
Diagnostics, Resource and Mechanics

of materials and structures

Editor-in-Chief: **Eduard S. Gorkunov**, RAS Academician (Russia)
Deputy Editors-in-Chief: **Sergey V. Smirnov**, **Sergey V. Gladkovsky**

Editorial Council

Chairman: **Eduard S. Gorkunov**, RAS Academician (Russia)

Anatoly A. Burenin (Russia)
Irina G. Goryacheva (Russia)
Janez Grum (Slovenia)
Mikhail P. Lebedev (Russia)
Leopold I. Leontiev (Russia)
Evgeny V. Lomakin (Russia)
Valery P. Matveenko (Russia)
Nikolay A. Makhutov (Russia)
Mitko M. Mihovski (Bulgaria)
Nikita F. Morozov (Russia)
Vladimir V. Moskvichev (Russia)
Sergey V. Panin (Russia)
Sergey G. Psakhye (Russia)
Vasily M. Fomin (Russia)
Shao Wen-zhu (China)

Editorial Board

Boris V. Artemyev (Moscow)
Vladimir A. Bataev (Novosibirsk)
Aleksandr K. Belyaev (St.-Peterburg)
Vera V. Berezovskaya (Ekaterinburg)
Sergey V. Burov (Ekaterinburg)
Vladimir O. Vaskovsky (Ekaterinburg)
Dmitry I. Vichuzhanin (Ekaterinburg)
Mladen N. Georgiev (Sofia, Bulgaria)
Vladimir G. Degtyar (Miass)
Igor G. Emelyanov (Ekaterinburg)
Sergey M. Zadvorkin (Ekaterinburg)
Alexander G. Zalazinsky (Ekaterinburg)
Anatoly V. Kononov (Ekaterinburg)
Vladimir N. Kostin (Ekaterinburg)
Aleksey V. Makarov (Ekaterinburg)
Radik R. Mulyukov (Ufa)
Vitaly V. Muravyov (Izhevsk)
Aleksandr P. Nichipuruk (Ekaterinburg)
Oleg A. Plekhov (Perm)
Anna M. Povlotskaya (Ekaterinburg)
Nataliya B. Pugacheva (Ekaterinburg)
Igor Yu. Pyshmintsev (Chelyabinsk)
Anatoly B. Rinkevich (Ekaterinburg)
Roman A. Savray (Ekaterinburg)
Alexander S. Smirnov (Ekaterinburg)
Yury V. Subachev (Ekaterinburg)
Alexander I. Ulyanov (Izhevsk)
Yulia V. Khudorozhkova (Ekaterinburg)

Eelena E. Verstakova, editor of the English translation
Irina M. Tsiklina, editor of Russian texts
Anna V. Garieva, maker-up
Galina V. Torlopova, associate editor
Raul N. Shakirov, site admin

Postal address: Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., 620049,
Ekaterinburg, Russian Federation
phone: +7 (343) 375-35-83,
fax: +7 (343) 374-53-30
e-mail: dream-journal@mail.ru
<http://dream-journal.org>

Главный редактор: Горкунов Эдуард Степанович – академик РАН, д.т.н.

Заместители главного редактора: **Сергей Витальевич Смирнов**, д.т.н.; **Сергей Викторович Гладковский**, д.т.н.

Редакционный совет:

Председатель совета – Горкунов Эдуард Степанович, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Буренин Анатолий Александрович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Горячева Ирина Георгиевна, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Грум Янез, Ph.D, (Республика Словения)

Лебедев Михаил Петрович, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия)

Леонтьев Леопольд Игоревич, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Ломакин Евгений Викторович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Матвеев Валерий Павлович, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Махутов Николай Андреевич, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия)

Миховски Митко Минков, д.т.н. (Республика Болгария)

Морозов Никита Федорович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Москвичев Владимир Викторович, д.т.н. (Россия)

Панин Сергей Викторович, д.т.н. (Россия)

Псахье Сергей Григорьевич, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Фомин Василий Михайлович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Шао Вэнь-чжу, профессор (Китай)

Редакционная коллегия:

Главный редактор – Горкунов Эдуард Степанович, академик РАН, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – Смирнов Сергей Витальевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – Гладковский Сергей Викторович, д.т.н. (Екатеринбург)

Артемьев Борис Викторович, д.т.н., (Москва)

Батаев Владимир Андреевич, д.т.н. (Новосибирск)

Беляев Александр Константинович, д.ф.-м.н., (Санкт-Петербург)

Березовская Вера Владимировна, д.т.н., (Екатеринбург)

Буров Сергей Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург)

Васьковский Владимир Олегович, д.ф.-м.н. (Екатеринбург)

Вичужанин Дмитрий Иванович, к.т.н. (Екатеринбург)

Георгиев Младен Николов, д.т.н. (София, Республика Болгария)

Дегтярь Владимир Григорьевич, академик РАН, д.т.н. (Миасс)

Емельянов Игорь Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Задворкин Сергей Михайлович, к.ф.-м.н. (Екатеринбург)

Залазинский Александр Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Коновалов Анатолий Владимирович, д.т.н. (Екатеринбург)

Костин Владимир Николаевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Макаров Алексей Викторович, д.т.н. (Екатеринбург)

Мулюков Радик Рафикович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Уфа)

Муравьев Виталий Васильевич, д.т.н. (Ижевск)

Ничипурук Александр Петрович, д.т.н. (Екатеринбург)

Плехов Олег Анатольевич, д.ф.-м.н. (Пермь)

Поволоцкая Анна Моисеевна, к.т.н. (Екатеринбург)

Пугачева Наталия Борисовна, д.т.н. (Екатеринбург)

Пышминцев Игорь Юрьевич, д.т.н. (Челябинск)

Ринкевич Анатолий Брониславович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Екатеринбург)

Саврай Роман Анатольевич, к.т.н. (Екатеринбург)

Смирнов Александр Сергеевич, к.т.н. (Екатеринбург)

Субачев Юрий Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург)

Ульянов Александр Иванович, д.т.н. (Ижевск)

Худорожкова Юлия Викторовна, к.т.н. (Екатеринбург)

Верстакова Елена Евгеньевна – редактор перевода текста на английский язык

Циклина Ирина Михайловна – редактор текста

Гариева Анна Валерьевна – верстальщик текста

Торлопова Галина Викторовна – помощник редактора

Шакиров Рауль Нурович, к.т.н. – администратор сайта журнала

Адрес редакции:

Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, д. 34., ИМАШ УрО РАН

телефон: +7 (343) 375 35 83, факс +7 (343) 374-53-30

e-mail: dream-journal@mail.ru

<http://dream-journal.org>

CONTENTS

Blinov I. V. Effect of Heat Treatment on the Phase Composition and Magnetic Properties of Single-Layer Nanostructures $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{0.6}\text{Mn}_{0.4}$	6
Petukhova E. S., Petrova P. N., Sokolova M. D., Fedorov A. L., Argunova A. G., Grunenko D. A., and Chikachev E. V. The Study and Development of Polyethylene Composite Electrically Conductive Materials	14
Reizmunt E. M., Doronin S. V. Modeling of Tank Damage Scenarios Caused by Foundation Subsidence	23
Chuprakov S. A., Blinov I. V., Milyaev M. A. and Popov V. V. Effect of Heat Treatment on the State of Interlayer Interfaces and Magnetoresistive Properties of $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ Superlattices	34
Starikov S. A., Kuznetsov A. R., Sagaradze V. V. Theoretical Models for the Description of Deformation-Induced Segregation in Substitutional Alloys.....	42

СОДЕРЖАНИЕ

Блинов И. В. Влияние термообработки на фазовый состав и магнитные свойства одно- слойных наноструктур $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{0,6}\text{Mn}_{0,4}$	6
Петухова Е. С., Петрова П. Н., Соколова М. Д., Федоров А. Л., Аргунова А. Г., Груненко Д. А., Чикачев Э. В. Исследование и разработка полиэтиленовых компози- ционных электропроводящих материалов	14
Рейзмунт Е. М., Доронин С. В. Моделирование сценариев повреждения резервуара при осадке основания	23
Чупраков С. А., Блинов И. В., Миляев М. А., Попов В. В. Влияние термообработки на состояние межслойных границ и магниторезистивные характеристики в сверхрешет- ках $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$	34
Стариков С. А., Кузнецов А. Р., Сагарадзе В. В. Теоретические модели для описания деформационно-индуцированной сегрегации в сплавах замещения.....	42

Received: 31.05.2018

Revised: 25.06.2018

Accepted: 20.07.2018

DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.006-013

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE PHASE COMPOSITION AND MAGNETIC PROPERTIES OF SINGLE-LAYER NANOSTRUCTURES ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) $_{0.6}\text{Mn}_{0.4}$

I. V. Blinov

*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation*

 <http://orcid.org/0000-0002-4126-9351>;  blinov@imp.uran.ru

Corresponding author. E-mail: blinov@imp.uran.ru

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620108, Russian Federation
Tel.: +7 (343) 378 35 92

The influence of heat treatment on the phase composition and magnetic properties of single-layer Ni-Fe-Mn films are investigated. Samples of ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) $_{60}\text{Mn}_{40}$ (50nm)/Ta (5nm) were prepared by direct current magnetron sputtering on glass substrates. It is shown that annealing leads to a phase separation of the fcc solid solution of Ni-Fe-Mn on permalloy and manganese. In annealed samples, when the sample is cooled in a magnetic field, unidirectional anisotropy is formed due to the exchange interaction of the ferromagnetic regions of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ and the antiferromagnetic regions of Mn. The exchange bias of the magnetic hysteresis loop is $H_{\text{ex}} = 317$ Oe.

Keywords: phase separation, Ni-Fe-Mn alloy, permalloy, manganese, unidirectional anisotropy.

Acknowledgment

The work was done within the frame of the state assignment on the subject "Spin", No. AAAA-A18-118020290104-2, and project No. 18-10-2-37 of the UB RAS Program. Magnetic measurements were made on the equipment of the magnetic measurement department of the Test Center of Nanotechnologies and Advanced Materials collective use center; X-ray studies were conducted in the X-ray analysis department of the TC NAM collective use center.

References

1. Ennen I., Kappe D., Rempel T., Glenske C., Hütten A. Giant Magnetoresistance: Basic Concepts, Microstructure, Magnetic Interactions and Applications. Sensors, 2016, vol.16, no. 6, pp. 904. DOI: 10.3390/s16060904.
2. Freitas P.P., Ferreira R., Cardoso S., Cardoso F. Magnetoresistive sensors. J. Phys.: Condens. Matt., 2007, vol. 19, no. 16, pp. 165221-1–21. DOI: 10.1088/0953-8984/19/16/165221.
3. Coehoorn R. Giant Magnetoresistance and Magnetic Interactions in Exchange-Biased Spin-Valves // Handbook of magnetic materials / ed. by K. H. J. Buschow. – Amsterdam : Elsevier B.V., 2003. – Vol. 15. – P. 1–199.
4. Nogues J., Schuller I. K. J. Magn. Magn. Mat., 1999, vol.192, pp. 203–232. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)00266-2.
5. Men'shikov A.Z., Kazantsev V.A., Kuz'min N.N. Amorphous magnetism in iron-nickel manganese alloys. Pis'ma v JETP, 1976, vol. 23, no. 1, pp. 6–10. (In Russian)

6. Blinov I.V., Krinitsyna T.P., Korolev A.V., Matveev S.A., Arkhipova N.K., Milyaev M.A., Popov V.V., Ustinov V.V. Formation of Ordered NiFeMn Antiferromagnetic Phase in Permalloy/Manganese Bilayers in the Course of Thermomagnetic Treatment. *Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, pp. 335–341. DOI: 10.1134/S0031918X14040036.
7. Blinov I.V., Krinitsina T.P., Milyaev M.A., Popov V.V., Ustinov V.V. Unidirectional Anisotropy In Nanostructures With Antiferromagnetic NiFeMn Layer. *Sol. Stat. Phenomena*, 2015, vol. 233–234, pp. 517–521. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.517.
8. Yoon C.S., Kim S.J., Kim C.R. Structure and magnetic properties of termally annealed (Ni₈₀Fe₂₀)_{1-x}Mn_x thin films. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 94, no. 1, pp. 539–543. DOI: 10.1063/1.1583151.
9. Kim S.J., Lim D.H., Kim Suk Jun, Chong S., Yoon C.S., and Chang K. Magnetic properties of Phase-Separated (Ni₈₀Fe₂₀)_{1-x}Mn_x Thin Magnetic Films. *IEEE Trans. Magn.*, 2003, vol. 39, no. 5, pp. 2690–2692. DOI: 10.1109/TMAG.2003.815561.
10. Peng Xilin, Morrone Augusto, Nikolaev Konstantin, Kief Mark, Ostrowski Mark. Effect of material selection and background impurity on interface property and resulted CIP-GMR performance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, pp. 2902–2910. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.04.047.

Подана в журнал: 31.05.2018
УДК 669.1'24'74:539.216.2:537.621
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.006-013

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОДНОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{0,6}\text{Mn}_{0,4}$

И. В. Блинов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация*

 <http://orcid.org/0000-0002-4126-9351>;  blinov@imp.uran.ru

Ответственный автор. Электронная почта: blinov@imp.uran.ru
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620108, Екатеринбург, Российская Федерация
Тел.: +7 (343) 378–35–92

В работе исследовано влияние термообработки на фазовый состав и магнитные свойства однослойных пленок Ni-Fe-Mn. Образцы $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_{40}(50\text{нм})/\text{Ta}(5\text{нм})$ были приготовлены магнетронным напылением на постоянном токе на стеклянные подложки. Показано, что отжиг приводит к распаду ГЦК твердого раствора Ni-Fe-Mn на пермаллой ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) и марганец. В отожженных образцах при охлаждении образца в магнитном поле формируется однонаправленная анизотропия, обусловленная обменным взаимодействием ферромагнитных областей $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ и антиферромагнитных областей Mn. Смещение петли магнитного гистерезиса составляет $H_{\text{ex}} = 317 \text{ Э}$.

Ключевые слова: фазовый распад, сплав Ni-Fe-Mn, пермаллой, марганец, однонаправленная анизотропия.

1. Введение

Эффект обменного смещения или однонаправленная анизотропия, возникающая за счет обменного взаимодействия на интерфейсе между ферромагнитными (ФМ) и антиферромагнитными (АФ) материалами, привлекает внимание исследователей как в плане решения фундаментальных вопросов взаимодействия в тонкопленочных объектах, так и в плане возможного практического применения. В последние десятилетия тонкие антиферромагнитные пленки обширно исследуются из-за их высокого потенциала для создания устройств, широко используемых в различных технических приложениях, таких как датчики магнитного поля, магнитная память и другие [1]. Антиферромагнитные материалы, включающие марганец, являются основой для приготовления систем с обменным смещением [2, 3]. За последнее время исследовано достаточно много металлических антиферромагнитных материалов, демонстрирующих в контакте с ФМ эффект однонаправленной анизотропии. Большинство из них – двойные сплавы, содержащие марганец как основной элемент (FeMn, IrMn, CrMn, NiMn, PtMn) [4]. В свою очередь малоисследованные тройные сплавы металлической системы Ni-Fe-Mn также могут быть использованы для формирования обменного смещения в ФМ-материалах, поскольку объемная фазовая диаграмма показывает, что неупорядоченные твердые растворы в системе Ni-Fe-Mn с определенной концентрацией компонентов являются антиферромагнетиками [5].

Ранее было показано, что на основе неупорядоченного тройного АФ-сплава Ni-Fe-Mn возможно создание сред с внутренним магнитным смещением [6]. Также установлено, что в системе Ni-Fe-Mn возможно образование упорядоченной АФ фазы Ni-Fe-Mn, которая харак-

теризуется высокими значениями температуры блокировки и полем обменного смещения, по сравнению с тройными сплавами Ni-Fe-Mn. Данная упорядоченная фаза была получена при помощи термомагнитной обработки двухслойных пленок, содержащих слои пермаллоя и марганца [7]. Авторы работ [8, 9] пытались получить эту фазу путем отжига однослойных пленок состава $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{1-x}\text{Mn}_x$ при концентрации марганца в диапазоне (5–60) ат. %. Однако при отжиге образцов происходил фазовый распад сплава Ni-Fe-Mn на марганец и пермаллой. Таким образом, в отожженных пленках $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{1-x}\text{Mn}_x$ можно ожидать возникновение однонаправленной анизотропии, однако такие исследования не были выполнены.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния термообработки на фазовый состав и магнитные свойства однослойных пленок $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{0,6}\text{Mn}_{0,4}$. Согласно [5] состав этого тройного сплава соответствует области упорядоченной фазы NiMn.

2. Образцы и методика эксперимента

Образцы стекло/ $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_{40}$ (50нм)/Ta(5нм) были приготовлены магнетронным напылением на модернизированной установке УИПН-2 на стеклянные подложки (Corning) при комнатной температуре. Толщина пленок контролировалась по известному времени напыления. Полученные образцы были подвергнуты термообработке при давлении $P = 10^{-5}$ Па при температурах 300 °С; 400 °С и 500 °С в течение 3 ч. Исследование структуры поверхности образцов проводилось с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ 2000, работающего в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ). Исследование фазового состава образцов проводилось методом рентгеновской дифракции. Измерения выполнялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в излучении CrK_α . Магнитные измерения были выполнены на СКВИД-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design). Коэрцитивная сила H_c и поле смещения H_{ex} определялись из петель гистерезиса как половина ширины петли и сдвиг центра петли гистерезиса относительно нуля по оси магнитного поля.

3. Результаты и обсуждение

Для исследования возможности образования упорядоченной АФ-фазы, образцы $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_{40}$ были подвергнуты термообработке в интервале температур 300–500 °С в течение 3 ч. Оказалось, что начиная с температуры отжига $T_{отж} = 300$ °С в исследуемых образцах происходит распад гомогенного твердого раствора $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_{40}$ на ФМ-области, содержащие пермаллой $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, и АФ-области высокой концентрацией марганца. На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы образца стекло/ $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_{40}$ (50нм)/Ta(5нм) до (а) и после термообработки при $T_{отж} = 400$ °С в течение 3 ч (б).

Анализ дифрактограмм показал, что до термообработки на дифрактограмме присутствуют только рефлексы, соответствующие твердому раствору Ni-Fe-Mn: (111), (200), имеющему ГЦК-структуру с параметром кристаллической решетки $a = 0,368$ нм.

После отжига возникают новые структурные пики, соответствующие пермаллою $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})$: (111), (200), – и α -Mn: (330), (332), (431). Параметр кристаллической решетки $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, определенный из дифрактограммы, равен $a = 0,354$ нм и согласуется с данными работы [10]. После напыления образец характеризуется малым значением шероховатости поверхности ($R_{rms} = 0,9$ нм (рис. 2 а). С ростом температуры отжига происходят значительные изменения рельефа поверхности пленки. Это иллюстрирует рис. 2 б. После термообработки при температуре 400 °С – 3 ч увеличение шероховатости до $(R_{rms} = 2,5$ нм сопровождается изменениями рельефа поверхности. На отдельных участках пленки образуются кристаллиты со средними размерами 300–500 нм. Такие изменения могут быть вызваны процессами рекристаллизации под воздействием отжига, релаксации дефектов структуры на поверхности образца и фазовым распадом.

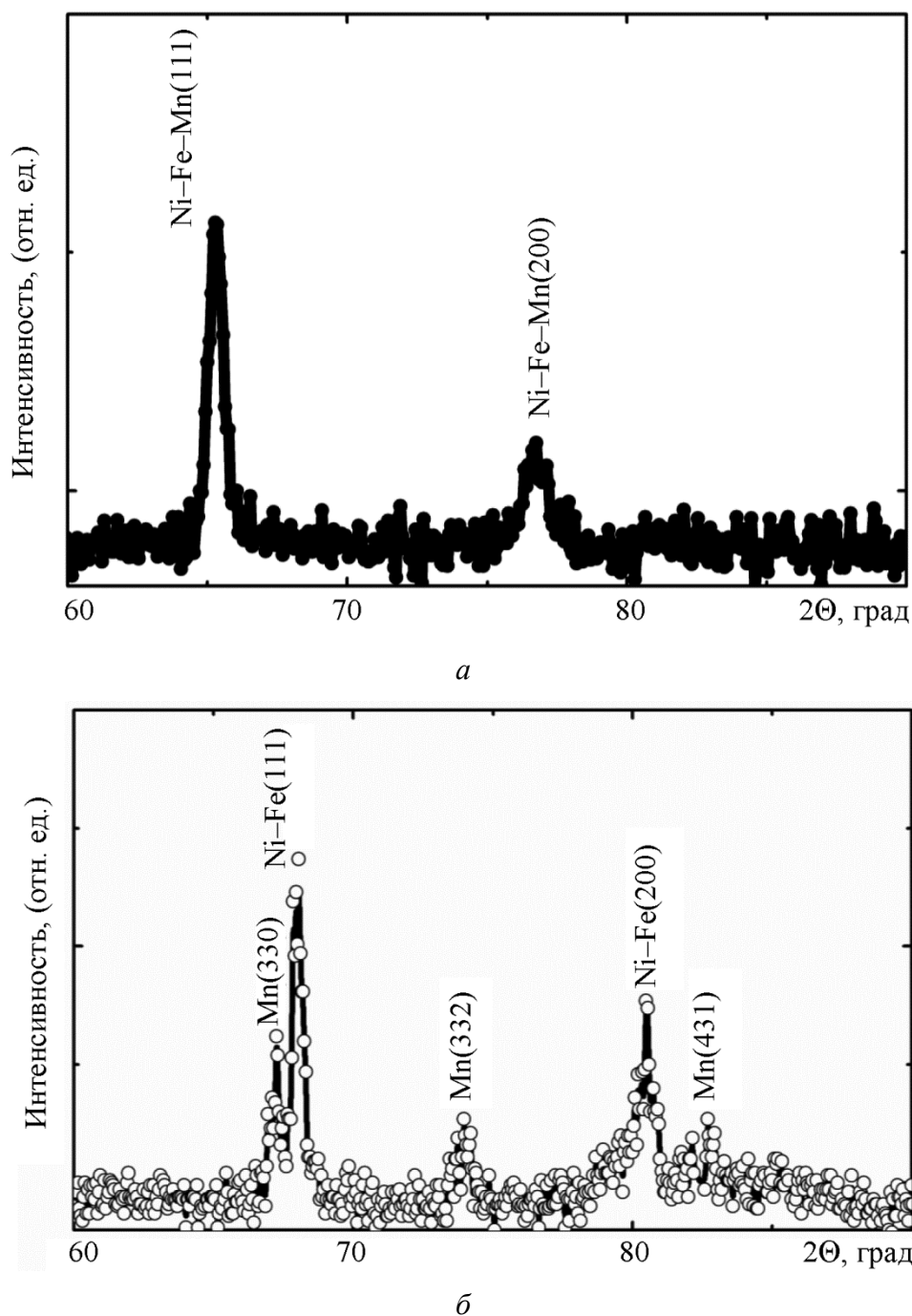


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образца стекло/ $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_{40}(50\text{nm})/\text{Ta}(5\text{nm})$ до (а) и после (б) термомагнитной обработки при $T_{\text{отж}} = 400^\circ\text{C} - 3$ ч. Излучение $\text{CrK}\alpha$.

Магнитные измерения показали, что магнитный момент образца после напыления близок к нулю. Согласно [5] сплав $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_{40}$ находится в АФ-состоянии. Отжиг образца приводит к возникновению магнитного момента и появлению петли магнитного гистерезиса с коэрцитивной силой $H_c = 50$ Э (рис. 3). Таким образом, структурные данные, свидетельствующие о формировании фазы $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ при отжиге, подтверждаются данными магнитных измерений. Высокое значение коэрцитивной силы после отжига, по-видимому, обусловлены неоднородностью по составу ФМ-материала, приводящей к неоднородности магнитных характеристик. Эта неоднородность может быть обусловлена образованием ФМ-областей с различной концентрацией марганца при фазовом распаде сплава $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_{40}$.

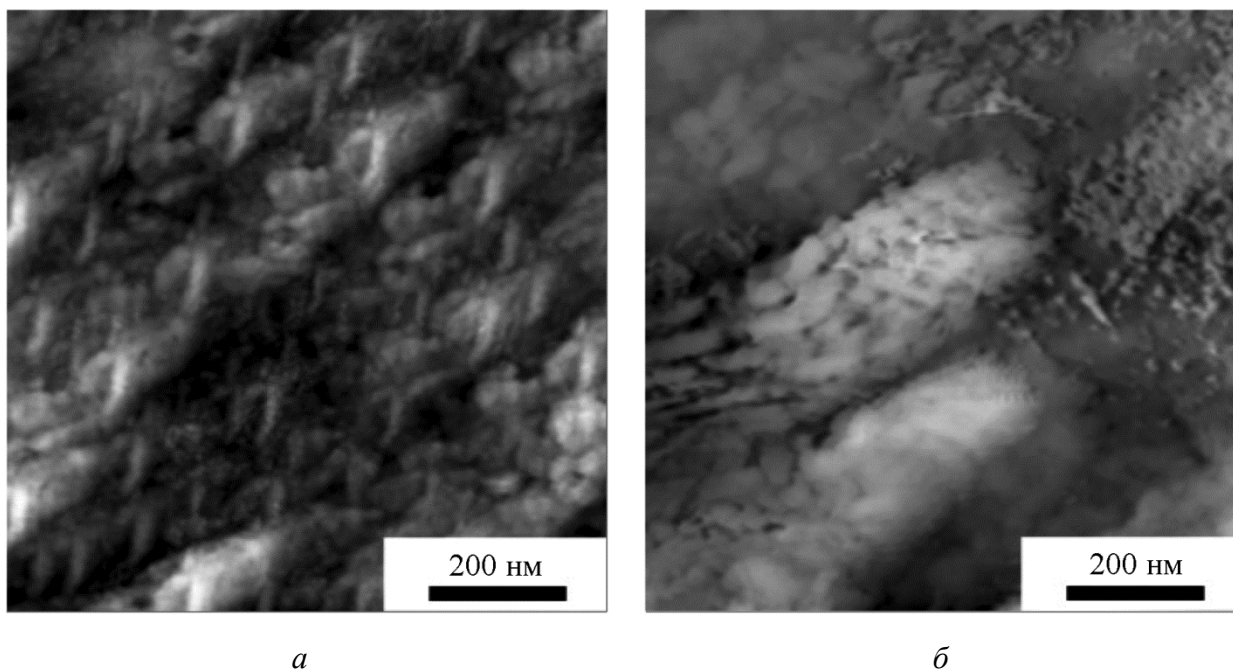


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности образца (а) до и (б) после отжига $400\text{ }^{\circ}\text{C} - 3\text{ ч}$

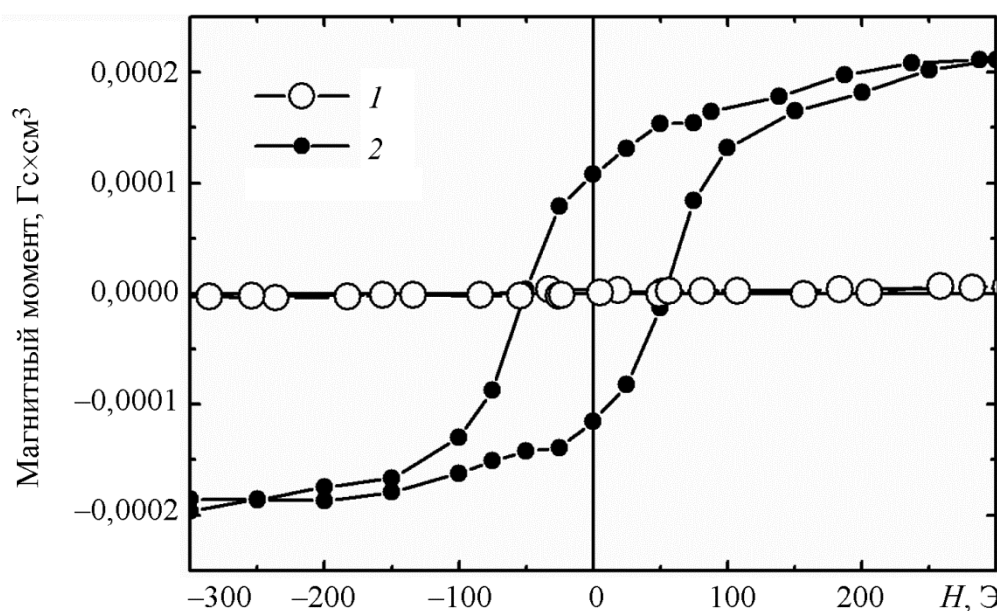


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса образца стекло/ $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_{40}$ (50нм)/Ta(5нм) после напыления (1) и после отжига при $T_{\text{отж}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2)

На рис. 4 изображены петли магнитного гистерезиса отожженного образца после охлаждения в магнитном поле 50 кЭ до 120 К (1); до 10 К (2).

Скорость охлаждения составляла 3,5 К/мин. Как видно из рис. 4, при охлаждении пленки в магнитном поле до 10 К в образце формируется однонаправленная анизотропия. Коэрцитивная сила возрастает до $H_c = 1050\text{ Э}$ и происходит смещение петли магнитного гистерезиса на величину $H_{\text{ex}} = 317\text{ Э}$. Это обусловлено обменным взаимодействием ферромагнитных областей $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ и антиферромагнитных областей Mn. Смещение петли гистерезиса происходит только при охлаждении до 10 К, т. е. ниже температуры Нееля ($T_N = 90\text{ К}$) [4].

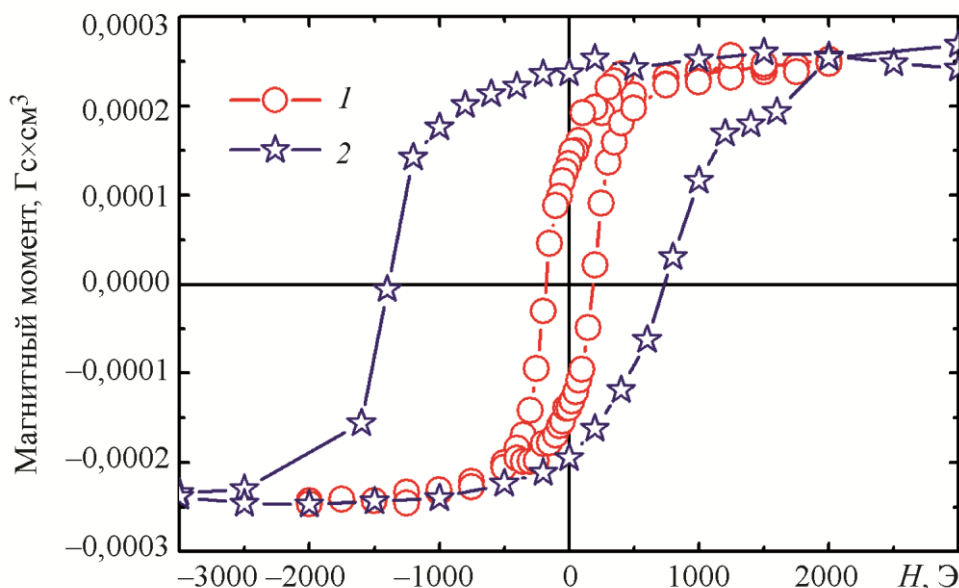


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса образца стекло/ $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_{40}$ (50нм)/Ta(5нм) после термообработки при $T_{\text{отж}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C} - 3\text{ ч}$. Охлаждение в магнитном поле 50 кЭ до (1) 120 К, (2) 10 К

4. Заключение

Проведенные исследования однослойных пленок, приготовленных из сплава $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Mn}_4$, показали, что при термообработке выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ образования упорядоченной антиферромагнитной фазы Ni-Fe-Mn не происходит, а происходит распад на две фазы – марганец и пермаллой. При этом в образцах формируется однонаправленная анизотропия, обусловленная обменным взаимодействием ФМ-областей, содержащих $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, и АФ-областей Mn.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Спин» №АААА-А18-118020290104-2 и проекту №18-10-2-37 Программы УрО РАН. Магнитные измерения выполнены на оборудовании ОМИ ЦКП ИЦ НПМ, рентгенографические исследования выполнены в ОРА ЦКП ИЦ НПМ.

Список литературы

1. Giant Magnetoresistance: Basic Concepts, Microstructure, Magnetic Interactions and Applications / I. Ennen, D. Kappe, T. Rempel, C. Glenske, A. Hütten // Sensors. – 2016. Vol. 16, no. 6. – P. 904. – DOI: 10.3390/s16060904.
2. Magnetoresistive sensors / P. P. Freitas, R. Ferreira, S. Cardoso, F. Cardoso // J. Phys.: Condens. Matt. – 2007. – Vol.19, no. 16. – P. 165221-1–21. – DOI: 10.1088/0953-8984/19/16/165221.
3. Coehoorn R. Giant Magnetoresistance and Magnetic Interactions in Exchange-Biased Spin-Valves // Handbook of magnetic materials / edited by K. H. J. Buschow. – Vol. 15. – Amsterdam : Elsevier B.V., 2003. – P. 1–199.
4. Nogues J., Schuller I. K. Exchange bias // J. Magn. Magn. Mat. – 1999. – Vol.192. – P. 203–232. – DOI: 10.1016/S0304-8853(98)00266-2.
5. Меньшиков А. З., Казанцев В. А., Кузьмин Н. Н. Амorfный магнетизм в железоникельмарганцевых сплавах // Письма в ЖЭТФ. – 1976. – Т. 23, № 1. – С. 6–10.

6. Unidirectional Anisotropy In Nanostructures With Antiferromagnetic NiFeMn Layer / I. V. Blinov, T. P. Krinitsina, M. A. Milyaev, V. V. Popov, V. V. Ustinov // Sol. Stat. Phenomena. – 2015. – Vol. 233–234. – P. 517–521. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.517.
7. Formation of Ordered NiFeMn Antiferromagnetic Phase in Permalloy/Manganese Bilayers in the Course of Thermomagnetic Treatment / I. V. Blinov, T. P. Krinitsyna, A. V. Korolev, S. A. Matveev, N. K. Arkhipova, M. A. Milyaev, V. V. Popov, V. V. Ustinov // Physics of Metals and Metallography. – 2014. – Vol. 115. – P. 335–341. – DOI: 10.1134/S0031918X14040036.
8. Yoon C. S., Kim S. J., Kim C. R. Structure and magnetic properties of termally annealed (Ni₈₀Fe₂₀)_{1-x}Mn_x thin films // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94. – No. 1. – P. 539–543. – DOI: 10.1063/1.1583151.
9. Magnetic properties of Phase-Separated (Ni₈₀Fe₂₀)_{1-x}Mn_x Thin Magnetic Films / S. J. Kim, D. H. Lim, Suk Jun Kim, S. Chong, C. S. Yoon, and K. Chang // IEEE Trans. Magn. – 2003. – Vol. 39, no. 5. – P. 2690–2692. – DOI: 10.1109/TMAG.2003.815561.
10. Effect of material selection and background impurity on interface property and resulted CIP-GMR performance / Xilin Peng, Augusto Morrone, Konstantin Nikolaev, Mark Kief, Mark Ostrowski // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2009. – Vol. 321 – P. 2902–2910. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.04.047.

Received: 19.04.2018

Revised: 17.05.2018

Accepted: 29.06.2018

DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.014-022

THE STUDY AND DEVELOPMENT OF POLYETHYLENE COMPOSITE ELECTRICALLY CONDUCTIVE MATERIALS

E. S. Petukhova^{1, a)*}, P. N. Petrova^{1, b)}, M. D. Sokolova^{1, c)}, A. L. Fedorov^{1, d)},
A. G. Argunova^{1, e)}, D. A. Grunenkov², and E. V. Chikachev²

¹*Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, 1 Oktyabrskaya St., Yakutsk, 677891, Russian Federation*

²*Sakhaneftegazbyit JSC, 3 Chiryaeva St., Yakutsk, 677000, Russian Federation*

a)  <https://orcid.org/0000-0002-2091-725X>;  evgspar@rambler.ru;

b)  <https://orcid.org/0000-0002-1859-8034>;  ppavlina@yandex.ru ;

c)  <https://orcid.org/0000-0002-1934-5573>;  marsokol@mail.ru ;

d)  <https://orcid.org/0000-0002-1718-2643>;  gelfverb@mail.ru;

e)  parnikova@inbox.ru

*Corresponding author. E-mail: evgspar@rambler.ru

Address for correspondence: 677891, Yakutsk, ul. Oktyabrskaya, 1, Russian Federation

Tel.: 8 924 662 90 45; fax: (4112)35 73 33

The article presents the results of research of electrically conductive materials intended for storage and transportation of fuels. Materials based on imported components and on a composition with ingredients partially replaced by domestic raw materials are developed. The obtained materials meet the requirements for the intended application, including operation in the climatic conditions of the Republic of Sakha (Yakutia).

Keywords: polyethylene, conductive compound, conductive composite, physical and mechanical characteristics, specific volumetric electrical resistance, climatic tests.

Acknowledgment

The work was performed within the state assignment from FASO Russia, No. 0377-2016-0004.

References

1. Malenahalli Halappa Naveen, Nanjanagudu Ganesh Gurudatt, Yoon-BoShim. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Applied Materials Today*, 2017, vol. 9, pp. 419–433. DOI 10.1016/j.apmt.2017.09.001.
2. Ramanujam B. T. S., Annamalai Pratheep K. Conducting polymer graphite binary and hybrid composites: structure, properties, and applications. In: Vijay Kumar Thakur, ed. *Hybrid Polymer Composite Materials Applications*. Elsevier, 2017, pp. 1–29.
3. Yongfang Li. Conducting polymers. In: Yongfang Li, ed. *Organic optoelectronic materials*. Springer International Publishing, Switzerland, 2015, pp. 23–50.
4. Blythe T. and Bloor D. Electrical Properties of Polymers. Cambridge University Press, 2008, 496 p.
5. Gadeev A. *Uglenapolnennyye ehlektroprovodyashchie polimernyye kompozitsii dlya 3D-pechati* [Coal-Filled Conducting Polymer Compositions for 3D Printing]. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017, 72 p. (In Russian).
6. Makarova L.E., Nesterov A.A., Moskalev V.A., Sidoruk M.L. Behavior of conducting polymer due to environmental effect // *Elektronnyi Nauchnyi Zhurnal Sovremennyye Problemy Nauki*

i Obrazovaniya, 2015, No. 2–2. – Available at: <https://www.science–education.ru/pdf/2015/2-2/686.pdf> (date of access: 26.03.2018). (In Russian).

7. Sheremeta I.A., Sidorov A.I. On the effect of carbon additives on the process of polymer surface electrization. In: *Nauka YUUrGU*, Proceedings of the 67th Scientific Conference, 2015, pp. 478–486. (In Russian).

8. Gul V.E., Shenfil L.Z. *Elektroprovodyashchie polimernye kompozitsii* [Conducting Polymer Compositions]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 240 p. (In Russian).

9. Available at: http://sngs.ykt.ru/sites/default/files/DOCUMENTS/INFORM/Klientam/2015/01_Положение%20о%20тарифированных%20нефтепродуктов.pdf (in Russian).

10. Markov V.A. Conductive polymer composites with a high positive temperature coefficient of electrical resistance for self-regulating heaters. *Synopsis of Ph. D. Thesis*, M., 2014, 25 p. (In Russian).

Подана в журнал: 19.04.2018

УДК 541.67

DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.014-022

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Е. С. Петухова^{1, а)*}, П. Н. Петрова^{1, б)}, М. Д. Соколова^{1, в)}, А. Л. Федоров^{1, г)},
А. Г. Аргунова^{1, д)}, Д. А. Груненко², Э. В. Чикачев²

¹ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Российская Федерация

²АО «Саханефтегазсбыт», г. Якутск, Российская Федерация

а)  <https://orcid.org/0000-0002-2091-725X>;  evgspar@rambler.ru;
б)  <https://orcid.org/0000-0002-1859-8034>;  ppavlina@yandex.ru ;
в)  <https://orcid.org/0000-0002-1934-5573>;  marsokol@mail.ru ;
г)  <https://orcid.org/0000-0002-1718-2643>;  gelverb@mail.ru;
д)  parnikova@inbox.ru

*Ответственный автор. Электронная почта: evgspar@rambler.ru

Адрес для переписки: 677891, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1, Российская Федерация

Тел.: 8–924–662–90–45; факс: (4112)35–73–33

В статье изложены результаты исследования электропроводящих материалов, предназначенных для хранения и транспортировки топлив. Разработаны материалы из импортных компонентов, а также с составом, ингредиенты которого частично замещены на отечественное сырье. Полученные материалы соответствуют требованиям к предполагаемой области применения, в том числе, в климатических условиях Республики Саха (Якутия).

Ключевые слова: полиэтилен, электропроводящий компаунд, электропроводящий композит, физико-механические характеристики, удельное объемное электрическое сопротивление, климатические испытания.

1. Введение

Полимерные материалы имеют некоторые ограничения по областям применения, определяющиеся их склонностью к накоплению статического электричества в процессе переработки и эксплуатации. В настоящее время речь идет не только о создании полимерных материалов, способных рассеивать статические разряды, но о все более широком применении электропроводящих композитов в области точной электроники, носителей памяти, антистатических покрытий на крупногабаритные металлические конструкции, электродов различного назначения и т. п. [1, 2].

Одной из наиболее востребованных областей применения электропроводящих композитов является производство полимерной тары, предназначенной для хранения и перевозки различных нефтепродуктов. В рамках решения задачи обеспечения топливом отдаленных районов Республики Саха (Якутия) (РС(Я)) компанией АО «Саханефтегазсбыт» было организовано производство пластиковой тары и разработаны маршруты поставок, обеспечивающих бесперебойное снабжение сельских поселений, полевых подразделений геологических, горно-добывающих, строительных и иных организаций, нуждающихся в своевременном обеспечении моторными топливами. Для организации такого производства были оформлены технические условия ТУ 2297–001–52500864–2012 «Канистры полиэтиленовые для дизельного топлива и бензина», регламентирующие требования к материалу, из которого изготовлена канистра, правила техники безопасности хранения и перевозки топлив и т. п. Одним из важнейших требований к материалу является наличие постоянных электропроводных

свойств для рассеивания статического электричества в топливе (пп. 1.3.1 ТУ). Эффективный диапазон объемного удельного электрического сопротивления для таких материалов согласно данным [8], составляет не более 10^6 Ом·см.

Придать полимерам стойкие электропроводящие свойства возможно путем строгого регулирования их структуры с созданием практически бездефектных макромолекулярных цепей с сопряженными двойными связями [3, 4]. Однако подход, заключающийся в разработке полимерных композитов, содержащих в качестве наполнителей различные электропроводящие добавки (в основном углеродные), нашел более широкое применение [5–7].

Таким образом, цель работы – разработка и исследование полиэтиленовых композиционных электропроводящих материалов со значениями объемного удельного электрического сопротивления не более 10^6 Ом·см, предназначенных для хранения и транспортировки топлив.

2. Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали как импортное, так и отечественное сырье. Первоначальный состав электропроводящего композита разрабатывался с использованием полиэтилена (ПЭ) низкого давления высокой плотности фирмы «Lotte» HDPE BL5200 (Корея) и полимерного саженаполненного компаунда на основе ПЭ низкого давления высокой плотности марки PRE-ELEC PE1296 фирмы Premix (Финляндия).

Аналогичный материал разрабатывался с использованием сырья отечественного производства. Изучение отечественного рынка позволило выделить 4 основные марки ПЭ экструзионно-выдувного назначения, предназначенных для раздува тары объемом более 20 л.: 283-73; ПЭНТ74-15; ПЭНТ74-17 (ПАО «Казаньоргсинтез»); PE6252J (ПАО «Нижекамскнефтехим»). С учетом распространенности и рекомендаций производителей для дальнейших исследований использовали ПЭ марки 273-83.

Композиты изготавливали с использованием лабораторного пластикордера PL2200 Brabender (Германия) согласно технологической схеме представленной на рис. 1. ПЭ и наполнители (компаунды) смешивали в роторном смесителе пластикордера при температуре 180 °С и скорости вращения валков 30 об/мин в течение 10 мин. Полученную смесь непосредственно после смешения (практически не охлаждая) механически измельчали до необходимых размеров. Затем экструдировали ленты шириной 2–2,5 см и толщиной 1,8–2,5 мм. Длина лент определялась количеством материала.

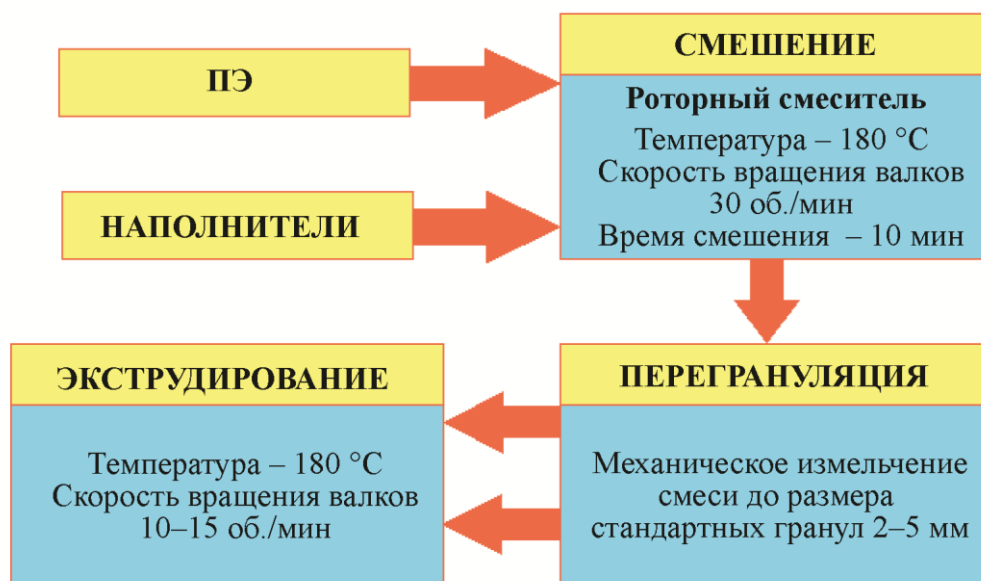


Рис. 1. Технологическая схема изготовления полиэтиленовых композитов

Физико-механические характеристики полученных материалов при растяжении определяли по ГОСТ 11262-80 на универсальной разрывной машине UTS-2 (Германия). Испытания проводили на образцах-лопатках Тип 5 при скорости движения траверс 50 мм/мин при комнатной температуре.

Удельное объемное электрическое сопротивление определяли по ГОСТ 20214-74. Измерение производилось по схеме, состоящей из источника постоянного напряжения, измерителя напряжения, измерителя тока, электродов и образца. Источником постоянного тока был источник питания постоянного тока Б5-49, с возможностью регулировки выходного напряжения в интервале 0,1–99,9 В, измерителем напряжения и силы тока – цифровой мультиметр Victor VC9805A+. Образцы для исследования представляли собой полосы длиной 100 мм, шириной 10 мм. Толщина образцов колебалась в диапазоне 1,8–2,5 мм. Испытания проводились при комнатной температуре.

Программа климатических испытаний разрабатываемых материалов была составлена с учетом требований ГОСТ 7.908-83. Контрольными показателями были физико-механические характеристики материалов при растяжении, плотность (ГОСТ 15139-69), набухание (ГОСТ Р ИСО 1817-2009 по аналогии с резинами) в среде бензина (АИ-92), объемное удельное электрическое сопротивление.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания образцов в спирте. Для исследования использовали небольшие фрагменты полиэтиленовых лент заданного состава, изъятые из разных участков испытываемого материала.

Набухание определялось как увеличение массы образцов (20×10×2 мм) после их продолжительной выдержки в агрессивной среде. Поскольку разрабатываемый материал предназначен для раздува емкостей для хранения и транспортировки бензина, в качестве агрессивной среды был выбран бензин АИ-92.

3. Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены значения физико-механических свойств и объемного удельного электрического сопротивления электропроводящих материалов, изготовленных из импортного сырья.

Таблица 1 – Физико-механические характеристики и удельное объемное электрическое сопротивление электропроводящих композитов на основе импортного сырья (компаунд марки PE1296 и ПЭНД марки BL5200)

Содержание PE1296, С, мас. %	Модуль упругости, Е, МПа	Относительное удлинение при разрыве, ϵ , %	Предел текучести, σ_t , МПа	Прочность при разрыве, σ_p , МПа	Удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·см
0	1232	802	28,1	16,7	–
40	1288	519	28,2	16,8	–
50	1305	263	28,5	17,7	169,0
60	1302	206	27,6	17,6	20,6
70	1300	63	26,9	17,7	5,5
80	1309	25	26,9	18,0	2,3
90	1311	11	26,4	20,0	1,1
100	1332	8	26,0	22,8	0,6

Видно, что проводимостью обладают образцы с содержанием компаунда PE1296 выше 50 мас. %, причем удельное сопротивление таких материалов находится в заданном диапазоне. Снижение показателя удельного сопротивления с повышением содержания компаунда, обусловленное ростом плотности электропроводящей углеродной сетки, было не столь существенным и сопровождалось значительным снижением удлинения при разрыве. Показатели предела текучести, прочности при разрыве и модуля упругости композитов с высоким содержанием электропроводящей добавки находились на уровне композита, содержащего 50 мас. % компаунда. Исходя из полученных результатов, для производства канистр для розлива, хранения и транспортировки топлив был рекомендован именно этот состав. Канистры из разработанного материала успешно эксплуатируются в РС(Я) в течение более чем 3 лет, согласно положению, опубликованному на сайте АО «Саханефтегазбыт» [9].

С учетом внешней экономической политики и ростом цен на импортное сырье возникла необходимость обеспечить импортозамещение компонентов, используемых в настоящее время для производства канистр. С этой целью базовая марка ПЭ низкой плотности HDPE BL5200 была заменена на ПЭ марки 273-83 отечественного производства (ПАО «Казаньоргсинтез»).

Особенностью применения разрабатываемых материалов для канистр является эксплуатация в климатических условиях РС(Я) – после заполнения топливом канистры некоторое время хранятся в открытых проветриваемых складах производственного цеха, затем погружаются в контейнеры для перевозки, после доставки канистры также некоторое время хранятся в районных складских помещениях. С учетом климатических особенностей РС(Я) материал канистр подвергается воздействию таких факторов как высокие и низкие сезонные температуры, перепады температур, переменная влажность и т.п. Перечисленные климатические факторы могут оказывать существенное влияние на эксплуатационные свойства материала, в связи с чем в настоящее время осуществляются длительные климатические исследования разрабатываемого материала. В табл. 2 представлены результаты исследования физико-механических свойств, набухания, плотности, удельного сопротивления композитов состава 50 мас. % ПЭ марки 273-83 и 50 мас. % компаунда PE1296, в том числе после 1, 3 и 6 месяцев экспонирования на испытательном полигоне Института проблем нефти и газа СО РАН (г. Якутск). Перепад температур в выбранном интервале экспонирования составлял 80 °С с минимумом при минус 47,2 °С и максимумом при 32,8 °С. Средняя температура составляла минус 14,7 °С. Контрольные образцы хранили в комнатных условиях при температуре 20–23 °С.

Видно, что физико-механические характеристики полученного материала не уступают характеристикам материала, изготовленного из импортного сырья (контроль 0 мес.). Причем показатель удлинения при разрыве в 3,3 раза выше аналога. Удельное сопротивление на порядок выше, чем у материала, изготовленного из импортного сырья, однако находится в допустимом для таких материалов диапазоне.

При хранении материала в помещении (контроль 1, 3, 6 мес.) происходит некоторое снижение прочности (до 10 %) и удлинения при разрыве (до 22 %), повышение предела текучести (до 14 %) и модуля упругости (до 13 %). Примерно такие же изменения в свойствах наблюдаются у образцов, экспонированных на полигоне.

Несколько иные закономерности прослеживаются в изменении свойств образцов, экспонировавшихся в среде бензина (АИ92). Наиболее существенные изменения характеристик проявляются после 1 мес. хранения в эксплуатационной среде – наблюдается повышение удлинения и прочности при разрыве до 15 и 19 %, соответственно и снижение модуля упругости до 38 %. Однако после 6 мес. выдержки в среде бензина все свойства материала выравниваются и практически соответствуют первоначальным данным. Таким образом, не смотря на то, что изменение характеристик с течением времени наблюдаются в довольно значительном диапазоне, физико-механические показатели не падают ниже показателей материала, изготовленного из импортного сырья.

Таблица 2 – Климатические испытания полиэтиленовых электропроводящих материалов
состава ПЭ марки 273-83/PE1296 (50/50 мас. %)

Показатель	Контроль (0 мес.)	Контроль (1 мес.)	Полигон (1 мес.)	Бензин (1 мес.)	Контроль (3 мес.)	Полигон (3 мес.)	Бензин (3 мес.)	Контроль (6 мес.)	Полигон (6 мес.)	Бензин (6 мес.)
σ_p , МПа	27,1	29,8	22,4	32,2	26,7	23,3	23,4	24,3	23,9	22,3
σ_T , МПа	23,3	24,8	25,6	21,4	23,6	24,8	22,1	26,7	26,0	23,4
ε_p , %	870,7	868,7	670,6	1001,3	809,5	677,7	700,9	675,0	660,5	622,1
ε_T , %	7,8	7,9	7,4	11,5	7,0	7,2	9,2	7,3	7,3	7,7
E, МПа	1222,0	1278,4	1383,8	886,8	1233,6	1352,2	1111,9	1400,8	1384,7	1199,9
ρ , г/см ³	1,0126	1,0184	1,0517	1,0461	1,0562	1,0527	1,0353	1,0218	1,0412	1,0461
ΔQ , %				+0,62			+3,93			+0,76
ρ_v , Ом·см	4557,7	3880,7	24,1	116,9	2435,2	19,8	111,2	240,3	38,3	85,6

Примечание. σ_p – прочность при разрыве; σ_T – предел текучести; ε_p – удлинение при разрыве; ε_T – удлинение при пределе текучести; E – модуль упругости; ρ – плотность; ΔQ – набухание; ρ_v – удельное объемное электрическое сопротивление.

Набухание в среде бензина составляет 1–4 % и определяется, вероятно, температурой окружающей среды, продолжительностью экспонирования и процессами расширения и сжатия образцов при различных температурных условиях.

Значения удельного объемного электрического сопротивления образцов с течением времени снижаются, т. е. электропроводность материала повышается. В работе [10] рассмотрены случаи снижения объемного удельного сопротивления полимерных электропроводящих материалов при повышении температуры (вплоть до температуры плавления), что сопровождается вытеснением технического углерода в аморфные межкристаллитные области и формированием новой токопроводящей системы. Причем отмечается, что формирование таких систем продолжается и после охлаждения таких материалов (т. е. в твердом полимере). Вероятно, те же процессы происходят в рассматриваемом композите при воздействии естественных колебаний температуры окружающего воздуха, в особенности в положительном диапазоне. Система полимер/углеродный наполнитель переходит в равновесное состояние, что сопровождается формированием более равномерной электропроводящей углеродной сетки. Особенно интенсивно процесс перераспределения частиц углерода протекает в среде бензина, что вероятно связано с проникновением жидкого органического вещества (бензина) в межсферолитное пространство и вовлечением в этот процесс электропроводящих частиц, также обеспечивающее их более равномерное распределение.

4. Заключение

В результате исследований выявлено оптимальное содержание электропроводящего компаунда в полимерной матрице для обеспечения необходимого уровня удельного объемного электрического сопротивления материала.

Установлено, что замещение импортного ПЭ на ПЭ отечественной марки позволяет получить материал с необходимыми свойствами, что в дальнейшей перспективе может дать положительный экономический эффект при производстве изделий из этого материала. Кроме того, импортозамещение сырья обеспечит вовлечение в производственный процесс предприятий Российской Федерации, что в настоящее время соответствует государственной экономической политике.

Климатические испытания показали, что несмотря на некоторые изменения физико-механических и электрических свойств, в зависимости от продолжительности экспозиции, разработанный электропроводящий композит демонстрирует пригодность к эксплуатации в качестве материала для изготовления тары, предназначенной для транспортировки и хранения бензина и других нефтепродуктов в условиях РС(Я).

Благодарность

Работа выполнена по Госзаданию ФАНО РФ 0377-2016-0004.

Литература

1. Malenahalli Halappa Naveen, Nanjanagudu Ganesh Gurudatt, Yoon-BoShim. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review // *Applied Materials Today*. – 2017. – Vol. 9. – P. 419–433. – DOI 10.1016/j.apmt.2017.09.001.
2. Ramanujam B. T. S., Pratheep K. Annamalai. Conducting polymer graphite binary and hybrid composites: structure, properties, and applications // *Hybrid Polymer Composite Materials Applications* / ed. by Vijay Kumar Thakur. – Elsevier, 2017. – P. 1–29.
3. Li Yongfang. Conducting polymers // *Organic optoelectronic materials* / ed. by Yongfang Li. – Springer International Publishing, Switzerland, 2015. – P. 23–50.
4. Блайт Э. Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. – М. : Физматлит, 2008. – 377 с.

5. Гадеев А. Угленаполненные электропроводящие полимерные композиции для 3D-печати. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. – 72 с.
6. Особенности поведения электропроводящего полимера в результате воздействия внешней среды / Л. Е. Макарова, А. А. Нестеров, В. А. Москалев, М. Л. Сидорук // Электронный научный журнал «Современные проблемы науки и образования». – 2015. – № 2–2. – URL: <https://www.science-education.ru/pdf/2015/2-2/686.pdf> (дата обращения: 26.03.2018).
7. Шеремета И. А., Сидоров А. И. О влиянии углеродных добавок на процесс электризации полимерных поверхностей // Наука ЮУрГУ : материалы 67-й научной конференции, 2015. – С. 478–486.
8. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. – М. : Химия, 1984. – 240 с.
9. Положение о порядке поступления, хранения, отпуска и учета нефтепродуктов тарированных в полиэтиленовые канистры на нефтебазах и автозаправочных станциях ОАО «САХАНЕФТЕГАЗСБЫТ». – URL: http://sngs.ykt.ru/sites/default/files/DOCUMENTS/INFORM/Klientam/2015/01_Положение%20о%20тарированных%20нефтепродуктов.pdf
10. Марков В. А. Электропроводящие полимерные композиты с повышенным положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления для саморегулирующихся нагревателей : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2014. – 25 с.

Received: 29.04.2018
Revised: 25.05.2018
Accepted: 29.06.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.023-033

MODELING OF TANK DAMAGE SCENARIOS CAUSED BY FOUNDATION SUBSIDENCE

E. M. Reizmunt^{a)*}, S. V. Doronin^{b)}

*Institute of Computational Technologies, SB RAS, Krasnoyarsk Branch Office,
53 Mira Ave., 660049, Krasnoyarsk, Russian Federation*

a)  <https://orcid.org/0000-0003-1631-893X> ;  e.sigova@gmail.com;
b)  <https://orcid.org/0000-0002-5256-3871> ;  sdoronin@ict.nsc.ru

*Corresponding author. E-mail: e.sigova@gmail.com

Address for correspondence: P.O. Box: 25515, 660049, Krasnoyarsk, the Russian Federation
Tel.: +7(391)227 72 96

A computational model of the accumulation of vertical steel tank damage caused by non-uniform foundation subsidence is developed. This model is a tool for analyzing the structure damage scenarios when the structure interacts with the system environment. The nature and sequence of damage initiation and accumulation (elastic-plastic strains, bottom and wall buckling) in the tank are investigated.

Keywords: tank, foundation subsidence, damage accumulation, scenario, computational model.

References

1. Makhutov N.A., Kotousov A.G. Principles of increasing the safety of complex technical systems. *Zashchita Metallov*, 1996, vol. 32, no. 4, pp. 346–351. (In Russian).
2. Ishlinsky A.Yu. *Mekhanika. Kn. 1: Oktyabr i nauchno-tehnicheskii progress* [Mechanics. Book 1: October and Scientific-Technical Progress]. Moscow, APN Publ., 1967, pp. 567–626. (In Russian).
3. Rozenshtein I.M. *Avarii i nadezhnost stalnykh rezervuarov* [Accidents and Reliability of Steel Tanks]. Moscow, Nedra Publ., 1995, 253 p. (In Russian).
4. Liu W.Y., Chen C.H., Chen W.T., Shu C.M. A study of caprolactam storage tank accident through root cause analysis with a computational approach. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2017, vol. 50, pp. 80–90. DOI: 10.1016/j.jlp.2017.09.004.
5. Schmidt M.S. Atmospheric tank failures: Mechanisms and an unexpected case study. *Process Safety Progress*, 2017, vol. 36 (4), pp. 353–361. DOI: 10.1002/prs.11881
6. Atherton W., Ash J.W. Review of failures, causes and consequences in the bulk storage industry. Available at: http://lightningsafety.com/nlsi_lls/Causes-of-Failures-in-Bulk-Storage.pdf.
7. Chang J.I., Lin C.C. A study of storage tank accidents. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2006, vol. 19, pp. 51–59. DOI: 10.1016/j.jlp.2005.05.015.
8. Kondrashova O.G., Nazarova M.N. Root cause analysis of vertical steel tank accidents. *Neftgazovoe Delo electronic scientific journal*, 2004, no. 2. (In Russian). Available at: <http://ogbus.ru/article/view/prichinno-sledstvennyj-analiz-avarij-vertikalnyx-stalnyx-rezervuarov>
9. Zhemochkin B.N. *Teoriya uprugosti* [Theory of Elasticity]. Moscow, Gosstroyizdat Publ., 1957, 256 p. (In Russian).
10. Wang P., Zhu X., Liu M., Li Y. Buckling behaviors and simplified design method for steel silos under locally distributed axial load. *Journal of Constructional Steel Research*, 2017, vol. 134, pp. 114–134. DOI: 10.1016/j.jcsr.2017.03.019

11. Tarasenko A., Chepur P., Gruchenkova A. Determining deformations of the central part of a vertical steel tank in the presence of the subsoil base inhomogeneity zones. *AIP Conference Proceedings*, 2016, vol. 1772, pp. 060011. DOI: 10.1063/1.4964591.
12. Zhang Y., Zhang X. Numerical simulation of post-construction deformation characteristics of storage oil tank ground. *Applied Mechanics and Materials*, 2016, vol. 353–356, pp. 593–596. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.353–356.593.
13. Rondon A., Guzey S. Determination of failure pressure modes of the API specification 12f shop-welded, flat-bottom tank. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 2017, vol. 139, pp. 041409. DOI: 10.1115/1.4036430.
14. Landuccia G., Gubinellia G., Antonionib G., Cozzani V. The assessment of the damage probability of storage tanks in domino events triggered by fire. *Accident Analysis and Prevention*, 2009, vol. 41, pp. 1206–1215. DOI: 10.1016/j.aap.2008.05.006
15. Ivanov Yu.K., Konovalov P.A., Mangushev R.A., Sotnikov S.N Osnovaniya i fundamenti rezervuarov [Bases and Foundations of Tanks, ed. by P.A. Konovalov]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1989, 223 p. (In Russian).
16. Lukash A.P. Osnovy nelineynoy stroitelnoy mekhaniki [Basics of Nonlinear Construction Mechanics]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1978, 208 p. (In Russian).
17. Novozhilov V.V. Osnovy nelineynoy teorii uprugosti [Basics of Nonlinear Theory of Elasticity]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1978, 208 p. (In Russian).

Подана в журнал: 29.04.2018
УДК 539.4 : 64.066.8
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.023-033

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЦЕНАРИЕВ ПОВРЕЖДЕНИЯ РЕЗЕРВУАРА ПРИ ОСАДКЕ ОСНОВАНИЯ

Е. М. Рейзмунт^{а)*}, С. В. Доронин^{б)}

*Институт вычислительных технологий СО РАН, Красноярский филиал,
660049, пр. Мира, 53, г. Красноярск, Российская Федерация*

а)  <https://orcid.org/0000-0003-1631-893X> ;  e.sigova@gmail.com;
б)  <https://orcid.org/0000-0002-5256-3871> ;  sdoronin@ict.nsc.ru

* Ответственный автор. Электронная почта: e.sigova@gmail.com
Адрес для переписки: 660049, а/я 25515, Красноярск, Российская Федерация
Тел.: +7(391)227-72-96

Разработана вычислительная модель накопления повреждений вертикального стального резервуара при неравномерной осадке основания. Модель является инструментом анализа сценариев повреждения конструкции при ее взаимодействии с системным окружением. Исследуется характер и последовательность возникновения и накопления повреждений (упругопластических деформаций и потери устойчивости днища и стенки) в конструкции резервуара.

Ключевые слова: резервуар, осадка основания, накопление повреждений, сценарий, вычислительная модель.

1. Введение

Развитие технических объектов сопровождается ростом их структурной сложности, повышением геометрических, энергетических, силовых характеристик, изменением характера и масштаба угроз, инициируемых как со стороны внешнего окружения, так и внутри объекта в результате проявления эффекта эволюционной неожиданности сложной технической системы [1], обусловленного тем, что при проектировании и создании сложной технической системы принципиально невозможно предусмотреть все комбинации внешних факторов в эксплуатации и учесть все связи и взаимодействия между элементами системы. Она скрыто, но неизбежно приобретает ряд дополнительных свойств и возможных состояний, не соответствующих проектным. В результате этого, по мнению акад. А.Ю. Ишлинского, новые эффекты в механике обнаруживаются чаще всего в результате заранее непредвиденного поведения творений техники – иногда и с аварийным исходом [2].

В связи с этим актуальным является развитие сценарных подходов, направленных на моделирование различных ситуаций, возникающих на различных стадиях жизненного цикла объекта. Эти ситуации описываются различными комбинациями свойств объекта, системного окружения и условий их взаимодействия. Моделирование, преимущественно вычислительное, сценариев повреждения технических объектов потенциально позволяет установить безопасные границы параметров, используемые при принятии технических решений.

Резервуары вертикальные стальные (РВС) широко используются в различных отраслях промышленности для хранения жидкостей и газов бытового и промышленного назначения. Их изготавливают номинальным объемом от 100 до 120 000 м³. Несмотря на достигнутый в последние годы прогресс в резервуаростроении, в процессе эксплуатации продолжают происходить аварии резервуаров, при этом разрушаются не только отдельные их элементы, но иногда конструкция полностью, повреждая расположенные рядом резервуары, инфраструктуру, строительную технику и другие объекты [3–8]. Истечение из резервуара таких

продуктов хранения, как нефть, нефтепродукт, химический продукт, сжиженный газ, горячая вода и проч., приводят к разрушениям, материальным потерям, экологическим бедствиям, а порой и к человеческим жертвам. Поэтому резервуары относят к опасным объектам.

Одной из причин аварийных ситуаций при эксплуатации РВС является осадка основания. Она связана с особенностями строения и свойств грунта, особенностями распределения веса в конструкции, уровня и режимов нагружения, а также с физико-техническими процессами в грунте вследствие природно-климатических воздействий. Осадка основания может происходить как равномерно, так и неравномерно. Наиболее опасна неравномерная осадка. Она может проявляться в виде полной или частичной осадки по наружному контуру резервуара, местных осадок основания под днищем и приводить к перераспределению напряжений и деформаций, возникновению упругопластических эффектов деформирования, потери устойчивости, частичному или полному крену резервуара.

В основу расчета цилиндрических резервуаров положены развитые в теории упругости модели деформирования цилиндрических оболочек [9]. В течение нескольких десятилетий на базе этих моделей была создана и применялась система нормативных документов по проектированию и эксплуатации резервуаров. Она основана на аналитических методах расчета, что накладывает ограничения на рассматриваемые при проектировании расчетные случаи нагружения и условия кинематического и силового взаимодействия с системным окружением резервуаров. Развитие численных методов и моделей механики деформируемого твердого тела открыло возможность проведения многовариантных и многомоделных вычислительных экспериментов по исследованию поведения резервуаров в широком спектре условий, в том числе при нештатных и аварийных воздействиях с учетом частичного повреждения силовых конструкций. Условия потери устойчивости резервуара при локальной сжимающей нагрузке изучались в работе [10]. Поведение резервуара в связи с осадкой основания рассматривалось в [11, 12]. Моделированию сложных сценариев возникновения катастрофических разрушений посвящены [4, 5, 13, 14].

Цель работы – разработка и апробация вычислительной модели накопления повреждений в резервуаре при неравномерной осадке основания. Основанием для этого являются анализ аварий, произошедших вследствие осадки основания, а также информация о технических условиях создания оснований и фундаментов резервуаров [15]. Использование такой модели позволяет исследовать поведение конструкции на стадии живучести, а именно – характер и последовательность возникновения и накопления повреждений в конструкции резервуара.

2. Постановка задачи и методы решения

Геометрическая модель РВС представляет собой цилиндрическую оболочку толщиной 4 мм, диаметром 7580 мм, с плоским днищем толщиной 4 мм и подкрепляющим уголком на верхнем контуре. В качестве нагрузок рассматриваются собственный вес и гидростатическое давление от налитой жидкости. Деформация грунтов моделируется упругим основанием, разбитым на зоны с различными коэффициентами жесткости упругого основания (постели).

Использованы три подхода к моделированию основания РВС, соответствующие типичным сценариям его осадки. В первом случае (рис. 1 а) основание разбивается на параллельные полосы, коэффициенты постели ступенчато уменьшаются от центра основания к контуру. Во втором варианте (рис. 1 б) основание представлено концентрическими полосами, осадка основания наибольшего значения достигает около стенок и наименьшего – в центре. Для третьего подхода (рис. 1 в) также характерно концентрическое разбиение, однако центр смещен относительно центра резервуара, при этом жесткость основания уменьшается к центру разбиения. Все три модели имеют вертикальную плоскость симметрии, что позволяет в два раза сократить размерность задачи.

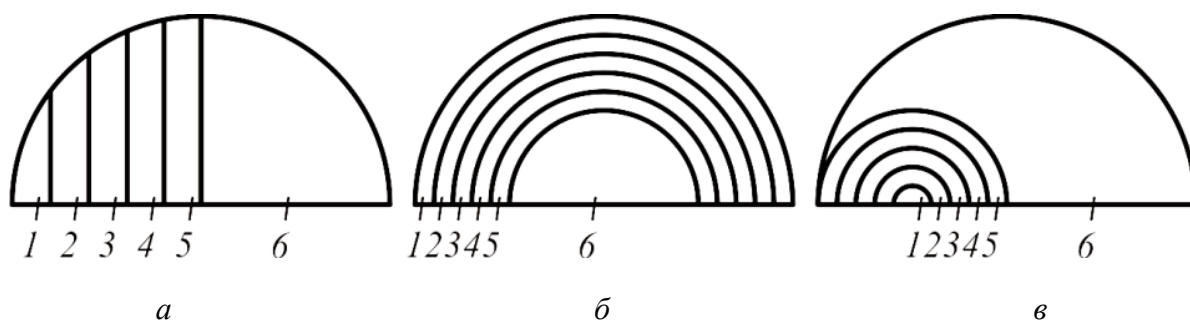


Рис. 1. Три способа разбиения упругого основания на зоны опирания 1, 2, 3, 4, 5, 6

Для каждого из трех вариантов модели было выполнено четыре серии вычислительных экспериментов, соответствующих различной степени осадки основания. При этом регулировалась жесткость зон упругого основания, а собственно осадка оказывалась одной из результирующих величин моделирования. Коэффициенты жесткости упругого основания (постели) k по зонам опирания представлены на рис. 2. Они варьировались от 0,002 Н/мм³ (грунт малой плотности – плавун и т. п.) до 0,2 Н/мм³ (грунт весьма плотный – песчаноглинистый, искусственно уплотненный и т. п.). Промежуточные значения соответствуют различной степени ослабления грунта в результате технологических и естественных природных причин.

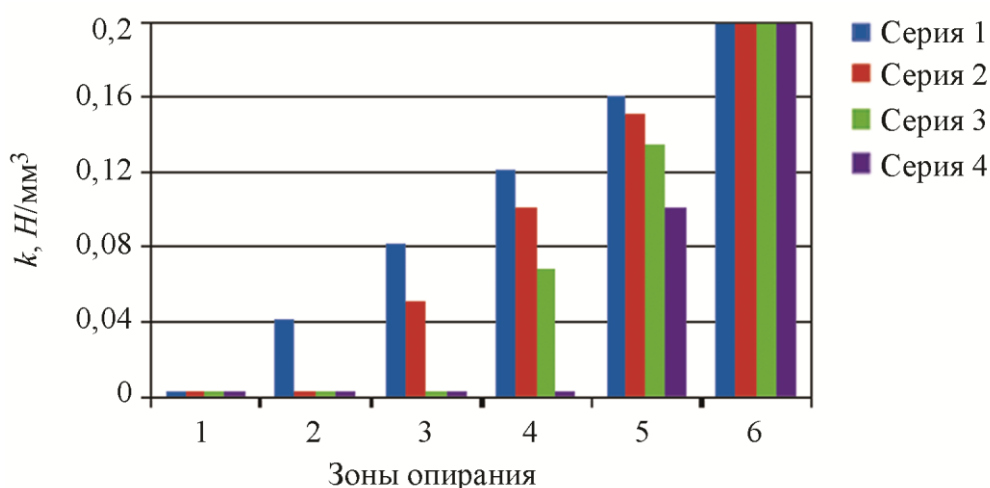


Рис. 2. Коэффициенты жесткости упругого основания (постели) k по зонам опирания

Задача численного анализа поведения резервуара при осадке основания относится к четвертому типу нелинейных задач по классификации В.В. Новожилова [16, 17] – нелинейных физически и геометрически. Вычислительная модель накопления повреждений в виде упругопластических деформаций в резервуаре включает в себя численную (конечно-элементную) модель резервуара, разрешающие уравнения и алгоритм метода конечных элементов в перемещениях, а также итерационные процедуры решения физически (учет упругопластического поведения материала) и геометрически (учет больших деформаций) нелинейной задачи. Эти процедуры включают в себя внутренние циклы решения упругопластической задачи (учет физической нелинейности) и итерации решения геометрически нелинейной задачи при пошаговом приращении нагрузки.

Упругопластическое поведение конструкционного материала резервуара аппроксимировано билинейным законом:

$$\begin{cases} \sigma = E \cdot \varepsilon, & \varepsilon < \varepsilon_y; \\ \sigma = E_0 \cdot \varepsilon, & \varepsilon \geq \varepsilon_y, \end{cases}$$

где σ – напряжения; ε – деформации; ε_y – деформации, соответствующие началу текучести; E – модуль Юнга (первоначальный модуль упругости); E_T – тангенциальный модуль упругости. Последний определяется исходя из уравнения Рамберга-Осгуда в соответствии с уравнением:

$$E_T = \frac{E \cdot \sigma_y}{\sigma_y + 0,002 \cdot n \cdot \varepsilon \left(\frac{\sigma}{\sigma_y} \right)^{n-1}},$$

где σ_y – предел текучести; n – показатель деформационного упрочнения в уравнении Рамберга-Осгуда; σ , ε – напряжения и деформации, соответствующие границе интервала кривой деформирования, на котором строится ее аппроксимация.

Численный анализ устойчивости резервуара с учетом его деформирования вследствие осадки основания осуществляется путем итерационного решения уравнения

$$(K + \lambda_i K_\sigma) \varphi_i = 0,$$

где K – матрица жесткости, K_σ – матрица геометрической жесткости, учитывающая изменение деформированного состояния; λ_i – коэффициент, умножение нагрузки на который приводит к i -й форме потери устойчивости, описываемой вектором φ_i относительных перемещений узлов конечно-элементной модели.

Численная модель (рис. 3) построена с использованием граничных условий симметрии и двумерных конечных элементов, реализующих теорию оболочек Миндлина-Рейсснера. Для описания поведения упругого основания использована модель Винклера с постоянными значениями жесткости.

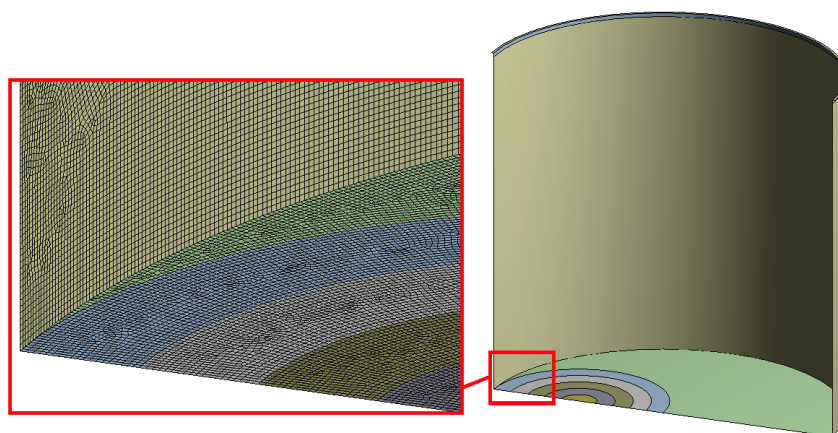


Рис. 3. Конечно-элементная модель резервуара при разбиении упругого основания на зоны опирания в соответствии с рис. 1 в

3. Результаты и обсуждение

Для анализа поведения конструкции интерес представляют величины максимальных эквивалентных напряжений σ_i , эквивалентных пластических деформаций ε_{pli} , коэффициент запаса по первой форме устойчивости λ_1 , максимальные $u_{\max}$ и минимальные $u_{\min}$ вертикальные смещения днища резервуара (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты расчетов для рассматриваемых сценариев в зависимости от степени осадки основания

Серия экспериментов	Модель 1				Модель 2				Модель 3			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
σ_i , МПа	239,1	239,4	240,7	246,0	233,4	210,3	221,0	208,8	123,6	179,2	235,2	242,3
$\varepsilon_{pli} \times 10^4$	3,85	4,15	5,46	10,4	0,01	0	0	0	0	0	0,17	6,91
λ_1	8,0	2,6	2,3	2,1	0,6	0,1	~0	~0	10,1	3,5	1,8	1,003
$u_{\min}$, мм	0,267	0,006	-0,171	-0,220	0,364	0,363	0,362	0,359	0,309	0,300	0,285	0,264
$u_{\max}$, мм	21,72	38,08	37,78	37,88	41,84	45,92	44,98	45,84	13,72	25,15	32,65	35,93

При осадке основания возможно развитие двух типов повреждений: возникновение и накопление упругопластических деформаций и потеря устойчивости элементов резервуара (днища и стенки). Расчетные распределения эквивалентных пластических деформаций и формы потери устойчивости для трех сценариев осадки основания показаны в табл. 2–4.

Качественная картина деформирования резервуара характеризуется локальным прогибом днища в связи с ослаблением основания. В результате прогиба возникают изгибающие моменты, как в днище, так и в зоне сочленения днища и стенки, а также непосредственно в стенке. Максимальные напряжения вследствие осадки основания достаточно велики и при последовательном снижении жесткости основания быстро достигают предела текучести и приводят к упругопластическим деформациям. Уровень этих деформаций зависит от осадки основания – распределения его жесткости под поверхностью днища. Основным количественным результатом анализа потери устойчивости является коэффициент запаса по первой форме потери устойчивости λ_1 . Значения $\lambda_1 < 1$ свидетельствуют о потере устойчивости.

Анализ данных табл. 1–4 показывает, что по мере развития осадки основания по первому сценарию идет прогрессирующее накопление упругопластических деформаций и снижение запаса устойчивости. При дальнейшем увеличении осадки стадия накопления упругопластических деформаций переходит в стадию потери устойчивости. Таким образом, этот сценарий характеризуется последовательным накоплением и сменой типа повреждений.

Второй сценарий характеризуется преобладанием условий возникновения потери устойчивости, а не развития упругопластических деформаций: только при незначительных осадках основания низка опасность потери устойчивости и могут возникнуть упругопластические деформации.

При реализации третьего сценария по мере увеличения осадки основания увеличивается опасность потери устойчивости и накопления упругопластических деформаций. Расчетные значения максимумов осадки основания – порядка 38, 46 и 36 мм, соответственно, для первого, второго и третьего сценариев – не превышают допускаемых по нормам эксплуатации резервуаров. Это свидетельствует о реалистичности полученных результатов.

Таблица 2 – Результаты моделирования повреждения резервуара при первом сценарии осадки основания

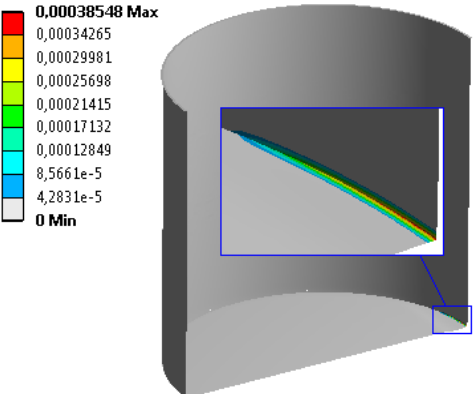
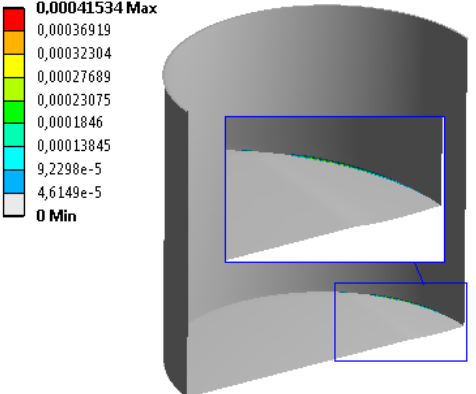
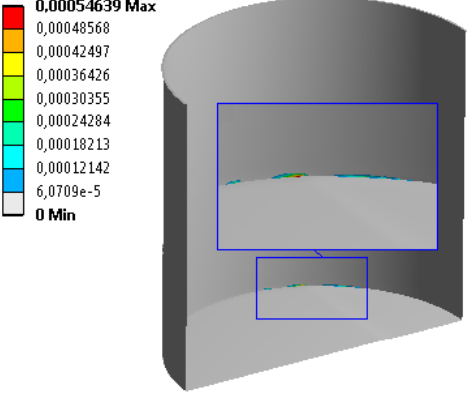
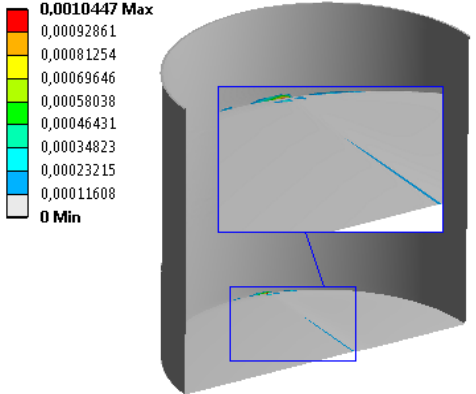
Уровень осадки	Эквивалентные пластические деформации	Потеря устойчивости (первая форма)
1		Отсутствует
2		— « —
3		— « —
4		— « —

Таблица 3 – Результаты моделирования повреждения резервуара при втором сценарии осадки основания

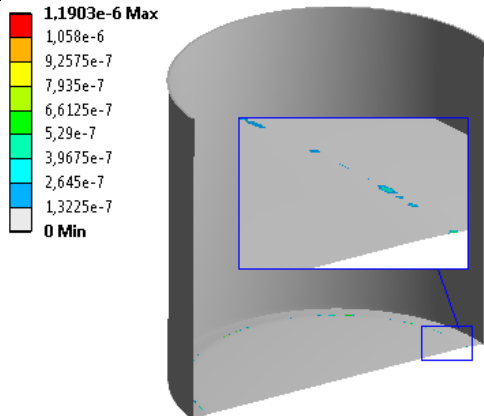
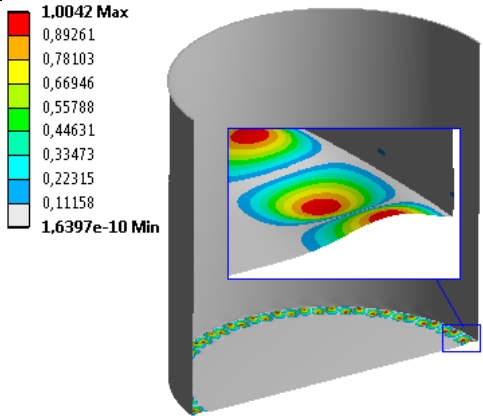
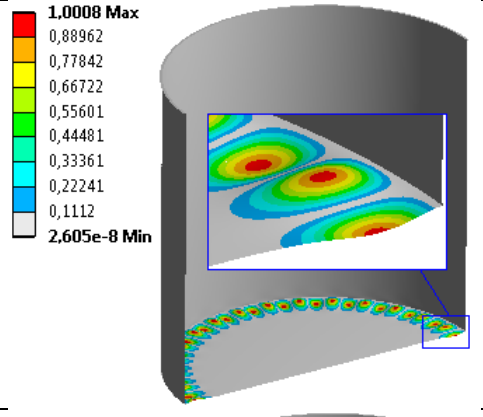
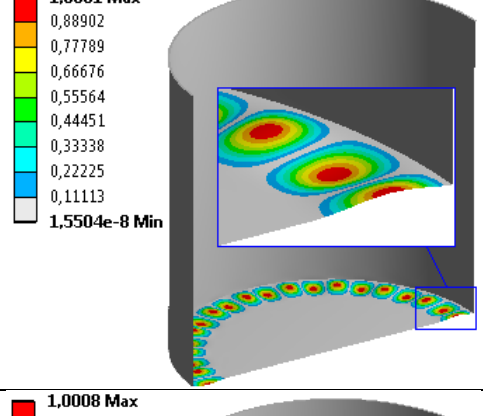
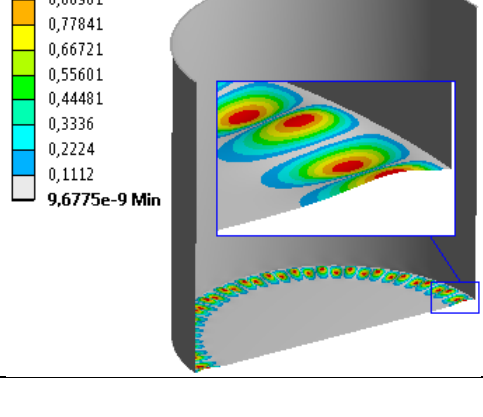
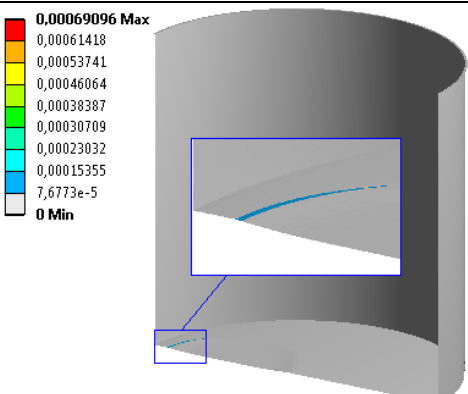
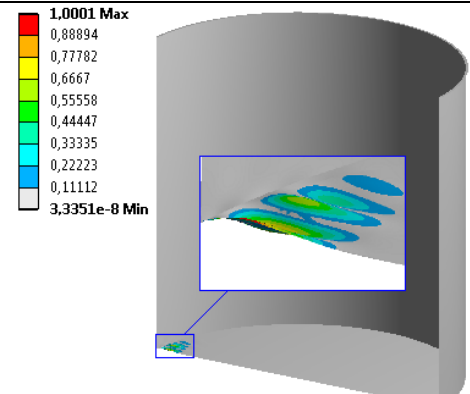
Уровень осадки	Эквивалентные пластические деформации	Потеря устойчивости (первая форма)
1		
2	Отсутствуют	
3	— « —	
4	— « —	

Таблица 4 – Результаты моделирования повреждения резервуара при третьем сценарии осадки основания

Уровень осадки	Эквивалентные пластические деформации	Потеря устойчивости (первая форма)
1	Отсутствуют	Отсутствует
2	– « –	– « –
3	– « –	– « –
4		

4. Заключение

Разработанная вычислительная модель является инструментом анализа сценариев повреждения конструкции при ее взаимодействии с системным окружением. Она включает анализ развития двух взаимосвязанных сценариев – внешнего и внутреннего по отношению к исследуемому объекту. Внешний сценарий описывает последовательность изменения состояний системного окружения (в данном случае изменений распределения жесткости по площади упругого основания), внутренний – соответствующие изменения в состоянии объекта (в данном случае возникновение и развитие упругопластических деформаций, локальная потеря устойчивости днища и стенки резервуара).

Для различных вариантов осадки основания определены три возможных сценария накопления повреждений: 1 – упругопластическое деформирование с переходом к потере устойчивости; 2 – потеря устойчивости; 3 – потеря устойчивости с переходом к упругопластическому деформированию. Эти сценарии являются частью различных сценариев катастрофического разрушения резервуаров. Использование разработанной вычислительной модели открывает перспективную возможность систематизации поврежденных состояний объекта в связи с одним из возможных сценариев взаимодействия с системным окружением. Это является информационным обеспечением решения обратных задач научно-технической экспертизы аварийных разрушений.

Литература

1. Махутов Н. А., Котоусов А. Г. Принципы повышения безопасности сложных технических систем // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 4. – С. 346–351.
2. Ишлинский А. Ю. Механика. Кн. 1 : Октябрь и научно-технический прогресс. – М. : Изд-во АПН, 1967. – С. 567–626.
3. Розенштейн И. М. Аварии и надежность стальных резервуаров. – М. : Недра, 1995. – 253 с.
4. A study of caprolactam storage tank accident through root cause analysis with a computational approach / W. Y. Liu, C. H. Chen, W. T. Chen, C. M. Shu // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2017. – Vol. 50. – P. 80–90. – DOI: 10.1016/j.jlp.2017.09.004

5. Schmidt M. S. Atmospheric tank failures: Mechanisms and an unexpected case study // *Process Safety Progress*. – 2017. – Vol. 36 (4). – P. 353–361. – DOI: 10.1002/prs.11881.
6. Atherton W., Ash J. W. Review of failures, causes and consequences in the bulk storage industry. – URL: http://lightningsafety.com/nlsi_lls/Causes-of-Failures-in-Bulk-Storage.pdf
7. Chang J. I., Lin C. C. A study of storage tank accidents // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2006. – Vol. 19. – P. 51–59. – DOI: 10.1016/j.jlp.2005.05.015.
8. Кондрашова О. Г., Назарова М. Н. Причинно-следственный анализ аварий вертикальных стальных резервуаров // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*. – 2004. – № 2. – URL: http://ogbus.ru/authors/Kondrashova/Kondrashova_1.pdf
9. Жемочкин Б. Н. Теория упругости. – М. : Госстройиздат, 1957. – 256 с.
10. Buckling behaviors and simplified design method for steel silos under locally distributed axial load / P. Wang, X. Zhu, M. Liu, Y. Li // *Journal of Constructional Steel Research*. – 2017. – Vol. 134. – P. 114–134. – DOI: 10.1016/j.jcsr.2017.03.019.
11. Tarasenko A., Chepur P., Gruchenkova A. Determining deformations of the central part of a vertical steel tank in the presence of the subsoil base inhomogeneity zones // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1772. – P. 060011. – DOI: 10.1063/1.4964591.
12. Zhang Y., Zhang X. Numerical simulation of post-construction deformation characteristics of storage oil tank ground // *Applied Mechanics and Materials*. – 2016. – Vol. 353–356. – P. 593–596. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.353–356.593.
13. Rondon A., Guzey S. Determination of failure pressure modes of the API specification 12f shop-welded, flat-bottom tank // *Journal of Pressure Vessel Technology*. – 2017. – Vol. 139. – P. 041409. – DOI: 10.1115/1.4036430
14. The assessment of the damage probability of storage tanks in domino events triggered by fire / G. Landuccia, G. Gubinellia, G. Antonionib, V. Cozzani // *Accident Analysis and Prevention*. – 2009. – Vol. 41. – P. 1206–1215. – DOI: 10.1016/j.aap.2008.05.006.
15. Основания и фундаменты резервуаров / Ю. К. Иванов, П. А. Коновалов, Р. А. Мангушев, С. Н. Сотников / под ред. П. А. Коновалова. – М. : Стройиздат, 1989. – 223 с.
16. Лукаш А. П. Основы нелинейной строительной механики. – М. : Стройиздат, 1978. – 208 с.
17. Новожилов В. В. Основы нелинейной теории упругости. – М. : Стройиздат, 1978. – 208 с.

Received: 03.07.2018

Revised: 30.07.2018

Accepted: 17.08.2018

DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.034-041

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STATE OF INTERLAYER INTERFACES AND MAGNETORESISTIVE PROPERTIES OF $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ SUPERLATTICES

S. A. Chuprakov^{a)*}, I. V. Blinov^{b)}, M. A. Milyaev^{c)} and V. V. Popov^{d)}

*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of RAS,
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation*

a)  <http://orcid.org/0000-0002-1026-6203>;  chuprakov@imp.uran.ru;

b)  <http://orcid.org/0000-0002-4126-9351>;  blinov@imp.uran.ru;

c)  <http://orcid.org/0000-0001-7828-3571>;  milyaev@imp.uran.ru;

d)  <http://orcid.org/0000-0002-9291-0102>;  vpopov@imp.uran.ru

*Corresponding author. E-mail: chuprakov@imp.uran.ru

Address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation

Tel.: +7 (343) 374 42 14; fax: +7 (343) 374 52 44

The effect of the structure of interfaces on the magnetoresistance properties of CoFe/Cu superlattices has been studied by the method of nuclear magnetic resonance (NMR). It was found that, with increasing annealing temperature, the number of Co atoms involved in the formation of interlayer boundaries increases and the fraction of highly perfect interfaces decreases. It is demonstrated that the deteriorated state of interlayer boundaries results in a decrease in GMR.

Keywords: giant magnetoresistance, superlattices, interfaces, nuclear magnetic resonance

Acknowledgments

The X-ray analysis was performed on the Empyrean PANalytical Series 2 diffractometer installed at the collective use center of IPM UB RAS.

The work was performed within the frame of the state assignment on the Spin subject, No. AAAA-A18-118020290104-2, and UB RAS project No. 8-10-2-37.

References

1. Wetzig K., Schneider C.M. *Metal Based Thin Films for Electronics*. WILEYVCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, 388 p. DOI: 10.1002/3527602534.
2. Mallinson J.C. *Magnetoresistive and Spin Valve Heads. Fundamentals and Applications*, second edition, ACADEMIC PRESS, San Diego, 2002, 179 p.
3. Kataoka N., Saito K., Fujimori H. Magnetoresistance of Co-X/Cu multilayers. *J. Magn. Mater.*, 1993. vol. 121, pp. 383–385. DOI: 10.1016/0304-8853(93)91226-W.
4. Saito Y., Hashimoto S., Inomata K. Giant magnetoresistance in Co/Cu, $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$, and $\text{Co}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}/\text{Cu}$ multilayers. *IEEE Transactions on Magnetism*, 1992, vol. 28, no. 23, pp. 2751–2753. DOI: 10.1109/20.179617
5. Wang D., Anderson J., Daughton J.M. Thermally stable, low saturation field, low hysteresis, high GMR CoFe/Cu multilayers. *IEEE Transactions on Magnetism*, 1997, vol. 33, no. 5, pp. 3520–3522. DOI: 10.1109/20.619484.
6. Kuch W., Marley A.C., Parkin S.S.P. Seeded epitaxy of $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ multilayers on MgO(001): Influence of Fe seed layer thickness. *J. Appl. Phys.*, 1998, vol. 83, no. 9, pp. 4709–4713. DOI: 10.1063/1.367259.

7. Kano H., Iwasaki Y., Hayashi K., Aso K. Magnetoresistance of Co_x/Cu (X = Fe, Ni) multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1993, vol. 126, pp. 445–447. DOI:10.1016/0304-8853(93)90651-H.
8. Ustinov V.V., Milyaev M.A., Naumova L.I. Giant Magnetoresistance of Metallic Exchange-Coupled Multilayers and Spin Valves. *Physics of Metals and Metallography*, 2017, vol. 118, pp. 1300–1359. DOI: 10.1134/S0031918X17130038.
9. Thomson T., Riedi P.C., Greig D. Interfacial quality and giant magnetoresistance in MBE-grown Co/Cu(111) superlattices. *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, no. 14, pp. 10319–10322. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.10319.
10. Thomson T., Riedi P.C., Wellock K.P., Hickey B.J. ⁵⁹Co nuclear magnetic resonance studies of interfacial defects in molecular beam epitaxy grown Co/Cu(111) multilayer. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 81, no. 8, pp. 4469–4471. DOI: 10.1063/1.364980.
11. Chuprakov S.A., Krinitsin T.P., Bannikova N.S., Blinov I.V., Verkhovskii S.V., Milyaev M.A., Popov V.V., Ustinov V.V. Interface Structure and Magnetoresistance Studies of [Co/Cu]_n Superlattices by Means of NMR and TEM. *Solid State Phenomena*, 2014, vol. 215, pp. 358–364. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.215.358.1.
12. Chuprakov S.A., Bannikova N.S., Blinov I.V., Krinitsina T.P., Milyaev M.A., Popov V.V., Ustinov V.V. Investigation of interfaces of multilayer Co/Cu structures using the method of nuclear magnetic resonance. *Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, pp. 136–140. DOI: 10.1134/S0031918X15020040.
13. Chuprakov S.A., Bannikova N.S., Blinov I.V., Krinitsina T.P., Milyaev M.A., Popov V.V., Ustinov V.V. Study of the structure of interlayer boundaries in [Co/Cu]₁₀ superlattices by methods of NMR and X-ray reflectometry. *Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, pp. 1192–1197. DOI: 10.1134/S0031918X16120048.
14. Thomson T., Riedi P.C. NMR Studies of Sputtered CoFe Alloy Thin Films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1998, vol. 34, no. 4, pp. 1045–1047. DOI: 10.1109/20.706352.

Подана в журнал: 03.07.2018
УДК 539.216.2:543.429.3
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.034-041

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТОЯНИЕ МЕЖСЛОЙНЫХ ГРАНИЦ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СВЕРХРЕШЕТКАХ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$

С. А. Чупраков^{а)*}, И. В. Блинов^{б)}, М. А. Миляев^{в)}, В. В. Попов^{г)}

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация*

^{а)}  <http://orcid.org/0000-0002-1026-6203>;  chuprakov@imp.uran.ru;
^{б)}  <http://orcid.org/0000-0002-4126-9351>;  blinov@imp.uran.ru;
^{в)}  <http://orcid.org/0000-0001-7828-3571>;  milyaev@imp.uran.ru;
^{г)}  <http://orcid.org/0000-0002-9291-0102>;  vpopov@imp.uran.ru

* Ответственный автор. Электронная почта: chuprakov@imp.uran.ru
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация
Тел.: +7 (343) 374-42-14; факс: +7 (343) 374-52-44

Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исследовано влияние структуры интерфейсов на магниторезистивные свойства сверхрешеток CoFe/Cu . Установлено, что при увеличении температуры отжига возрастает число атомов кобальта, участвующих в формировании межслойных границ и уменьшается доля высокосовершенных интерфейсов. Показано, что ухудшение состояния границ приводит к уменьшению величины эффекта гигантского магнитосопротивления.

Ключевые слова: гигантское магнитосопротивление, сверхрешетки, интерфейсы, ядерный магнитный резонанс.

1. Введение

Многослойные обменносвязанные металлические магнитные сверхрешетки, обладающие эффектом гигантского магнитосопротивления (ГМС), находят широкое применение в устройствах спинтроники и радиоэлектроники [1, 2]. Одними из часто используемых магнитных материалов, слои которого входят в состав магнитных сверхрешеток, являются сплавы $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$, используемые совместно, например, со слоями Cu. Ранее было установлено, что замена в системе Co/Cu кобальта на сплав $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ приводит к увеличению эффективного магнитного момента на атом [3], повышению магнитосопротивления и уменьшению магнитного гистерезиса [3, 4], а также к улучшению термической стабильности [5].

При изменении толщины слоев меди в сверхрешетках $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x/\text{Cu}$ наблюдается осциллирующий характер изменения межслойного обменного взаимодействия с периодом осцилляций около 12 Å, сопровождающийся периодическим изменением величины ГМС [4].

Ранее наибольшие для системы CoFe/Cu значения магнитосопротивления 63 % и 55 % были получены, соответственно, в работах [6] и [7] при толщинах слоев меди $t_{\text{Cu}} = 9$ Å и $t_{\text{Cu}} = 10$ Å, что соответствует первому максимуму антиферромагнитного межслойного взаимодействия. При этом поле магнитного насыщения составляло $H_s = 3\text{--}5$ кЭ. Недавно авторами работы [8] были получены рекордные значения магнитосопротивления 81 % при комнатной температуре в сверхрешетках $[\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}(1,5\text{нм})/\text{Cu } 0,95\text{нм}]_{24}$.

Известно, что магнитные и магнитотранспортные свойства зависят от структурных особенностей слоев и межслойных границ – интерфейсов, формируемых в процессе пригото-

ния [9, 10]. Для исследования состояния межслойных границ и структурных особенностей слоев успешно применяется метод ядерного магнитного резонанса [11–13].

Основная идея использования метода ЯМР при исследовании многослойных структур Co/Cu заключается в следующем. В результате сверхтонкого взаимодействия магнитные моменты атомов кобальта создают в месте расположения ядер ^{59}Co локальные магнитные поля, величина и направление которых существенно зависят от магнитных и структурных особенностей ближайшего окружения ядра-зонда. Метод ЯМР позволяет исследовать распределение этих локальных полей в образце, а потому является мощным методом изучения структурных характеристик многослойных наноструктур.

В настоящей работе поставлена задача, исследовать структуру межслойных границ в сверхрешетках CoFe/Cu и влияние состояния границ на магниторезистивные характеристики этих сверхрешеток. Состояние интерфейсов изменялось путем отжига образцов при различных температурах (400, 450 °C), длительность отжига 1 ч.

2. Материал и методика

Образцы были приготовлены в напылительной системе Ulvac MPS-4000-C6 методом магнетронного напыления при постоянном токе на стеклянные подложки (Corning). Поверхность подложки перед напылением очищали ионным травлением в атмосфере аргона в напылительной системе. Материал защитного слоя – Ta толщиной 5 нм. В качестве буферного слоя использовали композитный буферный слой: Ta(5нм)/PyCr(5нм). Парамагнитный сплав пермаллой–хром (PyCr) состава $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Cr}_{40}$.

Напыление сверхрешеток выполнялось при комнатной температуре подложки, при фиксированном давлении аргона 0,1 Па и мощности магнетронов 100 Вт. Структурная формула образцов имеет следующий вид: Стекло//Ta(5нм)/PyCr(5нм)/[Co₉₀Fe₁₀(1,6нм)/Cu(0,95нм)]₁₂/Ta(5нм). В дальнейшем приготовленные образцы были отожжены при температурах $T_{\text{отж}} = 400, 450$ °C при давлении $P = 10^{-5}$ Па в течение 1 ч.

Рентгенографические исследования выполнены при использовании программно-аппаратного комплекса Philips Empyrean в излучении $\text{CuK}\alpha$. Методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{59}Co были получены спектры исследуемых образцов в диапазоне частот 130–260 МГц. Регистрация спектров была выполнена на импульсном спектрометре ЯМР с использованием стандартной методики спинового эха при температуре жидкого гелия (4,2 К) в локальном магнитном поле – внешнее магнитное поле отсутствовало. Измерительная катушка изготовлена из медной посеребренной проволоки. Катушка представляет собой соленоид, в который помещается образец – пластина 10×10 мм. В этой геометрии сигнал ЯМР возбуждается от областей образца, спонтанный магнитный момент которых перпендикулярен плоскости пленки. Сигнал спинового эха $E(2t_{\text{del}})$ формируется последовательностью двух когерентных радиочастотных импульсов $(\tau_p)_x - t_{\text{del}} - (\tau_p)_y - t_{\text{del}} - \text{Echo}$, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой круговой компоненты $H_1 \approx 10$ Э. Длительность импульсов τ_p составляла 0,5 мкс, временной промежуток между импульсами $t_{\text{del}} - 11$ мкс. Шаг изменения частоты составлял 1 МГц.

Интенсивности $I(\nu) = E(t_{\text{del}} = 0)$ были определены из измерений скорости затухания сигнала спинового эха на различных участках спектра. Постоянство добротности катушки ЯМР, импеданса резонансного контура и уровень H_1 контролировались по ширине переднего фронта и амплитуды радиочастотного импульса в каждой точке спектра.

Коэффициент усиления РЧ-поля (η) в магнитоупорядоченном состоянии пленки был определен для каждой линии спектра. Обнаружено, что величина η остается практически неизменной: $\frac{\Delta\eta}{\eta} \leq 0,1$. Соответствующие поправки ΔQ , $\Delta\eta$ и T_2 были использованы при расчете интенсивности линий спектра.

Магнитосопротивление было измерено по стандартной методике четырехконтактным методом на постоянном токе при протекании тока в плоскости слоев. Все измерения

выполнены при комнатной температуре. Магнитосопротивление определяли по формуле: $MR = (R(H) - R_s)/R_s$, где R_s – сопротивление в поле магнитного насыщения.

3. Результаты и обсуждение

Проведенные исследования показали, что в исследуемых сверхрешетках CoFe/Cu после напыления максимальная величина магнитосопротивления составляет $\Delta R/R_s = 62,5 \%$, поле магнитного насыщения $H_s = 10$ кЭ. При увеличении температуры отжига от 400 до 450 °С магнитосопротивление уменьшается от 22 до 0,3 % соответственно. Соответствующие данные представлены на рис. 1.

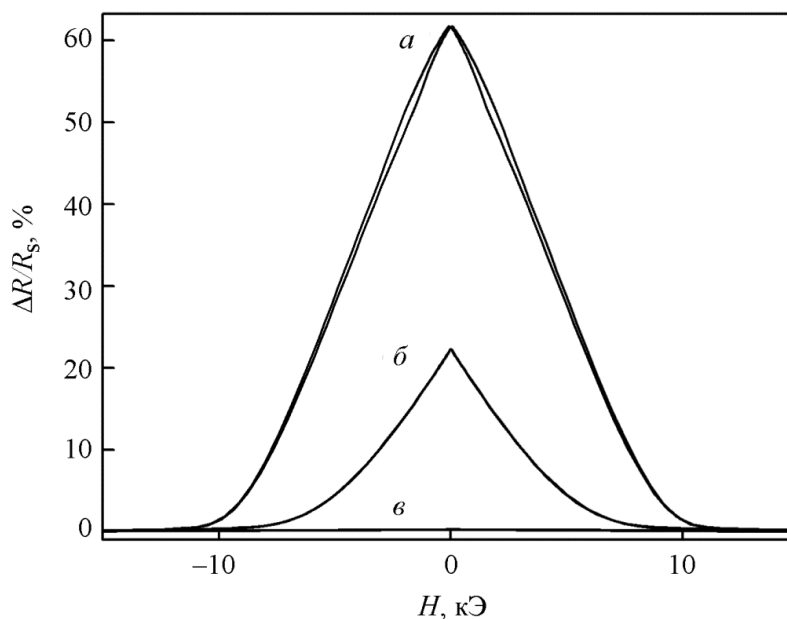


Рис. 1. Зависимость магнитосопротивления сверхрешеток: Стекло//Ta(5нм)/PyCr(5нм)/[Co₉₀Fe₁₀(1,6нм)/Cu(0,95нм)]₁₂/Ta(5нм) от температуры отжига: после напыления (а); отжиг при 400 °С (б); 450 °С (в) – 1 ч

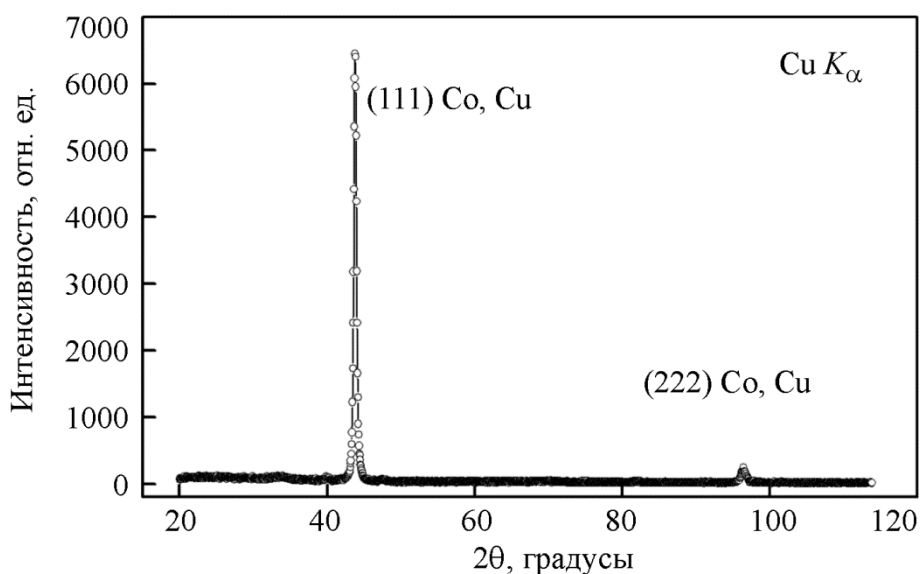


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца: Стекло//Ta(5нм)/PyCr(5нм)/[Co₉₀Fe₁₀(1,6нм)/Cu(0,95нм)]₁₂/Ta(5нм) после напыления

На рис. 2 представлена рентгеновская дифрактограмма образца после напыления. На дифрактограмме присутствует набор линий, отвечающая за отражение от плоскостей $\{111\}$, а также кратный рефлекс (222). Таким образом, в исследуемом образце формируется аксиальная текстура с осью $\langle 111 \rangle$, перпендикулярной плоскости подложки.

Запись спектров ЯМР была произведена в соответствии с использованной методикой. На рис. 3. представлены примеры моделирования спектров, где *маркерами* в виде окружности обозначены экспериментальные данные, *штриховой линией* – Гауссовы пики, каждый из которых соответствует определенному типу ближайшего окружения ядра-зонда, *сплошной линией* – итоговый смоделированный спектр. В ходе обработки экспериментальных данных выполнялась нормирование интенсивности спинового эха на единицу. Если ядро-зонд находится в объеме слоя Co, тогда в ближайшем окружении все возможные 12 позиций будут заняты атомами Co, в результате чего сверхтонкое поле на ядре-зонде составит примерно $B = 21,8$ Т, резонансная частота – 217,4 МГц [9]. Согласно ранее разработанной модели [11–13], замещение одного атома кобальта одним атомом меди в ближайшем окружении ядра-зонда приведет к уменьшению сверхтонкого поля на ядре-зонде и соответственно к уменьшению резонансной частоты примерно на 18 МГц. При наличии текстуры $\langle 111 \rangle$ ядро-зонд в совершенной межслойной границе Co/Cu имеет в ближайшем окружении 9 атомов Co и 3 атома Cu и резонансную частоту примерно на 168 МГц. Поскольку в настоящей работе исследуются сверхрешетки с ферромагнитным слоем $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$, то необходимо учесть конфигурации ближайшего окружения с учетом атомов железа. В случае ГЦК-решетки, при замещении одного атома кобальта одним атомом железа в ближайшем окружении ядра-зонда происходит увеличение резонансной частоты на 8 МГц [14].

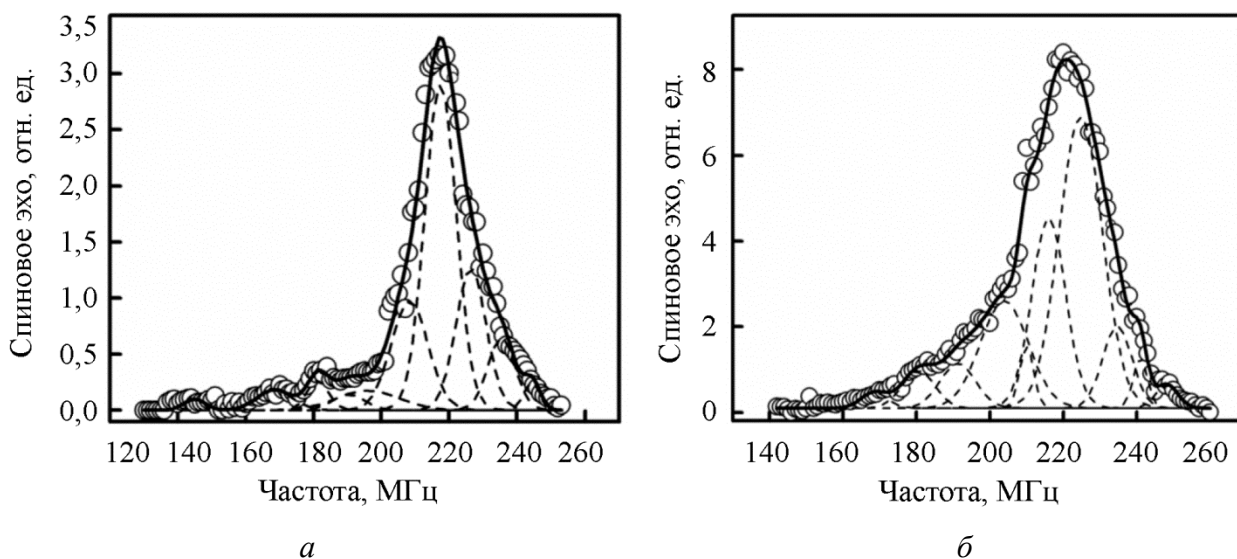


Рис. 3. Спектры ЯМР для образца:
Стекло//Ta(5нм)/PyCr(5нм)/[CoFe(1,6нм)/Cu(0,95нм)]₁₂/Ta(5нм) после напыления (а)
и после отжига при 450 °С (б), длительностью 1 ч

Для удобства описания спектра выбраны следующие обозначения: $I_{12/0/0}$ (ближайшее окружения ядра зонда: 12 атомов Co, 0 – Cu, 0 – Fe), $I_{10/1/1}$ (ближайшее окружение ядра-зонда: 10 атомов Co, 1 Cu, 1 Fe). При моделировании варьировались следующие параметры Гауссовых пиков: положение (частота), интенсивность, ширина линии. Для проверки полученных результатов моделирование проводилось с различными наборами начальных условий.

Гауссовский пик $I_{12/0/0}$ соответствует ядру-зонду, находящемуся в объеме слоя Co, и соответственно имеет в ближайшем окружении 12 атомов Co. Пик $I_{9/3/0}$ на частоте ~ 168 МГц сформирован ядрами атомов Co высокосовершенного интерфейса CoFe/Cu, совпадающего с плотноупакованной плоскостью $\langle 111 \rangle$ ГЦК-решетки, когда каждый атом Co имеет в бли-

жайшем окружении три атома Cu. Также высокосовершенной границей мы считаем $I_{9/2/1}$, как предыдущий тип границы, но один атом Cu замещен Fe.

Долю высокосовершенных границ можно определить через отношение суммы $I_{9/3/0}$ и $I_{9/2/1}$ к сумме интенсивностей остальных спектральных линий, кроме характеризующих ядро-зонд внутри слоя CoFe: $\frac{I_{9/3/0}+I_{9/2/1}}{\Sigma_{interfaces}}$. Полученная зависимость доли высокосовершенных границ от температуры отжига приведена в табл. 1. Доля высокосовершенных границ после напыления составляет 34 %. При отжиге доля высокосовершенных границ уменьшается с 24 % (400 °C) до 6 % (450 °C).

Таблица 1 – Доля высокосовершенных границ в зависимости от температуры отжига

Температура отжига, °C	Доля высокосовершенных границ, %
Без отжига	34
400	24
450	6

Состояние межслойных границ можно также характеризовать долей атомов Co, локализованных в интерфейсах. Долю таких атомов можно определить как отношение суммарной интенсивности пиков, сформированных атомами, находящимися в интерфейсах, к суммарной интенсивности всех пиков: $\frac{\Sigma_{interfaces}}{\Sigma_{spectrum}}$. Доля атомов кобальта в интерфейсе для образца после напыления составляет 21 %. При отжиге доля таких атомов увеличивается от 30 % (400 °C) до 44 % (450 °C).

Таблица 2 – Доля атомов Co в интерфейсе в зависимости от температуры отжига

Температура отжига, °C	Доля атомов Co в интерфейсе, %
Без отжига	21
400	30
450	44

Из табличных данных видно, что в результате отжига доля атомов, участвующих в формировании интерфейсов возрастает от 21 % (для образца после напыления) до 44 % для образца после отжига при 450 °C, 1 ч. Это свидетельствует о том, что при отжиге происходит размытие межслойных границ и, как следствие, уменьшение магнитосопротивления.

4. Заключение

Методами ядерного магнитного резонанса и рентгеновской дифракции исследованы структурные особенности сверхрешеток Стекло//Ta(5нм)/PyCr(5нм)/[Co₉₀Fe₁₀(1,6нм)/Cu(0,95нм)]₁₂/Ta(5нм) и влияние состояния интерфейсов Co/Cu на их магниторезистивные свойства. Показано, что с увеличением температуры отжига происходит уменьшение магнитосопротивления, что обусловлено изменением состояния интерфейсов: уменьшается доля высокосовершенных интерфейсов, возрастает число атомов кобальта, участвующих в формировании межслойных границ.

Благодарности

Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре Empyrean PANalytical Series 2 ЦКП ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Спин» №АААА-А18-118020290104-2 и проекту №18-10-2-37 Программы УрО РАН.

Список литературы

1. Wetzig K., Schneider C. M. Metal Based Thin Films for Electronics. – Weinheim : WILEY-VCH GmbH & Co., KGaA, 2003. – 388 p. – DOI: 10.1002/3527602534.
2. Mallinson J. C. Magnetoresistive and spin valve heads. Fundamentals and applications. – 2-nd ed. – San Diego : ACADEMIC PRESS, 2002. – 179 p.
3. Kataoka N., Saito K., Fujimori H. Magnetoresistance of Co-X/Cu multilayers // J. Magn. Magn. Mater. – 1993. – Vol. 121. – P. 383–385. – DOI: 10.1016/0304-8853(93)91226-W.
4. Saito Y., Hashimoto S., Inomata K. Giant magnetoresistance in Co/Cu, Co₉Fe/Cu, and Co_{7.5}Fe_{2.5}/Cu multilayers // IEEE Transactions on Magnetism. – 1992. – Vol. 28, no. 23. – P. 2751–2753. – DOI:10.1109/20.179617.
5. Wang D., Anderson J., Daughton J. M. Thermally stable, low saturation field, low hysteresis, high GMR CoFe/Cu multilayers // IEEE Transactions on Magnetism. – 1997. – Vol. 33, no. 5. – P. 3520–3522. – DOI: 10.1109/20.619484.
6. Kuch W., Marley A. C., Parkin S. S. P. Seeded epitaxy of Co₉₀Fe₁₀/Cu multilayers on MgO(001): Influence of Fe seed layer thickness // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 83, no. 9. – P. 4709–4713. – DOI:10.1063/1.367259.
7. Magnetoresistance of Co_X/Cu (X=Fe, Ni) multilayers / H. Kano, Y. Iwasaki, K. Hayashi, K. Aso // J. Magn. Magn. Mater. – 1993. – Vol. 126. – P. 445–447. – DOI: 10.1016/0304-8853(93)90651-H.
8. Ustinov V. V., Milyaev M. A., Naumova L. I. Giant Magnetoresistance of Metallic Exchange-Coupled Multilayers and Spin Valves // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – Vol. 118. – P. 1300–1359. – DOI:10.1134/S0031918X17130038.
9. Thomson T., Riedi P. C., Greig D. Interfacial quality and giant magnetoresistance in MBE-grown Co/Cu(111) superlattices // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50, no. 14. – P. 10319–10322. – DOI: 10.1103/PhysRevB.50.10319.
10. ⁵⁹Co nuclear magnetic resonance studies of interfacial defects in molecular beam epitaxy grown Co/Cu(111) multilayer / T. Thomson, P. C. Riedi, K. P. Wellock, B. J. Hickey // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 81, no. 8. – P. 4469–4471. – DOI: 10.1063/1.364980.
11. Interface Structure and Magnetoresistance Studies of [Co/Cu]_n Superlattices by Means of NMR and TEM / S. A. Chuprakov, T. P. Krinitsin., N. S. Bannikova, I. V. Blinov, S. V. Verkhovskii, M. A. Milyaev, V. V. Popov, V. V. Ustinov // Solid State Phenomena. – 2014. – Vol. 215. – P. 358–364. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.215.358.
12. Investigation of interfaces of multilayer Co/Cu structures using the method of nuclear magnetic resonance / S. A. Chuprakov, N. S. Bannikova, I. V. Blinov, T. P. Krinitsina, M. A. Milyaev, V. V. Popov, V. V. Ustinov // Physics of Metals and Metallography. – 2015. – Vol. 116. – P. 136–140. – DOI: 10.1134/S0031918X15020040.
13. Study of the structure of interlayer boundaries in [Co/Cu]₁₀ superlattices by methods of NMR and X-ray reflectometry / S. A. Chuprakov, N. S. Bannikova, I. V. Blinov, T. P. Krinitsina, M. A. Milyaev, V. V. Popov, V. V. Ustinov // Physics of Metals and Metallography. – 2016. – Vol. 117. – P. 1192–1197. – DOI: 10.1134/S0031918X16120048.
14. Thomson T., Riedi P. C. NMR Studies of Sputtered CoFe Alloy Thin Films // IEEE Trans Magn. – 1998. – Vol. 34, no. 4. – P. 1045–1047. – DOI: 10.1109/20.706352.

Received: 29.06.2018

Revised: 20.07.2018

Accepted: 17.08.2018

DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.042-059

THEORETICAL MODELS FOR THE DESCRIPTION OF DEFORMATION-INDUCED SEGREGATION IN SUBSTITUTIONAL ALLOYS

S. A. Starikov^{a)*}, A. R. Kuznetsov^{b)}, V. V. Sagaradze^{c)}

*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
18, S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, Russian Federation*

^{a)}  starikov@imp.uran.ru; ^{b)}  <https://orcid.org/0000-0002-4490-0727>;  a_kuznetsov@imp.uran.ru;
^{c)}  <https://orcid.org/0000-0002-6426-3382>;  vsagaradze@imp.uran.ru

*Corresponding author. E-mail: starikov@imp.uran.ru

Address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation

Tel.: +7 (343) 374 42 14; fax: +7 (343) 374 52 44

An overview of theoretical models describing the deformation-induced segregation (DIS), most of which see non-equilibrium diffusion fluxes of point defects to grain boundaries as the main factor of segregation, is presented. The possibility of an adequate description of DIS in binary and three-component alloys is shown. The results of the works on the atomistic modeling of DIS processes, including the first-principle methods, are presented.

Keywords: severe plastic deformation, grain boundary, deformation-induced segregation, austenitic alloy, atomistic modeling.

Acknowledgment

The work has been performed within the state assignment from FASO Russia (theme Structure, No. AAAA-A18-118020190116-6).

References

1. Lejcek P. *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2010, 239 p.
2. Sagaradze V.V., Uvarov A.I. *Uprochnenie i svoystva austenitnykh staley* [Hardening and Properties of Austenitic Steels]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2013, 720 p. (In Russian).
3. Zavalishin V.A., Deryagin A.I., Sagaradze V.V. Redistribution of alloying elements and variation of the magnetic properties induced by cold strain in stable austenitic chromium–nickel steel: I. Experimental observation of the effect. *The Physics of Metals and Metallography*, 1993, vol. 75, no. 2, pp. 173–179.
4. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y.T. Fundamentals of Superior Properties in Bulk NanoSPD Materials. *Materials Research Letters*, 2016, vol. 4, iss. 1, pp. 1–21. DOI: 10.1007/s11837-016-1820-6.
5. Sauvage X., Nasedkina Y., Enikeev N., Valiev R., Murashkin M. Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy. *Acta Materialia*, 2014, vol. 72, pp. 125–136. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.03.033.
6. Chin N.Q., Varga G., Havancsak K., Valiev R.Z., Sauvage X., Kawasaki M., Langdon T.G., Straumal B.B. Grain boundary phenomena in an ultrafine-grained Al–Zn alloy with improved mechanical behavior for micro-devices. *Advanced Engineering Materials*, 2014, vol. 16, iss. 8, pp. 1000–1009. DOI: 10.1002/adem.201300450.

7. Petrik M.V., Kuznetsov A.R., Enikeev N., Gornostyrev Yu.N., Valiev R.Z. Ab initio based analysis of grain boundary segregation in Al-Mg and Al-Zn binary alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 2018, no. 7, pp. 1–5. Available at: arXiv:cond-mat/1708.00211.
8. Abramova M.M., Enikeev N.A., Valiev R.Z., Etienne A., Radiguet B., Ivanisenko Y., Sauvage X. Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel. *Materials Letters*, 2014, vol. 136, pp. 349–352. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.07.188.
9. Du J., Lu X., Bi Z., Xu T. Elastic Deformation Induced Non-equilibrium Segregation of P in IN718 Alloy. *International Journal of Materials Science and Applications*, 2016, vol. 89, no. 6, pp. 49–53. DOI: 10.11648/j.ijmsa.20160502.13.
10. Deryagin A.I., Zavalishin V.A., Sagaradze V.V., Kuznetsov A.R. Low-temperature strain-induced atomic segregation in chromium-nickel steels. *The Physics of Metals and Metallography*, 2000, vol. 89, no. 6, pp. 610–621.
11. Stepanov I.A., Pechenkin V.A. Kinetic of radiation-induced segregation at the grain boundaries in Fe-Cr-Ni alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2003, no. 6, pp. 553–558.
12. Kuznetsov A.R., Starikov S.A., Sagaradze V.V., Stepanov I.A., Pechenkin V.A., Giersig M. Studing deformation-induced segregation in the Fe-Cr-Ni alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 2004, vol. 98, no. 3, pp. 294–299.
13. Sagaradze V.V., Arbuzov V.L., Danilov S.E., Pilyugin V.P., Kataeva N.V., Shabashov V.A., Litvinov A.V. Differing behaviors of point defects in Fe–36Ni alloy during annealing after low-temperature deformation and irradiation. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, iss. 11, pp. 990–993. DOI: 10.1134/S1063785017110098.
14. Starikov S.A., Kuznetsov A.R., Sagaradze V.V., Pechenkin V.A., Stepanov I.A. The model of deformation-induced segregation near a moving grain boundary in the Fe-Cr-Ni alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 2006, vol. 102, no. 2, pp. 135–139. DOI: 10.1134/S0031918X06080035.
15. Starikov S.A., Kuznetsov A.R., Gornostyrev Yu.N., Sagaradze V.V. Deformation-induced segregation in austenitic alloys. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2016, iss. 6, pp. 48–62. DOI: 10.17804/2410-9908.2016.6.048–062. Available at: <http://dream-journal.org/issues/2016-6/>
16. Entel P., Meyer R., Kadau K., Herper H.C., Hoffmann E. Martensitic transformations: first-principles calculations combined with molecular-dynamics simulations. *European Physical Journal B*, 1998, vol. 5, pp. 379–388.
17. Meyer R., Entel P. Martensite-austenite transition and phonon dispersion curves of Fe_{1-x}Ni_x studied by molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, 1998, vol. 57, iss. 3, pp. 5140–5143. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.5140.
18. Karkin I.N., Karkina L.E., Kuznetsov A.R., Petrik M.V., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A. Segregation of Mg to generic tilt grain boundaries in Al: Monte Carlo modeling. *Materials Physics and Mechanics*, 2015, vol. 24, pp. 201–210.
19. Pan Zh., Rupert T.J. Effect of grain boundary character on segregation-induced structural transitions. *Physical Review B*, 2016, vol. 93, iss. 13, pp. 134113. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.134113.
20. Karkina L.E., Karkin I.N., Kuznetsov A.R., Razumov I.K., Korzhavyi P.A., Gornostyrev Yu.N. Solute–grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling. *Computational Materials Science*, 2016, vol. 112, pp. 18–26. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.10.007.
21. Gibson M.A., Schuh C.A. A survey of ab-initio calculations shows that segregation-induced grain boundary embrittlement is predicted by bond-breaking arguments. *Scripta Materialia*, 2016, vol. 113, pp. 55–58. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.09.041.
22. Li Yu., Korzhavyi P., Sandström R., Lilja C. Impurity effects on the grain boundary cohesion in copper. *Physical Review Materials*, 2017, vol. 1, pp. 070602–070606. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.070602.

23. Tian Zh. A DFT+U study of the segregation of Pt to the CeO_{2-x} $\text{Y}_3[1-10]/(111)$ grain boundary. Available at: <https://arxiv.org/abs/1710.03929>
24. Mishin Y., Asta M., Li Ju. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, pp. 1117–1151. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.10.049.
25. Deryagin A.I., Zavalishin V.A., Sagaradze V.V., Kuznetsov A.R., Ivchenko V.A., Vildanova N.F., Efros B.M. Effect of composition and temperature on the redistribution of alloying elements in Fe-Cr-Ni alloys during cold deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2008, vol. 106, no. 3, pp. 291–301. DOI: 10.1134/S0031918X08090093.
26. Starikov S.A., Kuznetsov A.R., Sagaradze V.V., Pechenkin V.A., Stepanov I.A. Influence of the temperature and rate of generation of point defects on the process of deformation-induced segregation in the Fe-Cr-Ni alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 2010, vol. 109, no. 4, pp. 376–382. DOI: 10.1134/S0031918X06080035.
27. Smirnov B.I. Vacancy Generation and Variation of Alkali Halide Crystal Density under Plastic Deformation. *Fizika Tverdogo Tela*, 1991, vol. 33, no. 9, pp. 2513–2526.
28. Okamoto P.R., Rehn L.E. Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 1979, vol. 83, iss. 1, pp. 2–23. DOI: 10.1016/0022-3115(79)90587-7.
29. Starikov S.A., Kuznetsov A.R., Sagaradze V.V., Gornostyrev Yu.N., Pechenkin V.A., Stepanov I.A. Formation of grain boundary segregations in alloy Fe-Cr-Ni during strong deformation and radiation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2012, vol. 113, no. 3, pp. 241–245. DOI: 10.1134/S0031918X12030155.
30. Ermakov A.E., Gapontsev V.L., Kondratiev V.V., Gornostyrev Yu.N. Deformation-induced phase instability in nanocrystalline alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 1999, vol. 88, no. 3, pp. 211–218.
31. *Protsessy vzaimnoy diffuzii v splavakh* [Processes of Interdiffusion in Alloys, ed. by K.P. Gurov]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 360 p. (In Russian).
32. Kristian D. *Teoriya prevrascheniy v metallakh i splavakh* [Theory of Transformations in Metals and Alloys]. Moscow, Mir Publ., 1978, 806 p. (In Russian).
33. Gapontsev V.L., Kesarev A.G., Kondrat'ev V.V., Ermakov A.E. Phase separation in nanocrystalline alloys upon generation of nonequilibrium vacancies at grain boundaries. *The Physics of Metals and Metallography*, 2000, vol. 89, no. 5, pp. 430–434.
34. Gapontsev V.L., Kesarev A.G., Kondratiev V.V. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. I. The stage of the formation of concentration inhomogeneities near grain boundaries. *The Physics of Metals and Metallography*, 2002, vol. 94, no. 3, pp. 219–223.
35. Naife A. *Vvedenie v metody vozmushcheniy* [Introduction to Methods of Disturbances]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 535 p. (In Russian).
36. Razumov I.K., Gapontsev V.L., Gornostyrev Yu.N., Kesarev A.G., Ermakov A.E., Kondratiev V.V. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. II. Decomposition of nonideal solid solutions. *The Physics of Metals and Metallography*, 2003, vol. 96, no. 4, pp. 351–360.
37. Kesarev A.G., Kondratiev V.V., Gapontsev V.L. Anomalous diffusion and solid-solution separation under the effect of vacancy sources. Stationary stage. *The Physics of Metals and Metallography*, 2004, vol. 98, no. 6, pp. 561–567.
38. Gapontsev V.L., Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Ermakov A.E., Kondratiev V.V. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. III. Alloys with limited solubility. *The Physics of Metals and Metallography*, 2005, vol. 99, no. 4, pp. 365–375.
39. Cahn J.W. On spinodal decomposition. *Acta Metallurgica*, 1961, vol. 9, pp. 795–806.
40. Gapontsev V.L., Deryagin A.I., Gapontseva T.M. Temperature dependence of the composition distribution in nanostructured alloys under severe plastic deformation. *Physical Mesomechanics*, 2009, vol. 12, no. 6, pp. 53–62.

41. Klassen T., Her U., Averback S.R. Ball milling of systems with positive heat of mixing: effect of temperature in Ag-Cu. *Acta Materialia*, 1997, vol. 7, pp. 2921–2930.
42. Nechaev Yu.S., Vladimirov S.A., Ol'shevskiy N.A., Khlomov V.S., Kropachev V.S. On the influence of high-speed deformation on diffusion mass transfer in metals. *The Physics of Metals and Metallography*, 1985, vol. 60, no. 3, pp. 116–122.
43. Damask A., Dins D. *Tochechnye defekty v metallakh* [Point Defects in Metals]. Moscow, Mir Publ., 1966, 282 p. (In Russian).
44. Kesarev A.G., Kondratiev V.V. On the phase separation in nanostructured solid solutions under the effect of a flux of nonequilibrium vacancies. *The Physics of Metals and Metallography*, 2006, vol. 102, no. 1, pp. 10–17. DOI: 10.1134/S0031918X06070027.
45. Gornostyrev Yu.N., Razumov I.K., Yermakov A.Ye. Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials. *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, pp. 5003–5009. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000039177.07834.db.
46. Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N. Influence of grain boundaries on the kinetics of solid solution decay. In: *Sbornik nauchnykh trudov IV shkoly-seminara "Fazovye i strukturnye prevrashcheniya v stalyakh"* [Phase and Structural Transformations: Transactions of the 4th School-Seminar]. Magnitogorsk, 2006, pp. 99–112. (In Russian).
47. Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Yermakov A.Ye. Kinetics of spinodal decomposition in driven nanocrystalline alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol. 434–435, pp. 535–539. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.165.
48. Vaks V.G. Kinetics of phase separation and ordering in alloys. *Physics Reports*, 2004, vol. 391, no. 3–6, pp. 157–242. DOI: 10.1016/j.physrep.2003.10.005.

Подана в журнал: 29.06.2018
УДК 669.1'26'24:620.186.2
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.042-059

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ ЗАМЕЩЕНИЯ

С. А. Стариков^{а)*}, А. Р. Кузнецов^{б)}, В. В. Сагарадзе^{б)}

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов
имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
ул. С.Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация*

^{а)} ✉ starikov@imp.uran.ru; ^{б)}  <https://orcid.org/0000-0002-4490-0727>; ✉ a_kuznetsov@imp.uran.ru;
^{б)}  <https://orcid.org/0000-0002-6426-3382>; ✉ vsagaradze@imp.uran.ru

* Ответственный автор. Электронная почта: starikov@imp.uran.ru
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация
Тел.: +7 (343) 374–42–14; факс: +7 (343) 374–52–44

Представлен обзор теоретических моделей, описывающих деформационно-индуцированную сегрегацию (ДИС), большинство из которых в качестве главного фактора расслоения видят диффузионные потоки неравновесных точечных дефектов на границы зерен. Показаны возможность адекватного описания ДИС в бинарном и трехкомпонентном сплавах. Представлены результаты работ по атомистическому моделированию процессов ДИС, в том числе первопринципными методами.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, граница зерна, деформационно-индуцированная сегрегация, аустенитный сплав, атомистическое моделирование.

1. Введение

Под сегрегацией понимается изменение распределения атомов компонентов сплава вблизи стоков точечных дефектов, например границ зерен (ГЗ). Выделяют равновесную и неравновесную сегрегации. Под равновесной сегрегацией понимается сегрегация, обусловленная обогащением стоков точечных дефектов атомами компонентов сплава исключительно за счет термодинамической выгоды, когда сплав находится в равновесном состоянии [1]. Под неравновесной сегрегацией понимается сегрегация, обусловленная наличием градиентов концентраций точечных дефектов вблизи стоков под влиянием внешнего воздействия, например деформации. В данном случае говорят о ДИС [2].

Впервые ДИС была обнаружена экспериментально в 1993 г. [3] при исследовании влияния холодной прокатки в широком интервале температур на изменение магнитных свойств стабильных аустенитных нержавеющей сталей типа X12H30 и X12H30T3. Было показано, что зависимость удельной намагниченности для деформируемых образцов от величины внешнего магнитного поля является нелинейной. При этом нелинейность тем выраженнее, чем больше степень деформации. А поскольку для недеформируемых образцов указанная выше зависимость была линейной, можно утверждать, что при деформации исследуемые образцы переходили из парамагнитного в суперпарамагнитное состояние. Переход из парамагнитного в суперпарамагнитное состояние авторы работы [3] объясняли, главным образом, сегрегацией атомов компонентов сплава в деформируемых образцах, которое инициируется большим количеством генерируемых при деформации точечных дефектов, стекавших на ГЗ.

Следует отметить, что в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД) процессы атомного расслоения приводят к изменению не только магнитных, но и целого ряда физико-механических свойств сплавов, а также к фазовым и структурным изменениям [2, 4]. В частности, можно отметить работы [5, 6], где изучалось образование сегрегаций примесей замещения (Mg, Zn) в сплаве на основе алюминия в условиях холодной ИПД посредством атомной томографии (atom probe tomography, АРТ). В процессе деформирования сегрегации располагаются на ГЗ и на тройных стыках и имеют более высокие значения концентрации сегрегированных атомов (по сравнению с алюминиевыми сплавами, подвергнутыми старению), вызванные неравновесным характером этих ГЗ и диффузионных процессов при ИПД. Эти сегрегации, формируют облака или кластеры размером в несколько нанометров и оказывают влияние на образование и движение дислокаций, которые поэтому ведут к дополнительному упрочнению этих сплавов. Теоретический анализ механизмов этих сегрегаций представлен в [7]. Аналогичные выводы были сделаны при изучении методом АРТ нержавеющей стали типа 316 [8]. В работе [9] исследовали влияние температуры пластической деформации на упругие свойства сплава IN718. Показано, что увеличение температуры деформации вплоть до температуры 650 °С приводит к заметному охрупчиванию исследуемого сплава. Авторы статьи связывают это с процессами неравновесной сегрегации фосфора на границы зерен деформируемого сплава. Следует отметить, что знание особенностей сегрегации примесей на ГЗ в сплавах может быть использовано для получения поликристаллических материалов с оптимальными свойствами, что входит в широко известную в настоящее время концепцию зернограницной инженерии.

Таким образом, изучение деформационно-индуцированной сегрегации (ДИС) является актуальным и важным. Настоящая статья посвящена обзору теоретических моделей, описывающих это явление.

2. Обзор теоретических моделей

Как отмечалось во Введении, ДИС была обнаружена экспериментально в 1993 г. [3] при изучении влияния ИПД на изменение магнитных свойств в стабильных (по отношению к мартенситным превращениям) аустенитных нержавеющей сталях. Позднее в работе [10] тех же авторов для исследования ДИС использовались значительно большие степени истинной деформации (до $\varepsilon \approx 9$) для изучения аустенитных сплавов X12N30 и X12N40, а также сделан теоретический расчет сегрегации на ГЗ атомов никелевой компоненты с использованием адаптированной для ДИС математической модели, описывающую радиационно-индуцированную сегрегацию (РИС) [11]. Иными словами, в работе [10] проведена аналогия между деформационно-индуцированными и радиационно-индуцированными сегрегациями, но в приближении бинарного сплава Fe–30 % Ni. Результаты расчета позволили понять наблюдаемое при ДИС изменение свойств указанных сплавов. Однако остался открытым вопрос о влиянии третьего компонента сплава (хрома) на процессы ДИС.

Задача о ДИС компонентов в приближении трехкомпонентного сплава впервые была решена в работе [12], где авторы использовали подход, аналогичный подходу [10]. В работе [12] моделировался трехкомпонентный сплав Fe–Cr–Ni, начальные концентрации компонентов (до деформации) составляли $C_{a0} = 0,30$; $C_{b0} = 0,12$; $C_{c0} = 0,58$ (атомные доли), где индекс a относится к никелю, b – хрому, c – железу.

Для нахождения распределений концентраций компонентов сплава и точечных дефектов использовалось уравнение неразрывности (1), т. е. гидродинамическое приближение. При этом в уравнения для точечных дефектов (2) вводились дополнительные слагаемые, описывающие рождение и поглощение точечных дефектов, а также их взаимную рекомбинацию:

$$\partial C_{\alpha} / \partial t = -\vec{\nabla} \vec{j}_{\alpha}; \quad (1)$$

$$\partial C_n / \partial t = -\vec{\nabla} \vec{j}_n + K_{gen}^n - \mu_R D_i C_i C_v - k_{ns}^2 D_n (C_n - C_{n0}), \quad (2)$$

где $n = i, v$ – индекс, обозначающий точечные дефекты, междоузельные атомы (об экспериментальном обнаружении генерации междоузельных атомов при деформации см. [13]) и вакансии соответственно; $\vec{j}_{\alpha}$ – вектор потока компонента α сплава; $\vec{j}_n$ – вектор потока точечных дефектов; K_{gen}^n – скорость генерации точечных дефектов типа n при деформации; μ_R – постоянная рекомбинации; k_{ns}^2 – эффективность стоков точечных дефектов; $D_n = C_a d_{an} + C_b d_{bn} + C_c d_{cn}$; здесь d_{an} – парциальные коэффициенты диффузии α -компоненты; C_{α} – концентрация α -компоненты после деформации; C_n – концентрация точечных дефектов сорта n .

Результаты расчетов работы [12] представлены на рис. 1, где представлены профили концентраций компонентов сплава X12H30 возле ГЗ при температуре деформации, равной 400 К и продолжительности деформирования 600 с, что соответствует десяти оборотам наковаляни Бриджмена [10]. Видно, что в окрестности ГЗ наблюдается увеличение концентрации атомов никеля за счет уменьшения концентраций атомов железа и хрома. Ширина обогащенной никелем зоны составляет несколько нанометров. В эту зону входит ГЗ и область, где наблюдаются существенно измененные концентрации компонентов сплава по обе стороны от границы. Данная зона может влиять на изменение магнитных свойств изучаемого сплава.

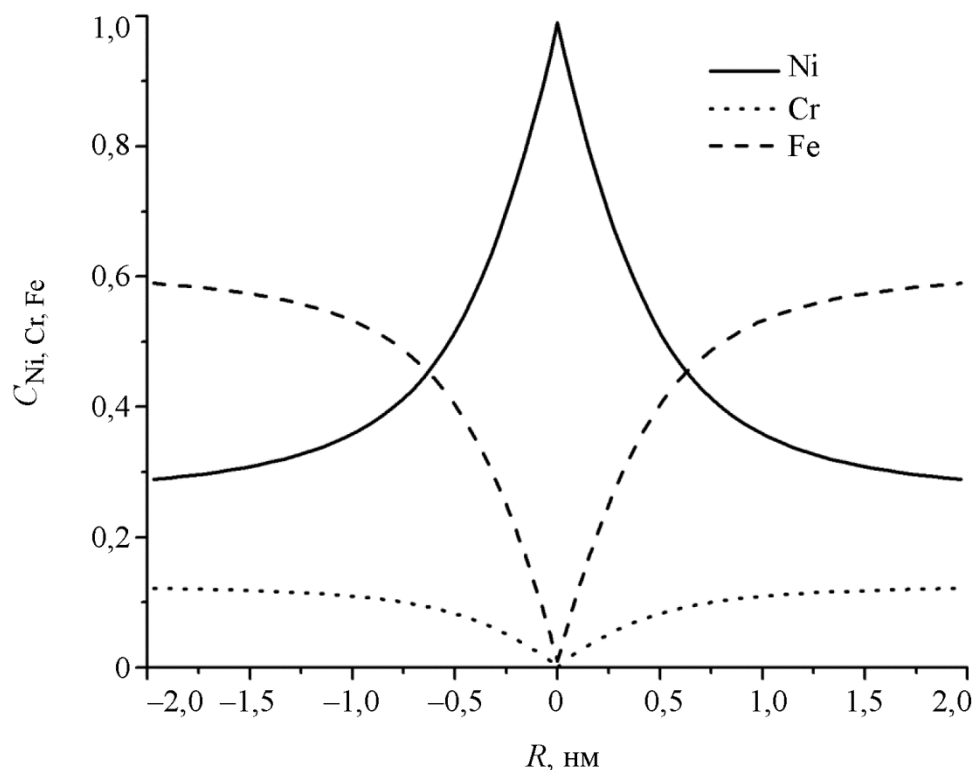


Рис. 1. Профили концентраций компонентов сплава X12H30 в окрестности ГЗ (пояснения в тексте) [12]

Учет движения ГЗ приводит к асимметрии в распределении профилей концентраций компонентов [14].

В связи с экспериментами [3, 10] возникает вопрос: какой вклад в общую сегрегацию на ГЗ дают равновесная и неравновесная сегрегации на примере аустенитного сплава? Ответ на этот вопрос был дан в работе [15], в которой методом молекулярной динамики (МД) с использованием хорошо апробированных многочастичных EAM (embedded atom method) потенциалов межатомного взаимодействия для системы Fe–Ni [16, 17] было показано, что атомы никеля не имеют собственных термодинамических стимулов для сегрегации на ГЗ в сплаве Fe–30Ni. Это в свою очередь говорит о необходимости использования теории неравновесной сегрегации для описания экспериментов [3, 10].

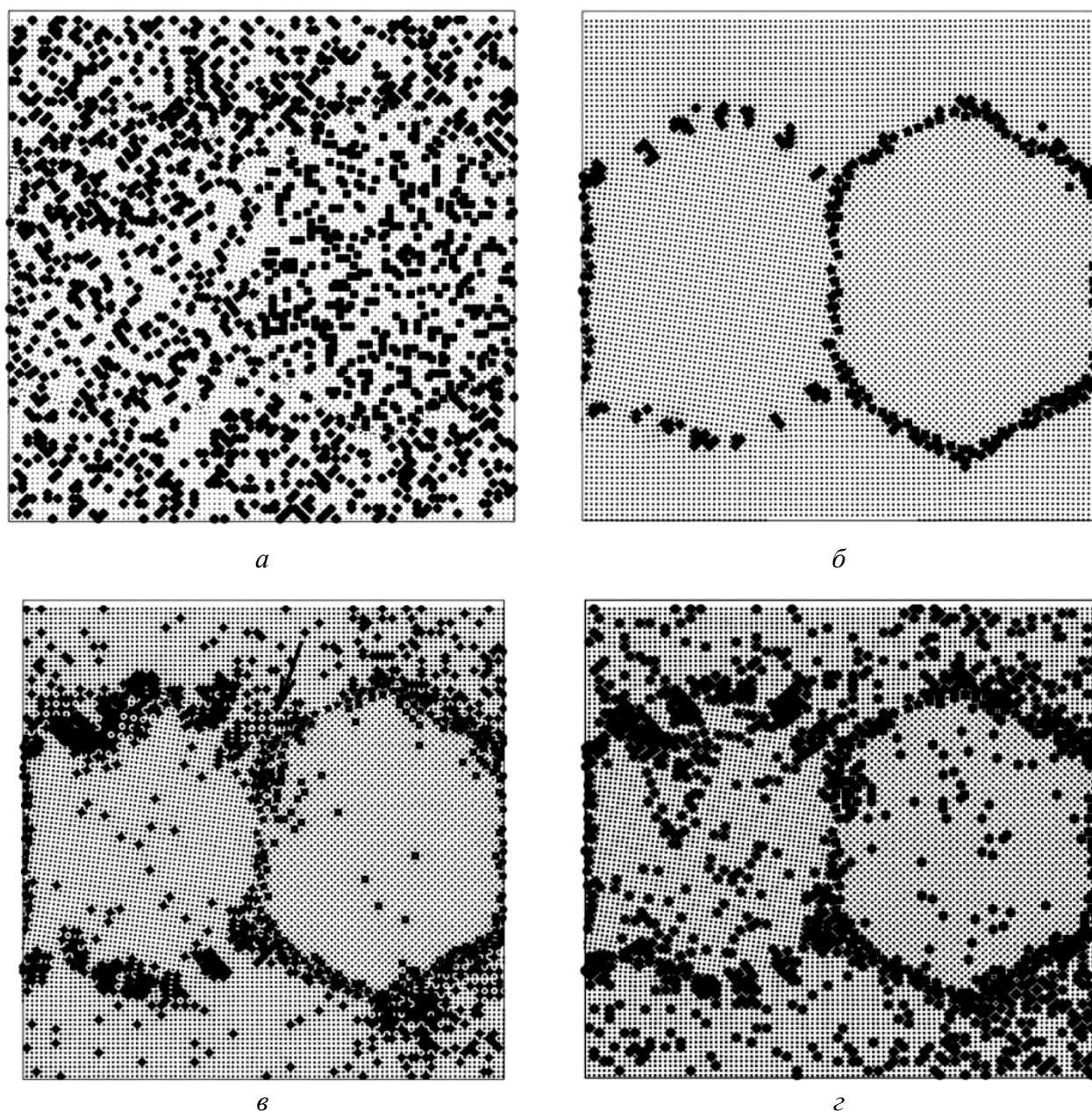


Рис. 2. Распределение атомов Mg в поликристалле сплава Al-Mg с 1 ат. % Mg (б) и 3 ат. % Mg (в, г) после МД+МК моделирования при температуре отжига $T = 450$ К (б, в) и 700 К (г). Исходное случайное распределение 3 ат. % Mg (а) [18]

Следует сказать, что для расчета равновесной сегрегации кроме метода МД используется метод Монте-Карло (МК), который также применим и для расчета неравновесной сегрегации [18, 19]. В работе [18] использован метод МД совместно с методом МК для моделиро-

вания сегрегаций в сплаве Al-Mg на ГЗ наклона нескольких типов. Получено распределение примеси Mg в окрестности ГЗ в зависимости от состава сплава и температуры (пример распределения приведен на рис. 2). Показано, что ширина области сегрегации примеси на ГЗ может достигать 3 нм в рассмотренном, в том числе случае ГЗ общего типа. Можно ожидать, что для ГЗ, полученных в результате ИПД и содержащих повышенную плотность дефектов решетки, ширина обогащенной примесью области может быть даже большей.

Аналогичный гибридный метод МД+МК использован в [19] для моделирования влияния сегрегации Zn в сплаве Cu-Zn на индуцированные сегрегацией зернограницные фазовые превращения. Показано, что сначала сегрегации формируют упорядоченную решетку в ГЗ, характер которой зависит от структуры ГЗ. По мере же повышения концентрации Zn в сплаве решетка примеси в ГЗ разупорядочивается, этот процесс зависит также и от температуры.

Однако в последнее время для расчета равновесных сегрегаций получило широкое распространение решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения дополнительных эмпирических предположений. Наибольшей популярностью среди исследователей пользуется теория функционала плотности (ТФП). В этой связи следует отметить основанные на ТФП работы [20–23, 24] и упомянутую выше работу [7], анализирующую механизмы сегрегации примесей замещения (Mg, Zn) на ГЗ в сплаве на основе алюминия в условиях холодной ИПД, наблюдаемые в эксперименте [5, 6]. В работе [7] методами ТФП (расчеты с использованием пакета SIESTA) показано, что атомы Mg имеют тенденцию формирования облаков (агломераций) в прилегающей к ГЗ области из-за сильных взаимодействий Mg-ГЗ и Mg-Mg. В отличие от этого, атомы Zn предпочитают занимать позиции на самой ГЗ. При этом взаимодействие отталкивания Zn-Zn не дает возможности сегрегировать дополнительным атомам Zn в алюминиевой матрице возле ГЗ, и сегрегация происходит возле ГЗ на расстоянии нескольких межплоскостных расстояний.

Позднее авторами работ [3, 10] была опубликована статья [25], в которой исследовалось влияние температуры деформации на сегрегационные процессы на примере стали X11H30. Было показано экспериментально, что интенсивность деформационно-индуцированного перераспределения никеля в стали X11H30 с повышением температуры деформации уменьшается, а при температуре 600 К и выше вообще не вызывает деформационно-индуцированной сегрегации вблизи ГЗ.

Для объяснения данного экспериментального факта необходимо учесть [26], что скорость генерации точечных дефектов при деформации заметно уменьшается при повышении температуры вследствие протекания релаксационных процессов [27]. Именно это обстоятельство и позволило удовлетворительно описать эксперимент [25]. На рис. 3 представлена зависимость усредненных значений концентраций компонентов сплава от температуры деформации в обогащенной никелем (и обедненной другими элементами) зоне, полученные путем усреднения в этой зоне после полного проведения деформации. В качестве усредненного значения приближенно брали концентрацию на полувысоте пиков распределений $C(R)$, которые аналогичны пикам, приведенным на рис. 1. Иными словами, полувысота отсчитывалась от значения концентрации никеля до деформации.

В работе [26] также было показано, что увеличение скорости генерации точечных дефектов может привести к уменьшению сегрегации, вследствие доминирования процессов рекомбинации вакансий и междоузельных атомов над сегрегационными процессами.

На рис. 4 приведена зависимость приведенных усредненных значений концентрации

никеля $\frac{\Delta C_{av}}{\Delta C_{avmax}} = \frac{C_{avNi} - C_{a0}}{C_{Ni max}^{av} - C_{a0}}$ (здесь $C_{Ni max}^{av}$ – максимально возможное усредненное значение

концентрации никеля), от скорости генерации точечных дефектов при условии постоянства суммарной концентрации сгенерированных точечных дефектов без учета их ухода на ГЗ, равной 0,06. Из рис. 4 можно заметить, что увеличение скорости генерации точечных дефектов, начиная с некоторого его значения, приводит к уменьшению концентрации никеля на границе

зерна, качественно повторяя аналогичную зависимость при радиационно-индуцируемой сегрегации как от скорости генерации дефектов, так и от температуры [28].

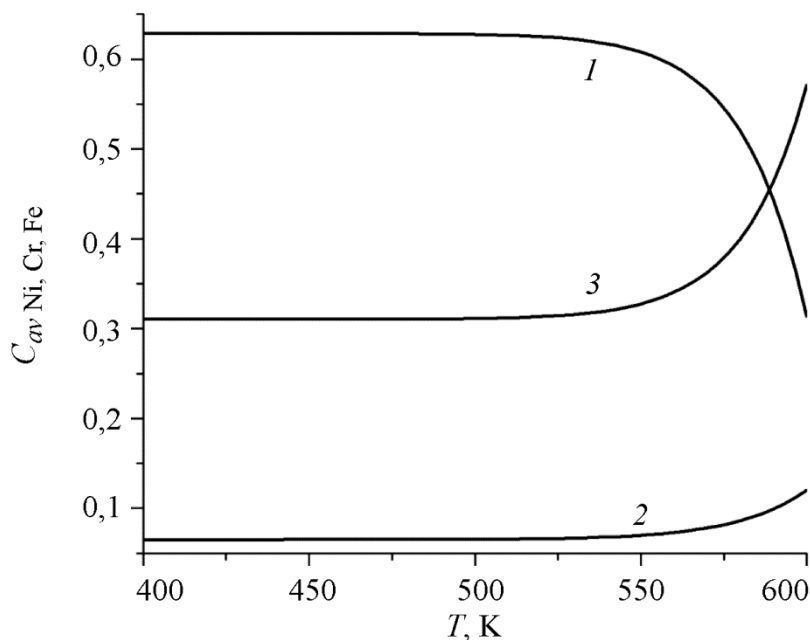


Рис. 3. Зависимости усредненных значений концентраций компонентов сплава X12H30 от температуры деформации: 1 – никель; 2 – хром; 3 – железо [26]

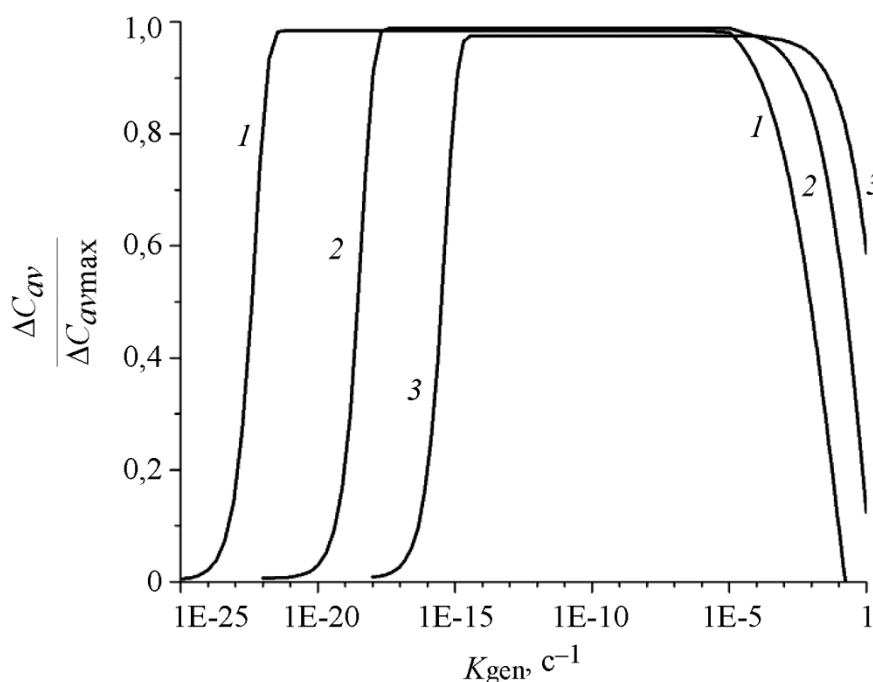


Рис. 4. Зависимость приведенных усредненных значений концентрации никеля $\frac{\Delta C_{av}}{\Delta C_{avmax}}$ от скорости генерации точечных дефектов при разных температурах деформации, когда постоянна суммарная концентрация сгенерированных точечных дефектов, равная 0,06: 1 – 400 К; 2 – 450 К; 3 – 500 К [26]

Также отметим, что авторами работы [26] предсказана немонотонная зависимость концентрации никеля от времени деформации вследствие режима «быстрой» ДИС [29] (рис. 5).

В работе [30] исследовалось влияние ИПД на механо-индуцируемый распад твердых растворов. Предложен подход к анализу явлений фазовой и химической неустойчивости в процессе механического измельчения, в котором в качестве главного фактора рассматриваются направленные потоки неравновесных вакансий, генерируемых на стыках и границах зерен в процессе деформации. В статье рассматриваются сплавы, в исходном состоянии которых термодинамический стимул к распаду отсутствует и они представляют собой однородные твердые растворы. Сформулированы условия, при которых возможно неравновесное расслоение сплава.

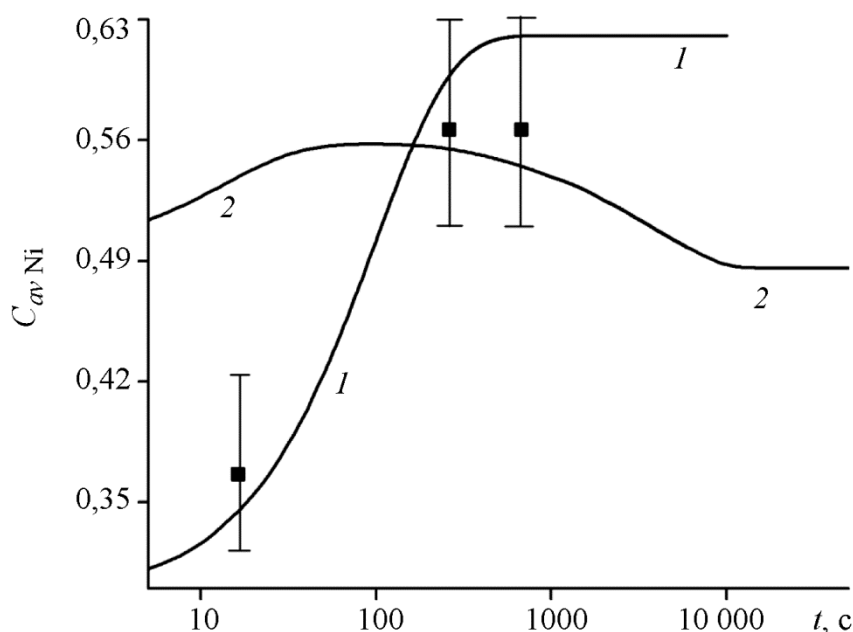


Рис. 5. Зависимости усредненных значений концентрации никеля от времени деформации [29]: 1 – $K_{gen} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $T = 400 \text{ К}$; экспериментальные значения по данным [10] (■); 2 – $K_{gen} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $T = 400 \text{ К}$

При формулировке физической модели расслоения твердого раствора в [30] учитывалось, что в процессе интенсивной пластической деформации достигается стадия максимальной фрагментации материала, на которой средний размер зерен принимает нанометрические размеры и далее не меняется. Следовательно, на этой стадии исчерпываются все дефекты в объеме зерен, которые могут привести к дальнейшему уменьшению их размера, и основной модой пластической деформации становится ротационная мода. Из условия сохранения неразрывности среды в области границ зерен этот процесс должен сопровождаться потоками вакансий. Дальнейшее действие внешней нагрузки приводит к новому росту внутренних напряжений в областях границ, являющихся концентраторами напряжений, и далее процесс продолжается. Так как крупномасштабная эволюция всей зеренной структуры в процессе деформации является самым медленным процессом, то накопление внутренних напряжений и их частичная релаксация для отдельного зерна происходит многократно при сохранении конфигурации его окружения. Образующиеся неравновесные вакансии стекают через объем зерен на участки границ, где отсутствуют напряжения или имеются напряжения сжатия. Также отметим, что задача в [30] решалась в приближении бинарного сплава, используя метод дырочного газа [31] и приближение регулярных твердых растворов [32]. А именно, решалась диффузионная задача (3) в рамках одномерной модели диффузии:

$$\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial t} = \omega_A \frac{\partial}{\partial x} (C_v \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial x}) - \omega_B \frac{\partial}{\partial x} (C_{\alpha} \frac{\partial C_v}{\partial x}), \quad (3)$$

где ω_A и ω_B – частоты обмена местами атома сорта b (A , B) с вакансиями и наоборот, которые предполагались равными, что справедливо для идеальных твердых растворов. Показано, что расслоение нанокристаллических сплавов не может быть понято в рамках представлений об обычной диффузионной ползучести по механизму Набарро-Херринга, а требует учета неравновесных потоков вакансий, генерируемых на границах зерен в процессе релаксации внутренних напряжений. На основе анализа нелинейной диффузионной задачи исследован рост фазы, обогащенной одним из компонентов. Сформулированы условия, при которых возможно необратимое расслоение сплава.

Однако в статье [30] остались нерешенными вопросы об адекватности модельных предположений возможным точным решениям связанной системы нелинейных уравнений диффузии для вакансий и компонентов сплава, а также об эволюции системы на начальной стадии формирования концентрационной неоднородности. Ответы на эти вопросы были даны в работе [33], в которой были получены точные решения для двух важных случаев, касающихся малого пересыщения сплава вакансиями в области источника вакансий и заметного различия в диффузионных подвижностях компонент сплава, опираясь на уравнение (3). Анализ решений позволил найти вид концентрационных неоднородностей, критические условия их формирования и уточнить область применимости, использованных в [30], модельных предположений. Говоря о работе [33], следует также отметить, что в ней выявлено два пространственно-временных масштаба, характеризующих, соответственно, аномальную диффузию компонент, отвечающую за возникновение сравнительно узкой приграничной области с измененной концентрацией, и процесс собственно нормальной диффузии, распространяющийся на значительно большие расстояния от границы. Дан анализ особенностей пространственного распределения концентрационной неоднородности вблизи границы.

В статье [34] был рассмотрен начальный этап расслоения нанокристаллического твердого раствора, вызванный потоком неравновесных вакансий, генерируемые в процессе интенсивной пластической деформации. В рамках модели неидеального твердого раствора при использовании метода сращивания асимптотических разложений [35] найдено решение нелинейной диффузионной задачи о формировании зоны расслоения. Показано, что оптимальным условием эффекта расслоения является случай, когда интервал времени между «впрысками» вакансий из источника больше интервала времени релаксации в нанозерне.

В работе [36], являющейся продолжением работ [33 и 34], предложенный выше подход применяется к изучению кинетики расслоения в сплаве, представляющем собой также неидеальный раствор. Авторы ограничиваются рассмотрением регулярного твердого раствора. В работе исследованы кинетика перераспределения компонентов сплава и форма достигаемых стационарных профилей компонентов в зависимости от соотношения диффузионных подвижностей компонентов, состава сплава, интенсивности потоков неравновесных вакансий и параметров, характеризующих взаимодействие атомов разных сортов. В частности для идеального твердого раствора в приближении близких подвижностей, когда $\omega_A - \omega_B \equiv \Delta\omega \ll \omega_A + \omega_B$, были получены следующие выражения для концентраций вакансий и компонентов сплава соответственно:

$$C_v = C_{vb} - (C_{vb} - C_{v0})\tilde{x}, \quad C_A = \frac{C_{Ab}}{C_{Ab} + (1 - C_{Ab})[1 - (C_{vb} - C_{v0})\tilde{x} / C_{vb}]^{-d}},$$

где $\tilde{x} = x / L$, $d = 2\Delta\omega / (\omega_A + \omega_B)$; $C_{Ab} = C_A(x=0)$; $C_{vb} = C_v(x=0)$; $C_{v0} = C_v(x=L)$; L – размер зерна.

В другом предельном случае, когда $\omega_A \gg \omega_B$:

$$C_A(x) = 1 - (1 - C_{Ab}) \left(\frac{1 - C_{Ab} C_{v0} / C_{vb}}{1 - C_{Ab}} \right)^{x/L}.$$

Учет неидеальности твердого раствора показал, что даже в области термодинамической устойчивости сплава приводит к новым качественным особенностям процесса распада. В частности, увеличение энергии смещения, приближающее состояние сплава к границе спинодали, сопровождается повышением степени расслоения. Однако расслоение сплава отсутствует в случае совпадения среднего состава со значением концентрации, при которой разность подвижностей компонент в сплаве меняет знак. В системах с нулевой и отрицательной энергией смещения один из компонентов может выделяться в чистом виде в области источника вакансий. В системах несмешиваемых компонентов под действием потоков неравновесных вакансий могут формироваться большие перепады концентраций, так что картина качественно напоминает разделение фаз. Из работы [36] также следует, что распределение компонентов сплава, устанавливающееся в определенный момент времени t , не зависит от интенсивности потока вакансий и определяется лишь количеством вакансий, прошедших через зерно от источника к стоку за время t . Независимо от способа ввода вакансий, концентрации компонентов в каждом сечении зерна монотонно приближаются к своим предельным значениям, достигаемым на больших временах при действии постоянного источника вакансий. Величина предельного расслоения увеличивается с ростом различия в подвижностях компонентов сплава.

В работе [37] для идеального бинарного твердого раствора, имеющего нанозеренную структуру, найдено общее решение квазистационарной диффузионной задачи при фиксированном пересыщении вакансиями границы зерна и направленного потока вакансий. Для случаев сильного и слабого различия подвижностей компонентов получены аналитические выражения, описывающие концентрационные профили. Проведен анализ их пространственного изменения в зависимости от начальной концентрации одной из компонент и отношения подвижностей атомов. Показано, что направленный поток вакансий способен вызвать расслоение в твердом растворе с неограниченной взаимной растворимостью. При этом следует ожидать выделения менее подвижного компонента вблизи стоков вакансий, в то время как вблизи источника вакансий, наоборот, преобладает гомогенизация. Также указано, что четкая межфазная граница при этом отсутствует, но при достаточном различии подвижностей компонент можно условно выделить область, обогащенную малоподвижной компонентой. Ее толщина может достигать 20 от размера зерна.

Работа [38] также, по сути, является продолжением указанных выше работ. В ней в рамках модели регулярных твердых растворов, учитывающей различие диффузионных подвижностей компонентов сплава, исследовано влияние потоков неравновесных вакансий на кинетику распада сплава. Показано, что совместное действие термодинамических стимулов распада и обратного эффекта Киркендалла приводит к образованию выделений фаз вблизи источников и стоков вакансий, даже если параметры сплава лежат в области взаимной растворимости компонентов. Установлено, что при определенных условиях воздействие вакансионных потоков способно привести к образованию особых пространственно-временных структур (бегущие концентрационные волны). Обсуждаются особенности распада в сплавах при интенсивной пластической деформации, когда границы зерен являются источниками неравновесных вакансий. Для описания кинетики распада в присутствии неравновесных вакансий использовали нелинейное уравнение Кана-Хилларда [39], обобщенное на случай присутствия в системе источников вакансий.

В работе [40], являющейся обобщением теоретических моделей [30–38], было дано феноменологическое описание целой серии экспериментальных работ [41–43], в которых

было показано экспериментально, что расслоение уменьшается при повышении температуры деформации в бинарных системах типа Fe-Ni, Cu-Ag, Ni-Pd.

В [44] теоретически рассмотрено действие направленного потока неравновесных вакансий в нанозерне бинарного твердого раствора замещения при малой взаимной растворимости компонентов. В предположении, что исходное состояние является термодинамически равновесным и однофазным, дано аналитическое решение двухфазной задачи в режиме квазистационарной диффузии. Анализ проведен для растворов на основе более или менее подвижной компоненты и для случаев когерентной и некогерентной межфазной границы. Установлены особенности расслоения, даны оценки доли новой фазы и найдены распределения компонентов и вакансий в фазах. Показана возможность уменьшения размеров нанозерен при расслоении со специфическим распределением по ним фаз выделения. Задача решалась

в приближении одномерной диффузии, как и в других цитируемых выше статьях.

В [45, 46] рассмотрены особенности распада, связанные с изменением параметров химической связи в области границ зерен с использованием обобщенной модели Кана-Хилларда [39] для ограниченных систем. Обнаружены новые особенности в формировании микроструктур при развитии спинодального распада, спровоцированного границами зерен. А именно: переход от ленточного типа упорядоченных структур к капельному при изменении состава сплава; изменение условий устойчивости в приграничной области; формирование ламельной структуры, распространяющейся от границ зерен в объем при увеличении подвижностей атомов вблизи границ. Показано, что локальное изменение термодинамических параметров сплава в области границ зерен может приводить к существенному повышению дисперсности выделений при измельчении зеренной структуры сплава. Сформулированы условия, при которых наличие границ зерен приводит к смещению границ фазового равновесия и размерным эффектам при распаде сплава и растворении выделений. В [46] авторы перешли к микроскопическому анализу влияния границ зерен на распад твердых растворов. При этом вместо феноменологического описания на языке вариации химического потенциала последовательно учтено изменение энергии атомного взаимодействия компонентов сплава вблизи границы зерна. Это дает возможность в единой схеме учесть как появление сегрегаций одного из компонент на границе зерна, так и изменение диффузионной подвижности в приграничной области. Последнее обстоятельство может важную роль в определении морфологии формирующихся структур. Предложенная модель позволяет также предсказывать новые особенности в распаде нанозеренных материалов, такие как растворение выделений или повышение дисперсности в двухфазных системах при уменьшении размера зерен.

В [47] было исследовано влияние ГЗ на растворение твердого раствора, принимая во внимание, как локальное изменение химического потенциала, так и увеличение диффузионной подвижности вблизи ГЗ. Было показано, что границы зерен могут значительно изменять морфологию сегрегированной фазы, когда состояние сплава приближается к нестабильному, что касается спинодального распада. Отмечается, что протекание в наноматериалах направленного поверхностью спинодального распада полностью отвечает за формирование микроструктуры сплава. Изменение энергии смешения может привести к локальному смещению границ фазового равновесия и стимулировать или замедлять процесс распада в близграничной области, ширина которой определяется с изменением химического потенциала вблизи ГЗ. Увеличение диффузионной подвижности даже в узком слое вблизи ГЗ количественно изменяет модель распада в широкой области, близлежащей к ГЗ. Также было показано, что образование новой ГЗ в двухфазном состоянии может нарушить термодинамическое равновесие сплава и как следствие уменьшить величину сегрегации.

Небезынтересной представляется обзорная статья [48], в которой представлены статистическая теория неравновесных сплавов и ее применение для изучения эволюции неравновесных распределений атомов в сплаве. Статистическая теория неравновесных сплавов стро-

ится при использовании основного кинетического уравнения, определяющего эволюцию распределений сплава во времени:

$$\frac{dP(\alpha)}{dt} = \sum_{\beta} [W(\alpha, \beta)P(\beta) - W(\beta, \alpha)P(\alpha)], \quad (4)$$

где $P(\beta)$ и $P(\alpha)$ – вероятность нахождения атома в узлах кристаллической решетки β и α соответственно; $W(\beta, \alpha)$ и $W(\alpha, \beta)$ – вероятности перехода атома из одного узла в другой. На его основе выводится система точных кинетических уравнений для статистически средних значений концентраций атомов в узлах кристаллической решетки, а также для свободной энергии неравновесного сплава. Показано, что при нормальных условиях система кинетических уравнений сводится к квазиравновесному кинетическому уравнению, которое включает в себя только статистически средние значения концентрации атомов в узлах кристаллической решетки. В статье обсуждаются различные приближенные методы решения квазиравновесного кинетического уравнения, включая самое простое кинетическое приближение среднего поля и более совершенные подходы, такие как кластерные методы, в которых принимаются во внимание междоузельные корреляции.

3. Заключение

Резюмируя сказанное выше, можно отметить, что существенным достоинством основанной на описании диффузионных потоков точечных дефектов модели ДИС с учетом их рождения, поглощения и рекомбинации, предложенной в работе [12] и развитой в работах [14, 26, 29], является удовлетворительное количественное описание экспериментов по ДИС в трехкомпонентном сплаве [3, 10, 25]. Вместе с тем, в данной модели учтены не только вакансионный, но и междоузельный механизмы диффузии (существенная роль которого при ДИС недавно была показана экспериментально на аустенитном сплаве Fe-36Ni [13]), а потому и возможен учет процессов рекомбинации.

Также представляет интерес модель механо-индуцированного распада бинарного сплава при ИПД за счет направленных потоков неравновесных вакансий от стыков и границ зерен, предложенная в [30] и развитая в последующих работах. Авторами получен ряд интересных выводов о распределении компонентов сплава в различных условиях деформирования. В дальнейшем желательно количественное сравнение полученных результатов с экспериментом.

Атомистическое моделирование, включая первопринципные методы, позволяет получить фундаментальную информацию о физических механизмах ДИС, которую часто невозможно получить в континуальном приближении (зависимость ДИС от структуры ГЗ на атомном уровне и т. п.). В то же время, эта информация способствует развитию континуальных моделей ДИС. Интересные результаты получены в последнее время гибридным методом МД+МК, позволяющим проследить кинетику сегрегации на ГЗ.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Структура», № АААА-А18-118020190116-6).

Литература

1. Lejcek P. Grain boundary segregation in metals. – Heidelberg, Dordrecht, London, New York : Springer, 2010. – 239 p.
2. Сагарадзе В. В. Уваров А. И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. – Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. – 720 с.
3. Zavalishin V. A., Deryagin A. I., Sagaradze V. V. Redistribution of alloying elements and variation of the magnetic properties induced by cold strain in stable austenitic chromium–nickel

- steel: I. Experimental observation of the effect // *The Physics of Metals and Metallography*. – 1993. – Vol. 75, no. 2. – P. 173–179.
4. Fundamentals of Superior Properties in Bulk NanoSPD Materials / R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, Y. T. Zhu // *Materials Research Letters*. – 2016. – Vol. 4, iss. 1. – P. 1–21. – DOI: [10.1007/s11837-016-1820-6](https://doi.org/10.1007/s11837-016-1820-6).
5. Sauvage X., Enikeev N., Valiev R., Nasedkina Y., Murashkin M. Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 72. – P. 125–136. – DOI: [10.1016/j.actamat.2014.03.033](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.03.033).
6. Grain boundary phenomena in an ultrafine-grained Al-Zn alloy with improved mechanical behavior for micro-devices / N. Q. Chin, G. Varga, K. Havancsak, R. Z. Valiev, X. Sauvage, M. Kawasaki, T. G. Langdon, B. B. Straumal // *Advanced Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 16, iss. 8. – P. 1000–1009. – DOI: [10.1002/adem.201300450](https://doi.org/10.1002/adem.201300450).
7. Petrik M. V., Kuznetsov A. R., Enikeev N., Gornostyrev Yu. N., Valiev R. Z. Ab initio based analysis of grain boundary segregation in Al-Mg and Al-Zn binary alloys // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2018, no. 7. – URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1708/1708.00211.pdf>
8. Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel / M. M. Abramova, N. A. Enikeev, R. Z. Valiev, A. Etienne, B. Radiguet, Y. Ivanisenko, X. Sauvage // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 136. – P. 349–352. – DOI: [10.1016/j.matlet.2014.07.188](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.188).
9. Elastic Deformation Induced Non-equilibrium Segregation of P in IN718 Alloy / J. Du, X. Lu, Z. Bi, T. Xu // *International Journal of Materials Science and Applications*. – 2016. – Vol. 5, no. 2. – P. 49–53. – DOI: [10.11648/j.ijmsa.20160502.13](https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20160502.13).
10. Low-temperature strain-induced atomic segregation in chromium-nickel steels / A. I. Deryagin, V. A. Zavalishin, V. V. Sagaradze, A. R. Kuznetsov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2000. – Vol. 89, no. 6. – P. 610–621.
11. Stepanov I. A., Pechenkin V. A. Kinetic of radiation-induced segregation at the grain boundaries in Fe-Cr-Ni alloys // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2003. – No. 6. – P. 553–558.
12. Studing deformation-induced segregation in the Fe-Cr-Ni alloy / A. R. Kuznetsov, S. A. Starikov, V. V. Sagaradze, I. A. Stepanov, V. A. Pechenkin, M. Giersig // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2004. – Vol. 98, no. 3. – P. 294–299.
13. Differing behaviors of point defects in Fe–36Ni alloy during annealing after low-temperature deformation and irradiation / V. V. Sagaradze, V. L. Arbuzov, S. E. Danilov, V. P. Pilyugin, N. V. Kataeva, V. A. Shabashov, A. V. Litvinov // *Technical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 43, iss. 11. – P. 990–993. – DOI: [10.1134/S1063785017110098](https://doi.org/10.1134/S1063785017110098).
14. The model of deformation-induced segregation near a moving grain boundary in the Fe-Cr-Ni alloy / S. A. Starikov, A. R. Kuznetsov, V. V. Sagaradze, V. A. Pechenkin, I. A. Stepanov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2006. – Vol. 102, no. 2. – P. 135–139. – DOI: [10.1134/S0031918X06080035](https://doi.org/10.1134/S0031918X06080035).
15. Deformation-induced segregation in austenitic alloys / S. A. Starikov, A. R. Kuznetsov, Yu. N. Gornostyrev, V. V. Sagaradze // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2016. – Iss. 6. – P. 48–62. – DOI: [10.17804/2410-9908.2016.6.048-062](https://doi.org/10.17804/2410-9908.2016.6.048-062).
16. Martensitic transformations: first-principles calculations combined with molecular-dynamics simulations / P. Entel, R. Meyer, K. Kadau, H. C. Herper, E. Hoffmann // *European Physical Journal B*. – 1998. – Vol. 5. – P. 379–388.
17. Meyer R., Entel P. Martensite-austenite transition and phonon dispersion curves of Fe_{1-x}Ni_x studied by molecular-dynamics simulations // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57, iss. 3. – P. 5140–5148. – DOI: [10.1103/PhysRevB.57.5140](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.5140).
18. Segregation of Mg to generic tilt grain boundaries in Al: Monte Carlo modeling / I. N. Karkin, L. E. Karkina, A. R. Kuznetsov, M. V. Petrik, Yu. N. Gornostyrev, P. A. Korzhavyi // *Materials Physics and Mechanics*. – 2015. – Vol. 24. – P. 201–210.
19. Pan Zh., Rupert T. J. Effect of grain boundary character on segregation-induced structural transitions // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93, iss. 13. – P. 134113. – DOI: [10.1103/PhysRevB.93.134113](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.134113).

20. Solute–grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling / L. E. Karkina, I. N. Karkin, A. R. Kuznetsov, I. K. Razumov, P. A. Korzhavyi, Yu. N. Gornostyrev // *Computational Materials Science*. – 2016. – Vol. 112. – P. 18–26. – DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.10.007.
21. Gibson M. A., Schuh C. A. A survey of ab-initio calculations shows that segregation-induced grain boundary embrittlement is predicted by bond-breaking // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 113. – P. 55–58. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.09.041.
22. Impurity effects on the grain boundary cohesion in copper / Yu. Li, P. Korzhavyi, R. Sandström, C. Lilja // *Physical Review Materials*. – 2017. – Vol. 1. – P. 070602–070606. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.070602.
23. Tian Zh. A DFT+U study of the segregation of Pt to the CeO_{2-x} $\text{Y}_3[\text{1-10}]/(111)$ grain boundary. – URL: <https://arxiv.org/abs/1710.03929>
24. Mishin Y., Asta M., Li Ju. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58. – P. 1117–1151. – DOI: 10.1016/j.actamat.2009.10.049.
25. Effect of composition and temperature on the redistribution of alloying elements in Fe-Cr-Ni alloys during cold deformation / A. I. Deryagin, V. A. Zavalishin, V. V. Sagaradze, A. R. Kuznetsov, V. A. Ivchenko, N. F. Vildanova, B. M. Efros // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2008. – Vol. 106, no. 3. – P. 291–301. – DOI: 10.1134/S0031918X08090093.
26. Starikov S. A., Kuznetsov A. R., Sagaradze V. V., Pechenkin V. A., Stepanov I. A. Influence of the temperature and rate of generation of point defects on the process of deformation-induced segregation in the Fe-Cr-Ni alloy // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2010. – Vol. 109, no. 4. – P. 376–382. – DOI: 10.1134/S0031918X06080035.
27. Smirnov B. I. Vacancy Generation and Variation of Alkali Halide Crystal Density under Plastic Deformation // *Fizika Tverdogo Tela*. – 1991. – Vol. 33, no. 9. – P. 2513–2526.
28. Okamoto P. R. Rehn L. E. Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys // *Journal of Nuclear Materials*. – 1979. – Vol. 83. – P. 2–23. – DOI: 10.1016/0022-3115(79)90587-7.
29. Formation of grain boundary segregations in alloy Fe-Cr-Ni during strong deformation and radiation / S. A. Starikov, A. R. Kuznetsov, V. V. Sagaradze, Yu. N. Gornostyrev, V. A. Pechenkin, I. A. Stepanov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2012. – Vol. 113, no. 3. – P. 241–245. – DOI: 10.1134/S0031918X12030155.
30. Deformation-induced phase instability in nanocrystalline alloys. / A. E. Ermakov, V. L. Gapontsev, V. V. Kondratiev, Yu. N. Gornostyrev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 1999. – Vol. 88, no. 3. – P. 211–218.
31. Процессы взаимной диффузии в сплавах / под ред. К. П. Гурова. – М. : Наука, 1973. – 360 с.
32. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. – М. : Мир, 1978. – 806 с.
33. Phase separation in nanocrystalline alloys upon generation of nonequilibrium vacancies at grain boundaries / V. L. Gapontsev, A. G. Kesarev, V. V. Kondrat'ev, A. E. Ermakov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2000. – Vol. 89, no. 5. – P. 430–434.
34. Gapontsev V. L., Kesarev A. G., Kondratiev V. V. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. I. The stage of the formation of concentration inhomogeneities near grain boundaries // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2002. – Vol. 94, no. 3. – P. 219–223.
35. Найфе А. Введение в методы возмущений. – Москва : Наука, 1984. – 535 с.
36. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. II. Decomposition of nonideal solid solutions / I. K. Razumov, V. L. Gapontsev, Yu. N. Gornostyrev, A. G. Kesarev, A. E. Ermakov, V. V. Kondratiev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2003. – Vol. 96, no. 4. – P. 351–360.

37. Kesarev A. G., Kondratiev V. V., Gapontsev V. L. Anomalous diffusion and solid-solution separation under the effect of vacancy sources. Stationary stage // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2004. – Vol. 98, no. 6. – P. 561–567.
38. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. III. Alloys with Limited Solubility / V. L. Gapontsev, I. K. Razumov, Yu. N. Gornostyrev, A. E. Ermakov, V. V. Kondratiev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2005. – Vol. 99, no. 4. – P. 365–375.
39. Cahn J. W. On spinodal decomposition // *Acta Metallurgica*. – 1961. – Vol. 9. – P. 795–806.
40. Gapontsev V. L., Deryagin A. I., Gapontseva T. M. Temperature dependence of the composition distribution in nanostructured alloys under severe plastic deformation // *Physical Mesomechanics*. – 2009. – Vol. 12, no. 6. – P. 53–62.
41. Klassen T., Her U., Averbach S. R. Ball milling of systems with positive heat of mixing: effect of temperature in Ag-Cu // *Acta Materialia*. – 1997. – Vol. 45, no 7. – P. 2921–2930.
42. On the influence of high-speed deformation on diffusion mass transfer in metals / Yu. S. Nechaev, S. A. Vladimirov, N. A. Ol'shevskiy, V. S. Khlokov, V. S. Kropachev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 1985. – Vol. 60, no. 3. – P. 116–122.
43. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. – М. : Мир, 1966. – 282 с.
44. Kesarev A. G., Kondratiev V. V. On the phase separation in nanostructured solid solutions under the effect of a flux of nonequilibrium vacancies // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2006. – Vol. 102, no. 1. – P. 10–17. – DOI: 10.1134/S0031918X06070027.
45. Gornostyrev Yu. N., Razumov I. K., Yermakov A. Ye. Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol. 39. P. 5003–5009. – DOI: 10.1023/B:JMSC.0000039177.07834.db.
46. Разумов И. К., Горностырев Ю. Н. Влияние границ зерен на кинетику распада твердых растворов // IV школа-семинар «Фазовые и структурные превращения в сталях» : сб. научн. тр. – Магнитогорск, 2006. – С. 99–112.
47. Razumov I. K., Gornostyrev Yu. N., Yermakov A. Ye. Kinetics of spinodal decomposition in driven nanocrystalline alloys // *Journal of alloys and compounds*. – 2007. – Vols. 434–435. – P. 535–539. – DOI: [10.1016/j.jallcom.2006.08.165](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.165).
48. Vaks V. G. Kinetics of phase separation and ordering in alloys // *Physics Reports*. – 2004. – Vol. 391, nos. 3–6. – P. 157–242. – DOI: 10.1016/j.physrep.2003.10.005.