

05

## МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ, СТРУКТУРНОЕ И МАГНИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАРГАНЦЕМЕДНОМ СПЛАВЕ

© С.Г.Барсов,<sup>1</sup> С.П.Беляев,<sup>2</sup> А.Л.Геталов,<sup>1</sup> Р.Ф.Коноплева,<sup>2</sup>  
В.П.Коптев,<sup>1</sup> С.А.Котов,<sup>1</sup> Л.А.Кузьмин,<sup>1</sup> В.А.Лихачев,<sup>2</sup>  
С.М.Микиртычьянц,<sup>1</sup> И.В.Назаркин,<sup>1</sup> В.Л.Соловей,<sup>1</sup> Г.В.Шербаков,<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский институт ядерной физики,  
188350 Гатчина, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Научно-исследовательский институт  
математики и механики им. акад. В.И. Смирнова,  
198904 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступило в Редакцию 8 февраля 1996 г.)

С помощью механических испытаний, измерения внутреннего трения и методом вращения спина мюонов ( $\mu SR$ ) исследовали поведение марганцемедного сплава в широком диапазоне температур. На температурных зависимостях всех изучаемых характеристик обнаружены особенности, проявляющиеся как в области температур структурного и магнитного превращений, так и при более низких температурах. Показано, что тонкие измерения обменного взаимодействия вызывают заметные изменения механического поведения сплава и его демпфирующей способности.

Перестройке кристаллической решетки при мартенситных превращениях предшествует ряд явлений, называемых предмартенситными. К ним относят изменение электронного и фононного спектров [<sup>1,2</sup>], аномальное увеличение упругой анизотропии кристалла [<sup>3</sup>], возникновение характерного диффузного рассеяния на электронограммах [<sup>3,4</sup>] и т.д. Из наблюдений становится ясным, что изменение кристаллической структуры как критическое явление подготавливается эволюцией на более тонком подрешеточном уровне путем постепенно нарастающих изменений межэлектронного и электрон-фононного взаимодействий. Можно полагать, что именно изменения в подрешеточной (электронной) системе определяют последовательность, критические температуры и кристаллографию продуктов мартенситных переходов. Так, в эквиатомном сплаве TiNi вариация содержания компонентов в пределах 1 at.% не оказывает влияния на структуру кристаллической решетки материнской B2-фазы. Тем не менее энергетический спектр электронов в сплаве сильно изменяется, поскольку Ti

и Ni относятся к переходным металлам с незаполненной электронной 3d-оболочкой. Поэтому даже при одной и той же начальной структуре атомно-кристаллического каркаса кристалла небольшие изменения состава приводят к смещению (до 100 K) температур мартенситных переходов, к возникновению мартенситных фаз с различной структурой (триклинной, моноклинной, орторомбической, ромбоэдрической) и, наконец, к изменению макроскопических механических свойств, как обычных (предел текучести, модуль упругости и т.д.), так и связанных с мартенситными превращениями (память формы, сверхупругость, пластичность превращения и т.д.).

В рассмотренном примере отчетливо прослеживается связь между состоянием подрешеточной системы кристаллов и механическим поведением макроскопических объектов. Детали этой взаимосвязи неясны, хотя многие факты свидетельствуют о ее наличии (упомянем хотя бы электропластический эффект, влияние доменной магнитной структуры на механическое поведение ферромагнитных материалов и т.д.).

Работ, выполненных под таким углом зрения, практически нет. Следует, однако, подчеркнуть, что исследования корреляции между состоянием частиц и квазичастиц, "заселяющих" кристалл, с одной стороны, и его механическими свойствами — с другой, могут оказаться весьма эффективными для создания материалов с заданными свойствами. Кроме того, в результате таких исследований может быть решен ряд фундаментальных проблем, касающихся физической природы движущих сил структурных превращений и формирования механических свойств. Сейчас в большинстве случаев по этому поводу высказываются лишь самые общие соображения.

Среди материалов с мартенситными превращениями особое место занимают сплавы на основе  $\gamma$ -марганца (Mn-Cu, Mn-Ga, Mn-Ge и т.д.), у которых при понижении температуры происходит магнитный фазовый переход, сопровождающийся антиферромагнитным упорядочением атомных магнитных моментов. Последние, как известно, обусловлены спиновыми магнитными моментами недостроенных d-слоев электронной оболочки атомов марганца. С магнитным превращением генетически связана структурная перестройка ГЦК  $\rightarrow$  ГЦТ (гранецентрированная кубическая решетка  $\rightarrow$  гранецентрированная тетрагональная), поскольку направление преимущественной ориентации нескомпенсированных электронных спинов (магнитных моментов) задает направление тетрагонального искажения кубической элементарной ячейки кристалла. Кроме того, увеличение степени тетрагональности решетки с уменьшением температуры происходит в строгом соответствии с ростом намагниченности подрешеток антиферромагнетика [5,6]. Таким образом, в сплавах на основе  $\gamma$ -Mn обменное взаимодействие на электронном уровне формирует структуру кристаллической решетки, а следовательно, макроскопические физические и механические свойства. Конкретный характер и механизм взаимосвязи процессов, происходящих в магнитной подсистеме кристалла со свойствами прочности и пластичности, в настоящее время неясен.

Данная работа представляет собой начало комплексного исследования этой взаимосвязи с привлечением широкого круга экспериментальных методов, в том числе и ядерно-физических, позволяющих эффективно анализировать процессы, происходящие в магнитной подсистеме.

В рамках данного исследования изучали марганцецементный сплав, содержащий марганец и медь в соотношении 23:27 (в атомных долях), легированный алюминием и цинком в количестве 1–2 at.%. Использовали металл, который после литья был деформирован горячей прокаткой. Приготовленные образцы перед испытанием подвергали термообработке, путем отжига в воздушной атмосфере при температуре 720 К в течение 3 ч. Охлаждение производили путем извлечения образцов из печи. Использовали различные методы исследования, смысл которых поясняется ниже.

### Механические испытания

Исследование температурной зависимости деформации проводили в режиме кручения. Сплошной образец цилиндрической формы нагружали постоянным крутящим моментом и охлаждали (или нагревали) со средней скоростью около 3 К/мин в интервале температур 80–450 К. Сдвиговые напряжения и деформации относили к наружному волокну образца, рассчитывая первые в приближении идеально пластического тела.

Металл, нагруженный до напряжения 65 МПа при 450 К, не испытывал деформации при охлаждении до 350–340 К (рис. 1). Но при дальнейшем понижении температуры происходило заметное закручивание образца в направлении приложенного момента сил, указывающее на начало структурного превращения. Так как на кривой охлаждения отсутствует четко выраженное окончание изменения деформации, то конечная температура прямого превращения не могла быть определена. После разгрузки образца при низкой температуре в ходе последующего нагрева наблюдали слабо выраженный, но 100%-ный эффект памяти формы, проявляющийся в возврате деформации. Все изменения деформации, как можно видеть на рис. 1, происходили без заметного температурного гистерезиса.

Рис. 2 демонстрирует кинетику деформации в направлении внешнего момента сил после нагружения до 75 МПа при температуре 90 К и последующего нагрева. На кривой просматриваются два участка, различающиеся темпом накопления деформации. В интервале 90–115 К деформирование происходит наиболее интенсивно и почти с “постоянной скоростью”. Выше 120 К темп изменения деформации постепенно снижается и становится равным нулю в районе 240 К.

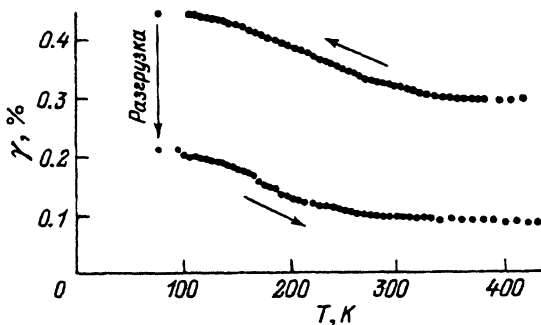


Рис. 1. Температурная зависимость деформации под напряжением 65 МПа (охлаждение) и после разгрузки (нагревание).

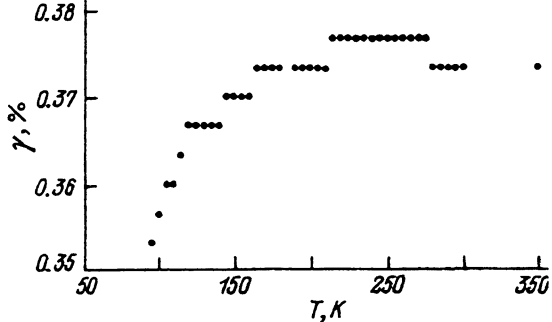


Рис. 2. Температурная зависимость деформации при нагревании под напряжением 75 МПа.

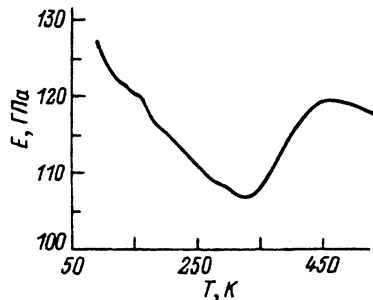


Рис. 3. Температурная зависимость модуля Юнга.

Стадийность кривых деформация–температура обычно связывают либо с изменением механизма деформации, либо с наличием последовательно протекающих структурных превращений. Полученные данные, по-видимому, свидетельствуют о том, что при 100–150 К имеет место изменение структурного состояния сплава. Причина перемены направления деформирования при  $T > 250$  К неясна, но не исключено, что здесь имеет место такой же по природе возврат деформации, как и в других известных случаях, когда при нагреве через интервал температур обратного мартенситного превращения деформация сначала накапливается и на завершающих стадиях нагрева возвращается [7].

### Ультразвуковая спектроскопия

Измерение внутреннего трения и модуля Юнга проводили в интервале температур 90–550 К на установке ультразвуковой резонансной спектроскопии в рабочем диапазоне частот 20–200 кГц. Физические аспекты методики измерения изложены в [8].

Анализировали параметры колебаний образца или изменение характеристик колебаний при непрерывном ультразвуковом воздействии. Режим непрерывного возбуждения колебаний по сравнению с резонансно-импульсным методом позволял с большой точностью определять резонансную частоту и упростить аппаратуру возбуждения и регистрации колебаний. Возбуждение и прием колебаний осуществляли с помощью пьезокерамических пластин, соединенных длинными звуководами с образцом. В зависимости от расположения точек контакта имелась возможность возбуждать в образцах изгибные, продольные или крутильные колебания на основном тоне или гармонике. Образец можно было помещать в криокамеру, нагревательную печь или в зону интенсивного облучения. Модуль Юнга определяли по квадрату резонансного пика.

На температурной зависимости модуля Юнга был обнаружен один явно выраженный минимум в области 340 К (рис. 3), свидетельствующий о наличии структурного фазового перехода [9,10]. При  $T < 300$  К модуль Юнга монотонно возрастал с понижением температуры и практически не зависел от направления ее изменения.

Температурная зависимость внутреннего трения имела более сложный вид (рис. 4). Связь пиков А и В с мартенситным превращением в

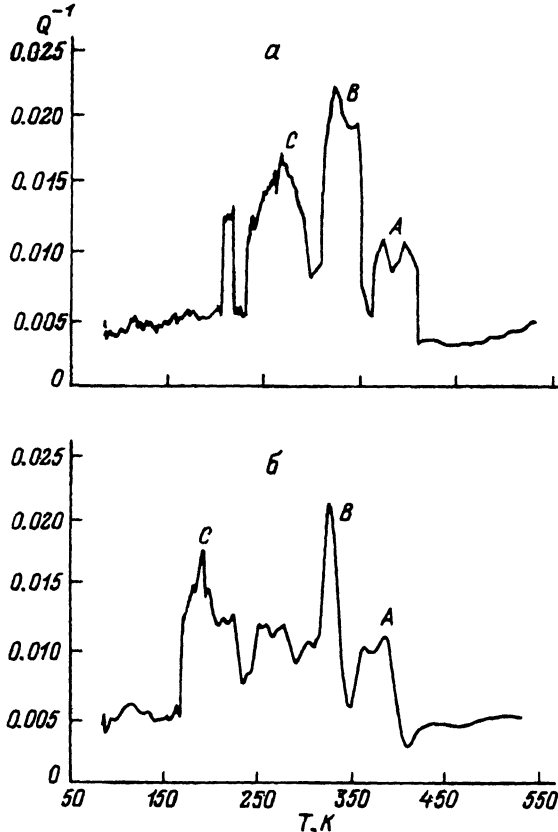


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения при нагревании (а) и охлаждении (б).

настоящее время твердо установлена [10]. Высокотемпературный пик А имеет гистерезисный характер и обусловлен структурным фазовым переходом. Релаксационный пик В связан с движением двойниковых границ в мартенсите. Однако природа пиков внутреннего трения в низкотемпературной части релаксационного спектра не выяснена.

### Мюонный метод

В отличие от описанных выше методик феномен вращения спина мюона (*muon spin rotation* —  $\mu SR$ ), насколько известно авторам, для таких исследований нами применен впервые. Поэтому опишем его более подробно. Метод  $\mu SP$  позволяет эффективно изучать распределения локальных магнитных полей в веществе и их динамику в диапазоне частот от 100 кГц до 100 МГц с помощью внедряемых в исследуемый объект поляризованных мюонов. Мюоны представляют собой однократно заряженные нестабильные элементарные частицы с массой около 207 масс электрона, имеют квантово-механический момент (спин)  $S = 1/2$  и связанный с ним магнитный момент, примерно в 100 раз меньший, чем магнитный момент электрона. Мюоны получали за счет распада на

лету  $\pi^+$ -мезонов, которые в свою очередь генерировали, облучая мишень из атомов меди пучками протонов, ускоренных до энергии 1 ГэВ. Для этого использовали протонный ускоритель, оборудованный специальными магнитными системами (каналами).

Пучок продольно поляризованных положительно заряженных мюонов ( $\mu^+$ ) (около  $10^4$  частиц в секунду) со спином, ориентированным против импульса, направляли на исследуемый образец, имевший форму диска диаметром 30 мм и толщиной около 10 мм. Он был помещен в специальный криостат, обеспечивающий установку температуры в диапазоне 8–340 К и ее стабилизацию в течение продолжительного времени. Перед криостатом и позади него были расположены детекторы заряженных частиц, составленные из двух спинтилляционных счетчиков каждый (рис. 5). Около 90%  $\mu^+$ , проходящих через первый детектор, останавливаются в образце практически равновероятно по его объему. Они локализируются в междоузлиях кристаллической решетки и впоследствии распадаются (период полураспада  $\tau_\mu = 2.2 \cdot 10^{-6}$  с) с испусканием позитронов  $e^+$  и нейтрино. Электронная аппаратура экспериментальной установки позволяла определить момент остановки  $\mu^+$  в веществе и момент его распада, если образовавшийся  $e^+$  попадал во второй детектор. Время между этими событиями измеряли с точностью  $2-3 \cdot 10^{-9}$  с. Данную процедуру последовательно повторяли для каждого остановившегося в образце мюона. В результате происходило накопление временного распределения (гистограммы) числа позитронов распада, попавших во второй детектор

$$N_e(t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu)[1 + aG(t)], \quad (1)$$

где  $t$  — время, отсчитываемое от момента остановки каждого мюона; экспоненциальный множитель описывает распад  $\mu^+$ ;  $N_0$  — нормировочный коэффициент, зависящий от величины телесного угла регистрации позитронов и других параметров регистрирующей аппаратуры; фактор  $aG(t)$  определяется поведением поляризации мюонов в веществе, так как распад мюона имеет из-за нарушения четности пространственную асимметрию: вероятность вылета позитрона в каком-либо направлении зависит от ориентации спина мюона в момент распада

$$W(\Theta) \sim 1 + a \cos \Theta, \quad (2)$$

где  $\Theta$  — угол между импульсом (направлением вылета) позитрона и направлением спина мюона;  $a$  — коэффициент асимметрии, теоретическая величина которого равна  $1/3$ .

Экспериментально наблюдаемый коэффициент зависит от параметров детектора и исходной поляризации пучка. В данной работе он составлял 0.29. Таким образом, число позитронов распада, попавших в детектор в некий момент времени  $t$  (см. (1)), зависит от направления и величины вектора мюонной поляризации в этот момент. Функция  $G(t)$  отражает тот факт, что поляризация мюонов может меняться во времени.

В металлических системах причиной изменения мюонной поляризации являются локальные магнитные поля, под действием которых магнитные моменты (спины) мюонов испытывают ларморовскую прецессию. Для каждого мюона ось прецессии и ее частота задается соот-

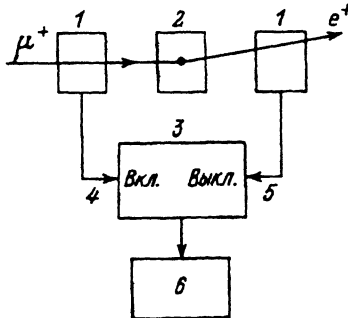


Рис. 5. Принципиальная схема эксперимента с поляризованными мюонами.

1 — детектор, 2 — образец, 3 — электронные часы, 4 — остановка, 5 — распад, 6 — накопление гистограммы.

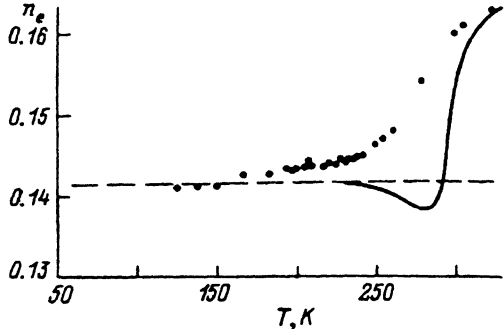


Рис. 6. Температурная зависимость интегральной вероятности регистрации позитронов в отсутствие внешнего магнитного поля.

ветственно направлением и величиной того локального поля, которое существует в месте остановки  $\mu^+$ .

В гипотетическом случае полного отсутствия локальных полей поляризация мюонов не меняется. Тогда  $G(t) = 1$ , так как в используемой установке регистрацию позитронов осуществляли вдоль направления исходной поляризации. В другой гипотетическом случае, когда все локальные поля имеют одну величину напряженности  $h$  и ориентированы перпендикулярно исходной поляризации, функция  $G(t)$  имела бы вид незатухающей косинусоиды

$$G(t) = \cos(\gamma_\mu ht), \quad (3)$$

где  $\gamma_\mu = 2\pi \cdot 13.5 \text{ кГц/с}$  — гиромагнитное отношение мюона.

На самом деле локальные магнитные поля в разных точках образца отличаются как по величине, так и по направлению, т.е. имеют некое распределение. В простейшем случае, когда поля имеют гауссово распределение по величине и изотропно ориентированы в пространстве,

$$G(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \exp(-D^2 t^2) \cos(\gamma_\mu ht), \quad (4)$$

где частота прецессии определяется средней величиной магнитного поля  $h$ , а скорость затухания (релаксации) — дисперсией функции распределения  $D$ .

Это легко понять, если учесть, что затухание прецессии происходит за счет расфазировки из-за различия в частотах прецессии отдельных мюонов. Не зависящее от времени слагаемое  $1/3$  в (4) связано, грубо говоря, с теми локальными полями, которые ориентированы вдоль исходной поляризации мюонов и не вызывают прецессии спина. Заметим, что поведение поляризации, описываемое выражением (4), действительно наблюдается в ряде немагнитных нетекстурированных магнетиков ниже температуры магнитного фазового перехода.

До сих пор мы подразумевали, что локальные поля имеют (квази)статический характер и их параметры не изменяются за время порядка времени полураспада мюона. Такая ситуация становится невоз-

возможной в области фазовых переходов, когда сильное влияние оказывает динамика магнитных полей. В этом случае принято параметризовать функцию  $G(t)$  в виде

$$G(t) = G_s(t) \cdot G_d(t), \quad (5)$$

где  $G_s(t)$  имеет вид, подобный описанному выше;  $G_d(t) = \exp(-Lt)$  описывает дополнительное затухание поляризации мюонов под действием изменяющихся во времени магнитных полей.

Итак, определение вида и параметров функции  $G(t)$ , которые содержат информацию о характере распределения локальных магнитных полей и его параметрах, можно было производить путем обработки экспериментально полученной гистограммы (1). Это делали используя метод наименьших квадратов. Решение данной задачи с хорошей достоверностью требует, как правило, весьма высокой статистической обеспеченности гистограммы, определяемой продолжительностью накопления измерений. Поэтому в условиях ограниченности времени экспериментов на ускорителях большое значение имеет правильный выбор внешних параметров (например, температуры), при которых следует проводить измерение. В то же время из (1) видно, что полная вероятность регистрации позитронов распада

$$n_e(t) = N_\mu^{-1} \int N_e(t) dt \quad (6)$$

оказывается чувствительной к изменению вида и параметров  $G(t)$ . Здесь  $N_\mu$  — полное число мюонов, остановившихся в образце за время накопления  $N_e(t)$ .

На рис. 6 представлена температурная зависимость  $n_e$  в (6) для исследуемого сплава, полученная без внешнего магнитного поля. Выше 325 К интегральная вероятность имеет максимальное значение, что указывает на отсутствие деполяризации мюонов. Ниже 310 К происходит уменьшение  $n_e$ , вызванное их деполяризацией. В данном случае деполяризация могла быть обусловлена только спонтанными магнитными полями, возникающими в результате магнитного фазового перехода. Представленные на рис. 6 результаты были получены как при охлаждении образца, так и при его нагревании (само измерение проводили после стабилизации температуры в пределах 1 К). Таким образом, магнитный фазовый переход в данном сплаве реализуется без температурного гистерезиса. С понижением температуры  $n_e$  стремится к величине, отмеченной штриховой линией и соответствующей изотропной ориентации (квази)статических локальных полей. Но в области  $160 < T < 300$  К поведение  $n_e(T)$  качественно отличается от зависимости, которая обычно имеет место при переходе в однофазное магнитоупорядоченное состояние (сплошная кривая на рис. 6).

Более подробная информация о параметрах локальных полей была получена путем измерения временных спектров  $N_e(t)$  и их обработки. Функцию  $G(t)$  при этом параметризовали в виде (5).

Температурная зависимость скорости релаксации под действием изменяющихся во времени (динамических) локальных магнитных полей имела две характерные особенности (рис. 7). Одна из них (вблизи



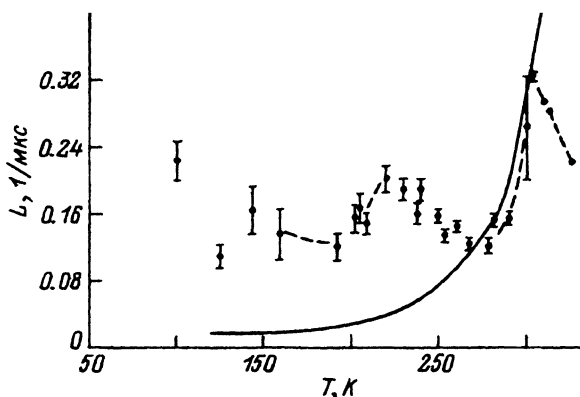


Рис. 7. Температурная зависимость скорости релаксации мюонной поляризации под воздействием динамических локальных магнитных полей.

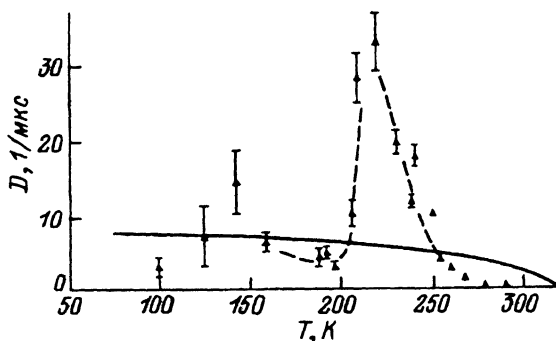


Рис. 8. Температурная зависимость дисперсии статических локальных магнитных полей.

300 К) была обусловлена критическим замедлением магнитных флуктуаций в области магнитного фазового превращения. Обычно при переходе в магнитоупорядоченное состояние с понижением температуры магнитные флуктуации становятся настолько долгоживущими, что за время жизни мюона локальные поля практически не изменяются. Такие поля уже не могут вызвать динамической релаксации поляризации мюонов, и величина  $L$  должна быстро уменьшаться с уменьшением  $T$  (сплошная кривая на рис. 7). Однако в исследуемом образце в области 200–250 К (т.е. существенно ниже температуры магнитного перехода) имеет место ощутимый рост  $L$ . Это указывает на сохранение значительной спиновой динамики в магнитоупорядоченной фазе, связанной, по-видимому, с какой-то перестройкой магнитной структуры.

Подобная аномалия в области 200–250 К наблюдается и в температурной зависимости параметров распределения статических локальных полей. На рис. 8 представлена зависимость дисперсии распределения этих полей по величине  $D$  (см. (4)). Здесь снова следует сравнить расположение сплошной и штриховой кривых. В классическом магнитоупорядоченном состоянии данный параметр отличен от нуля лишь в силу несовершенства кристаллической решетки реальных веществ. Его температурный ход в принципе должен соответствовать температурному изменению намагниченности, которая, как известно,

монотонно нарастает вблизи области перехода и остается практически неизменной при дальнейшем понижении температуры (сплошная кривая на рис. 8). В нашем же случае имеется явно выраженный пик в температурной зависимости дисперсии статических полей, что указывает на существенное изменение либо структуры магнитной подсистемы, либо кристаллической структуры образца.

### Заключение

Как видно из представленных данных, температурные зависимости разных характеристик, полученные с использованием различных методов, имеют ряд особенностей в одних и тех же температурных диапазонах. В области 300–350 К эти особенности очевидным образом связаны с магнитным фазовым переходом и мартенситным превращением. При температурах ниже температуры Нееля имеет место аномальный ход магнитных локальных характеристик. Особенности в низкотемпературной области могут быть связаны с тем, что присутствие значительного числа немагнитных атомов в антиферромагнитной матрице атомов марганца стимулирует процесс разупорядочения. В этом случае величина и степень анизотропии обменного взаимодействия могут иметь случайный характер, который будет обуславливать тенденцию магнитной подсистемы к переходу в состояние типа спинового стекла (существование такого перехода наблюдали в сплавах Fe-Ni-Cr [11]). Как бы то ни было, видно, что даже весьма тонкие изменения обменного взаимодействия стимулируют заметные изменения механического поведения сплава и его демпфирующей способности. Это наблюдение представляется весьма важным, несмотря на то, что предварительный характер выполненных измерений не позволяет достоверно выявить конкретный механизм такого влияния. В широком смысле данные настоящего исследования показывают, что механическое поведение металла может контролироваться не только состоянием решетки и ее надатомной структурой, но и тонкими электронными состояниями вещества.

### Список литературы

- [1] *Егорушкин В.Е., Хон Ю.А.* Электронная теория сплавов переходных металлов. Новосибирск: Наука, 1985. 182 с.
- [2] *Satija S.K., Shapiro S., Salamon M.B.* et. al. // *Phys. Rev. B.* 1984. Vol. 29, N 11. P. 6031–6035.
- [3] *Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В.* Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- [4] *Пушин В.Г., Муслов С.В., Хачин В.Н.* Физика металлов и металловед. 1987. Т. 64. № 4. С. 802–808.
- [5] *Винтайкин Е.З., Удовенко В.А. и др.* // *Изв. вузов. Физика.* 1985. № 5. С. 104–117.
- [6] *Винтайкин Е.З., Дмитриев В.Б., Удовенко В.А.* // *Физика металлов и металловед.* 1977. Т. 44. № 5. С. 1023–1030.
- [7] *Лизачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П.* Эффект памяти формы. Л., 1987. 216 с.
- [8] *Баранов В.М.* Ультразвуковые измерения в атомной технике. М.: Атомиздат, 1978. 280 с.
- [9] *Вьюненко Ю.Н., Лизачев В.А.* // *Проблемы прочности.* 1985. № 5. С. 59–62.
- [10] *Sugimoto K.* // *J. de Physique.* C5. 1981. Vol. 42. P. 971–982.
- [11] *Barsov S.G.* et al. // *Hyperfine Interactions.* 1990. Vol. 64. P. 415–420.