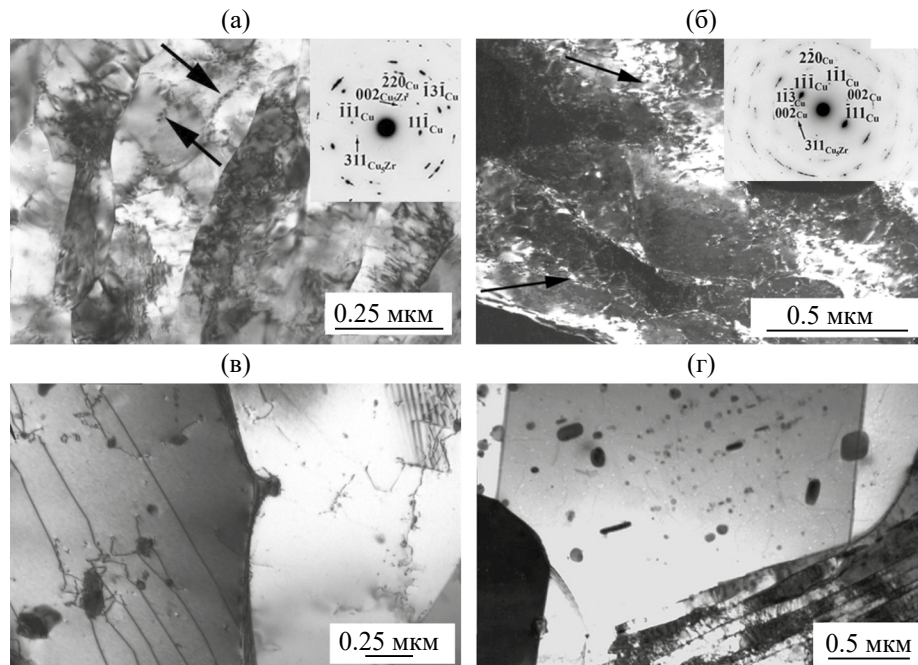
Рис. 1. Микроструктура сплавов Cu–0.21%Cr–0.20%Zr (а), Cu–0.06%Zr(б) и Cu–0.22%Cr (в) после ДКУП; б, в – светлопольные изображения и а – темнопольное изображение в рефлексе 002Cu.

при ДКУП КК-структура исследованных дисперсионно-твердеющих сплавов преобразуется в СМК-структуру в результате высокоскоростных процессов фрагментации, динамической полигонизации и частичного дисперсионного упрочнения. Для сравнения, в меди процесс структурообразования при ДКУП имеет циклический характер, обусловленный чередованием высокоскоростных процессов фрагментации, динамической полигонизации и динамической рекристаллизации [20, 21].

Последующие отжиги по-разному влияют на изменение СМК-структуры исследованных сплавов. Так, отжиг двойного и тройных СМК-сплавов, легированных Zr, при температурах 200–350°C не приводит к изменению структуры. Повышение температуры отжига до 350–400°C (для сплавов Cu–Cr–Zr) и до 400–450°C (для сплава Cu–Zr) вызывает дополнительный распад пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора меди с выделением частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  размерами 5–10 нм. На электронограммах (рис. 2а, б) присутствуют рефлексы фазы  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ . Гетерогенное выделение частиц на границах субзерен и на дислокациях показано стрелками на рис. 2а, б. Вокруг гетерогенно выделившихся частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  зачастую наблюдали деформационный контраст, указывающий на существование когерентной (или частично когерентной) связи

между решетками [22–25]. Частицы  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ , выделяясь на дислокациях на границах и внутри зерен-субзерен, способствуют закреплению и уменьшению подвижности дислокаций в результате чего замедляется процесс образования центров рекристаллизации, требующий перестройки дислокационной структуры.

При температурах 500–550°C в двойном и тройных сплавах, легированных Zr, начинается рекристаллизация. В рекристаллизованных зернах происходит образование новых и объединение ранее выделившихся глобулярных частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  (рис. 2в). Повышение температуры старения до 600°C вызывает более полный распад пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора на основе меди, при этом в сплавах Cu–Cr–Zr помимо глобулярных частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  выделяются частицы Cr, имеющие вытянутую форму (рис. 2г). Частицы Cr выделяются гомогенно. В работе [22] проведен подробный анализ морфологии этих частиц. На рис. 2г приведено изображение нового зерна, образовавшегося в сплаве Cu–Cr–Zr после ДКУП и старения при 600°C. Видно, что цепочки дисперсных глобулярных частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ , выделившиеся ранее на границах субзерен и на дислокациях, в новом рекристаллизованном зерне выстроились в ряды, направление которых наследует направление субграниц деформированной структуры (рис. 2г). Отметим, что



**Рис. 2.** Структура сплавов Cu–0.21%Cr–0.20 %Zr (а), Cu–0.06%Zr (б, в) и Cu–0.14%Cr–0.04%Zr (г); после ДКУП и отжигов (старения) при: а, б – 400°C, 4 ч; в – 550°C, 1 ч и г – 600°C, 1 ч; а, в, г – светлопольные изображения и б – темнопольное изображение в рефлексах 002Cu и 311 $\text{Cu}_5\text{Zr}$ .



глобулярные частицы  $\text{Cu}_3\text{Zr}$  практически не растут – их диаметр не превышает 10–20 нм, частицы Cr увеличиваются в размерах до 50–100 нм (рис. 2г). Мигрирующие в процессе рекристаллизации большеугловые границы могут ускорять коагуляцию выделившихся частиц вследствие зернограничной диффузии. При этом частицы, выросшие до определенных размеров, тормозят миграцию границ и тем самым задерживают рекристаллизацию [27]. Т. е. повышение температуры старения может привести к облегчению зарождения центров рекристаллизации и одновременно к задержке роста новых зерен, что и наблюдали в исследованных сплавах. После отжига при 700°C, 1 ч в сплавах Cu–Cr–Zr, предварительно деформированных методом ДКУП, формируется структура, состоящая из зерен размером 3–7 мкм, содержащих большое количество частиц вторых фаз двух морфологий размерами 10–100 нм (рис. 3а). Средний размер зерна не превышает 5 мкм, что на два порядка меньше среднего размера зерна в исходном закаленном КК-состоянии. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что, как и ожидалось, более крупные частицы представляют собой частицы Cr, дисперсные глобулярные частицы – это частицы фазы  $\text{Cu}_3\text{Zr}$  (рис. 3б).

Иную картину изменения СМК-структуры при последующих отжигах наблюдали в двойном сплаве, легированном Cr. В сплаве Cu–0.22%Cr рекристаллизация СМК-структуры начинается при температурах 300–350°C и уже нагрев до 400°C приводит к образованию на фоне деформированной структуры отдельных новых зерен размерами 2–3 мкм, содержащих большое количество двойников отжига (рис. 4а).

Электронно-микроскопическое исследование показало, что в сплаве Cu–0.22%Cr рекристаллизация начинается раньше, чем происходит процесс распада пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора. Наноразмерные частицы Cr в рекристаллизованных зернах выделяются гомогенно. Так при отжиге 400–450°C, 1 ч в новых зернах видны отдельные “черные точки” (рис. 4а), присутствие которых, по-видимому, свидетельствует о ранних стадиях старения. Повышение температуры старения до 500–600°C приводит к дальнейшему развитию процесса распада. На рис. 4б приведен снимок структуры сплава после нагрева до 600°C. Количество гомогенно образовавшихся частиц Cr в рекристаллизованных зернах существенно возрастает, хотя их размер, определенный по темнопольным изображениям, увеличивается незначительно, в пределах от 10 до 30 нм (рис. 4б). Повышение температуры отжига до 600°C приводит к развитию процессов рекристаллизации тем не менее в сплаве сохраняется приблизительно 40% нерекристаллизованной структуры.

Отметим, что повышение температуры отжига не вызывает существенный рост зерен, средний размер зерна сплава Cu–Cr, предварительно деформированного методом ДКУП, после отжига при 700°C, 1 ч составляет 10–12 мкм.

**Изменение микротвердости сплавов после ДКУП и старения.** Структурные изменения влияют на микротвердость исследуемых сплавов. Так, в исходном закаленном КК-состоянии микротвердость сплавов Cu–0.21%Cr–0.20%Zr; Cu–0.14%Cr–0.04%Zr; Cu–0.22%Cr и Cu–0.06%Zr составляет 710, 700 и 600 МПа соответственно (см. табл. 1). ДКУП повышает микротвердость до 1600, 1520 и 1440 МПа соответственно

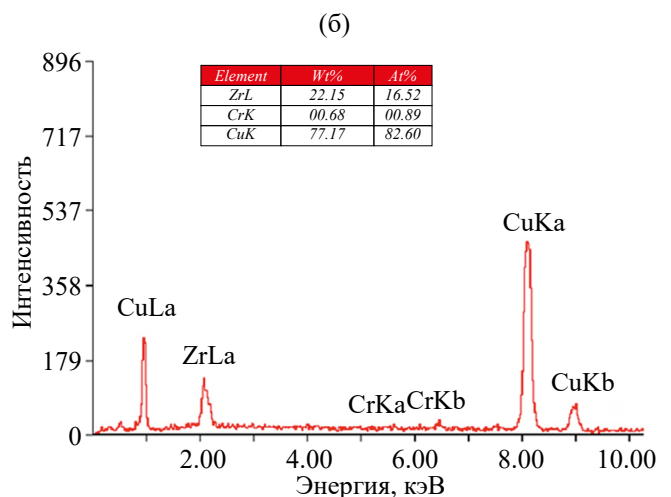
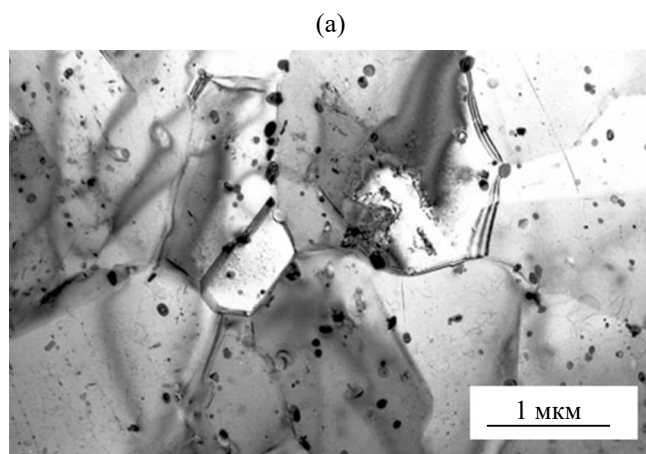


Рис. 3. Микроструктура сплава Cu–0.21%Cr–0.20%Zr после ДКУП и отжига при 700°C, 1 ч (а) и микрорентгеноспектральный анализ глобулярной частицы  $\text{Cu}_3\text{Zr}$  (б).



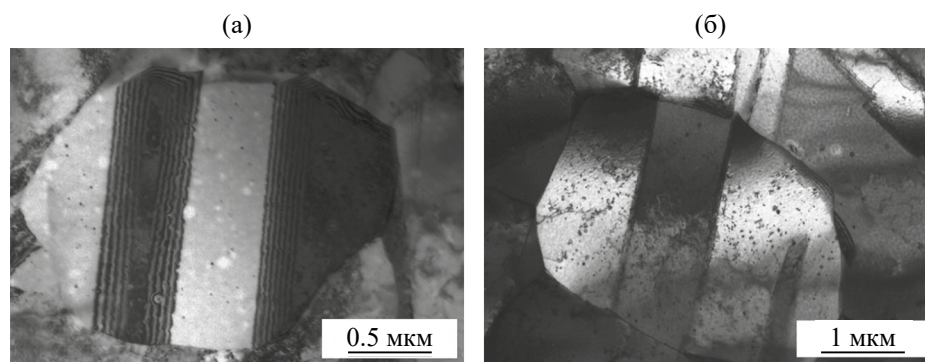


Рис. 4. Структура сплава Cu–0.22%Cr после ДКУП и отжигов (старения) при: а – 400; б – 600°C, 1 ч; а – светлоспольное и б – темнопольное изображения.

Таблица 1. Влияние ДКУП и последующего старения на упрочнение сплавов

| Сплав                   | Режимы обработки  | $HV$ , МПа | $\Delta HV^*$ , МПа |
|-------------------------|-------------------|------------|---------------------|
| Cu–0.14%Cr–<br>0.04%Zr  | закалка от 1000°C | 700        | –                   |
|                         | ДКУП, $n=4$       | 1600       | 900                 |
|                         | ДКУП + 400°C, 1 ч | 1780       | 1070                |
|                         | ДКУП + 400°C, 4 ч | 1880       | 1180                |
|                         | ДКУП + 450°C, 1 ч | 1780       | 1080                |
| Cu–0.21%Cr–<br>0.20 %Zr | закалка от 1000°C | 710        | –                   |
|                         | ДКУП, $n=3$       | 1600       | 890                 |
|                         | ДКУП + 400°C, 1 ч | 1750       | 1050                |
| Cu–0.06 %Zr             | закалка от 1000°C | 600        | –                   |
|                         | ДКУП, $n=3$       | 1440       | 840                 |
|                         | ДКУП + 400°C, 1 ч | 1440       | 840                 |
|                         | ДКУП + 400°C, 4 ч | 1530       | 920                 |
|                         | ДКУП + 450°C, 1 ч | 1640       | 1040                |
| Cu–0.22%Cr              | закалка от 1000°C | 700        | –                   |
|                         | ДКУП, $n=3$       | 1520       | 820                 |
|                         | ДКУП + 300°C, 1 ч | 1360       | 630                 |
|                         | ДКУП + 400°C, 1 ч | 1080       | 400                 |

\*Величина  $\Delta HV$  определена по отношению к исходному КК после закалки состоянию.

(см. табл. 1), т. е. в 2.2–2.4 раза по сравнению с микротвердостью КК-сплавов. Это связано, как обсуждалось выше, с существенным на три порядка измельчением структуры от КК-до СМК-состояния и с частичным распадом  $\alpha$ -твердого раствора меди в процессе ДКУП. Для сравнения, микротвердость меди после ДКУП увеличилась в 1.8–2.0 раза [20, 21].

На рис. 5 представлены зависимости микротвердости от температуры отжига для всех исследованных сплавов. Видно, что отжиг по-разному влияет на изменение их микротвердости. Так, отжиг тройных и двойного СМК-сплавов,

легированных Zr, при 300°C, 1 ч (Cu–Cr–Zr) и при 400°C, 1 ч (Cu–Zr) не приводит к изменению микротвердости (см. рис. 5, кривые 1 и 2). Ее рост на 150–180 МПа отмечен при 400°C, 1 ч для сплавов Cu–Cr–Zr и на 200 МПа при 450°C, 1 ч для сплава Cu–Zr, по сравнению с микротвердостью сплавов в деформированном СМК-состоянии (табл. 1), и связан с процессами распада пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора с выделением частиц  $Cu_5Zr$  (рис. 2а, б). Для сравнения нагрев СМК-меди до 150–300°C (рис. 5, кривая 4) приводит к рекристаллизации, т. е. росту зерна и резкому спаду микротвердости [26].

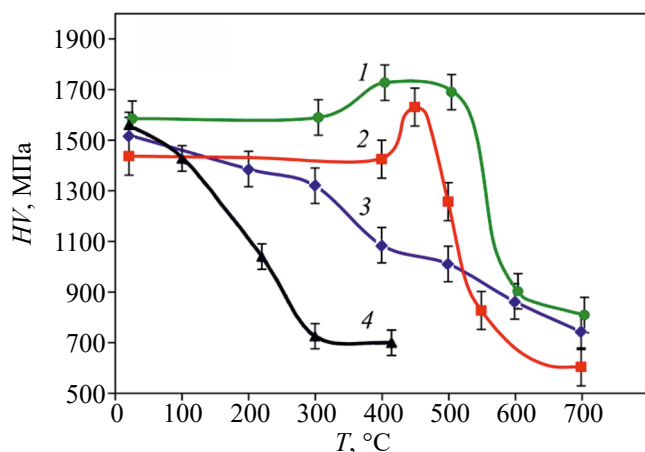


Рис. 5. Зависимости микротвердости сплавов меди, подвергнутых ДКУП, от температуры отжига (старения), выдержка 1 ч: 1 – Cu–0.21%Cr–0.20 %Zr; 2 – Cu–0.06%Zr; 3 – Cu–0.22%Cr; 4 – Cu.

Увеличение времени выдержки может повысить упрочнение дисперсионно-твердеющих сплавов на основе меди [1, 2]. Анализ результатов измерений, представленных в табл. 1, показывает, что старение в течение 4 ч при 400°C дополнительно увеличивает микротвердость двойного и тройных СМК-сплавов, легированных Zr. Так, микротвердость сплавов Cu–0.06%Zr, Cu–0.21%Cr–0.20%Zr и Cu–0.14%Cr–0.04%Zr увеличивается на 90, 250 и 280 МПа соответственно.

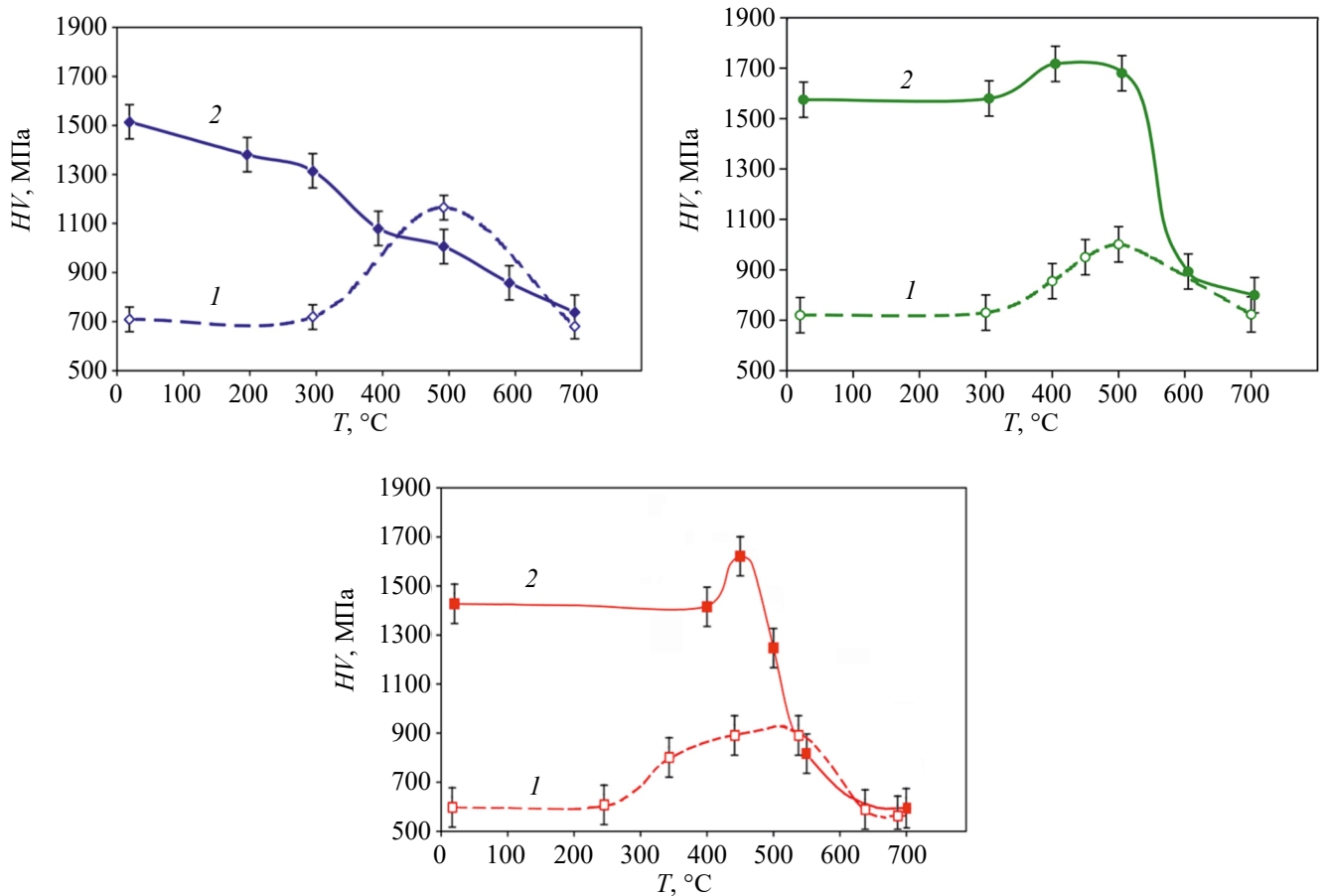
Заметим, что увеличение концентрации Cr в 1.5 раза и Zr в 5 раз не приводит к увеличению микротвердости сплавов Cu–Cr–Zr. Так, максимальное относительное упрочнение ( $\Delta HV$ ) сплава Cu–0.14%Cr–0.04%Zr, достигнутое в результате комбинированной обработки: ДКУП+400°C, 4 ч, составляет 1180 МПа, тогда как  $\Delta HV$  сплава Cu–0.21%Cr–0.20%Zr после аналогичной обработки равно 1150 МПа (табл. 1). Следовательно, для достижения максимальной микротвердости СМК дисперсионно-твердеющих сплавов Cu–Cr–Zr достаточно минимального содержания легирующих элементов и правильно подобранного температурно-временного режима старения. Этот вывод справедлив и для микролегированного сплава Cu–Zr. Так, отжиг сплава Cu–0.06%Zr при 450°C, 1 ч существенно (на 200 МПа) повышает микротвердость, при этом его  $\Delta HV$  составляет 1040 МПа (табл. 1), что не намного меньше, чем  $\Delta HV$  сплава Cu–0.14%Cr–0.04%Zr после аналогичной обработки (1080 МПа) при значительно большем содержании легирующих элементов. Однако увеличение времени выдержки при 450°C до 4 ч приводит к разупрочнению сплава Cu–0.06%Zr (см. табл. 1), что связано с началом рекристаллизации.

Увеличение температуры отжига до 550 и 600°C приводит к снижению микротвердости двойного и тройных сплавов, легированных Zr (рис. 5, кривые 1, 2), что обусловлено развитием процесса рекристаллизации (рис. 2в, г). Тем не менее повышение температуры отжига до 700°C не приводит к существенному росту зерна, как обсуждалось выше.

Таким образом, за счет экспериментально подобранной комбинированной обработки, включающей ДКУП и последующее старение при 400–450°C, можно существенно (в 2.7–2.8 раза) увеличить микротвердость двойного Cu–0.06%Zr и тройного Cu–0.14%Cr–0.04%Zr сплавов. Этот вывод меняет существующее представление о том, что легирование микродобавками Zr (до 0.1%) повышает температуру рекристаллизации меди и практически не влияет на ее упрочнение [1, 2].

Зависимость изменения микротвердости от температуры отжига (старения) сплава Cu–0.22%Cr, деформированного методом ДКУП (рис. 5, кривая 3), существенно отличается от аналогичных зависимостей для тройного и двойного сплавов, легированных Zr (рис. 5, кривые 1 и 2). Видно, что микротвердость СМК-сплава Cu–Cr начинает уменьшаться уже при нагреве до 200–300°C, хотя и не так существенно, как в СМК-меди (рис. 5, кривая 4). Повышение температуры отжига до 400–500°C вызывает дальнейшее снижение микротвердости, однако такого резкого, как в меди падения микротвердости не наблюдается (ср. кривые 3 и 4 на рис. 5). Снижение микротвердости в интервале температур 300–500°C связано, как показал структурное исследование (рис. 4а), с тем, что рекристаллизация в СМК-сплаве Cu–0.22%Cr начинается раньше, чем процессы распада пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора. Однако процессы гомогенного выделения упрочняющих наноразмерных частиц Cr препятствуют резкому падению микротвердости.

Иную картину изменения микротвердости в зависимости от температуры старения наблюдали в исходно закаленном КК-сплаве Cu–0.22%Cr (рис. 6а, кривая 1). Видно, что старение при 200–300°C не приводит к изменению микротвердости. Ее рост наблюдается при температурах 300–400°C и достигает максимума при 500°C. Наблюдаемое увеличение микротвердости обусловлено гомогенным выделением дисперсных частиц Cr в процессе распада пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора меди [1, 10]. Необходимо отметить, что после нагрева этого сплава в СМК-состоянии до 500°C микротвердость за-



**Рис. 6.** Зависимость микротвердости сплавов меди в исходном КК (после закалки от 1000°C) состоянии (1) и в СМК- (после ДКУП) состоянии (2) от температуры отжига (старения), выдержка 1 ч: а – Cu–0.22%Cr; б – Cu–0.21%Cr–0.20%Zr; в – Cu–0.06%Zr.

метно ниже (рис. 6а, кривая 2) и это связано с протеканием двух конкурирующих процессов: рекристаллизации и распада пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора, как обсуждалось выше.

Если сравнить зависимости изменения микротвердости исследованных сплавов в КК-состоянии от температуры старения (рис. 6, кривые 1) можно отметить, что все они имеют максимум при 500–550°C, обусловленный дисперсионным упрочнением, связанным с распадом  $\alpha$ -твердого раствора [1]. Необходимо отметить, что легирование Cr и Zr по-разному влияет на изменение микротвердости КК-сплавов. Известно, что Cr отвечает за прочностные свойства меди [1]. Микротвердость КК двойного и тройного сплавов, легированных Cr, как и ожидалось, выше, чем микротвердость КК сплава Cu–0.06%Zr (табл. 1). Однако максимальное относительное упрочнение ( $\Delta HV$ ), достигнутое в результате старения при 500°C, для КК сплава Cu–0.22%Cr составляет 500 МПа, тогда как  $\Delta HV$  сплава Cu–0.21%Cr–0.20%Zr после аналогичной обработки равно 250 МПа (ср. кривые 1 на рис. 6а и 6б).

Т. е. дополнительное легирование Zr, по-видимому, снижает интенсивность выделения частиц Cr и, следовательно, уменьшает степень дисперсионного упрочнения сплава. В тоже время легирование меди Zr может способствовать значительному упрочнению. На рис. 6в видно, что нагрев КК-сплава Cu–0.06%Zr до 500–550°C увеличивает его микротвердость в 1.5 раза.

**Электропроводность сплавов после ДКУП и старения.** Электропроводность сплава Cu–0.21Cr–0.20Zr в закаленном КК-состоянии составляет 35% IACS (рис. 7, кривая 1). Это приблизительно в 1.5–2 раза меньше, чем в случае оценки величины электропроводности сплава по данным о влиянии малых добавок легирующих элементов на величину электропроводности меди [1]. Снижение электропроводности меди, легированной микродобавками хрома и циркония, в закаленном КК-состоянии связано с тем, что при образовании  $\alpha$ -твердого раствора, т. е. размещении в пространственной решетке меди атомов хрома и циркония, электрическое поле решетки растворителя – меди искажается,

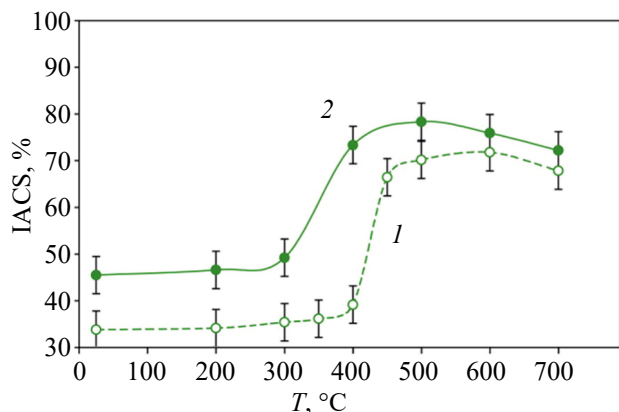


Рис. 7. Влияние температуры старения на электропроводность сплава Cu–0.21%Cr–0.20Zr после закалки от 1000°C (1) и ДКУП (2).

и рассеяние электронов проводимости увеличивается [1, 8, 10].

Высокоскоростная деформация методом ДКУП повышает электропроводность сплава до 45% IACS по сравнению с закаленным состоянием (ср. кривые 1 и 2 на рис. 7). Это связано, как обсуждалось выше, с частичным распадом пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора меди уже в процессе ДКУП, что подтверждается структурными наблюдениями, а также результатами измерения микротвердости.

Электропроводность закаленного КК-сплава при нагреве до 200°C практически не изменяется, при температурах 300–350°C несколько увеличивается и значительно возрастает от 38 до 70% IACS при нагреве в интервале температур 400–600°C (рис. 7, кривая 1), что обусловлено распадом пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора меди. При нагреве СМК сплава, полученного ДКУП, электропроводность не изменяется до 200°C, а затем в интервале 200–300°C начинает увеличиваться (рис. 7, кривая 2), что связано с процессами возврата, и существенно возрастает (от 48 до 80% IACS) в интервале 300–500°C, что обусловлено, как обсуждалось выше, распадом  $\alpha$ -твердого раствора с выделением наноразмерных частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  и Cr.

Заметим, что рост электропроводности СМК-сплава начинается при более низкой температуре отжига, чем сплава в КК-состоянии (ср. кривые 1 и 2, рис. 7), т. е. процесс распада пересыщенного твердого раствора меди после ДКУП происходит интенсивнее. Кроме того, увеличение электропроводности происходит при более низкой температуре, чем температура, при которой начинается рост микротвердости (рис. 6б). Это означает, что обеднение твердого раствора легирующими элементами происходит раньше, чем формируются частицы вторых фаз

оптимального размера, необходимые для повышения микротвердости.

Электропроводность сплава с СМК-структурой, полученной ДКУП, после отжига (старения) при 500°C увеличивается до 80% IACS, что связано с практически завершившимся процессом распада пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора на основе меди. А электропроводность КК-сплава после отжигов при 500–700°C составляет 70–72% IACS, что свидетельствует о том, что процесс распада полностью не завершен.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности формирования СМК структуры и свойств дисперсионно-твердеющих сплавов меди на основе систем Cu–Zr, Cu–Cr и Cu–Cr–Zr при высокоскоростной ( $10^4$ – $10^5$  с<sup>-1</sup>) деформации методом динамического канально-углового прессования (ДКУП) и последующем старении при 200–700°C.

Определено, что в результате ДКУП во всех исследованных сплавах формируется СМК-структура с повышенной микротвердостью. Сравнение изменения микротвердости и структурного состояния при последующем отжиге (старении) показало существенное различие в термической стабильности СМК-сплавов.

Установлено, что даже легирование микродобавками (0.04–0.06 мас.%) Zr существенно повышает температуру рекристаллизации СМК-сплавов до 500–550°C и позволяет сохранить вплоть до указанной температуры высокий уровень микротвердости, превышающий микротвердость сплавов в исходном КК-состоянии в 2.5–2.8 раза. Показано, что роль Zr в дисперсионном упрочнении сплавов и повышении их термической устойчивости обусловлена выделением наночастиц фазы  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  в процессе ДКУП и последующего старения на дислокациях и субграницах, их закреплением и уменьшением подвижности, в результате чего замедляется процесс образования центров рекристаллизации, требующий перестройки дислокационной структуры.

Определено, что отсутствие циркония в сплаве Cu–Cr приводит к снижению температуры начала рекристаллизации до 300°C. Протекающие при температурах 400–600°C процессы распада пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора, сопровождающиеся гомогенным выделением частиц Cr, препятствуют резкому падению микротвердости сплава.

Показано, что в результате комбинированной обработки, включающей ДКУП и старение при 450–500°C, 1 ч, в сплаве Cu–0.21%Cr–0.20%Zr можно получить СМК-структуру, наноструктурированную частицами вторых фаз, с оптималь-



ным сочетанием микротвердости ( $HV = 1750$  МПа) и электропроводности (80% IACS). Повышенный уровень микротвердости, по сравнению с микротвердостью меди, связан с дополнительным упрочнением, обусловленным выделением наноразмерных частиц вторых фаз  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  и  $\text{Cr}$  в процессе ДКУП и старения. Увеличение электропроводности происходит при более низкой температуре, чем температура, при которой начинается рост микротвердости. Это означает, что обеднение  $\alpha$ -твердого раствора легирующими элементами происходит раньше, чем формируются частицы вторых фаз оптимального размера, необходимые для повышения микротвердости.

Электронно-микроскопические исследования проведены на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России по теме “Структура” № 122021000033-2.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Осинцев О.Е., Федоров В.Н.* Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
2. *Николаев А.К., Розенберг В.М.* Сплавы для электродов контактной сварки. М.: Металлургия, 1978. 96 с.
3. *Беляева А.И., Коленов И.В., Савченко А.А., Галуза А.А., Аксенов Д.А., Рааб Г.И., Фаузова С.Н., Войцень В.С., Коновалов В.Г., Рыжков И.В., Скорик О.А., Солодовченко С.И., Бардаמיד А.Ф.* Влияние размера зерна на стойкость к ионному распылению зеркал из низколегированного медного сплава системы  $\text{Cu-Cr-Zr}$  // *Вопр. атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез.* 2011. Вып. 4. С. 50–59.
4. *Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Валиев Р.З.* Структура, прочность и электропроводность медного сплава системы  $\text{Cu-Cr}$ , подвергнутого интенсивной пластической деформации // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 2. С. 219–228.
5. *Vinogradov A., Patlan V., Suzuki Y., Kitagawa K., Kopylov V.I.* Structure and properties of ultra-fine grain  $\text{Cu-Cr-Zr}$  alloy produced by equal channel angular pressing // *Acta Mater.* 2002. V.50. P. 1639–1651.
6. *Wongsa-Ngam J., Kawasaki M., Langdon T.G.* The development of hardness homogeneity in a  $\text{Cu-Zr}$  alloy processed by equal-channel angular pressing // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 556. P. 526–532.
7. *Dobatkin S.V., Shangina D.V., Bochvar N.R., Janechek M.* Effect of deformation schedules and initial states on structure and properties of  $\text{Cu-0.18 Zr}$  alloys after high-pressure torsion and heating // *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. V. 598. P. 288–292.
8. *Zhang S., Li R., Kang H.* A high strength and high electrical conductivity  $\text{Cu-Cr-Zr}$  alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. V. 680. P. 108–114.
9. *Zhilyaev A.P., Morozova A., Cabrera J.M., Kaibyshev R., Langdon T.G.* Wear resistance and electroconductivity in a  $\text{Cu-0.3Cr-0.5Zr}$  alloy processed by ECAP // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 305–313.
10. *Shangina D., Maksimenkova Yu., Bochvar N., Serebryany V., Raab G., Vinogradov A., Skrotzki W., Dobatkin S.* Influence of alloying with hafnium on the microstructure, texture and properties of  $\text{Cu-Cr}$  alloy after equal channel angular pressing // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 5493–5501.
11. *Purcek G., Yanar H., Shangina D.V., Demirtas M., Bochvar N.R., Dobatkin S.V.* Influence of high pressure torsion-induced grain refinement and subsequent aging on tribological properties of  $\text{Cu-Cr-Zr}$  alloy // *J. Alloys Compounds.* 2018. V. 742. P. 325–333.
12. *Guo T.B., Qian D.C., Huang D.W., Wang J.J., Li K.Z., and Ling D.K.* A High Strength and High Conductivity  $\text{Cu-0.4Cr-0.3Zr}$  Alloy Prepared by Cryo-ECAP and Heat Treatment // *Phys. Met. Metal.* 2022. V. 123. № 14. P. 1537–1547.
13. Пат. № 2283717 РФ Способ динамической обработки материалов / Е.В. Шорохов, И.Н. Жгилев, Р.З. Валиев. БИ. 2006. № 26. С. 64.
14. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 398 с.
15. *Langdon T.G.* Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 7035–7059.
16. *Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Хомская И.В., Бродова И.Г., Зельдович В.И., Гундеров Д.В., Фролова Н.Ю., Гуров А.А., Оглезнева Н.П., Ширинкина И.Г., Хейфец А.Э., Астафьев В.В.* Высокоскоростное деформирование металлических материалов методом канально-углового прессования для получения ультрамелкозернистой структуры // *Деформация и разрушение материалов.* 2009. № 2. С. 36–41.
17. *Зельдович В.И., Шорохов Е.В., Фролова Н.Ю., Жгилев И.Н., Хейфец А.Э., Хомская И.В., Гундырев В.М.* Высокоскоростная деформация титана при динамическом канально-угловом прессовании // *ФММ.* 2008. Т. 105. № 4. С. 431–437.
18. *Бродова И.Г., Шорохов Е.В., Ширинкина И.Г., Жгилев И.Н., Яблонских Т.И., Астафьев В.В., Антонова О.В.* Эволюция структурообразования в процессе динамического прессования сплава  $\text{AMc}$  // *ФММ.* 2008. Т. 105. № 6. С. 630–637.
19. *Попов В.В., Попова Е.Н., Столбовский А.В., Фалахутдинов Р.М., Мурзинова С.А., Шорохов Е.В., Гаан К.В.* Влияние исходной обработки на струк-

- туру гафниевой бронзы при высокоскоростном прессовании // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 501–508.
20. Хомская И.В., Зельдович В.И., Шорохов Е.В., Фролова Н.Ю., Жиглев И.Н., Хейфец А.Э. Особенности формирования структуры в меди при динамическом канально-угловом прессовании // ФММ. 2008. Т. 105. № 6. С. 621–629.
  21. Хомская И.В., Шорохов Е.В., Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Фролова Н.Ю. Структура и свойства субмикроструктурной и нанокристаллической меди, полученной методом канально-углового прессования // Металлы. 2012. № 6. С. 56–62.
  22. Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Шорохов Е.В., Носонов П.А. Структура хромоциркониевой бронзы, подвергнутой динамическому канально-угловому прессованию и старению // ФММ. 2013. Т. 114. № 5. С. 449–456.
  23. Khomskaya I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N. Yu., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Abdullina D.N. Effect of highspeed dynamic channel angular pressing and aging on the microstructure and properties of Cu–Cr–Zr alloys // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 447. P. 012007–012012.
  24. Хейфец А.Э., Хомская И.В., Коришунов Л.Г., Зельдович В.И., Фролова Н.Ю. Влияние высокоскоростной деформации и температуры старения на эволюцию структуры, микротвердость и износостойкость низколегированного сплава Cu–Cr–Zr // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 423–432.
  25. Khomskaya I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N. Yu., Abdullina D.N., Kheifets A.E. Investigation of Cu<sub>3</sub>Zr particles precipitation in Cu–Zr and Cu–Cr–Zr alloys subjected to quenching and high strain rate deformation // Letters Mater. 2019. V. 9. № 4. P. 400–404.
  26. Хомская И.В., Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Фролова Н.Ю., Дякина В.П., Казанцев В.А. Эволюция структуры при нагреве субмикроструктурной и нанокристаллической меди, полученной высокоскоростным деформированием // ФММ. 2011. Т. 111. № 4. С. 383–390.
  27. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005. 432 с.

## THE EFFECT OF CHROMIUM AND ZIRCONIUM ALLOYING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SUBMICROCRYSTALLINE COPPER ALLOYS OBTAINED BY DYNAMIC CHANNEL-ANGULAR PRESSING

I. V. Khomskaya<sup>1,\*</sup>, V. I. Zel'dovich<sup>1</sup>, D. N. Abdullina<sup>1</sup>, and E. V. Shorokhov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

<sup>2</sup>Russian Federal Nuclear Center–Zababakhin All-Russian Research Institute of Technical Physics,  
Snezhinsk, Chelyabinsk region, 456770 Russia

\*e-mail: khomskaya@imp.uran.ru

The paper investigates the evolution of the structure and properties of low-alloy dispersion-hardening alloys based on Cu–Zr, Cu–Cr, and Cu–Cr–Zr systems under high-speed deformation ( $\sim 10^5$  s<sup>-1</sup>) by dynamic channel angular pressing (DCAP) and subsequent annealing (aging) at 200–700°C. The effect of alloying with microadditives Cr (0.09–0.22%) and Zr (0.04–0.20%) in achieving high hardness of copper with a submicrocrystalline structure obtained by DCAP was studied. The effect of ECAP and subsequent aging on the electrical conductivity of alloys is studied. The sequence of decomposition processes of a copper-based  $\alpha$ -solid solution with the precipitation of nanoscale particles of the second phases and recrystallization is determined. It is shown that the role of zirconium is due to the precipitation of Cu<sub>3</sub>Zr phase nanoparticles during DCAP and subsequent annealing on dislocations and sub-boundaries, their fixation, and reduced mobility, as a result, the process of formation of recrystallization centers slows down, which requires rearrangement (restructuring) of the dislocation structure.

**Keywords:** copper alloys, submicrocrystalline structure, high-speed deformation, decomposition of  $\alpha$ -solid solution, thermal stability, electrical conductivity



## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 621.762

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ПРИ *IN SITU* МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ КАРБИДА ТИТАНА В МАТРИЦЕ НИКЕЛЯ

© 2024 г. Т. Ф. Григорьева<sup>a, \*</sup>, Д. В. Дудина<sup>a, b</sup>, Т. М. Видюк<sup>a, c</sup>, С. А. Ковалева<sup>d</sup>, А. В. Ухина<sup>a</sup>,  
Е. Т. Девяткина<sup>a</sup>, С. В. Восмериков<sup>a</sup>, Н. З. Ляхов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, пр-т Акад. Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>c</sup>Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,  
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>d</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
ул. Академическая, 12, Минск, 220072 Республика Беларусь

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

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 20.07.2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии проведено изучение структурно-фазовой эволюции порошков в тройной системе Ni–Ti–C с 50 вес.% Ni в ходе механохимического синтеза в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Образование карбида титана в присутствии никеля ускоряется и идет в режиме механически стимулированной реакции с индукционным периодом менее 2 мин. Параметр  $a$  решетки никеля возрастает до 0.35733 нм при увеличении времени механической активации. Продуктами механохимического синтеза после 4 мин механической активации являются карбид титана, твердый раствор титана и углерода в никеле и железо (около 1 вес.%, результат намола) с размерами агломератов 1–30 мкм.

**Ключевые слова:** механохимический синтез, механически стимулированная реакция, композиты, никель, карбид титана

**DOI:** 10.31857/S0015323024100138, **EDN:** JEGLLC

#### ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе проблемам дисперсного упрочнения металлов уделено большое внимание. Для каждой конкретной задачи в металл вводят определенный тип дисперсных добавок в виде интерметаллидов, оксидов, карбидов, нитридов и др. [1–10], выбор которых определяется их термической стабильностью, химической устойчивостью к матрице, смачиваемостью и т.д.

Развитие аэрокосмической техники, энергетики и стратегически важных отраслей машиностроительной и атомной промышленности требует материалов и покрытий, устойчивых к высокотемпературной ползучести, способных работать в агрессивных средах при высоких механических и тепловых нагрузках [11]. К таким приложениям относятся, например, специальные компоненты двигателей, детали аэродина-

мической формы, испытывающие сильный разогрев, воздухозаборники, впускные отверстия капота двигателя, силовых установок с высокотемпературными выхлопными газами (например, водяной пар, CO, CO<sub>2</sub> и HCl) [12]. В этих условиях ключевыми требованиями к материалам, помимо устойчивости к высокотемпературной ползучести, являются высокая температура плавления и химическая устойчивость при высоких температурах.

Металломатричные композиционные материалы на основе никеля обладают требуемыми физико-химическими и механическими свойствами, такими как окислительная стойкость, высокая усталостная прочность, термическая стабильность, устойчивость к высокотемпературной ползучести, износостойкость, повышенные прочностные свойства и т.д. Высокая тем-

пература плавления карбида титана ( $\sim 3160^\circ\text{C}$ ), а также хорошая механическая прочность и коррозионная стойкость никеля в высокотемпературных средах (выше  $550^\circ\text{C}$ ), делают их композиты перспективными для широкого спектра применений [13].

Для получения таких материалов используют методы порошковой металлургии, такие как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [14], горячее прессование [15], искровое плазменное спекание [16, 17] и нестационарная пластическая фазовая обработка, которые включают стадии приготовления шихты порошков и их последующее спекание. *In situ* подход к формированию порошков дисперсно-упрочненных композитов в реакционных составах является перспективным для получения высокотемпературных материалов при последующей их консолидации методами быстрого спекания и газотермического напыления. Применение таких порошков композитов позволяет обеспечить равномерное распределение упрочняющих частиц, что невозможно получить смешением металлической матрицы с готовой упрочняющей добавкой. Однако процесс синтеза в многокомпонентных составах сложен, и метод получения в значительной степени определяет состав синтезируемых химических соединений, структуру и свойства композитов.

Механохимический подход является наиболее простым и экономичным *in situ* методом получения порошков дисперсно-упрочненных композитов в высокорекреационных смесях. В процессе механической активации (МА) возможно протекание двух, существенно различных по своей природе, типов реакций. Реакция может происходить в локальных объемах при каждом соударении, приводя к постепенному превращению веществ. Если энтальпия реакции достаточно высока, может быть реализована механически стимулированная реакция (МСР). Реакции такого типа идут в три этапа: индукционный период, в течение которого система достигает некоторого критического состояния; зажигание и распространение фронта реакции (выделение тепла приводит к резкому подъему температуры); механохимическое окончание [18, 19]. Необходимым условием протекания этих реакций является также высокая адиабатическая температура  $T_{\text{ад}}$  [18, 20]. Наиболее предпочтительными для осуществления МСР являются системы, в которых  $T_{\text{ад}}$  больше температуры плавления металла, образующего дисперсоид. Площадь контактной поверхности между плавящимся металлом и твердой составляющей на несколько порядков выше, чем при взаимодействии твердых веществ. Кроме того, в присутствии жидкой

фазы работа разрушения твердых компонент при механической активации уменьшается в сотни раз [21, 22].

Экспериментальное наблюдение МСР механохимического синтеза TiC в кварцевом реакторе [23, 24] показало, что реакция происходит спонтанно, и при этом развиваются высокие температуры. Так для состава Ti:C = 60:40 экспериментально измеренная температура горения составила  $2500^\circ\text{C}$ , а для состава 70:30 –  $1910^\circ\text{C}$ , что гораздо выше температуры плавления титана ( $1670^\circ\text{C}$ ).

В реакции СВС в смеси порошков Ti и C введение таких металлов как Al, Fe, Cu, Ni позволяет повысить плотность материалов и снизить температуру воспламенения за счет образования легкоплавких интерметаллидов или жидкой фазы в эвтектических реакциях. Никель хорошо смачивает карбид и существенно понижает температуру СВС композита TiC/Ni, его содержание не должно превышать 30 мас.%. При синтезе в смеси Ni-Ti-C окончательными термодинамически стабильными фазами являются TiC и Ni (экзотермическая реакция  $\text{Ti} + \text{C} + x\text{Ni} = \text{TiC} + x\text{Ni} + Q$ ) [25]. Однако промежуточные фазы Ni-Ti оказывают существенное влияние на механизмы фазообразования в смеси Ni-Ti-C. Так изучение возможных реакций в тройной смеси 20Ni-Ti-C, проведенное методом сканирующей калориметрии при нагреве до температуры  $1200^\circ\text{C}$  [14], позволяет заключить, что  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  и  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  образуются в результате твердофазных диффузионных реакций Ni и Ti при низких температурах. В интервале температур  $737\text{--}900^\circ\text{C}$   $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $\text{NiTi}$  образуются за счет более высокой скорости твердофазных диффузионных реакций между Ni и Ti. Нестехиометрический карбид  $\text{Ti}_8\text{C}_5$  образуется в результате реакции углерода с интерметаллическими соединениями  $\text{Ti}_x\text{Ni}_y$  в интервале  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ . С образованием жидких эвтектик Ni-Ti в реакциях  $\text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti}$  при температурах 1090 и  $1120^\circ\text{C}$  авторы связывают растворение углерода в жидкой фазе с последующей кристаллизацией частиц TiC и обогащением соединения  $\text{Ti}_8\text{C}_5$  углеродом до стехиометрического состава TiC. Скорость нагрева смеси влияет и на размер частиц карбида, который изменяется от  $<1$  мкм до 2–5 мкм при увеличении скорости нагрева от 5 до 80 град/мин.

При механохимическом синтезе в многокомпонентной системе возможно одновременное протекание ряда химических реакций с формированием аморфно-кристаллического состояния сплава [26]. В условиях ударно-сдвигового нагружения определяющую роль в формировании структуры играют зернограничные процессы массопереноса [27, 4], скорость которых

зависит от концентрационного соотношения компонентов, их локального распределения и длительности синтеза. Высокая частота соударений будет также влиять на формирование и обновление состава реакционного объема, включающего некарбидообразующий металл Ni.

Исследования механохимического взаимодействия в двойных системах показали, что механически стимулированная реакция Ti–C происходит с индукционным периодом, длительность которого зависит от энергонапряженности активатора [28–36]. Так, в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 индукционный период реакции формирования TiC составляет 4 мин [37]. В смеси Ni–C механохимически может быть повышена растворимость углерода в твердом никеле от 2.7 ат. % C при 1319°C [38] до 10.2 ат. % [39]. Предварительные исследования МА смеси никеля и углерода в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в тех же режимах, что и синтез карбида титана [37], показали, что ни карбид никеля, ни твердый раствор углерода в никеле не образуются. В системе Ti–Ni в этих же условиях никакие интерметаллические соединения не образуются. По данным [40] процесс механохимического взаимодействия в системе Ni–33 ат. % Ti происходит с образованием интерметаллических соединений по мере увеличения длительности обработки: NiTi<sub>2</sub> (15 мин МХС), NiTi (30 мин МХС), Ni<sub>3</sub>Ti (30 или 60 мин МХС).

Целью этой работы является изучение процесса структурно-фазовой эволюции в ходе МХС в тройной системе Ni–Ti–C при стехиометрическом соотношении Ti и C в присутствии 50 вес. % Ni.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композитов Ni/TiC использовали порошки никеля ПНК с размером частиц ~20 мкм, титана ПТОМ-1 с размером частиц ~45 мкм и сажи ПМ-15. Состав смеси был выбран таким образом, чтобы при полном превращении титана и углерода в карбид содержание карбида в композите составляло 50 вес. %. Механохимический синтез (МХС) композитов в смеси порошков Ti–C–Ni проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2, в атмосфере аргона. Объем стального (сталь 40Х13) барабана 150 см<sup>3</sup>, диаметр стальных (сталь ШХ-15) шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Длительность механической обработки составляла от 40 с до 20 мин.

Структурно-фазовое состояние образцов после МА изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (CuK<sub>α</sub>-излучение). Фазовый состав продуктов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали с использованием программы Celref [41]. Количественный фазовый анализ проводили по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного пакета DIFFRAC<sup>plus</sup>: TOPAS [42]. Микроструктурные характеристики (размер кристаллитов *L* и микродеформации  $\epsilon$ ) оценивали с использованием “дубль-Фойгт” (doubleVoigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от *L* использовали функцию Лоренца, от  $\epsilon$  – функцию Гаусса. Состав C/Ti в карбиде титана определяли построением концентрационной кривой зависимости параметра решетки TiC от содержания углерода по литературным данным [43].

Для описания кинетики механохимической реакции образования карбида использовали степень превращения  $\alpha$ , выраженную как отношение количества образовавшегося карбида  $N^{\text{рег}}$ , определяемого экспериментально по данным количественного фазового анализа, к теоретически рассчитанному  $N^{\text{т}}$ :

$$\alpha = N^{\text{рег}}/N^{\text{т}}$$

Микроструктуру и морфологические характеристики металломатричных механокомпозитов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа EVO MA-15 (Zeiss, Германия) в режиме обратно рассеянных электронов. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) порошковых смесей проводили с помощью приставки X-Max 80 мм<sup>2</sup> (Oxford Instruments, Великобритания). Для проведения электронной микроскопии и МРСА порошковые смеси наносили на проводящий углеродный скотч, закрепленный на стальной подложке.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы тройной системы 50(Ti+C)+50Ni (вес. %) после МХС в течение различного времени представлены на рис. 1. Значительное количество карбида титана регистрируется уже после 2 мин МА (рис. 1, кривая 2, табл. 1), и к 4 мин МА процесс карбидообразования завершается (рис. 2). Стоит отметить, что в одних и тех же условиях (в АГО-2) МХС карбида титана в матрице никеля (50 вес. %) прохо-

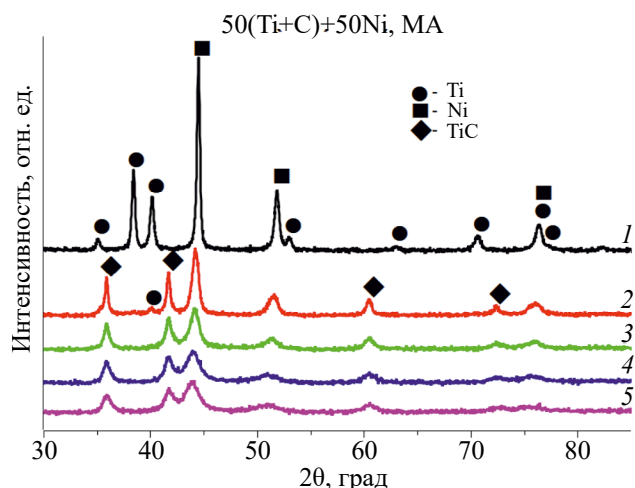


Рис. 1. Дифрактограммы смеси 50(Ti+C)+50Ni после МА в течение 40 с (1), 2 (2), 4 (3), 8 (4) и 20 мин (5).

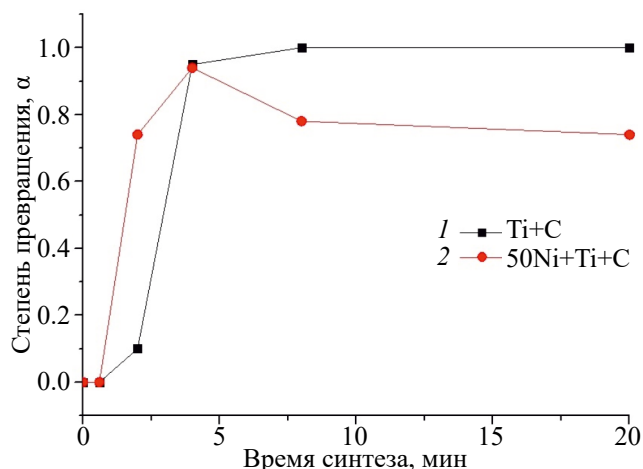


Рис. 2. Образование TiC в зависимости от длительности МХС в смесях Ti+C (50:50 at.%) [28] (1) и Ni+Ti+C (2).

Таблица 1. Кристаллографические параметры продуктов механохимического синтеза в системе 50(Ti+C) + 50Ni (вес.%)

| Время синтеза | Фаза | Вес.% | <i>a</i> , нм | <i>c</i> , нм | <i>L</i> , нм | $\epsilon$ |
|---------------|------|-------|---------------|---------------|---------------|------------|
| 40 с          | Ni   | 64    | 0.35277       | 0.46875       | 48±2          | 0.40       |
|               | Ti   | 36    | 0.29548       |               | 44±2          | 0.58       |
|               | TiC  | —     |               |               |               |            |
| 2 мин         | Ni   | 55    | 0.35441       | 0.46781       | 15±2          | —          |
|               | Ti   | 7     | 0.29495       |               | 11±2          | —          |
|               | TiC  | 38    | 0.43261       |               | 27±2          | —          |
| 4 мин         | Ni   | 53    | 0.35525       |               | 10±2          | 0.82       |
|               | Ti   | —     |               |               |               | —          |
|               | TiC  | 47    | 0.43255       |               | 15±2          | —          |
| 8 мин         | Ni   | 61    | 0.35664       |               | 6±2           | 0.92       |
|               | Ti   | —     | —             |               |               | —          |
|               | TiC  | 39    | 0.43273       |               | 21±2          | 1.49       |
| 20 мин        | Ni   | 63    | 0.35733       |               | 6±2           | 1.12       |
|               | Ti   | —     |               |               |               | —          |
|               | TiC  | 37    | 0.43261       |               | 23±2          | 1.88       |

дит за то же время, что и в двойной системе Ti—C стехиометрического состава (4 мин).

Однако время индукционного периода образования карбида при введении никеля уменьшается и находится в интервале значений 40 с — 2 мин (~1 мин). При 2 мин МА реакция практически завершается, что наиболее вероятно связано с более ранним появлением жидкой металлической фазы (температуры эвтектик системы Ni—Ti существенно ниже температуры плавления титана). Количество титана снижается от 40 до 7 вес.%. В интервале 2–4 мин МА скорость образования карбида снижается, а в интервале 4–20 мин МА количество рентгенографически регистрируемого карбида уменьшается, что может быть связано с процессами вторичного структурообразования — с измельчением или растворением карбида в матрице никеля. Малоинтенсивные размытые рефлексы карбида титана, сформированного в матрице никеля, свидетельствуют о высокой дисперсности и дефектности кристаллитов TiC с высоким уровнем микродеформаций и дефектности по углероду (табл. 1). По

В интервале 2–4 мин МА скорость образования карбида снижается, а в интервале 4–20 мин МА количество рентгенографически регистрируемого карбида уменьшается, что может быть связано с процессами вторичного структурообразования — с измельчением или растворением карбида в матрице никеля. Малоинтенсивные размытые рефлексы карбида титана, сформированного в матрице никеля, свидетельствуют о высокой дисперсности и дефектности кристаллитов TiC с высоким уровнем микродеформаций и дефектности по углероду (табл. 1). По



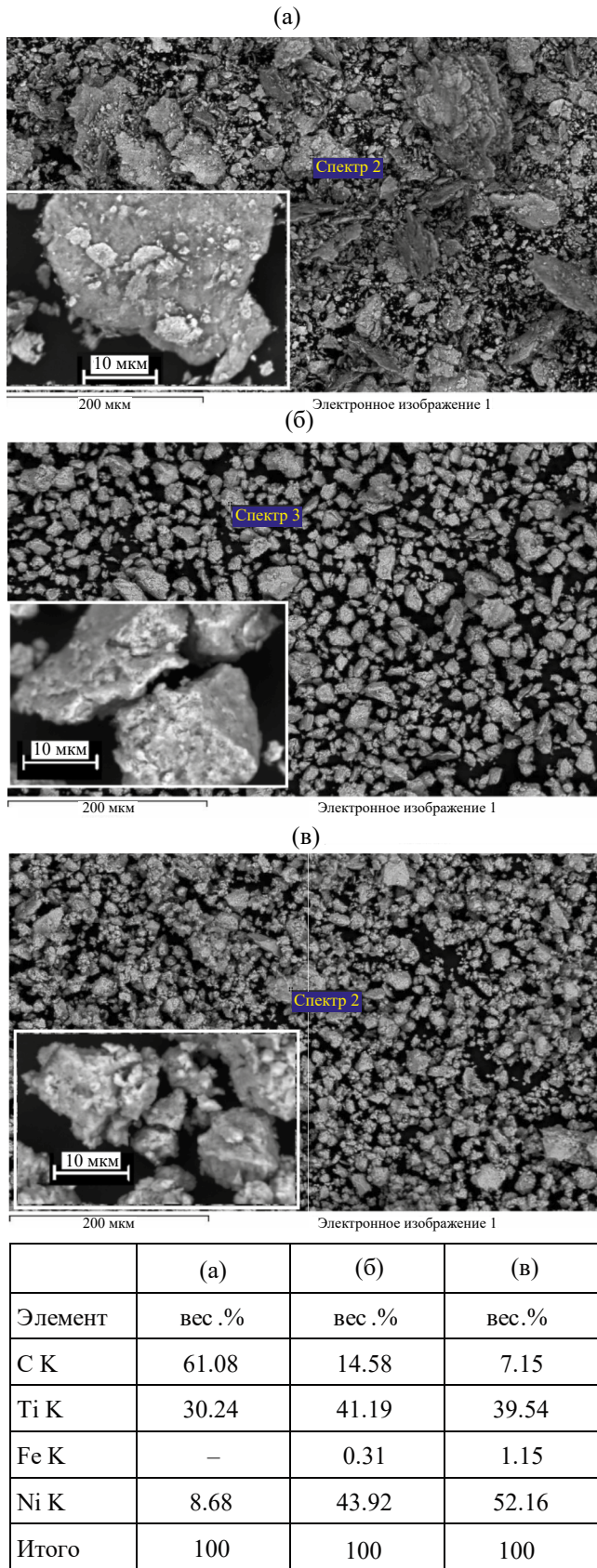


Рис. 3. СЭМ-изображения и результаты МРСА частиц смеси 50(Ti+C) + 50Ni (вес.%) после МА в течение: (а) 40 с, (б) 2 мин и (в) 4 мин.

данным рентгеноструктурного анализа размер кристаллитов карбида в интервале 2–20 мин МА варьируется от  $L=15$  до 27 нм (табл. 1). Изменение параметра решетки карбида титана соответствуют изменению отношения  $C/Ti$  от 0.78 до 0.83:  $TiC_{0.78-0.83}$ .

Увеличение времени МХС от 4 до 20 мин не приводит к изменениям дифрактограмм, но наблюдается уширение их рефлексов (рис. 1, кривые 3–5), что свидетельствует о сохранении фазового состава, а также о диспергировании и повышении дефектности структуры с высоким уровнем микродеформаций (табл. 1).

Необходимо отметить, что при МХС с увеличением времени МА от 40 с до 20 мин параметр  $a$  решетки никеля растет от 0.35277 до 0.35733 нм (табл. 1), что свидетельствует о растворении титана и углерода (и, возможно, карбида титана) в никеле. Уровень микродеформаций  $\epsilon$  также увеличивается от 0.4 % после 40 с МА до 1.12 % после 20 мин МА, что обусловлено возрастанием дефектности структуры никеля при увеличении времени МА и формированием аморфно-кристаллического строения при размере кристаллитов  $\sim 6$  нм. У образовавшегося карбида титана уровень  $\epsilon$  высокий: 1.5 и 1.9 % при 8 и 20 мин МА соответственно.

Образование промежуточных интерметаллидов рентгенографически не регистрируется. После 20 мин МХС фазовый состав композита включает твердый раствор на основе никеля и карбид титана.

Порошок, полученный при МХС в течение 40 с, все еще является смесью исходных компонентов, но в нем уже формируются композиционные агломераты, содержащие все компоненты смеси (Ti, C, Ni), что подтверждается данными МРСА (рис. 3а). Однако химический состав частиц не однородный. Крупные агломераты размером до  $\sim 45-100$  мкм и пластинчатой формой имеют высокое содержание углерода, с переменным содержанием титана 18–32 вес.% и никеля 8–34 вес.%. Можно предположить, что образование таких агломератов предшествует формированию легкоплавкой эвтектики Ni–Ti и появлению жидкой фазы.

Необходимо учитывать, что содержание углерода, зафиксированное МРСА, может быть завышенным, так как при проведении исследования для закрепления частиц порошка использовали углеродный скотч.

Агломераты в смеси, полученной после 2 мин МХС, имеют форму, более близкую к равноосной, чем частицы после 40 с МХС (рис. 3б). Размеры агломератов составляют  $\sim 15-50$  мкм, а их химический состав выравнивается. Содержание никеля и титана в частицах меняется в более узких интервалах значений 39–44 вес.% и



31–41 вес.% соответственно. Увеличение времени МХС от 40 с до 2 мин сопровождается формированием фазы TiC с высокой твердостью, что приводит к образованию продуктов намола, содержащих железо, присутствие которых подтверждено результатами МРСА. После 2 мин МХС содержание никеля и титана в композиционных частицах становится близким к исходному составу смеси.

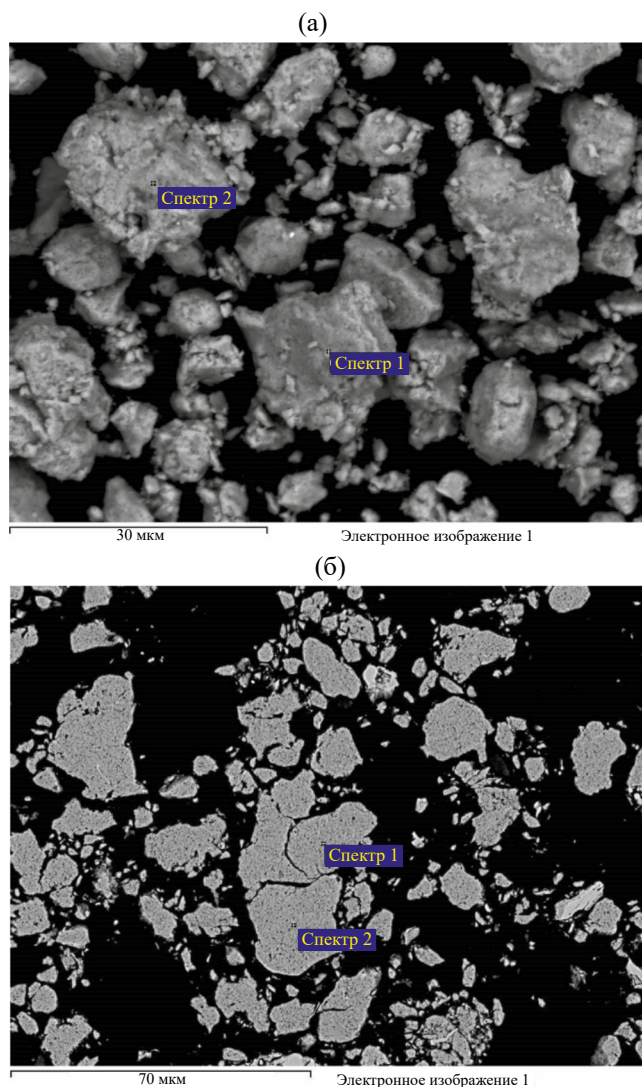
При 4 мин МХС, согласно данным РФА, в композите присутствуют только карбид титана и твердый раствор на основе никеля. Частицы порошка имеют однородный состав. Отклонение от среднего значения содержания титана в частицах не превышает 1 вес.%, а никеля 3.5 вес.%. Однако размер частиц изменяется в широком диапазоне 1–30 мкм (рис. 3в), что связано с измельчением образовавшихся композитов. По данным МРСА, после 4 мин МХС содержание железа составляет ~1.15 вес.% в результате намола со стенок барабанов и с поверхности шаров.

После 8 мин МХС процесс хрупкого разрушения приводит к формированию частиц осколочной формы с более узким диапазоном размеров 2–18 мкм (рис. 4). Агломераты, полученные при 8 мин МХС, имеют дисперсно-упрочненную структуру с матрицей твердого раствора на основе никеля и размером дисперсных частиц карбида титана в диапазоне 200–700 нм (рис. 4б). Содержание железа повышается до  $11.04 \pm 3.16$  вес.%. Кроме того, в смеси присутствует хром (результат намола со стенок барабанов и с поверхности шаров). Таким образом, увеличение продолжительности МХС сопровождается образованием большего количества твердой фазы TiC в композитах и, как следствие, увеличением количества намола.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение структурно-фазовой эволюции в ходе механохимического синтеза в тройной системе Ni–Ti–C при стехиометрическом соотношении Ti и C в присутствии 50 вес.% Ni показало, что синтез карбида титана в присутствии никеля идет в режиме механостимулированной реакции с меньшим индукционным периодом (менее 2 мин), чем в двойной системе Ti–C (~4 мин), и завершается после 4 мин образованием композита твердого раствора на основе никеля ( $a_{Ni} = 0.35525$  нм) и карбида титана  $TiC_{0.78-0.83}$ .

Ускорению реакции способствует образование крупных (~45–100 мкм) композиционных агломератов уже после 40 с МХС и легкоплавкой эвтектики Ni–Ti с появлением жидкой фазы и



| Элемент | (а)      |          | (б)      |          |
|---------|----------|----------|----------|----------|
|         | Спектр 1 | Спектр 2 | Спектр 1 | Спектр 2 |
|         | вес.%    | вес.%    | вес.%    | вес.%    |
| С К     | 20.43    | 18.21    | 14.40    | 13.24    |
| Ti К    | 30.02    | 32.38    | 34.58    | 34.22    |
| Cr К    | 0.73     | 0.54     | 0.50     | 1.22     |
| Fe К    | 12.81    | 7.75     | 9.40     | 14.20    |
| Ni К    | 36.01    | 41.12    | 41.12    | 37.12    |
| Итого   | 100      | 100      | 100      | 100      |

Рис. 4. СЭМ-изображения и результаты МРСА поверхности (а) и поперечного сечения (б) частиц смеси 50(Ti+C) + 50Ni (вес.%) после МА в течение 8 мин.

твердого раствора на основе никеля. В процессе синтеза (до 2 мин МА) образуются композиционные агломераты с размерами 15–45 мкм, а к 4 мин МА преобладают процессы остаточного реагирования с выравниванием химического состава в частицах и измельчения с образованием композитов в широком диапазоне размеров

1–30 мкм. К этому времени отклонение от среднего значения содержания титана в частицах не превышает 1 вес.%, а никеля – 3.5 вес.%. Композиционные частицы имеют нанокристаллическое строение с размером кристаллитов твердого раствора на основе никеля  $10 \pm 2$  нм и карбида титана  $15 \pm 2$  нм.

В интервале 8–20 мин проходят процессы вторичного структурообразования, связанные преимущественно с измельчением и дальнейшей фрагментацией структуры композита. Формируется пересыщенный твердый раствор на основе никеля (параметр решетки  $a$  которого растет от 0.35525 до 0.35733 нм) с аморфно-кристаллическим строением. Уровень микродеформаций в никеле увеличивается от 0.4 до 1.12%, а размеры кристаллитов уменьшаются до 6 нм. Размер частиц композита с осколочной формой варьируется в узком диапазоне 2–18 мкм, а размер частиц карбида достигает 200–700 нм.

Согласно данным МРСА, формирование карбида титана приводит к появлению намола железа уже после 2 мин МА (0.3 вес.%), количество которого увеличивается с длительностью обработки до  $11.04 \pm 3.16$  вес.% при 8 мин МА.

Для последующей консолидации порошков композитов и получения жаростойких материалов и покрытий могут быть использованы механоактивированные смеси после 40 с МА для технологий реакционного спекания и синтезированных композиты после 4 мин МА для спекания или газотермического напыления. Образцы с более длительными временами МА содержат значительное количество намола Fe и Cr.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (№ 121032500062-4).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Батраев И.С., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Поляков С.Н., Ляхов Н.З. Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроискрового спекания // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 729–736
2. Григорьева Т.Ф., Дудина Д.В., Петрова С.А., Ковалева С.А., Батраев И.С., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З. Композиты с алюминиевой матрицей, упрочненные частицами Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>: механохимический синтез и консолидация методом электроискрового спекания // ФММ. 2021. Т. 122. № 8. С. 824–830.
3. Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Квашин В.И., Петрова С.А., Девяткина Е.Т., Восмерилов С.В., Ви-  
*тязь П.А., Ляхов Н.З.* Оловянная бронза, упрочненная частицами Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>: механохимический синтез и консолидация методом спекания под давлением // ФММ. 2023. Т. 124. № 1. С. 61–67.
4. Волков А.Ю., Калонов А.А., Завалишин В.А., Глухов А.В., Комкова Д.А., Антонов Б.Д. Влияние интерфейсов на физико-механические свойства Cu/Mg-композитов // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 628–634.
5. Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Валова-Захаревская Е.Г., Патраков Е.И. Структура и термическая стабильность высокопрочного композита Cu–18Nb в зависимости от степени деформации // ФММ. 2018. Т. 119. № 1. С. 99–108.
6. Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Петрова С.А., Талако Т.Л., Восмерилов С.В., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т., Новакова А.А., Ляхов Н.З. Механохимически стимулированные реакции восстановления оксида железа алюминием // ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 614–620.
7. Григорьева Т.Ф., Талако Т.Л., Девяткина Е.Т., Восмерилов С.В., Анчаров А.И., Цыбуля С.В., Ви-  
*тязь П.А., Ляхов Н.З.* Модифицирование меди оксидом алюминия в ходе механически стимулированной реакции // ФММ. 2023. Т. 124. № 1. С. 78–83.
8. Jõelett M., Pirso J., Juhani K., Viljus M., Traksmaa R. The formation of reactive sintered (Ti, Mo)C–Ni cermet from nanocrystalline powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. V. 43. P. 284–290.
9. Jing W., Yisan W. In-situ production of Fe–TiC composite // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4393–4395.
10. Chicardi E., Córdoba J.M., Sayagués M.J., Gotor F.J. Inverse core–rim microstructure in (Ti, Ta)(C, N)-based cermets developed by a mechanically induced self-sustaining reaction // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. V. 31. P. 39–46.
11. Григорьев О.Н., Фролов Г.А., Евдокименко Ю.И., Кисель В.М., Панасюк А.Д., Мелак Л.М. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники // Авиационно-космическая техника и технология. 2012. № 8. С. 119–127.
12. Нагараджа Ч. Реддия, Аджай Кумара Б.С., Реданпа Х.Н., Рамеш М.Р., Правеенатх Г. Коппад. Микроструктура, микротвердость и характеристики окисления Ni<sub>3</sub>Ti и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr) покрытий, полученных методом высокоскоростного газопламенного напыления // ФММ. 2020. Т. 121. № 2. С. 179–189
13. Dudina D.V., Grigoreva T.F., Devyatkina E.T., Vosmerikov S.V., Ukhina A.V., Markushin V.V., Lyakhov N.Z. Structural features of tantalum carbide-copper composites obtained by liquid phase-assisted spark plasma sintering // Ceramics International. 2022. V.48. Is. 21. P. 32556–32560.
14. Zhu G., Wang W., Wang R., Zhao C., Pan W., Huang H., Du D., Wang D., Shu D., Dong A., Sun B., Jiang S. and Pu Y. Formation Mechanism of Spherical TiC in

- Ni-Ti-C System during Combustion Synthesis // *Materials*. 2017. V. 10. P. 1007.
15. Zhao Z., Zheng K., Yu X., Wang L., Yao S., Qi Q. Effect of particles size of TiC on oxidation resistance of in-situ TiC/Ni composite // *Heliyon*. 2023. V. 9. e18220.
  16. Walunj G., Bearden A., Patil A., Larimian T., Christudasjustus J., Gupta R.K. and Borkar T. Mechanical and Tribological Behavior of Mechanically Alloyed Ni-TiC Composites Processed via Spark Plasma Sintering // *Materials*. 2020. V. 13. P. 5306.
  17. Zohari S., Sadeghian Z., Lotfi B., Broeckmann C. Application of spark plasma sintering (SPS) for the fabrication of in situ Ni-TiC nanocomposite clad layer // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 633. P. 479–483.
  18. Tschakarov C.G., Gospodinov G.G., Bontschev Z. Über den mechanismus der mechanochemische synthese anorganischer verbindungen // *J. Solid State Chem.* 1982. V. 41. N 3. P. 244–252.
  19. Schaffer G.B., McCormick P.G. Combustion synthesis by mechanical alloying // *Scripta Met.* 1989. V. 23. No. 6. P. 835–838.
  20. Munir Z., Anselmi-Tamburini V. Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion // *Mater. Sci. Rep.* 1989. V. 3. P. 277–365.
  21. Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 303 с.
  22. Шукин Е.Д., Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. О распространении жидких металлов по поверхности металлов в связи с адсорбционным эффектом понижения прочности // *Коллоид. журн.* 1963. Т. 25. № 2. С. 253–259.
  23. Deidda C., Doppiu S., Monagheddu M., Cocco G. A direct view of self-combustion behavior of the TiC system under milling // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 2003. V. 15–16. P. 215–220.
  24. Deidda C., Delogu F., Cocco G. In situ characterisation of mechanically induced self-propagating reactions // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. No. 16–17. P. 5315–5318.
  25. Yang Y.F., Jin S.B., Jiang Q.C. Effect of reactant C/Ti ratio on the stoichiometry, morphology of TiC<sub>x</sub> and mechanical properties of TiC<sub>x</sub>-Ni composite // *Cryst. Eng. Comm.* 2013. V. 15. N 5. P. 852–855.
  26. Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г. Атомная структура сплава Ti<sub>2</sub>NiCu после интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением и термообработки // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 12. С. 1253–1260.
  27. Чувильдеев В.Н. Теория неравновесных границ зерен и ее приложения для описания нано и микрокристаллических материалов // *Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского*. 2010. № 5(2). С. 124–131.
  28. Teresiak A., Kubsch H. X-ray investigations of high-energy ball milled transition metal carbides // *Nanostruct. Mater.* 1995. V. 6. P. 671–674.
  29. Matteazzi P., Le Caër G. Room temperature mechano-synthesis of carbides by grinding of elemental powders // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 6. P. 1382–1390.
  30. Rahaei M.B., Yazdani rad R., Kazemzadeh A., Ebadzadeh T. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders // *Powder. Technol.* 2012. V. 217. P. 369–376.
  31. Liu Z.G., Guo J.T., Ye L.L., Li G.S., Hu Z.Q. Formation mechanism of TiC by mechanical alloying // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 2666–2668.
  32. Xiong H., Li Z., Gan X., Chai L., Zhou K. High-energy ball-milling combined with annealing of TiC powders and its influence on the microstructure and mechanical properties of the TiC-based cermets // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 694. P. 33–40.
  33. Jia H., Zhanga Z., Qia Z., Liub G., Biana X. Formation of nanocrystalline TiC from titanium and different carbon sources by mechanical alloying // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 472. P. 97–103.
  34. Jam A., Nikzad L., Razavi M. TiC-based cermet prepared by high-energy ball-milling and reactive spark plasma sintering // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 2448–2455.
  35. El-Eskandarany M.S. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide alloy powders by mechanical solid-state reaction // *Metall. Mater. Trans. A*. 1996. V. 8. P. 2374–2382.
  36. Ghosha B., Pradhanb S.K. Microstructure characterization of nanocrystalline TiC synthesized by mechanical alloying // *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 120. P. 537–545.
  37. Lyakhov N., Grigoreva T., Šepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. Is. 19. P. 13584–13591.
  38. Диаграммы состояния двойных металлических систем / справ.: В 3 т. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
  39. Portnoi V.K., Leonov A.V., Mudretsova S.N., Fedotov S.A. Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures // *The Physics of Metals and Metallography*. 2010. V. 109. Is. 2. P. 153–161.
  40. Задорожный В.Ю. Механохимический синтез систем Fe-Ti и Ni-Ti, устойчивость наноструктурного состояния / Дис. ... к.т.н. МИСиС, 2008.
  41. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys., 2003.
  42. DIFFRAC<sup>plus</sup>: TOPAS. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
  43. Турчанин А.Г., Турчанин М.А. Термодинамика тугоплавких карбидов и карбонитридов. М.: Металлургия, 1991. 352 с.

## STRUCTURAL-PHASE EVOLUTION DURING *IN SITU* MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF TITANIUM CARBIDE IN A NICKEL MATRIX

T. F. Grigoreva<sup>1,\*</sup>, D. V. Dudina<sup>1,2</sup>, T. M. Vidyuk<sup>1,3</sup>, S. A. Kovaleva<sup>4</sup>, A. V. Ukhina<sup>1</sup>,  
E. T. Devyatkina<sup>1</sup>, S. V. Vosmerikov<sup>1</sup>, and N. Z. Lyakhov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>2</sup>*Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>3</sup>*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics,  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>4</sup>*The Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, 220072 Republic of Belarus*

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

The structural and phase evolution of powders in a Ni–Ti–C ternary system with 50 wt % Ni during mechanochemical synthesis in an AGO-2 planetary ball mill was studied using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The formation of titanium carbide in the presence of nickel was found to be accelerated, and proceeds in a mechanically stimulated reaction mode with an induction period of less than two minutes. The value of the nickel lattice parameter was observed to increase up to 0.35733 nm with increasing mechanical activation time. The products of mechanochemical synthesis, subjected to four minutes of mechanical activation, are titanium carbide, a solid solution of titanium and carbon in nickel, and iron (approximately 1 wt %, resulting from milling) with agglomerate sizes of 1–30  $\mu\text{m}$ .

*Keywords:* mechanochemical synthesis, mechanically stimulated reaction, composites, nickel, titanium carbide