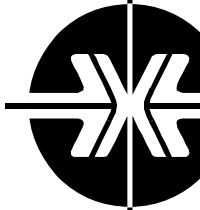


Национальная
академия наук
Украины
Донецкий физико-
технический
институт
им. А.А. Галкина



Физика и Техника Высоких Давлений

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1991 г.
ВЫХОДИТ РАЗ В ТРИ МЕСЯЦА

том 19
1 2009

Содержание

<i>КОНСТАНТИНОВА Т.Е.</i> Эволюция дислокационной структуры металлических систем в условиях высоких давлений	7
<i>ПОДРЕЗОВ Ю.Н.</i> Механизмы структурообразования и особенности механического поведения наноматериалов деформационного происхождения	31
<i>БАХТЕЕВА Н.Д., ПОПОВА Е.В.</i> Особенности нанокристаллизации аморфных алюминиевых сплавов при интенсивной пластической деформации	45
<i>САВИНА О.В., БАБУШКИН А.Н., СУХАНОВ И.В., СУХАНОВА Г.В.</i> Термоэлектрические свойства чистых металлов при высоких пластических деформациях	55
<i>МЕЛЬНИКОВА Н.В., БАБУШКИН А.Н., САВИНА О.В.</i> Барическая зависимость термоэдс аморфных халькогенидов меди	63
<i>МАЦ А.В., ХАЙМОВИЧ П.А.</i> Барокриодеформирование стали X18H10T	69
<i>ВЕЛИКОДНЫЙ А.Н., ХАЙМОВИЧ П.А., ТИХОНОВСКИЙ М.А., АНДРИЕВСКАЯ Н.Ф., СТАРОЛАТ М.П., ТИХОНОВСКАЯ Т.М.</i> Низкотемпературная квазигидроэкструзия сильнодеформированного циркония	78

<i>МАЛЬЦЕВА Л.А., НОСКОВА Н.И., МАЛЬЦЕВА Т.В., КОСИЦЫНА И.И., ОЗЕРЕЦ Н.Н., МИСАРЬ А.В., ЛЕВИНА А.В.</i> Эволюция структуры и фазовых превращений в метастабильной аустенитной стали при интенсивной пластической деформации	83
<i>СТОЛЯРОВ В.В., УГУРЧИЕВ У.Х.</i> Влияние импульсного тока на деформационное поведение наноструктурного сплава с памятью формы TiNi	92
<i>КОРЖОВ В.П.</i> Спеченные порошковые заготовки электроконтактного сплава Cu–30% Cr, плакированные литым сплавом того же состава	97
<i>БЕЖЕНАР Н.П., ГАРБУЗ Т.А., БОЖКО С.А., БЕЛЯВИНА Н.Н., МАРКИВ В.Я., ОЛЕЙНИК Г.С.</i> Фазовый состав и структура композитов cBN–TiB ₂ –Al, полученных спеканием при высоком давлении	102
<i>БОГАТЫРЕВА Г.П., ИЛЬНИЦКАЯ Г.Д., МАРИНИЧ М.А., НЕВСТРУЕВ Г.Ф., ПАНОВА А.Н., БИЛОЧЕНКО В.А., ЛЕЩЕНКО О.В.</i> Взаимосвязь физико-химических и физико-механических свойств порошков синтетического алмаза	116
<i>ХОМЕНКО А.В., ПРОДАНОВ Н.В.</i> Влияние шероховатости алмазных поверхностей на поведение ультратонкой пленки воды, заключенной между ними	123
<i>ЛЫСЕНКО А.Б., КРАВЕЦ О.Л., ЛЫСЕНКО А.А.</i> Механизм и кинетика формирования метастабильной модификации неодима в условиях закалки из жидкого состояния	134
<i>РЫЖКОВСКИЙ В.М., ГОНЧАРОВ В.С., ДЫМОНТ В.П., МИТЮК В.И.</i> Структурные превращения в цинксодержащих сплавах на основе антимонида Mn ₂ Sb при термобарических воздействиях	145
<i>ГОМОННАЙ А.А., ГУРАНИЧ П.П., СЛИВКА А.Г., РИГАН М.Ю., РОМАН И.Ю.</i> Барическое поведение пироэлектрического коэффициента в слоистых кристаллах TlInS ₂ и TlGaSe ₂	151
<i>ВАРЮХИН Д.В., ТАРЕНКОВ В.Ю., ДЬЯЧЕНКО А.И., ВАЛЬКОВ В.И., ГОЛОВЧАН А.В., ПОДЛЕСНЫЙ А.В.</i> Резистивные аномалии и токовая стимуляция фазового перехода в контактах Nb–Mn _{2–x} Fe _x P _{0.5} As _{0.5}	157
<i>ДАУНОВ М.И., КАМИЛОВ И.К., ГАБИБОВ С.Ф.</i> Использование всестороннего давления для оценки степени влияния флуктуационного потенциала на энергетический спектр носителей заряда в кристаллических полупроводниках	164
<i>МОЛЛАЕВ А.Ю.</i> Комплексное исследование допированных ферромагнитных полупроводников при высоком давлении	171
<i>БЕЛЯТИНСКАЯ И.В., ФЕЛЬДМАН В.И., МИЛЯВСКИЙ В.В., БОРОДИНА Т.И.</i> Ударный метаморфизм породообразующих минералов полосчатого амфиболита	182

Contents

<i>KONSTANTINOVA T.E.</i> Dislocation structure evolution in metal systems under high pressure	7
<i>PODREZOV YU.N.</i> Mechanisms of structurization and features of mechanical behavior of nanomaterials of deformation origin	31
<i>BAKHTEEVA N.D., POPOVA E.V.</i> Nanocrystallization features of amorphous aluminium alloys subjected to severe plastic deformation	45
<i>SAVINA O.V., BABUSHKIN A.N., SUKHANOV I.V., SUKHANOVA G.V.</i> Thermoelectric properties of pure metals under high plastic deformations	55
<i>MELNIKOVA N.V., BABUSHKIN A.N., SAVINA O.V.</i> Baric dependence of thermoelectromotive force of amorphous copper chalcogenides	63
<i>MATS A.V., KHAIMOVICH P.A.</i> Barocryodeforming the X18H10T steel	69
<i>VELIKODNYI A.N., KHAIMOVICH P.A., TICHONOVSKY M.A., ANDRIYEVSKAYA N.F., STAROLAT M.P., TICHONOVSKAYA T.M.</i> Low-temperature semihydroextrusion of strongly deformed zirconium	78

<i>MALTSEVA L.A., NOSKOVA N.I., MALTSEVA T.V., KOSITSYNA I.I., OZERETS N.N., MISAR A.V., LEVINA A.V.</i> The evolution of structure and phase transformations in metastable austenitic steel at severe plastic deformation	83
<i>STOLYAROV V.V., UGURCHIEV U.KH.</i> Influence of pulsed current on deformation behavior of nanostructured shape memory TiNi alloy	92
<i>KORZHOV V.P.</i> Sintered powder billets of electrocontact Cu–30% Cr alloy clad by cast alloy of the same composition	97
<i>BEZHENAR N.P., GARBUZ T.A., BOZHKO S.A., BELJAVINA N.N., MARKIV V.JA., OLEJNIK G.S.</i> Phase composition and structure of cBN–TiB ₂ –Al obtained by high-pressure sintering	102
<i>BOGATYREVA G.P., ILNITSKAYA G.D., MARINICH M.A., NEVSTRUEV G.F., PANOVA A.N., BILOCHENKO V.A., LESCHENKO O.V.</i> Interrelation of physico-chemical and physico-mechanical properties of synthetic diamond powders	116
<i>KHOMENKO A.V., PRODANOV N.V.</i> Effect of asperities of diamond plates on behavior of ultrathin water film confined between them	123
<i>LYSENKO A.B., KRAVETS O.L., LYSENKO A.A.</i> The mechanism and kinetics of formation of neodymium metastable modification in conditions of quenching from a liquid state	134
<i>RYZHKOVSKII V.M., GONCHAROV V.S., DYMONT V.P., MITYUK V.I.</i> Structural transformations in zinc-containing alloys based on antimonide Mn ₂ Sb under the influence of hot-pressing	145
<i>GOMONNAI A.A., GURANICH P.P., SLIVKA A.G., RIGAN M.YU., ROMAN I.YU.</i> Pressure behaviour of pyroelectric coefficient in TlInS ₂ and TlGaSe ₂ layered crystals	151
<i>VARYUKHIN D.V., TARENKOV V.YU., DYACHENKO A.I., VAL'KOV V.I., GOLOVCHAN A.V., PODLESNY A.V.</i> Resistive anomalies and current stimulation phase transition in junctions Nb–Mn _{1.3} Fe _{0.7} P _{0.5} As _{0.5}	157
<i>DAUNOV M.I., KAMILOV I.K., GABIBOV S.F.</i> Application of hydrostatic pressure for estimation of the extent of fluctuation potential effect on energy spectrum of charge carriers in crystalline semiconductors	164
<i>MOLLAEV A.YU.</i> Complex study of doped ferromagnetic semiconductors under high pressure	171
<i>BELYATINSKAYA I.V., FEL'DMAN V.I., MILYAVSKIY V.V., BORODINA T.I.</i> Shock metamorphism of streaky amphibolite rock-forming minerals	182

Зміст

<i>КОНСТАНТИНОВА Т.С.</i> Еволюція дислокаційної структури металевих систем в умовах високих тисків	7
<i>ПОДРЕЗОВ Ю.М.</i> Механізми структуроутворення та особливості механічної поведінки наноматеріалів деформаційного походження	31
<i>БАХТЄЄВА Н.Д., ПОПОВА О.В.</i> Особливості нанокристалізації аморфних алюмінієвих сплавів при інтенсивній пластичній деформації	45
<i>САВІНА О.В., БАБУШКІН О.М., СУХАНОВ І.В., СУХАНОВА Г.В.</i> Термоелектричні властивості чистих металів при високих пластичних деформаціях	55
<i>МЕЛЬНИКОВА Н.В., БАБУШКІН О.М., САВІНА О.В.</i> Барична залежність термодс аморфних халькогенідів міді	63
<i>МАЦ А.В., ХАЙМОВИЧ П.А.</i> Барокріодеформування сталі Х18Н10Т	69
<i>ВЕЛИКОДНИЙ А.Н., ХАЙМОВИЧ П.А., ТИХОНОВСЬКИЙ М.А., АНДРИЄВСЬКА Н.Ф., СТАРОЛАТ М.П., ТИХОНОВСЬКА Т.М.</i> Низькотемпературна квазігідроекструзія сильнодеформованого цирконію	78

<i>МАЛЬЦЕВА Л.А., НОСКОВА Н.І., МАЛЬЦЕВА Т.В., КОСИЦИНА І.І., Н.Н. ОЗЕРЕЦЬ, МІСАР А.В., ЛЕВІНА А.В.</i> Еволюція структури і фазових перетворень в метастабільній аустенітній сталі при інтенсивній пластичній деформації	83
<i>СТОЛЯРОВ В.В., УГУРЧИЄВ У.Х.</i> Вплив імпульсного струму на деформаційну поведінку наноструктурного сплаву з пам'яттю форми TiNi	92
<i>КОРЖОВ В.П.</i> Спечені порошкові заготовки електроконтактного сплаву Cu–30% Cr, плаковані литим сплавом того ж складу	97
<i>БЕЖЕНАР Н.П., ГАРБУЗ Т.А., БОЖКО С.А., БЕЛЯВІНА Н.Н., МАРКІВ В.Я., ОЛІЙНИК Г.С.</i> Фазовий склад і структура композитів cBN–TiB ₂ –Al, отриманих спіканням при високому тиску	102
<i>БОГАТИРЬОВА Г.П., ІЛЬНИЦЬКА Г.Д., МАРИНИЧ М.А., НЕВСТРУЄВ Г.Ф., ПАНОВА А.Н., БІЛОЧЕНКО В.А., ЛЕЩЕНКО О.В.</i> Взаємозв'язок фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей порошоків синтетичного алмазу	116
<i>ХОМЕНКО А.В., ПРОДАНОВ Н.В.</i> Вплив шорсткості алмазних поверхонь на поведінку ультратонкої плівки води, поміщеної між ними ..	123
<i>ЛИСЕНКО А.Б., КРАВЕЦЬ О.Л., ЛИСЕНКО А.А.</i> Механізм та кінетика формування метастабільної модифікації неодиму в умовах гартування з жидкого стану	134
<i>РИЖКОВСЬКИЙ В.М., ГОНЧАРОВ В.С., ДИМОНТ В.П., МІТЮК В.І.</i> Структурні перетворення в сплавах, які містять цинк, на основі антимоніду Mn ₂ Sb при термобаричних діях	145
<i>ГОМОННАЙ А.А., ГУРАНИЧ П.П., СЛИВКА А.Г., РИГАН М.Ю., РОМАН І.Ю.</i> Барична поведінка піроелектричного коефіцієнту у шаруватих кристалах TlInS ₂ і TlGaSe ₂	151
<i>ВАРЮХІН Д.В., ТАРЕНКОВ В.Ю., ДЬЯЧЕНКО О.І., ВАЛЬКОВ В.І., ГОЛОВЧАН О.В., ПІДЛІСНИЙ О.В.</i> Резистивні аномалії і струмова стимуляція фазового переходу у контактах Nb–Mn _{2-x} Fe _x P _{0.5} As _{0.5}	157
<i>ДАУНОВ М.І., КАМІЛОВ І.К., ГАБІБОВ С.Ф.</i> Використання всебічного тиску для оцінки ступеня впливу флуктуаційного потенціалу на енергетичний спектр носіїв заряду в кристалічних напівпровідниках	164
<i>МОЛЛАСЬВ А.Ю.</i> Комплексне дослідження допійованих феромагнітних напівпровідників при високому тиску	171
<i>БІЛЯТИНСЬКА І.В., ФЕЛЬДМАН В.І., МІЛЯВСЬКИЙ В.В., БОРОДІНА Т.І.</i> Ударний метаморфізм породоутворюючих мінералів смужчатого амфіболіту	182

PACS: 62.20.Fe, 62.50.+p, 61.20.-y, 81.40.-z

Т.Е. Константинова

ЭВОЛЮЦИЯ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Рассмотрены механизмы трансформации структуры на микро-, мезо- и макро-уровнях при интенсивных деформациях металлических систем на примере сплавов на основе железа и титана. Показана связь процессов, происходящих на разных масштабных уровнях. Наиболее детально описаны явления, относящиеся к мезо-уровню, включая деформацию путем образования дипольных локальных изгибов кристаллической решетки и ротационных поворотов. Описан ряд возможных моделей процесса фрагментации зерен в условиях интенсивных пластических деформаций. Рассмотрено влияние высокого гидростатического давления и внешних сдвиговых напряжений на процессы структурообразования. Обсуждается вопрос об определении термина «интенсивные пластические деформации».

Эволюция системы есть процесс адаптации вещества системы под влиянием внешних воздействий к изменению внешней среды. В результате притока энергии происходит изменение свойств вещества. Одним из таких воздействий на металлические системы является механическое воздействие в условиях высоких давлений.

Развитие методов интенсивной пластической деформации в последние годы расширило процесс эволюции металлических систем вплоть до формирования наноструктурного состояния. В этом направлении появилось много обзорных, экспериментальных [1–11] и теоретических работ [12–17], в том числе с использованием компьютерного моделирования, авторы которых, систематизируя полученные результаты, дополняя и обогащая друг друга, создают общую картину интенсивного деформирования твердых тел. Тем не менее следует признать, что сегодня еще нет общей физической модели эволюции вещества при пластической деформации.

Под эволюционной моделью деформируемого твердого тела необходимо понимать совокупность закономерностей и описание механизмов, которые имеют место при пластической деформации. Такая модель должна позволить осознать, как вещество изменяет свою структуру под влиянием внеш-

них механических воздействий на всех этапах деформирования и на всех масштабных уровнях, а также как оно деградирует впоследствии. Но, кроме этого, такая модель может стать основой для решения конкретных технологических задач, в частности формирования нанозеренной структуры.

Часто даже при очень больших деформациях и самых замысловатых конфигурациях деформирующих матриц наноструктурное состояние не достигается. При этом очень важное значение имеет состояние материала перед деформацией, поскольку даже в одном и том же материале при действии только одного дислокационного механизма деформации на микроуровне могут реализовываться различные механизмы деформации на мезоуровне. Точно так же при реализации, например, ротационного механизма деформации совсем нет гарантии, что при увеличении степени деформации мы обязательно получим наноструктурное состояние. И это свидетельствует о том, что еще не все механизмы деформационного преобразования структуры выяснены, особенно при интенсивных пластических деформациях.

Эволюционный путь металлических систем в условиях деформации во многом зависит от природы материала, степени межатомной связи, упругих модулей, энергии дефектов упаковки, степени легирования, наличия вторых фаз, степени метастабильности исходных фаз, температуры, степени деформации и схемы напряженного состояния.

В процессе этого пути материал неизбежно проходит через этапы накопления напряжений и релаксации, которые и реализуются в различных механизмах деформации. Эволюционное развитие системы определяется балансом накопления напряжений и их релаксации. Когда накопленные напряжения не превышают критические по разрушению, а система находит новые механизмы релаксации и развивается циклично, демонстрируя способность к самосохранению, мы можем получить систему с колоссальной живучестью, подобно фантастическому терминатору из известного фильма.

Если же релаксация не полностью ликвидирует результаты деформации, то, идя по этому пути, как по лезвию бритвы, можно привести материал к требуемому структурному и даже фазовому состоянию, включая наноструктурное и нанофазное состояния. Кстати, для вмешательства в процессы релаксации очень полезно не только изменение температуры и скорости деформации, но также использование промежуточных отжигов. То, что мы наблюдаем, исследуя структуру деформированного твердого тела, похоже на отдельные кадры из полнометражного фильма, описывающего «трудную, но отнюдь не безрадостную жизнь» материала под воздействием внешних нагрузок.

В данной работе на основе анализа литературных данных и собственных результатов предлагается представить, обозначив основные моменты, эволюцию структуры металлических материалов на примере сплавов на основе железа и титана при деформации в условиях высоких давлений на макро-, мезо- и микроуровнях, сосредоточив основное внимание на мезоуровневых процессах пластической деформации.

Фактически процесс пластической деформации с самого начала изучался на разных масштабных уровнях, хотя это и не оговаривалось. Разделение рассмотрения процесса деформации на определенные масштабные уровни диктуется не столько интуитивным желанием упростить или украсить описание, сколько необходимостью использовать определенную, соответствующую каждому масштабному уровню теорию или систему взглядов. Именно с позиций существующих на сегодня представлений о процессе пластической деформации эволюцию структурных изменений следует разделить на три масштабных уровня: макро-, мезо- и микроуровень. Рассмотрим эти уровни несколько подробнее.

Макроуровень пластической деформации

Эволюция структуры деформируемого тела на макроуровне изначально рассматривалась с позиций механики сплошных сред. В работах В.А. Лихачева такое описание велось с учетом механизмов деформации в некотором представительном объеме [18]; в работах В.Е. Панина [19] на этой же основе вводилось представление о возникновении сильно возбужденных состояний. Эти подходы породили новые направления – микро- и мезомеханику, которые достаточно продвинули представление о развитии процесса деформации на макроуровне с устремлением к низшим уровням. Именно на этапе перехода от одного уровня к другому возникает много вопросов, связанных с объяснением структур, получаемых при исследовании образцов, подвергнутых интенсивным пластическим деформациям. Для таких образцов характерны волно- и вихреобразные картины, которые подобны течению вязкой жидкости, что было показано в докладе автора данной статьи на конференции по физике высоких давлений в 2006 г. [20].

Для примера на рис. 1,а приведена структура (оптическая микроскопия) титанового сплава Ti–5Mo–5V–5Al, подвергнутого винтовой экструзии при 600°C (1 цикл) [21], названная нами структурой типа «спагетти». При этом наблюдаемые изогнутые полосы являются не вытянутыми зернами, а вновь образованными областями. Вид такой структуры свидетельствует о возможном вязком течении материала в макрообъеме образца. Для сравнения на рис. 1,б представлен полученный Милтоном Ван Дайком [22] снимок течения в подслое турбулентного пограничного слоя жидкости, визуализированного с помощью введения в глицерин алюминиевых частиц.

На рис. 2,а показана вихреобразная структура (электронная микроскопия), образовавшаяся в сплаве Fe–17Ni–10W–10Co–1Mo–1Ti [23], проэкструдированном при комнатной температуре со степенью деформации $\varepsilon = 87\%$. Рис. 2,б демонстрирует подобие приведенной структуры картине движущейся жидкости (в этом случае воды с частицами алюминия) во вращающемся цилиндре, нагретом по внешней поверхности и охлажденном в центре [22]. Степень деформации гидроэкструзией определяли по формуле $\varepsilon = (D_0 - D/D_0) \times 100\%$, где D_0 и D – соответственно исходный и конечный диаметры образца.

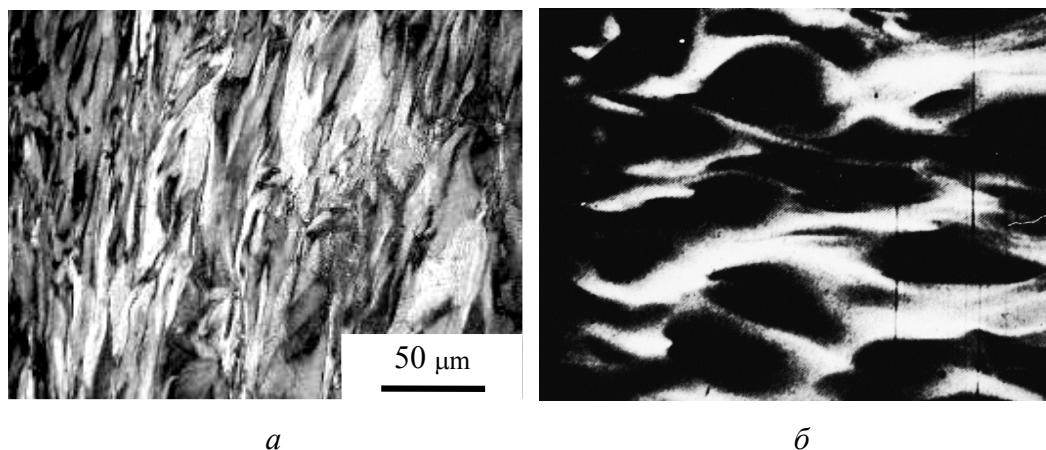


Рис. 1. Структура титанового сплава Ti–5Mo–5V–5Al на периферии образца после 1 цикла винтовой экструзии при 300°C (а) и ее аналогия со структурой подслоя турбулентного пограничного слоя (б) [22]. Визуализация осуществлена с помощью алюминиевых частиц в глицерине

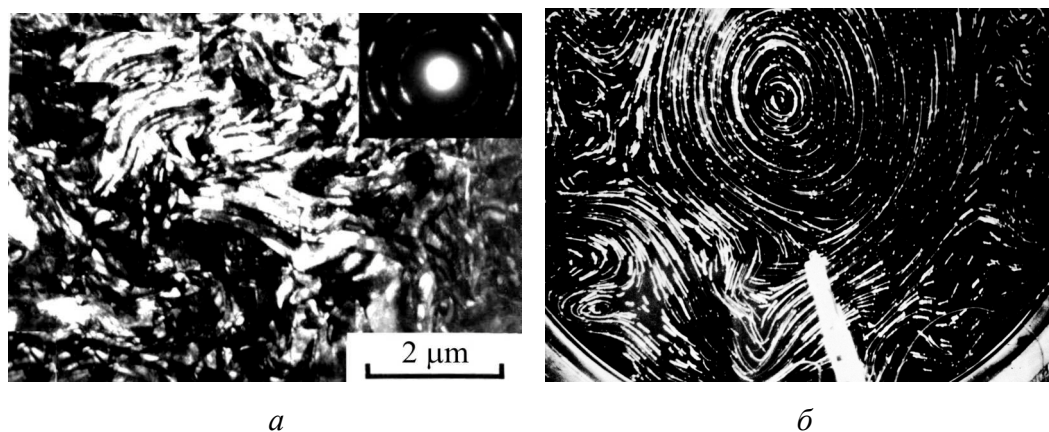


Рис. 2. Структура сплава Fe–17Ni–10W–10Co–1Mo–1Ti после гидроэкструзии 87% (а) и ее подобие с конвекцией жидкости (с алюминиевыми частицами) во вращающемся цилиндре, нагретом по внешней поверхности и охлажденном в центре (б) [22]

Возможно ли, чтобы кристаллическое твердое тело в условиях деформации проявляло формоизменение, подобное гидродинамическому течению жидкости? Прежде всего следует отметить, что приведенные снимки (рис. 1,б и 2,б) демонстрируют известный факт о том, что при движении жидкости в ней формируются слои. Образование турбулентных эффектов обусловлено различием скоростей движения слоев жидкости, возникновение которых связано с различной температурой в центре и на периферии и трением при контакте с поверхностью сосуда. Течение жидкости описывается известными уравнениями Навье–Стокса, включающими уравнения движения, неразрывности и теплопроводности.

Анализ структур, получаемых в результате интенсивных пластических деформаций, позволяет предположить возможность слоистого течения деформированного тела при выполнении условия неразрывности между слоями. Последние могут двигаться с различной скоростью ввиду трения по-

верхности образца с матрицей (скорость у поверхности меньше, чем в центре), а также из-за температурного градиента (разогретый образец в менее теплой или холодной матрице). Образование вихрей может возникнуть при столкновении потоков с разными скоростями. Такие вихри подобны водоворотам, они моделируются как 3D-образования в виде столбов или цилиндрических областей, которые вращаются, изгибаются, объединяются.

Описанное подобие может быть полезным для модельного описания интенсивной пластической деформации с новой точки зрения, начало которому положено в недавно появившейся работе Я.Е. Бейгельзимера [24].

Для дальнейшего обсуждения процессов, происходящих в материале в условиях интенсивных пластических деформаций, следует обратиться к нижним уровням рассмотрения деформации.

Микроуровень пластической деформации

Прежде всего следует отметить, что необходимым условием осуществления интенсивных пластических деформаций являются высокие гидростатические давления. Влияние высоких давлений детально изучено на микроуровне и описано в цикле работ, в частности в [25,26]. Элементарным объектом пластичности большинства кристаллов выступает дислокация, которая характеризуется ядром и упругим полем. В рамках линейной теории упругие поля дислокаций не вносят объемные изменения в кристалл, а следовательно, не дают вклада в энтальпию. Рассмотрения, проведенные с учетом нелинейных эффектов, показали, что упругие поля вызывают разрыхление (увеличение объема) кристалла. На основе теоретических исследований установлено, что высокое давление ведет к увеличению ширины расщепления ядер дислокаций и тем самым уменьшает подвижность дислокаций. На рис. 3 схематически показаны сидячие расщепления типа «крыша» ($\frac{1}{2}a\langle 111 \rangle = \frac{1}{6}a\langle 111 \rangle + \frac{1}{6}a\langle 111 \rangle + \frac{1}{6}a\langle 111 \rangle$) и типа «звезда» ($\frac{1}{2}a\langle 111 \rangle = \frac{1}{8}a\langle 110 \rangle + \frac{1}{8}a\langle 101 \rangle + \frac{1}{8}a\langle 011 \rangle + \frac{1}{4}a\langle 111 \rangle$). Это позволяет представить себе возможный характер упругого поля ядер дислокаций в кристаллографическом отношении при расщеплении.



Рис. 3. Схемы расщепления дислокационных ядер типа «крыша» (а) и типа «звезда» (б)

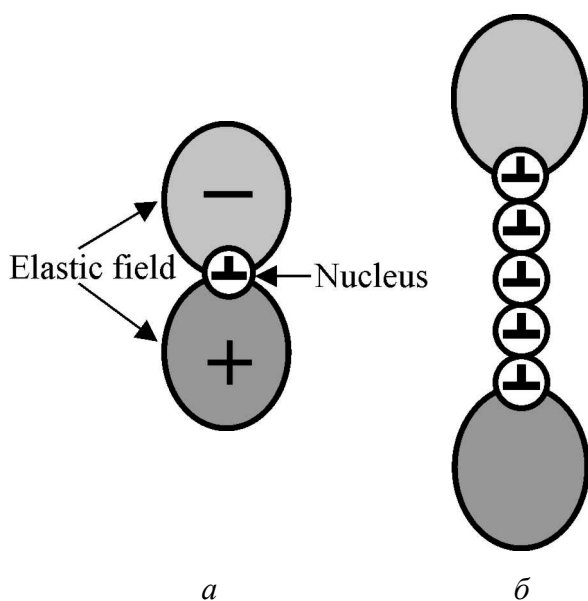
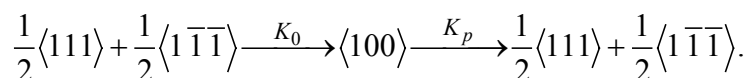


Рис. 4. Дислокационное взаимодействие в условиях высокого давления: *a* – одна дислокация, *б* – стенка дислокаций

Увеличение упругих полей в условиях высоких давлений усиливает взаимодействие между дислокациями. Упругие поля, создаваемые дислокациями, суммируются, компенсируя друг друга (рис. 4). В результате дислокации образуют стенки, т.е. упорядочиваются, снижая общую энергию деформируемого тела. Этот механизм перестройки было предложено назвать барополигонизацией [25]. Именно благодаря данному явлению при деформации в условиях высокого гидростатического давления повышается совершенство ячеистой структуры.

Кроме этого, рассмотрение влияния давления на подвижность, на процессы размножения, превращения и распада дислокаций в рамках модели расщепленных ядер показало, что поскольку подвижность дислокаций с ростом давления снижается, их размножение должно возрастать.

Следующий эффект гидростатического давления заключается в уменьшении доли стопорных дислокаций, наличие которых в кристалле ведет к разрушению. Давление способствует превращению стопорной дислокации в две скользящие дислокации. Формирование и распад стопорной дислокации представляется следующей дислокационной реакцией:



Эти теоретические предсказания нашли свое подтверждение в электронно-микроскопических исследованиях дислокационной структуры монокристаллов молибдена различной ориентации, продеформированных на разную степень деформации при атмосферном и высоком (10 kbar) давлениях [26].

Таким образом, давление эффективно влияет на дислокационную подсистему, ускоряя процессы ее перестройки, т.е. процессы накопления напряжений сменяются процессами релаксации. Указанные эффекты определяются движением отдельных дислокаций и описываются классической теорией дислокаций, предполагающей прямолинейность кристаллических плоскостей.

Однако при развитой пластической деформации, и тем более при интенсивной, плотность дислокаций увеличивается настолько, что не представляется возможным объяснять структурные изменения движением отдельных дислокаций. Поэтому возникает необходимость перехода на новый уровень рассмотрения процессов пластической деформации – мезоуровень.

Мезоуровень пластической деформации

Само понятие «мезоуровень» появилось в начале 80-х гг. прошлого столетия. За рубежом считается [27], что термин «мезоскопический» был введен Ван Кампеном (Van Kämpen) в 1981 г. В то время к этому новому понятию приходили многие. В.Е. Панин в 1985 г. [28], обсуждая картину иерархии структурных уровней пластической деформации, выделял промежуточный уровень, не называя его мезоскопическим. Критерием этого структурного уровня деформации он предлагал считать размер ротора ротационной моды деформации. В. Владимиров и А. Романов в 1986 г. в известной монографии «Дисклинации в кристаллах» определили мезоскопический уровень дислокационной структуры как соответствующий масштабу от 0.1 до 3 μm или объему от 10^{-2} до 10^{-3} μm^3 . В этой книге авторы, развивая выдвинутые Де Витом, Р. Хайровым [30] и В. Лихачевым [31] представления о дисклинации, связывают новый дефект с мезоскопическим уровнем.

В. Рыбин в 1986 г. в книге «Большие пластические деформации и разрушение металлов» [31] предложил определение мезоскопического уровня пластической деформации L_3 через размер зерна D и дислокационную плотность ρ :

$$D \gg L_3 \gg \rho^{-1/2},$$

подчеркивая тем самым важность значения плотности дислокаций в определении момента необходимости перехода на мезоуровень.

На самом же деле впервые понятие мезоскопического масштаба и мезоскопического подхода к рассмотрению широкого круга явлений выдвинул в 1980 г. В.И. Архаров, опубликовавший свои представления на эту тему в сборнике трудов, посвященном 100-летию со дня рождения А.И. Иоффе [32]. В.И. Архаров дал определение мезоуровня не с помощью линейных или объемных размеров, а с позиции качественной оценки происходящих в этом масштабе явлений. Для полноты восприятия приведем цитату из указанной работы: «Коллективность элементарных актов, формирующих множество явлений в твердых телах, переводит механизм этих явлений из атомно-микроскопического масштаба к мезоскопическому». В аспекте мезоскопического масштаба в работах В.И. Архарова рассмотрены процессы окисления металлов, предкристаллизационных явлений в аморфных телах, распада твердых растворов, мартенситных превращений, межкристаллитной внутренней адсорбции примесей в твердых телах и, в том числе, пластической деформации. В указанных явлениях коллективное

поведение могут проявлять примесные атомы, вакансии, матричные атомы, а также частицы выделившейся фазы. При пластической деформации материалов по дислокационному механизму определяющим моментом, требующим перехода к мезоскопическому масштабу, является взаимодействие дислокаций.

В настоящее время мы уже довольно много знаем о мезоскопическом мире, который заключен между макро- и микроскопическим пространственными масштабами. Примерно 15 лет назад появилась новая отрасль науки – мезоскопическая физика [27]. Сейчас она охватывает очень широкий круг явлений, связанных с поведением электронов, в том числе в присутствии квантовых ям, с созданием искусственных макромолекул, с получением структур сверхмалых размеров, с распространением света в неупорядоченных средах, с вопросами создания устройств на основе явлений сверхпроводимости, фотоники, магнитооптики.

Благодаря развитию новых представлений ответы на многие фундаментальные вопросы (в частности, о том, каким образом действие квантовых законов трансформируется при переходе в классический макроскопический режим) уже получены, другие ожидаются в скором времени.

Физика твердого тела и статистическая физика исследуют большей частью свойства макроскопических систем, используя так называемый термодинамический предел, предполагающий, что объем Ω и число частиц N в системе стремятся к бесконечности при постоянной плотности $n = N/\Omega$. Такое приближение позволяет найти большинство соответствующих «объемных» характеристик. Однако в некоторых случаях поведение систем отличается от макроскопического, для них оказывается характерным взаимодействие между частицами.

Процесс познания мезоскопического мира пластической деформации начался в 70-х гг. прошлого столетия, причем наиболее интенсивно – со стороны микроскопии, начиная с введения понятия о дисклинациях и ротационной моде, а также дислокационных ансамблях, что стало колоссальным прорывом в физике прочности и пластичности [18–33].

Особым моментом на фоне развития представлений о структуре деформированных сплавов было выявление в сплаве Fe–45% Cr [34] непрерывно изменяющейся ориентации кристаллической решетки, фиксируемое по наличию протяженного азимутального размытия рефлексов на микродифракциях. Затем в ГЦК-кристаллах [35] и ОЦК-сплавах ниобия с дисперсными частицами [36] также найдены структуры с необычайно высокой (до 1 rad/ μm) кривизной кристаллической решетки. Была предложена модель в виде однонаправленного куполообразного искривления плоскостей. Полученные эффекты были интерпретированы как проявление ротационной моды.

Исследуя многокомпонентные сплавы состава Fe–17Ni–10W–10Co–1Mo–1Ti, а также Ti–5Al–5Mo–5V–1Cr–1Fe, мы обнаружили присутствие областей с

высокой кривизной кристаллической решетки в широком диапазоне степеней деформаций (вплоть до 87%), которые не переходят в структуры с дискретно разориентированными границами ротационной природы. На основе анализа экспериментальных данных нами [37,38] был сделан вывод о необходимости введения новой моды деформации – изгибной, носителем которой является локальный изгиб кристаллической решетки, названный диспланацией. Диспланация в отличие от линейных дефектов (дислокации и дисклинации) является объемным дефектом. В работах [39,40] показано, что локальные изгибы имеют дипольный характер и описываются тензором изгиба кручения. Предложена дислокационная модель нового мезодефекта [41,42], которая представляет локальный дипольный изгиб кристаллической решетки как результат образования мощных дипольных дислокационных зарядов, сформированных плоскими, а при очень высокой плотности дислокаций ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$) – наклонными рядами дислокаций разного знака. Основными параметрами указанного мезодефекта являются величина дислокационного заряда, локальная плотность дислокаций и плечо диполя. Дефект типа «локальный дипольный изгиб» характеризуется неоднородным распределением напряжений, обусловленных изменением межплоскостных расстояний в сторону как сжатия, так и растяжения.

Наряду с характерным признаком – экстинкционными контурами, сходящимися в точку при изменении угла наклона фольги, – материалы, деформирующиеся по механизму образования и взаимодействия локальных изгибов, демонстрируют значительную дисторсию межплоскостных расстояний, как это показано, например, в [43].

Предложенная модель диспланации условно выделяет дислокационные заряды как скопление дислокаций одного знака. В реальности же такими зарядами являются скопления дислокаций с избыточной высокой плотностью дислокаций одного знака.

Следует особо отметить, что создание указанной модели потребовало использования одновременно макроскопических представлений механики деформируемого тела и микроскопической теории дислокаций [41,42].

Основываясь на вышесказанном, существующие механизмы или моды пластической деформации, обусловленные дислокационными процессами, можно представить в таблице, где микроскопическому уровню соответствует один трансляционный механизм, а в мезоскопическом масштабе работают два механизма: изгибный и ротационный. При этом изгибная мода всегда предшествует ротационной. Диапазон ее работы по степени деформации может быть различным, что определяется природой материала, модулем упругости и, следовательно, степенью жесткости межатомных связей, степенью подвижности дислокаций, что, в свою очередь, обусловлено составом сплава, видом межатомной связи, типом кристаллической решетки, влиянием примесей.

Моды пластической деформации

Структурный уровень	Моды деформации	Основные процессы	Основной единичный дефект
Микроскопический	Трансляционные	Одиночное движение дислокаций	Дислокация – заторможенный сдвиг
Мезоскопический	Изгибные	Коллективное движение дислокаций	Диспланация – заторможенный изгиб
	Ротационные		Дисклинация – заторможенный поворот

Структуры, сформированные в условиях интенсивных пластических деформаций

Все возможные типы дислокационных структур высокой плотности, формируемые в пределах исходного зерна при интенсивных пластических деформациях, рационально объединить в три большие группы: неразориентированные структуры; структуры с непрерывным изменением ориентации кристаллографических плоскостей; структуры с дискретным изменением ориентации кристаллографических плоскостей.

Примеры таких структур показаны на рис. 5. К неразориентированным следует отнести структуры с хаотическим распределением дислокаций и



Рис. 5. Дислокационные структуры деформированных материалов: *а* – сталь Fe–0.03C, $\epsilon = 4$, неразориентированная хаотическая структура с клубками дислокаций; *б* – сталь Fe–0.08C, $\epsilon = 40\%$, структура с экстинкционными контурами, свидетельствующими о непрерывном изменении разориентации; *в* – сталь Fe–0.08C, $\epsilon = 40\%$, фрагментированная структура. Изгибы цементитных пластин (черные прослойки), подобно реперам, фиксируют предшествующее искривление областей кристаллической решетки

неразориентированные ячеистые. Структуры с непрерывным изменением разориентации выявляются по наличию экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении и азимутальной непрерывности рефлексов (дуг) на микродифракционных картинах. Структуры с дискретным изменением ориентации – полосовые и фрагментированные. Структуры с оборванными границами – это случай, когда одновременно работают два ведущих механизма или две моды пластической деформации: изгибная и ротационная.

Модели фрагментации зерен при интенсивной пластической деформации

Активная разработка методов интенсивной пластической деформации в последние годы была продиктована прежде всего необходимостью получения наноструктурного состояния за счет фрагментации исходных зерен. Большинство работ в этом направлении обсуждает явление фрагментации как процесс образования дисклинационных границ в результате взаимодействия дислокаций [5,11,13–15,32,44–46]. Само явление фрагментации впервые охарактеризовано в [32] как доминирующая мода эволюции дефектной структуры на стадии развитой пластической деформации, приводящая к организации дисклинационных границ. К настоящему времени выдвинут ряд моделей, определяющих возможные пути образования фрагментов. Опишем некоторые из них.

Первой приведем модель [44], основанную на образовании ячеистой структуры и последующем превращении дислокационных границ ячеек в дисклинационные с уменьшением размера ячеек за счет взаимодействия дисклинаций (рис. 6). Подобный ход представления процесса фрагментации используется и в более поздних моделях, например в [45], но без изменения размера фрагментов по отношению к размеру ячеек. В работе [15] с помощью компьютерного моделирования показано, что образование стыковых дисклинаций ведет к нарушению ламинарного потока дислокаций и возникновению дислокационных границ. Образование новых фрагментов зерна представляется

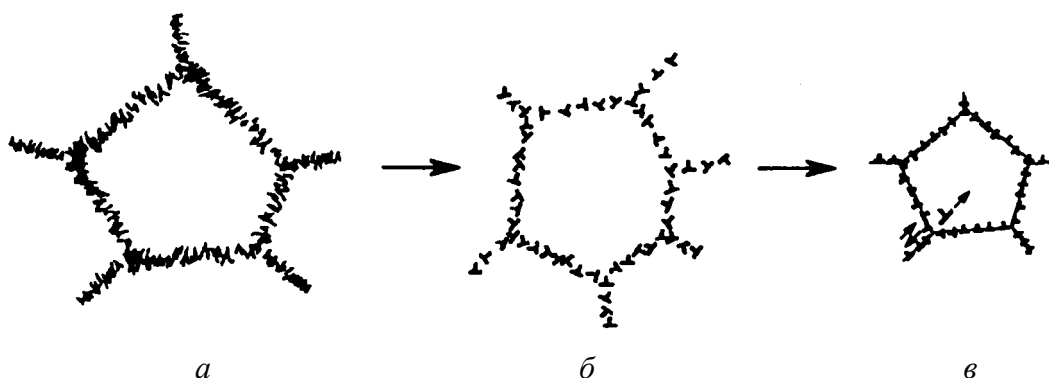


Рис. 6. Схема эволюции структуры в ходе интенсивной пластической деформации [44]: *а* – дислокационные границы ячеек; *б* – дисклинационные границы; *в* – результат взаимодействия дисклинаций

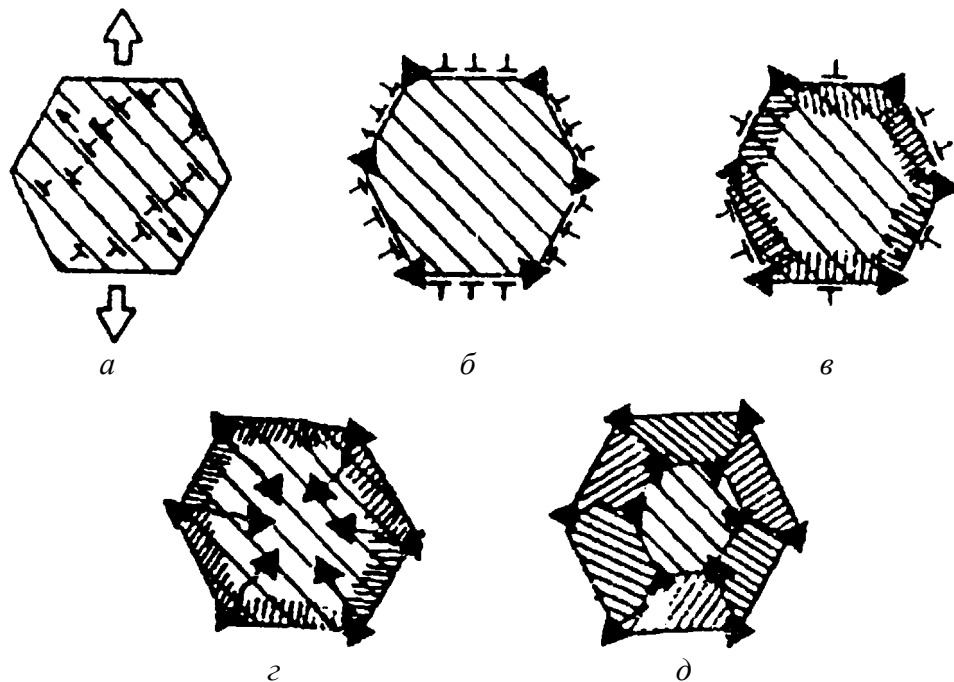


Рис. 7. Фрагментация при больших пластических деформациях поликристаллов [45]: *a* – основное скольжение в зерне; *б* – образование стыковых дисклиний и несамосогласованного распределения дислокаций на границе; *в* – действие аккомодационного скольжения (густая штриховка); *з* – образование оборванных границ – начальный этап фрагментации; *д* – фрагментированное зерно

в модели [46] на основе возможности появления стыковых дислокаций с учетом аккомодационного скольжения дислокаций от границ исходного зерна к центру (рис. 7).

Введение понятия о высокой кривизне кристаллической решетки позволило авторам работ [11,47] представить модель структурного состояния с континуальной плотностью дисклиний, возникшего в зоне разориентации кристаллической решетки как результат релаксации упругой энергии (рис. 8).

На основе предложенной в [41,42] дислокационной модели локального изгиба границы фрагментов могут образовываться путем перестройки дислокационного диполя в диполь дисклиний, формируя при этом дискретно разориентированные области, т.е. фрагменты (рис. 9) [48]. Анализ возможных путей релаксации напряжений, возникающих в зоне локального дипольного изгиба кристаллических плоскостей, позволяет предположить, что кроме дислокационной перестройки в диполь дисклиний возможно и образование дискретной границы путем скачкообразного сдвига в направлении максимальных напряжений, например по линии *BD* (рис. 9,з).

На основе представлений о кривизне кристаллической решетки сделаны оценки роли масштабного фактора – отношения площади поверхности очага деформации к его объему при интенсивной пластической деформации, что позволяет прогнозировать уменьшение размеров фрагментов, учитывая поперечное сечение деформируемого образца [49].

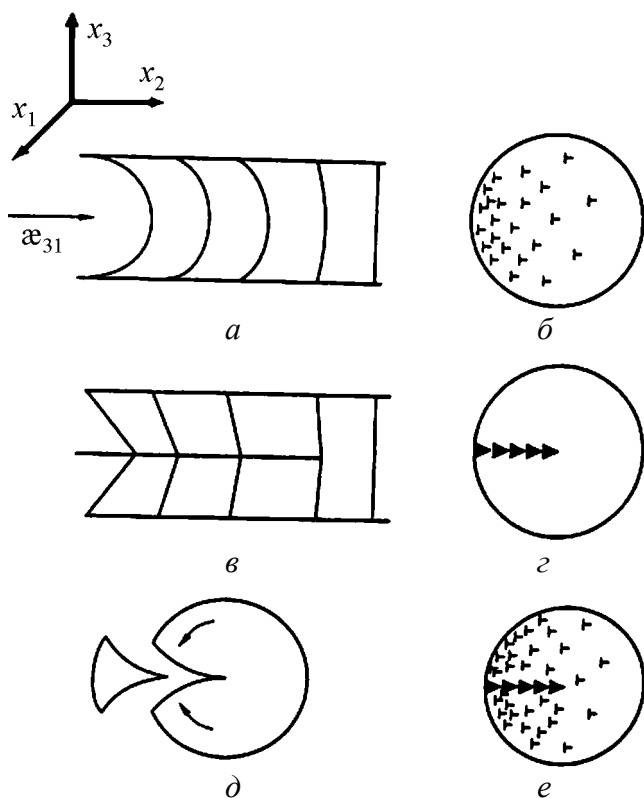


Рис. 8. Модель зоны с высокой континуальной плотностью дисклинаций [47]: *a* – плавная разориентация решетки; *б* – дислокационный заряд; *в* – дискретная разориентация решетки; *г* – стенка частичных дисклинаций – оборванная граница; *д* – повороты и кривизна решетки; *е* – дислокационно-дисклинационные конфигурации

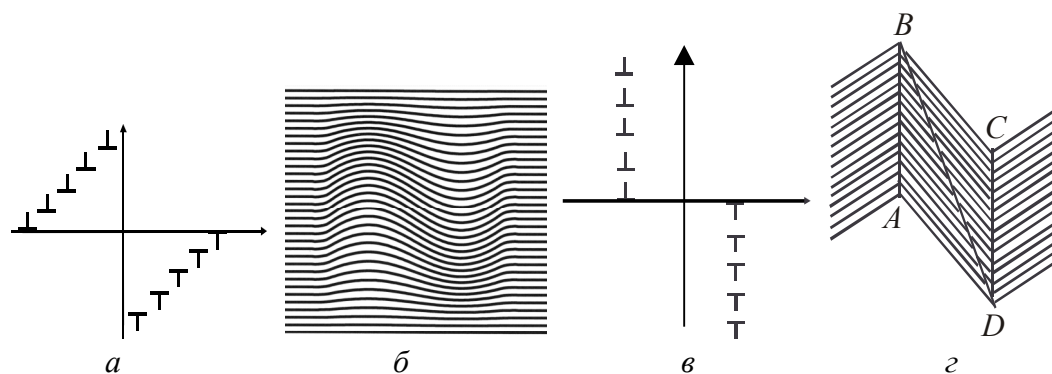


Рис. 9. Схемы трансформации дислокационного диполя (*a*) в дисклинационный (*б*) и зоны локального дипольного изгиба кристаллических плоскостей (*б*) в фрагментированные области кристалла (*г*)

В работе [50] предложен несколько иной взгляд на развитие фрагментации, который основан на закономерностях формирования полосовых структур. Механизмы формирования полос сдвига, ориентировка границ которых отличается от ориентировок плоскостей легкого скольжения, до сих пор до конца не выяснены. Не нашел научного объяснения и факт попеременного изменения знака угла разориентаций кристаллических плоскостей соседних полос. Авторы [50] предложили модель формирования наноструктуры при деформации равноканальным угловым прессованием (рис. 10). Однако вопрос о механизме образования полос переориентации в этой работе не обсуждался. Интересная трактовка полос сдвига дана в [51], где на основе учета совмест-

ного действия двух систем скольжения высказано предположение, что полоса сдвига начинается в области пересечения двух систем скольжения, т.е. возникает мезоконцентратор напряжений, названный «кристоном» – носителем квантов смещений решетки при сдвиговой деформации. Такой концентратор способен активно поляризовать среду на мезомасштабах, создавая в окрестности исходного концентратора избыточный дислокационный заряд противоположного знака, образующего с исходным зарядом дипольную пару.

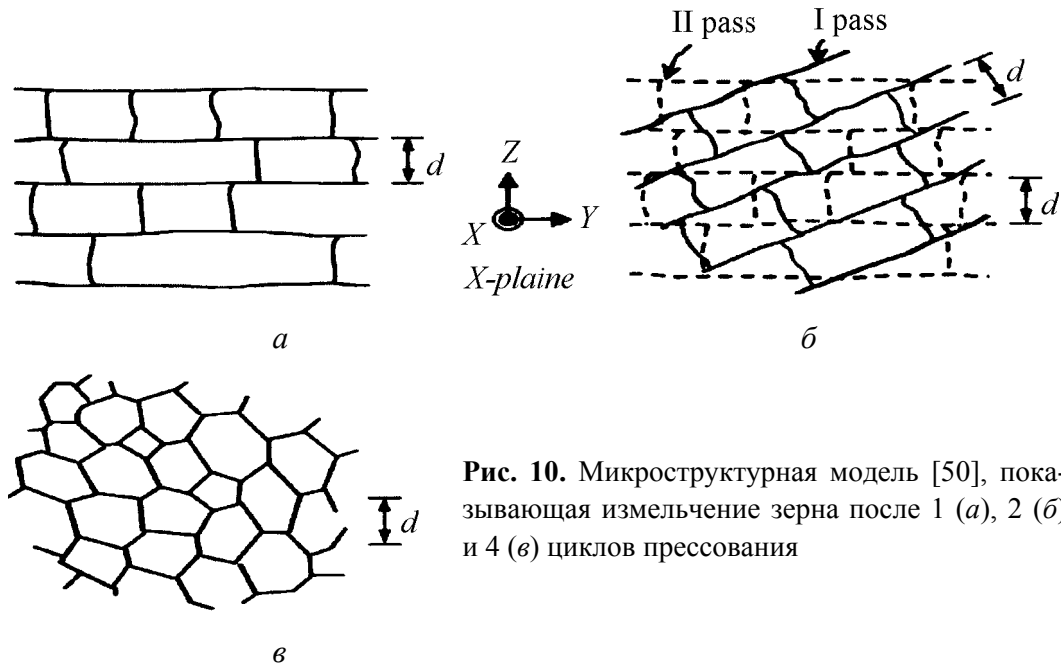


Рис. 10. Микроструктурная модель [50], показывающая измельчение зерна после 1 (а), 2 (б) и 4 (в) циклов прессования

Выводы, сделанные в [48], во многом созвучны с представлениями о формировании границ с дискретной разориентацией сопрягающихся областей в плане образования дипольных дислокационных зарядов (изложенными ранее в данном разделе при обсуждении изгибной моды деформации). В случае, когда дислокационный диполь имеет конфигурацию двух плоских дислокационных скоплений разного знака, поле смещений вокруг такого заряда представляет цилиндрический изгиб (подобно изогнутости черепицы). Следовательно, можно представить, что при деформации возникает периодическое упругое поле смещений, которое при определенных условиях может срелаксировать в полосы сдвига со знакопеременным изменением ориентации и некристаллографическим направлением границ.

При вхождении образца в матрицу он оказывается в поле возрастающих градиентных напряжений. Но, кроме того, в материале возникают дополнительные напряжения, связанные с необходимостью переориентации решетки к благоприятному расположению плоскостей легкого скольжения относительно направления внешнего воздействия. Именно этим процессом обусловлено образование дипольных дислокационных зарядов и последующего волнового поля смещений атомов, формирующих изгиб кристаллических плоскостей.

В новых методах интенсивных пластических деформаций схема напряженного состояния предполагает изменение направления внешнего воздействия и, в частности, введение сдвиговых компонент. Изменение ориентации плоскостей максимальных сдвигающих напряжений требует новой переориентации плоскостей легкого скольжения в материале и тем самым способствует измельчению зерен.

Описанный эффект можно наблюдать в структуре железоуглеродистого сплава при переходе от одноосного сжатия к гидроэкструзии (рис. 11). При степени деформации 50% в случае одноосного сжатия наблюдается полосовая структура (рис. 11,*а*). При гидроэкструзии, когда образец подвергается значительным сдвиговым напряжениям при вхождении в матрицу, происходит повсеместная фрагментация (рис. 11,*б*). В сплаве Fe–17Ni с широким диапазоном реализации изгибной моды деформации при гидроэкструзии ($\epsilon = 60\%$) фиксируется структура с непрерывным изменением ориентации кристаллической решетки в пределах одного зерна (рис. 11,*в*). Дискретная разориентация фрагментов при той же степени деформации появляется только в случае ротационнойковки – знакопеременном ударном нагружении по цилиндрической поверхности заготовки (рис. 11,*г*).

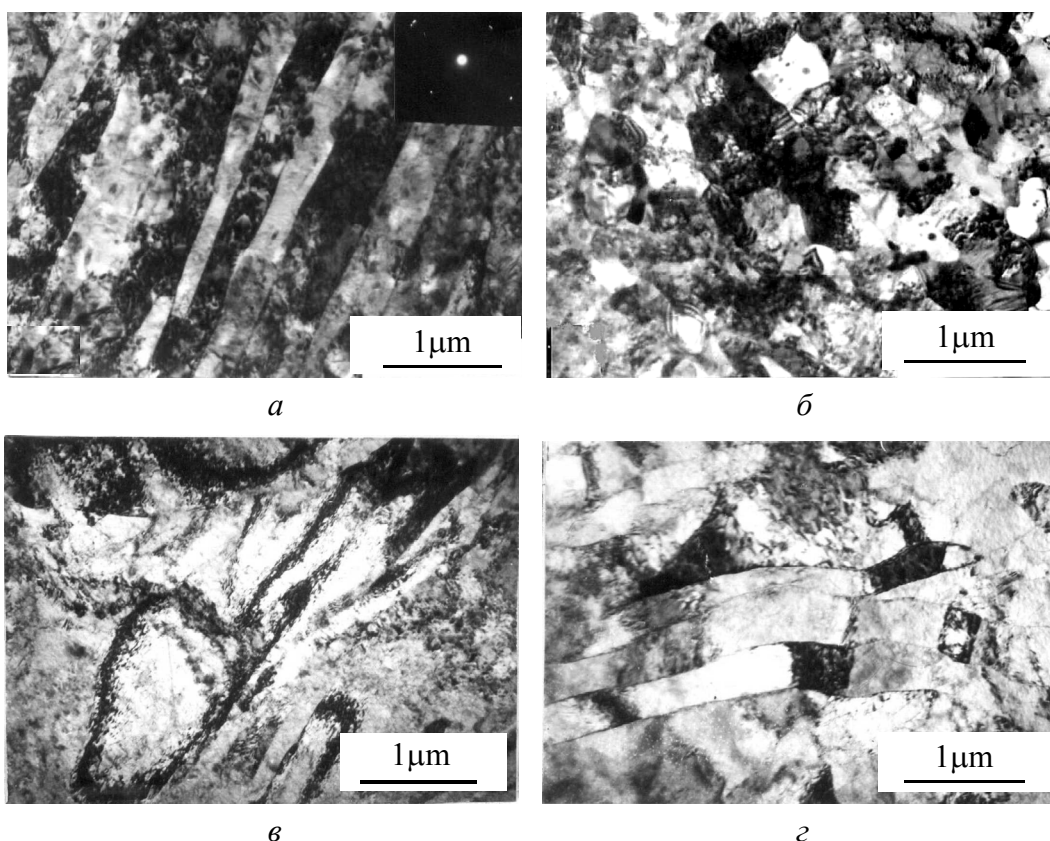


Рис. 11. Изменение структуры сплавов при включении сдвиговых напряжений в схеме деформации: *а, б* – Fe–0.35C, $\epsilon = 50\%$ соответственно при одноосном сжатии и гидроэкструзии; *в, г* – Fe–17Ni, $\epsilon = 60\%$ соответственно при гидроэкструзии и ротационнойковке

В завершение обзора моделей, объясняющих эволюцию структуры, имеет смысл вернуться к аналогии процесса деформации с гидродинамическим течением. Вспомним, что течение жидкости моделируют с помощью вращающихся столбов. Если полосы деформации представить также в виде вытянутых цилиндрических областей, описанные выше процессы будут приводить к искривлению цилиндров и возникновению вихрей. Характер течения металлических материалов в условиях высоких давлений и больших деформаций хорошо визуализируется при наличии выделений вторых фаз, подобно тому, как твердые шарики в жидкости помогают увидеть структуру ее течения.

На рис. 12,*а* видна слоистость по ориентации первичной α -фазы в гидроэкструдированном сплаве Ti–5Mo–5V–5Al в отличие от мало ориентированной первичной α -фазы в исходном состоянии. Другой пример (рис. 12,*б*) – сталь Fe–0.3% C в перлитном состоянии после деформации сдвигом ($e = 4$), в структуре которой видно начало вихреобразного течения благодаря изгибу пластин цементита при абсолютно плоской их форме в исходном состоянии. Однако интенсивные пластические деформации, как правило, проводятся в условиях высоких давлений, они происходят с высокими скоростями деформации, что существенно изменяет соотношение времен накопления напряжений и релаксации.

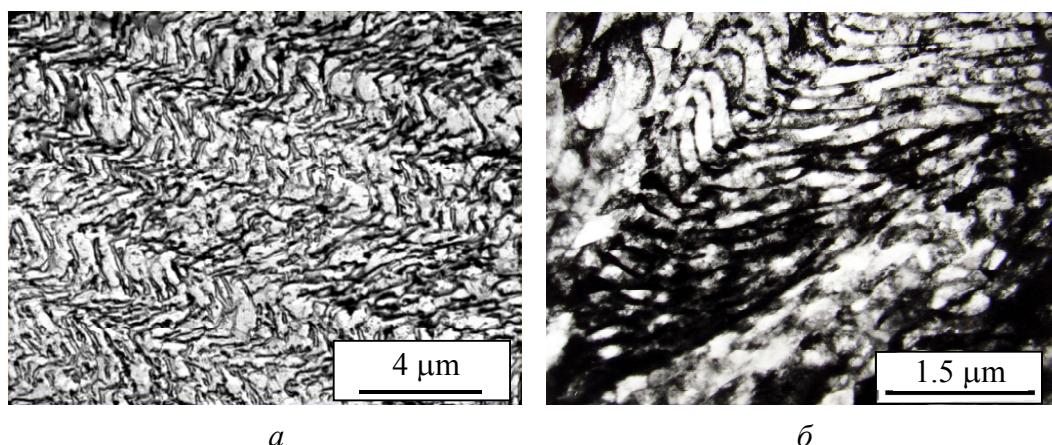


Рис. 12. Визуализация картин течения при наличии выделений вторых фаз: *а* – Ti–5Mo–5V–5Al, гидроэкструзия, $\varepsilon = 30\%$; *б* – Fe–0.3%С, деформация сдвигом, $e = 4$

Исходя из вышесказанного, становится понятным, что степень деформации и даже скорость деформации не являются определяющими факторами в измельчении зерна. Наиболее важна схема деформации, обеспечивающая как можно большее количество изменений направлений максимальных сдвигающих напряжений, как это имеет место, например, в винтовой экструзии [52].

Структурные преобразования в деформированном Ti–Nb-сплаве

Теперь, обозначив представления о процессах, происходящих на макро-, микро- и мезоуровнях, а также имея представления о возможных механизмах деформации, обеспечивающих деформацию на каждом масштабном

уровне, мы можем проанализировать получаемые структурные картины на примере Ti–Nb-сплава, деформированного методом равноканального многоугольного прессования (РКУМП) и гидроэкструзии.

Метод РКУМП и схема его выполнения описаны в [53]. Предложенный авторами метод позволяет в условиях высокого давления при комнатных температурах достичь очень высоких степеней деформации за счет многоциклового пропускания образца через зигзагообразную матрицу, характеризующуюся тремя углами θ_1 , θ_2 и θ_3 . Степень деформации определяется по формуле

$$e = \frac{2\text{ctg}\theta_1 + \text{ctg}\theta_2 + \text{ctg}\theta_3}{\sqrt{3}}.$$

В исходном состоянии сплав имеет структуру с размером зерна порядка 1–3 μm с низкой плотностью дислокаций 10^{-6} – 10^{-7} cm^{-2} (рис. 13,а). После 12 циклов РКУМП (рис. 13,б) плотность дислокаций увеличивается до 10^9 – 10^{10} cm^{-2} , т.е. до величины, когда уже возможно взаимодействие дислокаций. Однако, несмотря на высокую степень деформации ($e = 9.84$),

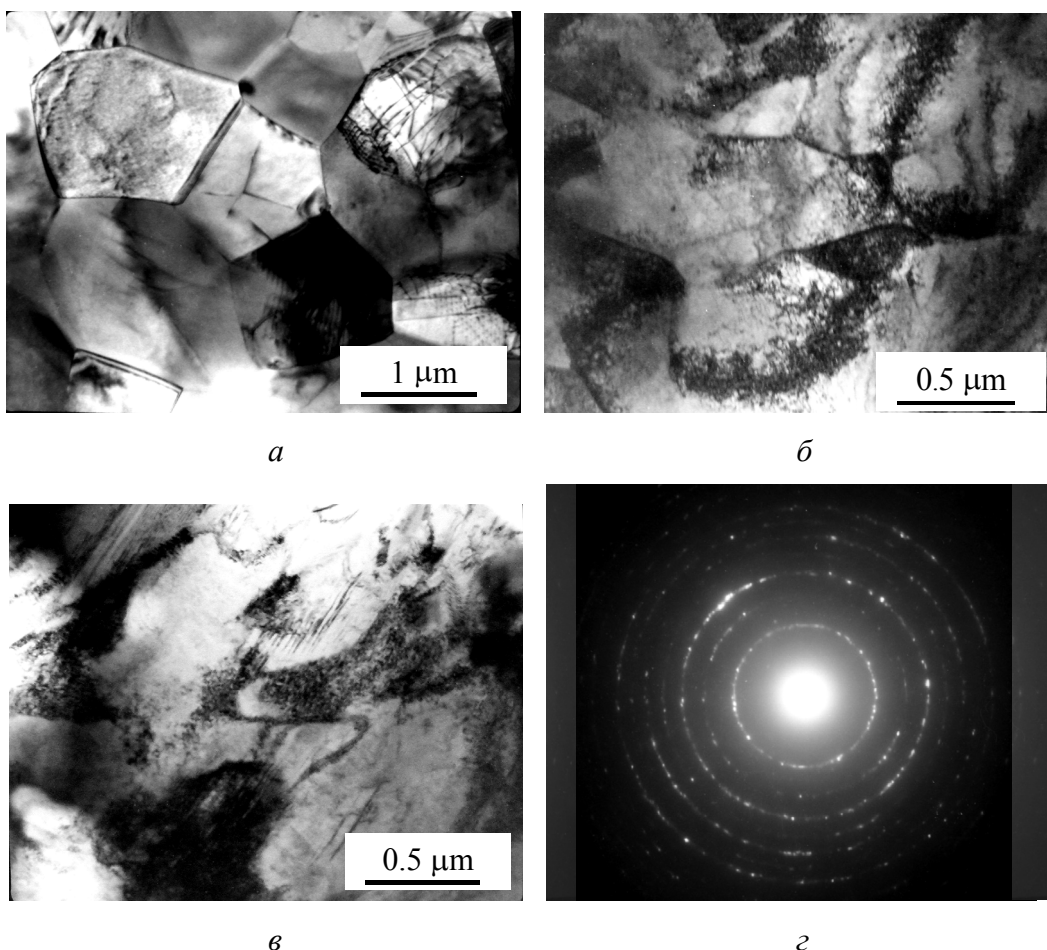


Рис. 13. Структура сплава Ti–40Nb: *a* – исходное состояние; *б* – после 12 циклов РКУМП, $e = 9.84$; *в* – после 24 циклов РКУМП, $e = 19.58$; *г* – микродифракция деформированного сплава после 12 циклов РКУМП

на электронно-микроскопическом изображении в сплаве наблюдаются лишь нечетко выраженные большого радиуса неоднородности почернения, по характеру подобные экстинкционным контурам. На микродифракции имеется слабо выраженное азимутальное размытие рефлексов. На фоне такой структуры изредка наблюдаются элементы фрагментирования, т.е. возникновения большеугловых границ. Описанную структуру принято называть дислокационно-дисклинационной, а по механизму деформации здесь фиксируется одновременное действие изгибной и ротационной мод. Следует заметить, что отсутствие повсеместного образования фрагментов в данном случае не позволяет надеяться на получение однородного наноструктурного состояния при увеличении степени деформации.

Для сравнения возможности реализации мезоскопических механизмов деформации была проведена деформация этого же сплава путем гидроэкструзии. Степень деформации была небольшой ($\varepsilon = 34\%$), однако изгибная мода в данном случае уже реализовалась в полной мере, о чем свидетельствуют электронно-микроскопические изображения структуры (рис. 14,*а*), на которых наблюдаются замкнутые экстинкционные контуры, свидетельствующие о непрерывном изменении вектора разориентировки, а также изредка фрагменты. Микродифракция (рис. 14,*б*) подтверждает значительную степень работы изгибного механизма деформации (азимутальное размытие рефлексов) в сравнении с вариантом деформации по режиму 12 циклов РКМУП (см. рис. 13,*з*). Следовательно, характер напряженного состояния в очаге деформации при гидроэкструзии является более эффективным в отношении образования повсеместного искривления кристаллических плоскостей решетки.

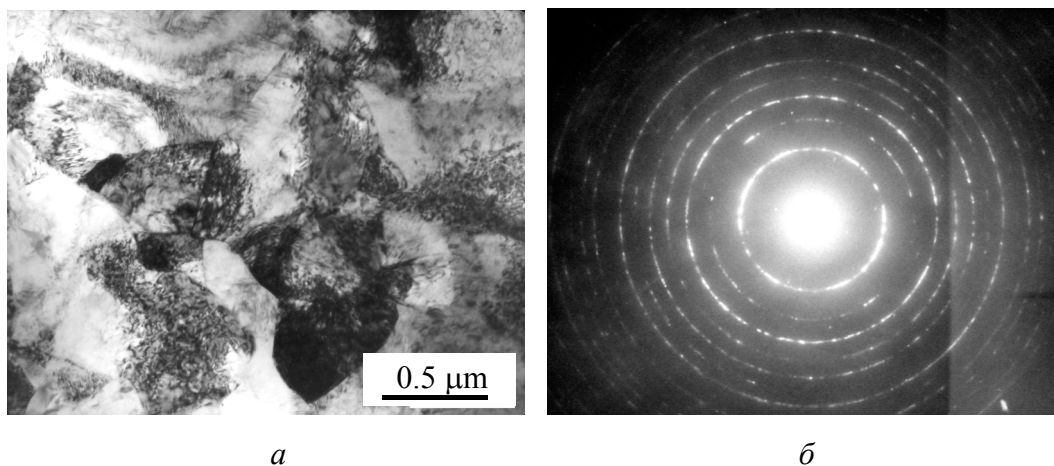


Рис. 14. Сплав Ti–40Nb после гидроэкструзии ($\varepsilon = 34\%$): *а* – экстинкционные контуры и фрагменты в структуре сплава; *б* – микродифракция

Увеличение числа циклов до 24 при РКМУП приводит к очень существенным изменениям структуры. В материале происходит динамическая рекристаллизация с образованием больших зерен, которые в процессе прессования продолжают деформироваться по изгибному механизму (рис. 14,*б*).

Одновременно в этом материале происходят фазовые превращения, которые мы в данной работе не обсуждаем, уделяя все внимание эволюции дислокационной структуры.

Заключение

Анализ механизмов и закономерностей преобразования дислокационной структуры при интенсивных пластических деформациях позволяет утверждать, что эволюция структуры имеет не только циклический [3], но и спиралевидный характер: структурные механизмы деформации могут циклично повторяться, но каждый раз они происходят в преобразованном предыдущей деформацией материале. Последнее очень важно для рационального планирования параметров технологии получения наноструктуры, поскольку исходное состояние сплава перед деформацией может определять не только степень развития дислокационных процессов, но даже и основной механизм осуществления деформации, как это было показано, например, для сплава Ti–5Al–6Mo–5V [23,54].

Эволюция дислокационной структуры при интенсивных пластических деформациях происходит одновременно на микро-, мезо- и макроуровнях. В условиях высокого давления интенсивная пластическая деформация **на макроуровне** представляет собой **вязкое течение** материала с формоизменением элементов структуры. При этом для течения кристаллических твердых тел характерен массоперенос в виде образующихся при деформации слоев без разрыва сплошности между ними. И именно высокое давление есть тот главный фактор, который обеспечивает кристаллу свойства, подобные текучести жидкости. Поэтому в подходе к описанию этого течения аналогия гидродинамическому течению [24] кажется наиболее перспективной.

На **микроуровне** рождение, движение и накопление **индивидуальных дислокаций** обеспечивает подготовку материала к процессам следующего масштабного уровня. Микроуровневые процессы описываются в основном классической теорией дислокаций.

На микроуровне высокое давление ведет к усилению взаимодействия между дислокациями и уменьшению доли стопорных (ведущих к разрушению) дислокаций в ансамбле дефектов, что было показано в [25] на основе теории дислокаций с учетом эффектов нелинейности.

Структурные изменения на **мезоуровне** обеспечиваются **коллективным поведением дефектов**. Основным условием начала мезоуровневых процессов является взаимодействие дислокаций, обусловленное высокой их плотностью, обеспеченной микроуровневыми процессами. При этом вероятны три пути дальнейшего развития дислокационной подсистемы. Если дислокации сильно закреплены примесями или структурой леса, преобразования, ведущие к фрагментации, невозможны – в результате мы имеем хаотическую или клубковую структуру, а далее может идти рекристаллизация без образования наноструктуры или разрушение. Если плотность дислокаций высока, но значительная их часть (включая рождаемые в процессе деформации

ции) может быть подвижна, взаимодействие между дислокациями ведет к образованию мощных дислокационных зарядов, причем именно дипольных, поскольку этого требует природа их организации.

Далее развитие науки привело к представлению о ротационном механизме деформации, носителем которого на мезомасштабном уровне является дисклинация. Дислокацией, как известно, называется линия, ограничивающая часть плоскости с незавершенным сдвигом. Дисклинация – это также линейный дефект, т.е. линия, разделяющая две области с различными ориентациями, изменившимися скачком [29]. Описание поведения дисклинаций в общем случае ведется для однородного изотропного бесструктурного континуума. Учет кристалличности деформируемого тела в моделировании дисклинаций требует перехода к частичным дисклинациям и их представления в виде диполя дислокационных стенок. Диполь клиновых дисклинаций противоположного знака моделируется либо полубесконечными стенками краевых дислокаций противоположного знака, либо оборванной с двух сторон стенкой. Иными словами, в моделировании предполагается прямолинейность кристаллических плоскостей.

Введение понятия о диспланации и изгибной моде идеологически обогащает представления о механизмах деформации, облегчает понимание механизма образования дисклинаций, делает картину эволюции структуры деформируемого тела логичной и неразрывной. С ростом степени деформации мощность дислокационных зарядов увеличивается и вместе с тем повышается степень кривизны кристаллических плоскостей, обусловленная ими. Высокое давление, усиливая взаимодействие между дислокациями, работает в том же направлении. На этом уровне происходит взаимодействие между диспланациями с аннигиляцией одних и усилением напряжений в других, т.е. имеют место коллективные эффекты уже на мезоуровне. И вот на этом уровне может осуществляться переход (скачком) от структуры с непрерывным изменением вектора разориентации к дискретной разориентации, т.е. от изгибного механизма – к ротационному. В отличие от предыдущих представлений мы приходим к выводу о том, что изгибы кристаллических плоскостей являются причиной, а не результатом возникновения дискретных ротаций.

Дальнейшая эволюция структуры заключается в фрагментации исходных зерен. Высокое гидростатическое давление в сочетании со сдвигом обуславливает переход от плавной к дискретной разориентации и способствует изометричности фрагментов.

В итоге всего описанного выше имеет смысл также обсудить вопрос об определении термина «интенсивные пластические деформации». В эволюции деформируемого твердого тела как системы есть мезоскопический период, для которого согласно В.И. Архарову характерно коллективное поведение ее элементов. Для дислокационной системы – это дислокации, диспланации, дисклинации. В соответствии с данным определением термин «интенсивные пластические деформации» не следует менять, нужно его лишь расширить в сторону больших или развитых деформаций. И при этом

следует важный вывод: свойства деформированных материалов определяются главным образом мезоуровневыми явлениями в поведении дефектов в деформируемых кристаллах, происходящими в течение постоянно действующих процессов накопления напряжений и их релаксации.

Автор выражает благодарность сотрудникам ДонФТИ НАНУ С.Г. Сынкову, В.З. Спусканюку, Н.И. Матросову, предоставившим образцы деформированных винтовой экструзией и РКУМП сплавов Ti-5Al-5Mo-5V и Ti-Nb для изучения, и В.А. Глазуновой, при активном участии которой выполнены электронно-микроскопические исследования этого сплава.

1. *Р.З. Валиев*, ФТВД **18**, № 4, 12 (2008).
2. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос*, Физическая механика гидростатической обработки материалов, ДонФТИ им. А.А. Галкина, Донецк (2000).
3. *А.М. Глезер, В.А. Поздняков*, ДАН **398**, 756 (2004).
4. *V.E. Panin, T.E. Elskova, O.Yu. Vaulina, Yu.I. Pochivalov*, Physical mesomechanics **12**, № 1–2, 5 (2009).
5. *В.В. Рыбин*, Вопросы материаловедения № 1, 11 (2009).
6. *С.В. Добаткин*, ФТВД **18**, № 4, 36 (2008).
7. *V. Segal*, Mater. Sci. Eng. **A338**, 331 (2002).
8. *A.P. Zhiluaev, T.G. Langdon*, Prog. Mater. Sci. **53**, 893 (2008).
9. *Н.А. Конева, Л.И. Тришкина, А.Н. Жданов, О.Е. Перевалова, Н.А. Попова, Э.В. Козлов*, Физическая мезомеханика **9**, № 3, 93 (2006).
10. *L.E. Murr, E.V. Esquivel*, J. Mater. Sci. **39**, 1153 (2004).
11. *A.N. Tyumentsev, A.D. Korotaev, Yu.P. Pinzhin et al.*, in: Structural Models and mechanisms for the Formation of High-Energy Nanostructures under Severe Plastic Deformation, M.I. Zehetbauer, P.Z. Valiev (eds.), Wiley, VCH, Weinheim (2004), p. 381–386.
12. *Т.Е. Константинова, В.В. Токій*, Вопросы материаловедения № 4, 317 (2007).
13. *М.Ю. Gutkin, I.A. Ovidko, C.S. Pande*, Rev. Adv. Mat. Sci. **80**, № 2, 102 (2001).
14. *H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, A.G. Froseth*, Nature Mater. **3**, 399 (2004).
15. *V.N. Perevezentsev, G.F. Sarafanov, D.A. Kozatkin*, Вопросы материаловедения № 4, 252 (2007).
16. *W. Pantleon*, Mater. Sci. Eng. **A319**, 211 (2001).
17. *P. Van Houtte, A.K. Kanjarla, M. Seefeldt, Delannay*, Вопросы материаловедения № 4, 7 (2007).
18. *В.А. Лихачев, В.Г. Малинин*, Изв. вузов. Физика № 9, 23 (1984).
19. *В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев*, Структурные уровни деформации твердых тел, Наука, Новосибирск (1988).
20. *Т.Е. Константинова*, Тезисы 10-й Международной конференции «Высокие давления – 2008. Фундаментальные и прикладные аспекты», ДонФТИ НАН Украины, Донецк (2008), с. 9.
21. *Т.А. Рюмишина, Г.К. Волкова, Л.В. Лоладзе, Т.Е. Константинова*, Фізико-хімічна механіка матеріалів № 3, 57 (2000).
22. *Album of Fluid Motion (Paperback)*, Milton Van Dyke (ed.), The Parabolic Press, Stanford, California (1982).

23. *Т.Е. Константинова*, Мезоструктура деформированных сплавов, ДонФТИ НАН Украины, Донецк (1987).
24. *Я.Е. Бейгельзимер*, ФТВД **18**, № 4, 36 (2008).
25. *В.И. Зайцев, В.В. Токий*, в кн.: Влияние высокого давления на вещество, Т. 2, Береснев Б.И. (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
26. *А.А. Галкин, В.В. Токий, М.А. Дулин, Ю.Н. Паниотов, Б.П. Филатов*, ДАН СССР **235**, 327 (1977).
27. *И. Имри*, Введение в мезоскопическую физику, Физматгиз, Москва (2004).
28. *В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев*, Структурные уровни деформации твердых тел, Наука, Новосибирск (1985).
29. *В.И. Владимиров, А.Е. Романов*, Дисклинации в кристаллах, Наука, Ленинград (1986).
30. *Р. Де Вит*, Континуальная теория дисклинаций, Мир, Москва (1977).
31. *В.А. Лихачев, Р.Ю. Хайров*, Введение в теорию дисклинаций, Изд-во Ленингр. ун-та, Ленинград (1975).
32. *В.В. Рыбин*, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
33. *В.И. Архаров*, Проблемы современной физики, Наука, Москва (1980), с. 357–382.
34. *Г.Ф. Саржан, В.Г. Ткаченко, В.И. Трефилов, С.А. Фирстов*, Изв. АН СССР. Металлы **2**, 153 (1971).
35. *Н.А. Конева, Д.В. Лычагин, Л.А. Теплякова и др.*, Теоретическое и экспериментальное исследование дисклинаций, ФТИ им. Иоффе, Ленинград (1984).
36. *В.Ч. Гончиков, А.Н. Тюменцев, А.Д. Коротаев, Ю.П. Пинжсин, С.Ф. Тюменцева*, ФММ **63**, 598 (1987).
37. *Т.Е. Константинова, В.Б. Примислер, А.А. Добриков, Г.К. Волкова, Е.И. Ляфер*, Металлофизика **13**, № 5, 62 (1991).
38. *Т.Е. Константинова, В.Б. Примислер, А.А. Добриков*, ФТВД **2**, № 4, 5 (1992).
39. *В.В. Токий, Т.Е. Константинова, В.Б. Примислер, А.А. Добриков*, Металлофизика и новейш. технол. **16**, № 3, 65 (1994).
40. *Т.Е. Константинова, Н.В. Токий, В.Б. Примислер, А.А. Добриков*, в кн.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ, Киев (1994).
41. *В.Н. Варюхин, Т.Е. Константинова, Н.В. Токий*, ФТВД **8**, № 1, 14 (1998).
42. *Н.В. Токий, Т.Е. Константинова, В.Н. Варюхин*, Металлофизика и новейш. технол. **20**, № 11, 71 (1998).
43. *К. Хан, К. Yu. Zhang*, Scripta Mater. **50**, 781 (2004).
44. *R.Z. Valiev, Yu.V. Ivanisenko, E.F. Rauch, B. Baudelet*, Acta Mater. **44**, 4705 (1997).
45. *Yuki Ito, Yosuko Haral, Tadayoshi Fujioka, Kaveh Edaloti, Zenji Horita*, Mater. Sci. Forum **584–586**, 191 (2008).
46. *Н.Ю. Золотаревский, В.В. Рыбак, И.М. Жуковский*, ФММ **67**, 221 (1989).
47. *A.D. Korotaev, A.N. Tyumentsev, Yu. Litovchenko*, The Physics of Metals and Metallography **90**, № 1, 36 (2000).
48. *Т.Е. Константинова, В.В. Токий*, Вопросы материаловедения **52**, 317 (2007).
49. *Ф.З. Утяшев*, ФТВД **18**, № 4, 60 (2008).
50. *С.Ху. M.Furukawa, Z. Horita and T.G. Langdon*, in: Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation, Y.T. Zhu, V. Varyukhin (eds.), Springer (2006), p. 201–208.

51. М.П. Кащенко, В.В. Летучев, Л.А. Теплякова, Т.Н. Яблонская, ФММ **82**, вып. 4, 10 (1996).
52. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
53. Н.И. Матросов, В.В. Чишко, В.Ю. Дмитренко, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, В.З. Спусканюк, В.В. Чабаненко, С.В. Васильев, Э.А. Медведская, Б.А. Шевченко, ФТВД **15**, № 1, 85 (2005).
54. Т.А. Ryumshyna, Т.Е. Konstantinova, in: Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation, Y.T. Zhu, V. Varyukhin (eds.), Springer (2006), p. 113.

Т.С. Константинова

ЕВОЛЮЦІЯ ДИСЛОКАЦІЙНОЇ СТРУКТУРИ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ В УМОВАХ ВИСОКИХ ТИСКІВ

Розглянуто механізми трансформації структури на мікро-, мезо- і макрорівнях при інтенсивних пластичних деформаціях металевих систем на прикладі сплавів на основі заліза і титану. Показано зв'язок процесів, що відбуваються на різних масштабних рівнях. Найбільш детально описано явища, що відносяться до мезорівня, включаючи деформацію шляхом утворення дипольних локальних вигинів кристалічної решітки і ротаційних поворотів. Описано ряд можливих моделей процесу фрагментації зерен в умовах інтенсивних пластичних деформацій. Розглянуто вплив високого гідростатичного тиску і зовнішніх зсувних напружень на процеси структуроутворення. Обговорюється питання про визначення терміну «інтенсивні пластичні деформації».

Т.Е. Konstantinova

DISLOCATION STRUCTURE EVOLUTION IN METAL SYSTEMS UNDER HIGH PRESSURE

Mechanisms of structure transformation at micro-, meso- and macrolevels have been considered for metal systems, such as iron and titanium based alloys, under severe plastic deformations. Relation between the processes occurring at different scale levels is shown. Phenomena at the mesolevel including the deformation by formation of dipole local bends of crystal lattice and rotational turns are described in more detail. A number of possible models of the grain fragmentation process under severe plastic deformation is described. Influence of high hydrostatic pressure and external shearing stresses on structuring processes has been considered. The question of «severe plastic deformations» term definition is discussed.

Fig. 1. Structure of titanium alloy Ti–5Mo–5V–5Al at sample periphery past one cycle of twist extrusion at 300°C (a) and its analogy with structure of sublayer of turbulent boundary layer (b) [22]. Visualization was by using aluminium particles in glycerol

Fig. 2. Structure of alloy Fe–17Ni–10W–10Co–1Mo–1Ti past 87% hydroextrusion (a) and its analogy with convection of liquid (with aluminium particles) in rotating cylinder, heated at the external surface and cooled to the centre (b) [22]

Fig. 3. Scheme of dislocation nuclei splitting: of the «roof» type (*a*), of the «star» type (*b*)

Fig. 4. Dislocation interaction under high pressure: *a* – one dislocation, *b* – dislocation wall

Fig. 5. Dislocation structures of deformed materials: *a* – steel Fe–0.03C, $e = 4$, non-disoriented chaotic structure with dislocation bundles; *b* – steel Fe–0.08C, $\varepsilon = 40\%$, structure with extinction contours pointing to a continuous disorientation change; *c* – steel Fe–0.08C, $\varepsilon = 40\%$, fragmented structure. Bends in cementite plates (black interlayers) fix, like bench marks, earlier bending of crystal-lattice regions

Fig. 6. Scheme of structure evolution during severe plastic deformation [44]: *a* – dislocation boundaries of cells; *b* – disclination boundaries; *c* – result of disclination interaction

Fig. 7. Fragmentation under high plastic deformations of polycrystals [45]: *a* – basic sliding in grain; *b* – formation of joint disclinations and not self-consistent distribution of dislocations at the boundary; *c* – action of accommodative sliding (dense shading); *d* – formation of broken boundaries – the initial fragmentation stage; *e* – fragmented grain

Fig. 8. Model of zone with high continual disclination density [47]: *a* – smooth disorientation of the lattice; *b* – dislocation charge; *c* – discrete disorientation of the lattice; *d* – wall of partial disclinations broken boundary; *e* – turns and curvature of the lattice; *f* – dislocation-disclination configurations

Fig. 9. Schemes of dislocation dipole (*a*) transformation to disclination (*b*) and zones of local dipole bend of crystal planes (*c*) to fragmented regions of crystal (*d*)

Fig. 10. Microstructural model [50] illustrating grain refinement past 1 (*a*), 2 (*b*) and 4 (*c*) cycles of pressing

Fig. 11. Changes in structure of alloys with shift stresses included in deformation scheme: *a*, *b* – Fe–0.35C, $\varepsilon = 50\%$ under uniaxial compression and hydroextrusion, respectively; *c*, *d* – Fe–17Ni, $\varepsilon = 60\%$ under hydroextrusion and rotational forging, respectively

Fig. 12. Visualization of flow patterns in the presence of secondary-phase precipitations: *a* – Ti–5Mo–5V–5Al, hydroextrusion, $\varepsilon = 30\%$; *b* – Fe–0.35C, shift deformation, $e = 4$

Fig. 13. Structure of alloy Ti–40Nb: *a* – initial state; *b* – past 12 ECMAP cycles, $e = 9.84$; *c* – past 24 ECMAP cycles, $e = 19.58$; *d* – microdiffraction of deformed alloy past 12 ECMAP cycles

Fig. 14. Alloy Ti–40Nb past the hydroextrusion ($\varepsilon = 34\%$): *a* – extinction contours and fragments in alloy structure; *b* – microdiffraction

PASC: 62.20.Fe

Ю.Н. Подрезов

МЕХАНИЗМЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина
E-mail: podrezov@materials.keiv.ua

Проанализированы закономерности упрочнения наноматериалов, полученных интенсивной пластической деформацией (ИПД), и рассмотрена связь между эволюцией деформационной структуры и параметрами упрочнения. Особое внимание уделено установлению общих закономерностей упрочнения, присущих всем материалам, независимо от их кристаллографического строения и схемы получения, а также исследованию особенностей упрочнения, проявляющихся у разных классов материалов. Рассмотрено влияние температуры испытания на параметры упрочнения деформированных материалов.

Введение

В дискуссиях о дислокационных механизмах деформационного упрочнения часто цитируются слова одного из основоположников физической теории прочности А.Х. Котрелла. Рассуждая о перспективах дислокационной теории пластической деформации, он сказал: «Одна из первых задач, которая поставлена перед специалистами в области теории дислокаций, это задача установления связи между дислокационной структурой и упрочнением материала, однако, несмотря на то, что эта задача поставлена первой, решена она будет последней». Действительно, проблема структурной инженерии деформированного материала является многопараметрической задачей. На дислокационную структуру можно повлиять с помощью внешних факторов, изменяя в широком диапазоне температуру, скорость или степень деформации. Важным фактором, влияющим на структурообразование, является схема деформирования и тип напряженного состояния. Не меньшее влияние на эволюцию дислокаций оказывают внутренние (или структурные) факторы. В чистых металлах формирование деформационной субструктуры зависит от типа кристаллической решетки, размера зерна, кристаллографической ори-

ентации структурных элементов. В легированных сплавах к перечисленным структурным факторам добавляются тип и морфология фаз и их способность к совместной деформации.

Тем не менее обнаруженное многообразие структурных состояний, присутствующих деформированным материалам, лишь подчеркивает общие законы деформационного упрочнения, связывающие процессы структурообразования с характером кривой нагружения материала. Тейлор показал, что деформационное упрочнение происходит благодаря изменению с деформацией плотности дислокаций. Рассматривая дислокации как источники дальнедействующих полей, он записал уравнение, связывающее упрочнение с плотностью дислокаций, в виде

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha G b \rho^{1/2}, \quad (1)$$

где σ_0 – вклад в упрочнение структурных элементов, формирующих предел текучести; α – коэффициент, значение которого формирует взаимодействие между дислокациями; G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; ρ – плотность дислокаций.

Связь между законами движения дислокаций и приростом пластической деформации выражается уравнением Орована

$$e = 0.5 b \rho L, \quad (2)$$

где L – длина свободного пробега дислокаций.

Расширение экспериментальных возможностей визуализации дислокаций с помощью электронной микроскопии позволило установить важные закономерности эволюции дислокационной структуры при деформации: по мере увеличения степени деформации в кристалле возникает структура с хаотически распределенными дислокациями, которая затем перестраивается в слабаразориентированную ячеистую и далее – в разориентированную ячеистую структуру или нанозерна. Такие структурные переходы происходят в узком диапазоне деформаций и сопровождаются изменением механизмов упрочнения деформируемого материала.

Наличие стадий на кривой деформационного упрочнения многократно подтверждалось экспериментально, а соответствие перегибов на кривых упрочнения границам структурных состояний неоднократно отмечалось как одно из ключевых положений теории деформационного упрочнения. Стадийность упрочнения в равной мере проявляется как у ОЦК-металлов при анализе параболического упрочнения [1], и так и у ГЦК-металлов при исследовании изменения скорости упрочнения [2]. Общие черты упомянутых подходов проанализированы нами в работе [3]. Несмотря на различие в формальном описании законов упрочнения у ОЦК- и ГЦК-металлов, общность физических принципов построения этих теорий приводит к единому физическому результату – чувствительности параметров моделей (показателя деформационного упрочнения для первого случая и критического напряжения Войса – для второго) к величине энергии дефекта упаковки.

Температурная и скоростная чувствительность деформационного упрочнения

Температура и скорость деформации – параметры, которые проще всего менять в модельных экспериментах или технологических процессах, направленных на оптимизацию деформационной структуры. Роль этих факторов сложно переоценить, поскольку термоактивационные процессы положены в основу большинства механизмов пластической деформации и законов структурообразования материалов.

Учет стадийности упрочнения является важнейшим элементом термоактивационного анализа, поскольку температура по-разному влияет на законы взаимодействия между дислокациями на разных стадиях. Следует иметь в виду, что температурная чувствительность параметров упрочнения для ГЦК- и ОЦК-металлов различна, и эти два случая целесообразно рассмотреть отдельно.

Температурная и скоростная чувствительность кривой упрочнения ГЦК-металлов анализировалась многими авторами. Наиболее подробно этот вопрос рассмотрен в работе [2]. Экспериментально установлено, что начальная стадия упрочнения ГЦК-металлов (формирование структуры леса дислокаций или полосовых структур) не является термоактивированным процессом. После нормировки на модуль упругости скорость упрочнения не зависит от температуры, ее величина для всех материалов оценивается как $G/200$.

В то же время параметры упрочнения на следующей стадии, соответствующей возникновению слоборазориентированной структуры, зависят от температуры и скорости деформации, поскольку упрочнение на данной стадии сопровождается динамическим возвратом. Это следует, например, из анализа температурной и скоростной чувствительности кривых упрочнения Al, полученных Зехетбауэром с сотр. [4] (рис. 1,а).

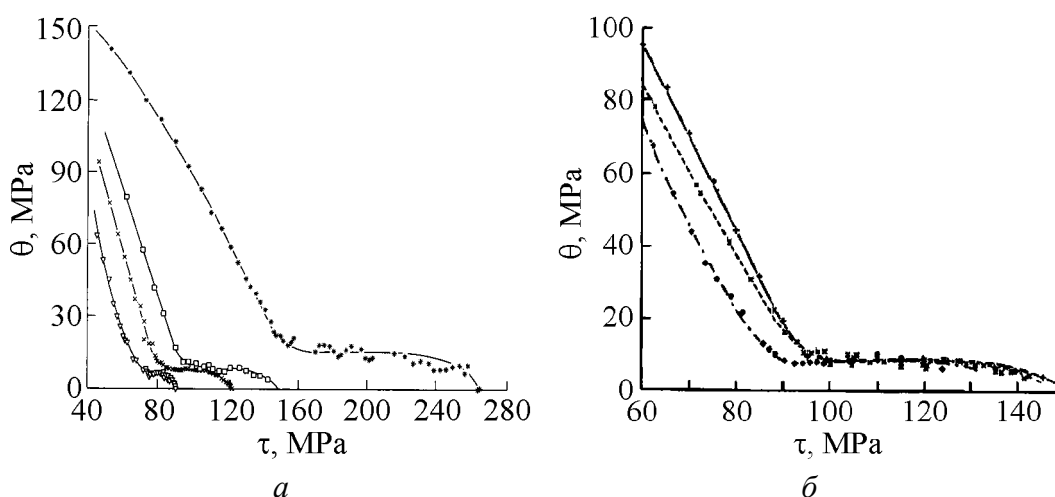


Рис. 1. Влияние температуры (а) и скорости деформации (б) на параметры упрочнения в Cu 99.95%, деформированной кручением: а – T , К: * – 77, \square – 293, \times – 373, ∇ – 473; $\gamma = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; б – $\dot{\gamma}$, s^{-1} : + – 1, \times – 10^{-2} , * – 10^{-4} ; $T = 293 \text{ K}$

Подобные кривые упрочнения, полученные для разных ГЦК-металлов, были обобщены Коксом [2] в рамках теории скоростной чувствительности деформационного упрочнения. Сделанные им обобщения рассматриваются как классические при описании начальных стадий упрочнения ГЦК-металлов. Температурная зависимость параметров упрочнения на стадии формирования нанозерен (четвертая стадия) наиболее детально исследована Зехетбауэром с сотр. в работах [4,5]. Показано, что эта стадия деформационного упрочнения ГЦК-металлов не является чувствительной к температуре и скорости деформации. Экспериментальные зависимости скорости упрочнения θ от сдвигового напряжения τ из работы [4] представлены на рис. 1. Отметим, что для случая сдвига параметр θ характеризует скорость прироста сдвигового напряжения τ с ростом сдвиговой деформации γ : $\theta = d\tau/d\gamma$. В случае одноосных схем нагружения скорость упрочнения характеризует скорость изменения нормального напряжения σ с ростом деформации ε : $\theta = d\sigma/d\varepsilon$. Поскольку на четвертой стадии скорость упрочнения постоянна, параметр θ для этой стадии часто называют коэффициентом линейного упрочнения.

В ОЦК- и ГПУ-металлах проведение термоактивационного анализа упрочнения осложнено тем, что термоактивационная природа упрочнения проявляется не только на стадиях развитой деформации, но и намного раньше, когда достигается предел текучести. Поскольку формирование последнего заканчивается на начальной стадии пластической деформации (при 0.2% пластичности), а кривая деформационного упрочнения формируется при больших деформациях, возникает обманчивое впечатление, что эти процессы легко разделить по степени деформации.

Согласно принципу аддитивности [6] сопротивление движению дислокаций со стороны дефектной структуры в обобщенном виде можно описать тремя слагаемыми:

$$\sigma_{ys} = \Sigma\sigma_{1i} + \Sigma\sigma_{2i} + \Sigma\sigma_{3i}, \quad (3)$$

где $\Sigma\sigma_{1i}$ – сумма вкладов микромеханизмов упрочнения, которые имеют термоактивационную природу; $\Sigma\sigma_{2i}$ – суммарное упругое поле дальнего действующего напряжения от различных препятствий; $\Sigma\sigma_{3i}$ – суммарное сопротивление, обусловленное структурными параметрами типа границ зерен, субграниц, дисперсных частиц и т.п., прохождение которых невозможно без концентрации напряжения.

В первое слагаемое $\Sigma\sigma_{1i}$ в качестве основной составляющей входит напряжение Пайерлса–Набарро – сопротивление движению дислокаций со стороны кристаллической решетки. Именно наличие этого слагаемого обуславливает для ОЦК-металлов резкую температурную зависимость предела текучести в области низких температур (до $0.2T_m$). Напряжение Тейлора входит во вторую группу слагаемых $\Sigma\sigma_{2i}$, где сопротивление движению дислокации вызвано упругими полями. Чувствительность упругих полей к температуре определяется только чувствительностью упругих характеристик,

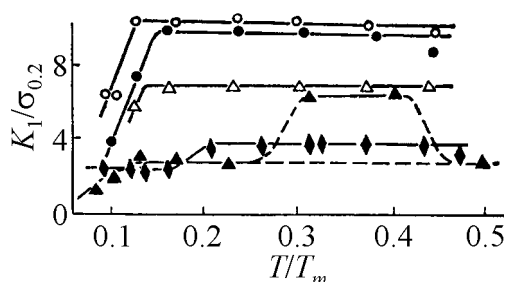


Рис. 2. Влияние температуры на соотношение параметров деформационного упрочнения $K_1/\sigma_{0,2}$: \circ – молибден марки МЧВП ($D = 100 \mu\text{m}$); \bullet – МЧВП ($D = 40 \mu\text{m}$); Δ – Mo + 4.5% TiN; \blacktriangle – V; \blacklozenge – Fe + 3.2% Si

молибдена и его сплавов в широком интервале температур (от -196 до 1000°C) показал (рис. 2), что во всем этом интервале отношение коэффициента упрочнения K_1 к пределу текучести $\sigma_{0,2}$ является практически постоянной величиной.

Мы рассчитали параметры упрочнения молибдена в широком интервале температур и перестроили кривые в координатах $d\sigma/d\varepsilon-\sigma$ (рис. 3,а). В соответствии с теорией Тейлора (уравнение (1)) полученные зависимости были преобразованы путем вычитания значения предела текучести из величины приложенного напряжения по оси абсцисс, а также двойной нормировкой оси ординат на приведенные к комнатной температуре значения модуля упругости и предела текучести (рис. 3,б).

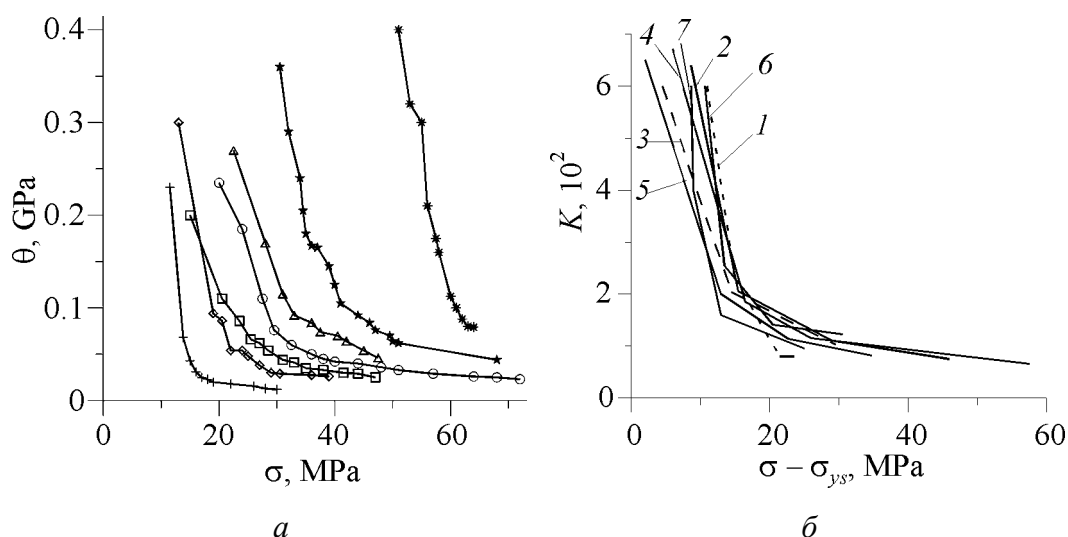


Рис. 3. Кривые упрочнения молибдена в координатах $\theta-\sigma$ (а) и после нормировки $K = (\theta/\sigma)\sigma_{ys}^{20^\circ\text{C}}$ (б): а – $T, ^\circ\text{C}$: $*$ – 20, \star – 100, \blacktriangle – 220, \circ – 330, \square – 450, $+$ – 610, \diamond – 1000; б – $T, ^\circ\text{C}$: 1 – 20, 2 – 100, 3 – 220, 4 – 330, 5 – 450, 6 – 610, 7 – 1000

изменение которых под влиянием температуры в ОЦК-металлах много меньше, чем изменение предела текучести. Следуя этой логике, температурная зависимость коэффициентов упрочнения должна быть достаточно слабой и определяться, как и в случае ГЦК-металлов, либо температурной зависимостью упругих констант, либо процессами коллективного взаимодействия между дислокациями.

Однако эксперименты говорят о другом. Моисеев с сотр. [1] при исследовании параметров упрочнения

Данные, представленные на рис. 3,б, показывают, что после нормировки наблюдается хорошее совпадение параметров упрочнения во всем исследованном диапазоне температур испытаний. Значения коэффициентов упрочнения (K_{II} , K_{III} , θ_{IV}) и деформирующего напряжения (σ_{II} и σ_{III}) на каждой стадии упрочнения приведены в табл. 1. Наблюдаемые отклонения этих параметров от постоянной величины могут свидетельствовать о роли коллективных процессов взаимодействия между дислокациями на разных стадиях в различных температурных интервалах.

Таблица 1

Влияние температуры на параметры упрочнения молибдена

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0.2}, \text{MPa}$	K_{II}	K_{III}	σ_{II}, MPa	σ_{III}, MPa	θ_{IV}
20	40	92	23	17.5	25	80
100	22.5	63	7.1	18.5	44.5	110
220	18	40	6.8	19.5	44.5	102
330	14	46	7.4	20	43.5	115
450	12.3	41	8.8	18	35	113
610	8.5	123	16	16	29	141
1000	5	667	60	10	15.5	160

Индивидуальные свойства дислокаций проявляются на всех стадиях деформационного упрочнения и учитываются путем нормировки параметров упрочнения на предел текучести. Физическая причина резкой температурной зависимости коэффициентов упрочнения связана с тем, что в первое слагаемое уравнения (3) кроме силы Пайерлса–Набарро входит параметр σ_f , характеризующий сопротивление со стороны дислокаций леса при их пересечении подвижными дислокациями. Поскольку температурная чувствительность этого напряжения такая же, как напряжения Пайерлса–Набарро, коэффициенты упрочнения проявляют чувствительность к температуре, подобную той, которая наблюдается для предела текучести.

Отметим, что изложенный выше анализ кривых упрочнения был проведен по результатам испытания образцов на растяжение при различных температурах с фотометрированием их рабочей части в процессе деформации. Это трудоемкий эксперимент, требующий к тому же учета перераспределения напряжений в образце с момента шейкообразования. Поэтому в работе [7] для анализа кривых упрочнения деформированных материалов нами предложен более простой метод расчета параметров упрочнения с использованием испытания образцов на одноосное сжатие.

Закономерности упрочнения предварительно деформированных материалов

Сравнительный анализ механического поведения предварительно продеформированных материалов проводится на образцах правильной кубической формы с размером грани 3 mm в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Обработка первичных кривых деформирования позволяет получить истинные кривые

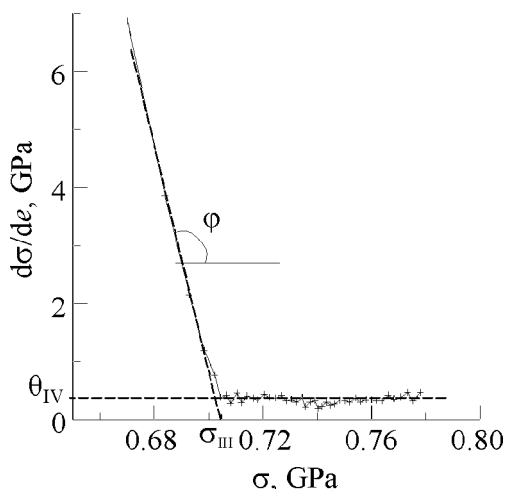


Рис. 4. Кривая упрочнения деформированного титана ($e = 1.25$), пересчитанная в координатах $d\sigma/de-\sigma$; $\operatorname{tg}\varphi = K_{III}$

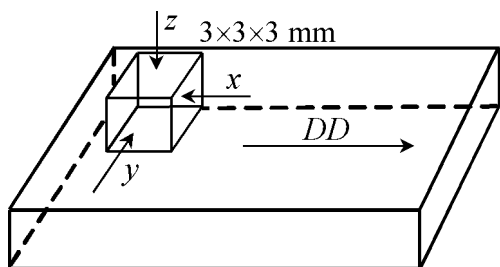


Рис. 5. Схема вырезки образца ($3 \times 3 \times 3$ mm) из прокатанного листа (DD – направление вытяжки)

упрочнения $\sigma-e$. Дальнейшая перестройка этих кривых в координатах $d\sigma/de-\sigma$ позволяет определить скорость упрочнения материала при заданной степени предварительной деформации, а при наличии образцов, продеформированных до разных степеней, достаточно точно описать кривую упрочнения в широком диапазоне деформаций.

На рис. 4 приведена пересчитанная в этих координатах кривая упрочнения титана, предварительно продеформированного до деформации $e = 1.25$. Данная кривая является результатом компьютерной обработки истинной кривой упрочнения при сжатии образца в направлении приложения усилия при прокатке. На кривой выявляются два ярко выраженных участка: 1) участок резкого замедления скорости упрочнения характеризует условия реновации источников Франка–Рида; 2) участок с постоянным значением $d\sigma/de$ характеризует скорость упрочнения материала при соответствующей степени повторной деформации. По аналогии с теорией упрочнения неде-

формированных материалов предлагается характеризовать процесс упрочнения предварительно деформированного материала параметрами K_{III} , σ_{III} и θ_{IV} .

Параметр K_{III} определяется как угол наклона на кривой $d\sigma/de-\sigma$ на начальном участке упрочнения. Величина K_{III} связана со скоростью реновации источников Франка–Рида при переходе дислокаций из неподвижного состояния в подвижное вплоть до возобновления условий деформации, которые реализовывались в образце до момента разгрузки. Параметр σ_{III} определяется как точка пересечения прямой начальной стадии упрочнения с осью напряжений. Формально эта точка соответствует напряжению Войса [2] для деформированного материала. Параметр θ_{IV} – скорость линейного упрочнения деформированного материала.

Эта методика использована для расчета параметров упрочнения предварительно деформированного титана, полученного по разным схемам деформирования. В табл. 2 представлены результаты эксперимента, выполненного на титане, продеформированном прокаткой до разных степеней деформации от 0.18 до 1.6. Схема вырезки образцов показана на рис. 5.

Результаты расчетов параметров упрочнения образцов титана, деформированных прокаткой

Степень предварительной деформации e	Параметры упрочнения образцов титана				
	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_{10} , МПа	θ_{IV} , МПа	K_{III}	σ_{III} , МПа
Направление испытаний – ось X					
0.18	418	575	827	60	537
0.36	565	750	867	13	776
0.5	570	690	430	72	642
0.7	640	745	595	35	720
1.0	615	745	274	79	721
1.25	607	635	354	169	707
1.6	705	705	0	195	752
Направление испытаний – ось Y					
0.18	395	540	514	54	519
0.36	647	660	44	347	649
0.5	630	675	224	89	683
0.7	620	705	194	46	686
1.0	655	798	398	30	780
1.25	705	815	351	47	793
1.6	700	800	440	37	805
Направление испытаний – ось Z					
0.18	470	605	722	11	603
0.36	595	735	428	9	790
0.5	610	810	428	16	805
0.7	573	677	427	66	836
1.0	730	970	208	83	959
1.25	760	930	156	37	909
1.6	860	980	36	80	987

Примечание. σ_{10} – напряжение течения при 10% деформации.

Из представленных результатов следует, что при сжатии образцов в направлениях X и Z скорость линейного упрочнения θ_{IV} снижается по мере роста степени предварительной деформации, достигая практически нулевых значений при $e = 1.6$. При сжатии в направлении Y параметры упрочнения сначала снижаются от 800 до 200 МПа, однако при деформациях $e > 0.8$ несколько повышаются до 350–400 МПа. Аналогичное снижение коэффициентов линейного упрочнения наблюдалось нами при исследовании прокатанных образцов железа [8].

Материалы, продеформированные методом ИПД, демонстрируют принципиально иное механическое поведение. На рис. 6 приведены результаты исследований образцов титана, испытанных на сжатие после равноканального углового прессования (РКУП). Образцы были вырезаны в трех взаимно перпендикулярных направлениях X , Y , Z , соответствующих плоскостям прямоугольного темплета РКУП-образца (рис. 6, кривые 1, 2, 3). Кроме того,

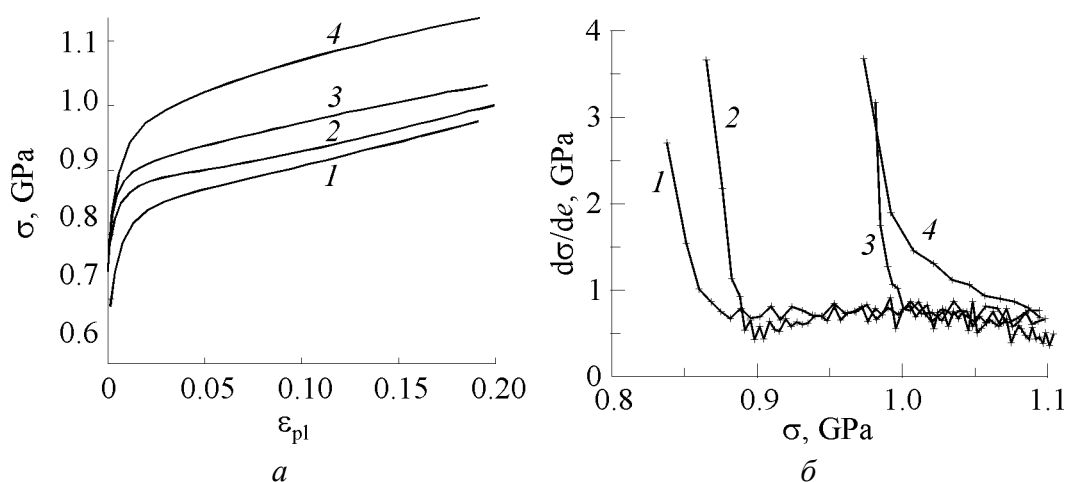


Рис. 6. Кривые упрочнения РКУП-титана в истинных координатах (*a*) и в координатах $d\sigma/d\varepsilon-\sigma$ (*b*), испытанного на сжатие в разных плоскостях: 1 – в направлении *X*, 2 – *Z*, 3 – *Y*, 4 – под углом 45° к плоскости основания образца

были исследованы образцы, вырезанные в плоскости, соответствующей плоскости легкого сдвига при последнем прессовании (она расположена под углом 45° к плоскости основания образца) (рис. 6, кривая 4).

Из рисунка видно, что кривые упрочнения образцов, вырезанных в трех взаимно перпендикулярных направлениях, практически совпадают, а абсолютные значения коэффициентов линейного упрочнения очень высоки и сопоставимы с величиной предела текучести исследованного материала.

Аналогичные результаты были получены нами при испытаниях титановых образцов, подвергнутых ИПД путем винтовой экструзии. Брусок титанового сплава ВТ1-0 размерами $30 \times 50 \times 90$ mm был продеформирован методом винтовой экструзии по схеме: 4 прохода при 400°C + 1 проход при 20°C . После экструзии из деформированного материала были изготовлены образцы на одноосное растяжение и одноосное сжатие.

Образцы на сжатие были испытаны в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Плоскости образцов совпадали с плоскостями прямоугольной заготовки, полученной в результате винтовой экструзии. На рис. 7 представлены кривые упрочнения, построенные по результатам испытания на сжатие при комнатной температуре (*a*) и преобразованные в координатах $d\sigma/d\varepsilon-\sigma$ (*b*). Абсолютные значения предела текучести $\sigma_{0.2}$ вдоль осей *X*, *Y*, *Z* составляют соответственно, МПа: 630, 520, 600. Угол наклона на линейной стадии упрочнения очень высокий, коэффициент линейного упрочнения во всех случаях изменяется в пределах 700–850 МПа.

Полученные результаты показывают, что образцы титана, деформированные методами ИПД (винтовой экструзией или РКУП), демонстрируют высокий коэффициент линейного упрочнения, который значительно выше, чем при традиционных методах деформации, например при прокатке. Кроме того, обращает на себя внимание значительно меньшая анизотропия механических свойств образцов, подвергнутых ИПД.

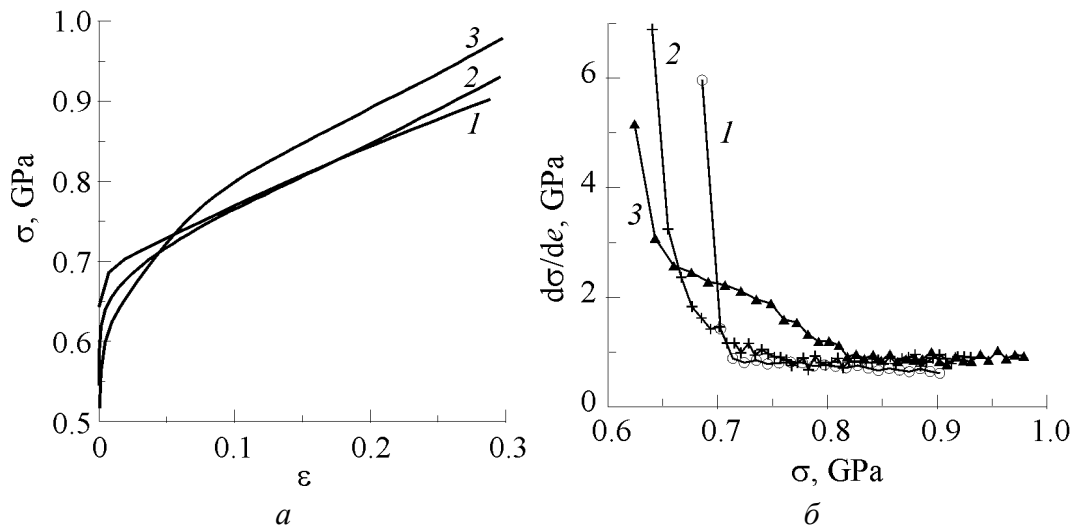


Рис. 7. Кривые упрочнения титана, продеформированного винтовой экструзией и испытанного на сжатие в плоскостях X (кривая 1), Z (2), Y (3): a – первичные кривые, b – пересчитанные в координатах $d\sigma/d\varepsilon-\sigma$

Результаты исследования параметров упрочненных образцов титана, продеформированных винтовой экструзией и испытанных на одноосное растяжение вдоль оси Y в интервале температур 20–500°C, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние температуры испытаний на параметры упрочнения титана, деформированного винтовой экструзией (испытание на растяжение)

№ образца	$T, ^\circ\text{C}$	Параметры упрочнения	
		$\sigma_{0.2}$	θ
1	20	660	640
2	100	630	769
3	200	540	618
4	300	482	417
5	400	350	310
6	500	192	164

Из данных табл. 3 видно, что значения предела текучести и коэффициентов линейного упрочнения во всем исследованном интервале температур практически совпадают, хотя оба параметра проявляют тенденцию к заметному падению с ростом температуры. Графики температурной зависимости этих параметров упрочнения приведены на рис. 8.

Понижение предела текучести с повышением температуры определяется термоактивационной природой движения дислокаций. Практическое совпадение значений предела текучести и коэффициента линейного упрочнения θ при всех температурах у материала, подвергнутого ИПД, свидетельствует об атермическом характере коллективных процессов взаимодействия между дислокациями, которые отвечают за процесс структурообразования.

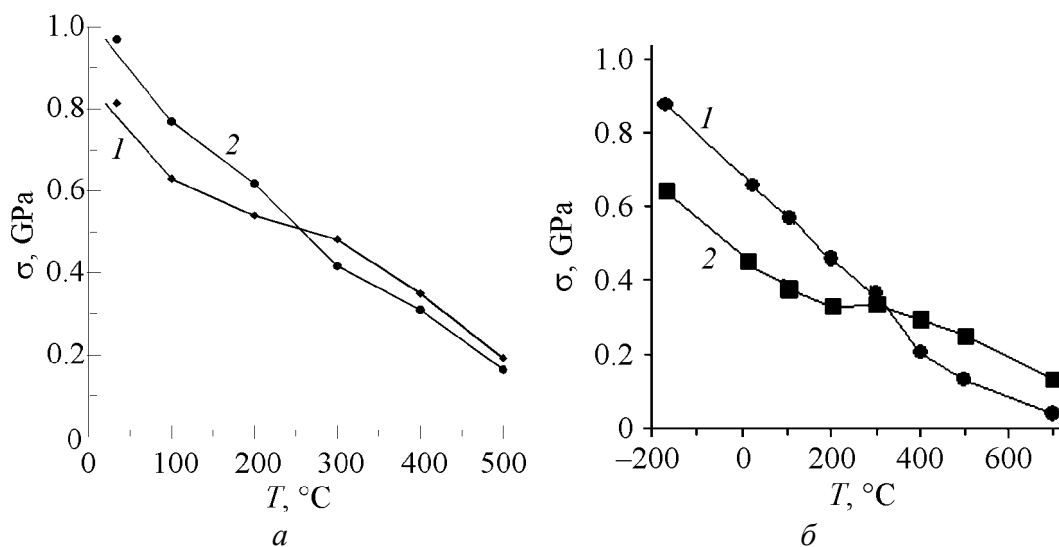


Рис. 8. Температурные зависимости предела текучести $\sigma_{0.2}$ (кривые 1) и коэффициента линейного упрочнения θ (кривые 2) титана, деформированного винтовой экстррузией (одноосное растяжение) (а) и прокаткой ($e = 1.6$) (б)

Этот эффект не воспроизводится на материалах, полученных деформацией прокаткой (рис. 8, б). Как видно из рисунка, в образцах, полученных прокаткой, коэффициент линейного упрочнения в температурном интервале $-200 + 300^\circ\text{C}$ ниже предела текучести (потому имеет место быстрая локализация). Температурная зависимость коэффициента линейного упрочнения при температурах выше 300°C пересекает температурную зависимость предела текучести. Как следствие, при этих температурах появляется значительная равномерная деформация.

Отметим, что у образцов, полученных методом ИПД, условие локализации по Консидеру $d\sigma/d\varepsilon < \sigma$ не выполняется в широком диапазоне температур испытаний и поэтому такие образцы не должны формировать шейку при испытаниях на одноосное растяжение. Тем не менее процесс шейкообразования в этих образцах происходит достаточно быстро при всех температурах испытаний. Равномерная деформация образцов во всех случаях не превышает 4%, а суммарная деформация не больше 10%. Это несоответствие может быть связано с тем, что при растяжении образцов в области границ нанозерен происходят растрескивание и последующее порообразование. Возникновение несплошностей и рост пористости, как известно [9], приводят к резкому снижению равномерной деформации материала. Косвенным подтверждением образования пор при растяжении образца после винтовой экстррузии служат данные фактографического анализа (рис. 9, б).

Выводы

1. Характер кривых деформационного упрочнения определяется особенностями кристаллографического строения исследуемого материала и зависит от температурно-скоростных условий деформирования.

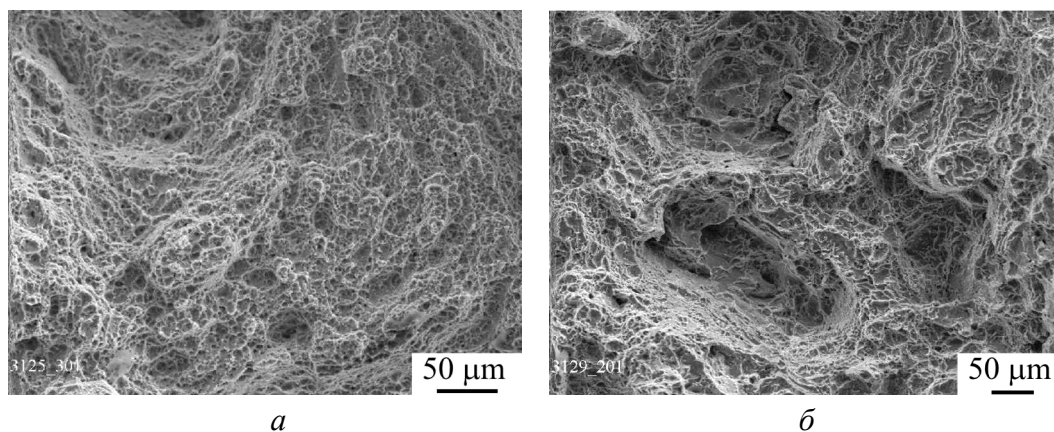


Рис. 9. Поверхность разрушения деформированного титана: *а* – прокатка, *б* – винтовая экструзия

2. Температурная чувствительность коэффициентов упрочнения в ГЦК-материалах определяется зависимостью от температуры модуля сдвига G . В ОЦК- и ГПУ-материалах основной вклад в температурную зависимость коэффициентов упрочнения вносит термоактивированное движение дислокаций, которое может быть учтено при анализе кривых деформационного упрочнения путем нормировки параметра, характеризующего скорость (коэффициент) линейного упрочнения θ на величину предела текучести.

3. Материалы, полученные методом ИПД, демонстрируют высокие коэффициенты линейного упрочнения, соизмеримые с пределом текучести. Этим они принципиально отличаются от материалов, полученных по традиционным схемам деформации (прокатка, волочение и т.п.).

4. Для материалов, полученных методом ИПД, соотношение $\theta \approx \sigma_{ys}$ выполняется в широком интервале температур испытаний, что свидетельствует о несущественном влиянии температуры на коллективные дислокационные процессы, происходящие в материале при формировании деформационной наноструктуры.

5. Известные аномалии в механическом поведении ИПД-наноматериалов (сравнительно большая равномерная деформация, повышенное сопротивление усталостному разрушению и существенное увеличение напряжения течения при изменении моды деформации) являются следствием высокого значения коэффициентов линейного упрочнения данного класса наноматериалов.

1. В.И.Трефилов, В.Ф. Моисеев, Э.П. Печковский и др., Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических материалов, В.И. Трефилов (ред.), Наукова думка, Киев, (1987).
2. U.F. Kocks, H. Mesking, Prog. Mater. Sci. **48**, 171 (2003).
3. Ю.Н. Подрезов, С.А. Фирстов, ФТВД **16**, № 4, 37 (2006).
4. M. Zehetbauer, V. Seumer, Acta metall. mater. **41**, 577 (1993).
5. M. Zehetbauer, D. Trattner, Mater. Sci. Eng. **89**, 93 (1987).
6. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов, Физические основы прочности тугоплавких металлов, Наукова думка, Киев (1975).

7. Е.М. Борисовская, Д.Г. Вербило, В.А. Писаренко, Ю.Н. Подрезов, В.А. Назаренко, Я.И. Евич, В.И. Копылов, ФТВД **17**, № 2, 110 (2007).
8. Е.М. Борисовская, Д.Г. Вербило, В.И. Даниленко, Я.И. Евич, В.А. Писаренко, Ю.Н. Подрезов, С.А. Фирстов, Наноструктурное материаловедение **1**, 52 (2007).
9. Ю.Н. Подрезов, С.А. Фирстов, Ю.Н. Иващенко, К. Пеликан, Э. Дудрова, Л. Парилак, М. Шлесар, М. Бестерци, И.И. Иванова, А.Н. Демидик, Структура и прочность порошковых материалов, Наукова думка, Киев (1993).

Ю.М. Подрезов

МЕХАНІЗМИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ НАНОМАТЕРІАЛІВ ДЕФОРМАЦІЙНОГО ПОХОДЖЕННЯ

Проаналізовано закономірності зміцнення наноматеріалів, отриманих інтенсивною пластичною деформацією (ППД), і розглянуто зв'язок між еволюцією деформаційної структури і параметрами зміцнення. Особливу увагу приділено встановленню загальних закономірностей зміцнення, властивих всім матеріалам, незалежно від їх кристалографічної будови і схеми отримання, а також дослідженню особливостей зміцнення, які виявляються у різних класів матеріалів. Розглянуто вплив температури випробування на параметри зміцнення деформованих матеріалів.

Yu.N. Podrezov

MECHANISMS OF STRUCTURIZATION AND FEATURES OF MECHANICAL BEHAVIOR OF NANOMATERIALS OF DEFORMATION ORIGIN

Strength of nanomaterials obtained by severe plastic deformation (SPD) has been analyzed. Connection between deformation structure evolution and mechanical behavior of this type of materials are discussed. A special attention is paid to establishment of general laws of nanomaterials strengthening regardless of their crystallographic structure and deformation scheme. Influence of the testing temperature on parameters of the deformed materials consolidation has been considered.

Fig. 1. Influence of temperature (a) and deformation rate (b) on ordering parameters in 99.95% Cu, deformed by twisting: $a - T$, K: * - 77, \square - 293, \times - 373, ∇ - 473; $\gamma = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; $b - \dot{\gamma}$, s^{-1} : + - 1, \times - 10^{-2} , * - 10^{-4} ; $T = 293 \text{ K}$

Fig. 2. Influence of temperature on the ratio of deformation-hardening parameters $K_1/\sigma_{0.2}$: \circ - molybdenum of the МЧВП quality ($D = 100 \mu\text{m}$); \bullet - МЧВП ($D = 40 \mu\text{m}$); Δ - Mo + 4.5% TiN; \blacktriangle - V; \blacklozenge - Fe + 3.2% Si

Fig. 3. Molybdenum hardening curves in coordinates $\theta - \sigma$ (a) and after normalization $K = (\theta/\sigma)\sigma_{ys}^{20^\circ\text{C}}$ (b): $\varepsilon - \sigma$: $a - T$, $^\circ\text{C}$: * - 20, \star - 100, \blacktriangle - 220, \circ - 330, \square - 450, + - 610, \diamond - 1000; $b - T$, $^\circ\text{C}$: 1 - 20, 2 - 100, 3 - 220, 4 - 330, 5 - 450, 6 - 610, 7 - 1000

Fig. 4. Curve for deformed titanium hardening ($e = 1.25$) recalculated in coordinates $d\sigma/de-\sigma$

Fig. 5. Scheme of $3 \times 3 \times 3$ mm sample cutting from rolled sheet (DD – drawing direction)

Fig. 6. Curves for ECAP-titanium hardening, in real coordinates (a) and in coordinates $d\sigma/d\varepsilon-\sigma$ (\bar{b}), tested for compression in different planes: 1 – in direction X , 2 – Z , 3 – Y , 4 – at an angle of 45° to the plane of sample base

Fig. 7. Hardening curves for titanium deformed by twist extrusion and tested for compression in the planes: X (curve 1), Z (2), Y (3): a – primary curves, \bar{b} – recalculated in coordinates $d\sigma/d\varepsilon-\sigma$

Fig. 8. Temperature dependences of yield strength $\sigma_{0.2}$ (curves 1) and coefficient of linear hardening θ (curves 2) for titanium deformed by twist extrusion (uniaxial tension) (a) and rolling ($e = 1.6$) (\bar{b})

Fig. 9. Surface of deformed titanium failure: a – rolling, \bar{b} – twist extrusion

PACS: 61.46.-w

Н.Д. Бахтеева, Е.В. Попова

ОСОБЕННОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Ленинский проспект, 49, г. Москва, Россия
E-mail: bach@ultra.imet.ac.ru

Исследована структура сплавов на основе Al (85 at.%), легированных никелем, железом и лантаном после быстрой закалки, термической обработки и интенсивной пластической деформации (ИПД) сдвигом под давлением 8 и 4 ГПа. Показано, что в сплавах после стеклования формируется рентгеноаморфная структура, термическая устойчивость которой возрастает с увеличением содержания железа. Установлено, что ИПД сопровождается нанокристаллизацией сплавов с формированием многофазной аморфно-нанокристаллической структуры. Исследовано влияние величины давления на особенности развития нанокристаллизации в аморфных сплавах.

Введение

В настоящее время наноструктурные материалы различного химического состава привлекают внимание исследователей в связи с уникальностью их физических и механических свойств, решающую роль в формировании которых играет большое количество границ зерен [1]. Для получения таких структур наряду с термической обработкой используют ИПД (например, сдвиг под давлением) в сочетании с отжигом или без него. Такие способы обработки применяли для получения нанокристаллической структуры в исходно аморфных многокомпонентных сплавах на основе алюминия, интерес к исследованию которых связан прежде всего с их особыми свойствами, в частности с высокой прочностью и плотностью, близкой к плотности чистого алюминия. Известно, что смешанная аморфно-нанокристаллическая структура обеспечивает высокий комплекс прочностных и пластических свойств в алюминиевых сплавах с исходно хрупкой аморфной структурой [2]. В связи с этим задачей исследования было изучить некоторые закономерности формирования нанокристаллической структуры в аморфных сплавах системы Al-Fe-Ni-La с постоянным содержанием Al (85 at.%) в условиях термической обработки и ИПД сдвигом под давлением 4 и 8 ГПа.

Материал и методика эксперимента

Методами электронно-микроскопического (JEM-200СХ и JEM-1000 с ускоряющими напряжениями 160 и 500 kV соответственно) и рентгеноструктурного (дифрактометр ДРОН-3М в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении) анализов исследованы особенности структурных и фазовых превращений в аморфных сплавах $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$, $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$, $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_1\text{La}_5$ и $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Fe}_3\text{La}_4$ после изотермического отжига в интервале температур 150–400°C с выдержками до 60 min и ИПД сдвигом под давлением 4 и 8 GPa на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре. Угол закручивания φ изменяли от 45 до 360° × 6. Процессы кристаллизации при непрерывном нагреве исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на микрокалориметре UNIPAN DSC и калориметре SETARAM DSC 111. Плотность сплавов до и после аморфизации определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость измеряли на приборе для испытания на твердость по микровиккерсу 401/402-MVD при нагрузке 10 g.

Результаты эксперимента

Структура сплавов после быстрой закалки. Методами электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализов установлено, что в исследуемых сплавах в результате быстрого охлаждения расплава со скоростью 10^6 K/s формируется рентгеноаморфное состояние с небольшой объемной долей кристаллических интерметаллидных фаз $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, LaAl_3 , $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, Al_3Ni различной морфологии. Твердый раствор на основе Al в кристаллическом состоянии в сплавах не обнаружен. Подробно структура сплавов после стеклования описана в работе [3]. Показано, что плотность сплавов существенно зависит от их структурного состояния. Так, наименьшую плотность имели сплавы в рентгеноаморфном состоянии (от 3.06 до 3.31 g/cm³), что на 3–9% ниже плотности кристаллических слитков того же состава.

Структура сплавов после термической обработки. Термическую стабильность сплавов в аморфном состоянии изучали как при непрерывном нагреве в калориметре с постоянной скоростью 5 K/min, так и при изотермических отжигах. На калориметрических кривых всех исследованных сплавов наблюдали два асимметричных экзотермических пика, обусловленных развитием кристаллизации в два этапа. Температура первого пика в зависимости от химического состава сплавов изменяется от 298°C (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$) до 318°C (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$), второго – от 359 до 389°C соответственно. Увеличение содержания железа и одновременное снижение содержания никеля приводит к повышению стабильности аморфного состояния сплавов. Энтальпия низкотемпературной кристаллизации от 1.48 kJ/mol (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Fe}_3\text{La}_4$) до 2.67 kJ/mol (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_1\text{La}_5$), наблюдаемая в исследуемых сплавах, превышает величину тепловыделения при кристаллизации чистого алюминия в подобных сплавах. Так, для сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Nd}_2$ она составляет 0.94 kJ/mol [4].

Первоначальное выделение нанокристаллического алюминия из аморфной матрицы в процессе непрерывного нагрева определяется его концентрацией в сплаве, а также, как было показано ранее [5], размерным критерием λ , зависящим от атомного объема и концентрации легирующих элементов. Расчеты показали, что значения λ колеблются от 0.087 до 0.096 в зависимости от состава исследуемых в работе сплавов. В многокомпонентных аморфных системах на основе алюминия первым выделяется нанокристаллический алюминий в случае, если его содержание составляет 82–90 at.%, а критерий λ – от 0.04 до 0.07. Превышение расчетных значений λ для исследуемых сплавов является значимым, в связи с этим первоначального выделения нанокристаллического алюминия из аморфной фазы не происходит. Кристаллизация является многофазной в каждом температурном интервале, что подтверждено методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Максимальной термической устойчивостью обладает сплав в аморфном состоянии $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$, минимальной – $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$.

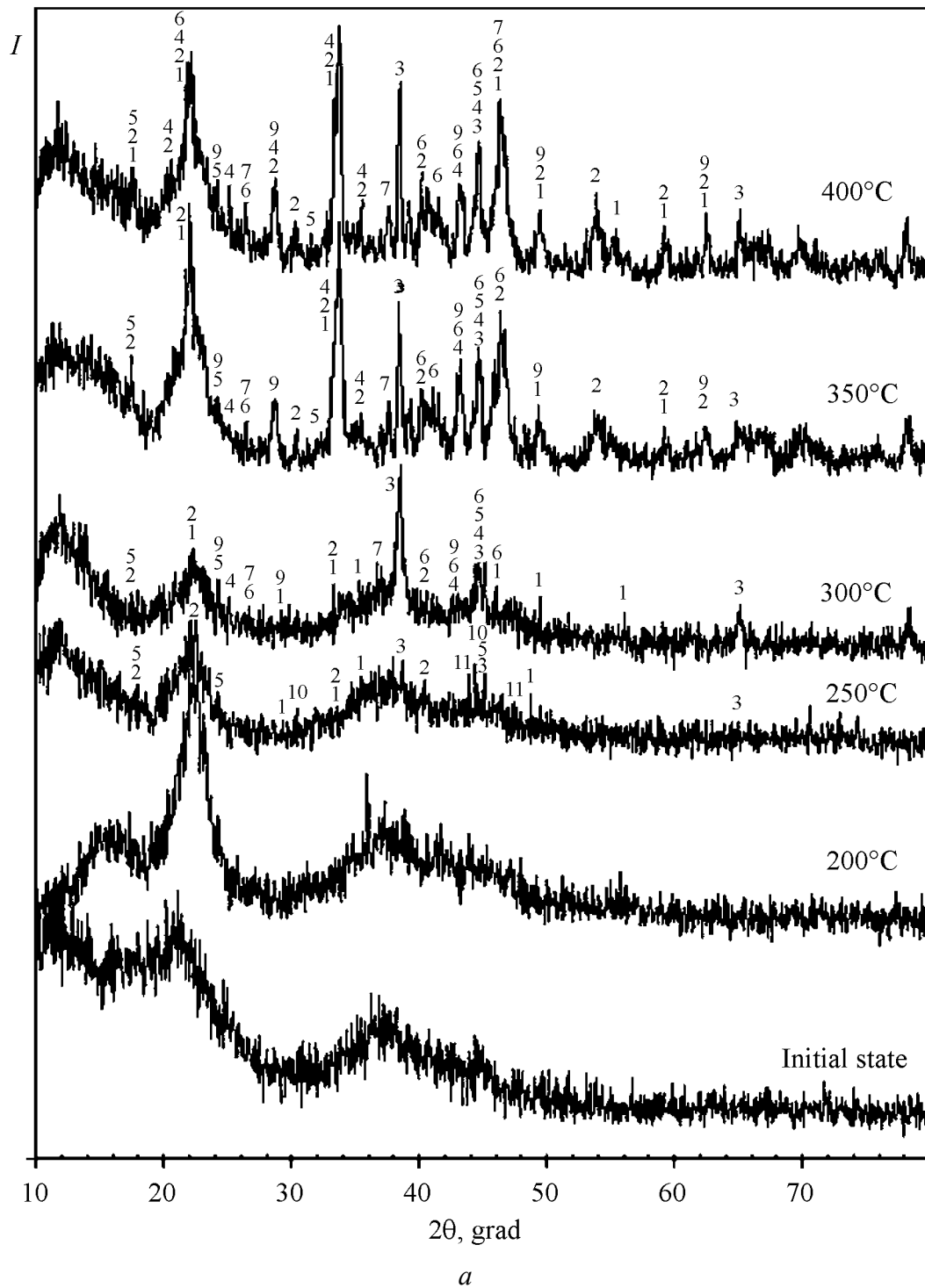
Кристаллизация аморфных сплавов системы Al–Ni–Fe–La при изотермических отжигах вызывает большой интерес в связи с возможностью получения в них наноструктурного состояния. Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что отжиг при температурах 150–200°C с выдержкой 15 min не приводит к существенным изменениям в структуре сплавов (рис. 1,а; 2,а, I). Развиваются процессы релаксации, приводящие к заметному снижению микротвердости, в сплавах сохраняется рентгеноаморфное состояние.

Потеря устойчивости аморфного состояния происходит при отжиге 250°C, 15 min с образованием наноразмерных кристаллических фаз (рис. 1,а; 2,а, II). На дифрактограммах появляются множественные пики интенсивности, четко выражены максимумы от кристаллического алюминия и интерметаллидов $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, LaAl_3 , Al_3Ni_2 , при этом сохраняются два диффузных гало от аморфной матрицы. Электронно-микроскопически в структуре наблюдали обширные области, в которых сохраняется аморфное состояние с характерным диффузным гало на дифракционных картинах, чередующиеся с областями, в которых развивается кристаллизация (рис. 2,а, II, III). В последнем случае формируются точечные дифракционные картины с расположением рефлексов на кольцах, которые сформированы отражением от твердого раствора на основе алюминия и интерметаллидных фаз различного типа.

При повышении температуры отжига от 250 (рис. 2,а, II, III) до 400°C (рис. 2,а, IV–VI) по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1,а) относительное содержание кристаллического алюминия колеблется от 18 до 35% при принятом общем количестве закристаллизованного объема 100%. Закристаллизованный твердый раствор характеризуется заметной разнотернистостью. При среднем размере зерен порядка 100 nm (после отжига 400°C, 15 min) отдельные зерна имеют размеры 200–250 nm.

Таким образом, сопоставление результатов, полученных методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и калориметрии, пока-

зало, что изотермический отжиг в интервале температур от 250 до 400°C приводит к формированию многофазной аморфно-кристаллической структуры с большой объемной долей наноразмерных интерметаллидных фаз, выделяющихся как по границам, так и в объеме зерен. Микротвердость сплавов (400–420 HV10 аморфных лент в зависимости от химического состава) с повышением температуры отжига имеет немонотонную зависимость (рис. 2,*a*).



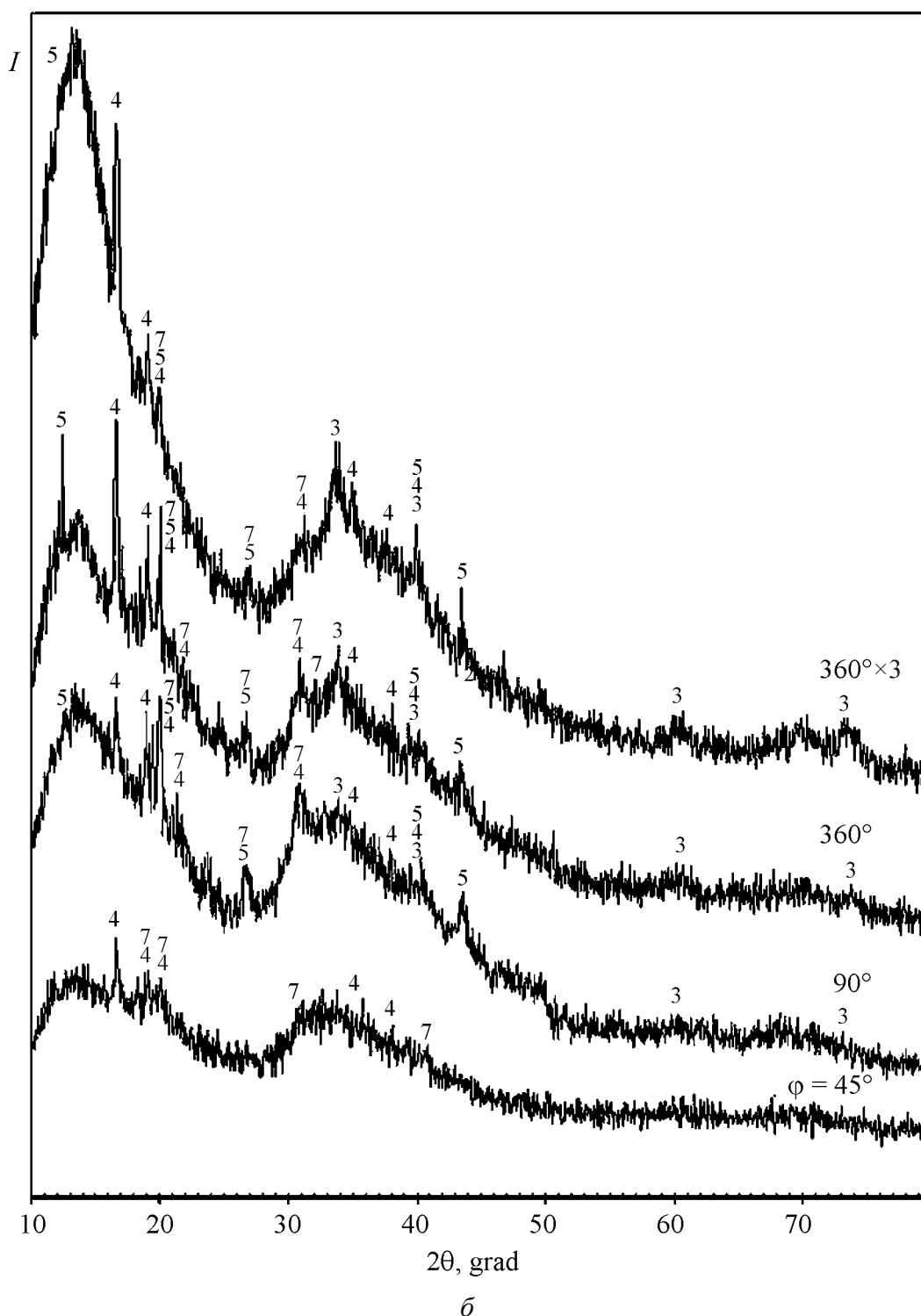


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$: *a* – после стеклования (исходное состояние) и изотермического отжига в интервале температур 200–400°C с выдержкой 15 min; *б* – после деформации с углом закручивания φ . Обозначения: 1 – LaAl_4 , 2 – $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, 3 – Al, 4 – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 5 – Al_3Ni_2 , 6 – Al_3Ni , 7 – LaAl_3 , 9 – Al_5Fe_2 , 10 – AlNi , 11 – AlNi_3

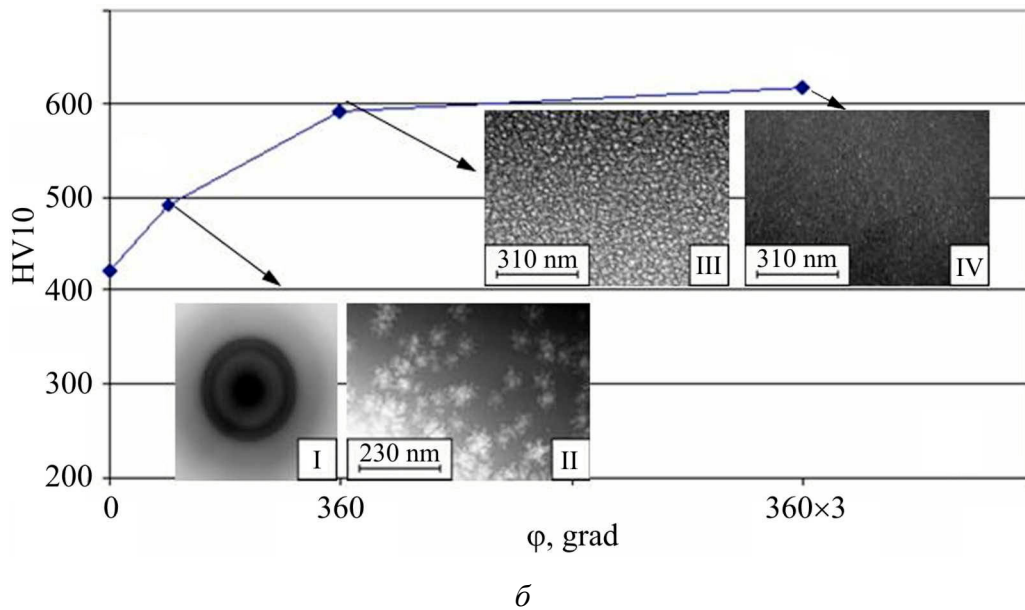
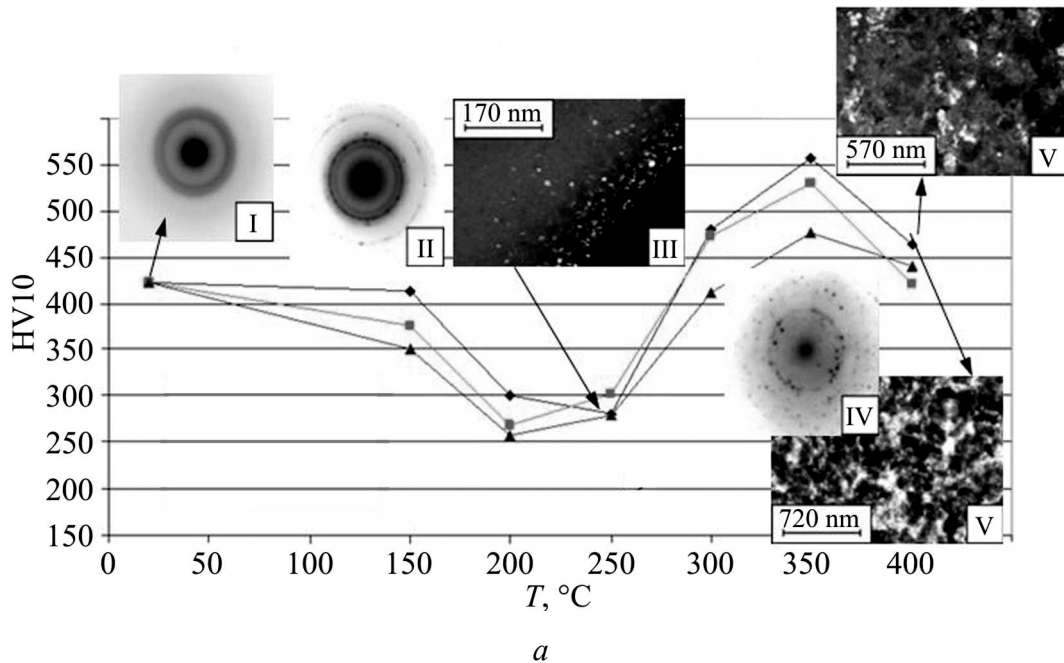


Рис. 2. Зависимости микротвердости образцов сплава Al₈₅Ni₉Fe₂La₄ от температуры изотермического отжига (а) и от угла закручивания φ (б):

а: электронно-микроскопические изображения структуры (III, V – темнопольные, VI – светлопольное) и дифракционные картины (I, II, IV) после стеклования (исходное состояние – I) и отжига при температуре 250 (II, III) и 400°C (IV–VI) с выдержкой 15 (–◆–), 30 (–■–) и 60 min (–▲–);

б: электронно-микроскопические изображения структуры (II, III – светлопольные, IV – темнопольное) и дифракционная картина (I) после ИПД: I, II – φ = 90°, III – 360, IV – 360 × 3

При температурах ниже температуры начала кристаллизации микротвердость понижается на 25–30% в результате развития низкотемпературной релаксации в аморфной матрице. С повышением температуры отжига микротвердость возрастает и достигает максимальных значений 5.50–5.85 GPa (сплавы $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$ и $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Fe}_3\text{La}_4$ соответственно) после отжига при температуре 350°C, время выдержки до 60 min, что связано с частичной кристаллизацией аморфной матрицы с образованием субмикроструктурного твердого раствора на основе алюминия и наноразмерных интерметаллидов различных типов.

Структура сплавов после ИПД. Влияние ИПД сдвигом под давлением при комнатной температуре на особенности формирования структуры исследовали на рентгеноаморфных сплавах $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$ и $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$ соответственно с минимальной и максимальной устойчивостью структуры к термическим воздействиям. После сдвига под давлением 8 GPa с углом закручивания $\varphi = 45^\circ$ структура обоих сплавов по данным рентгеноструктурного (рис. 1,б) и электронно-микроскопического анализов остается практически неизменной. На соответствующих электронно-микроскопических дифракциях и рентгенограммах сохраняются диффузные гало, полученные отражением от аморфной матрицы.

Увеличение угла закручивания $\varphi \geq 90^\circ$ (что соответствует повышению степени деформации) приводит к заметным изменениям в структуре обоих сплавов. На дифрактограммах наблюдаются множественные пики интенсивности, появление которых связано с частичной кристаллизацией в аморфной матрице с выделением кристаллического алюминия и интерметаллидов при комнатной температуре. Количество выделяющегося алюминия при $\varphi = 90^\circ$ невелико, о чем свидетельствует небольшая интенсивность дифракционных пиков. Температура начала кристаллизации на 230°C ниже, чем при изотермическом отжиге исследованных сплавов. Электронно-микроскопически в структуре наблюдали небольшие группы наноразмерных кристаллов алюминия размером 10 ± 3 nm, окруженные аморфной матрицей (рис. 2,б, I, II). Выделение нанокристаллов алюминия не связано с зонами локализованного сдвига, как наблюдали ранее на чистом алюминии [6]. Дополнительные пики на рентгенограммах свидетельствуют об одновременном выделении кристаллического алюминия и интерметаллидов $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_3Ni_2 , LaAl_3 .

С увеличением степени деформации ($90^\circ < \varphi \leq 360^\circ \times 3$) интенсивность пиков на дифрактограммах несколько возрастает, что свидетельствует о некотором увеличении объемной доли кристаллических фаз. При этом сохраняются диффузные гало, полученные в результате отражения от аморфной матрицы. Электронно-микроскопически наблюдали однородное распределение наночастиц кристаллических фаз в аморфной матрице (рис. 2,б, III, IV). После максимальной степени деформации, соответствующей $\varphi = 360^\circ \times 3$ (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$) и $\varphi = 360^\circ \times 6$ (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$), формируется сложная аморфно-нанокристаллическая структура, в состав которой входят

кристаллический алюминий и интерметаллиды $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_3Ni_2 , LaAl_3 . Размер кристаллитов, определенный по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, увеличивается незначительно и составляет 11 ± 3 нм (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$). Одномодальное распределение частиц кристаллического алюминия по размерам после ИПД с $\varphi = 360^\circ$ изменяется на двумодальное после ИПД с $\varphi = 360^\circ \times 6$. Растет количество частиц большего размера, что, вероятно, связано с коагуляцией частиц алюминия.

Снижение давления до 4 ГПа при ИПД смещает начало кристаллизации в область больших деформаций. Первые пики интенсивности на дифрактограммах обоих сплавов от кристаллического алюминия и интерметаллида $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ наблюдали после деформации, соответствующей $\varphi = 360^\circ$. При последующем увеличении степени деформации до $\varphi = 360^\circ \times 3$ наряду с кристаллическими фазами Al и $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ выделяется интерметаллид LaAl_3 . Кристаллизация в сплавах не завершается в исследованном интервале степеней деформирования. Электронно-микроскопически в обоих сплавах наблюдали смешанную аморфно-нанокристаллическую структуру.

На примере сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$ показано, что изотермический отжиг (300°C , 15 min) образцов после ИПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 360^\circ$) стимулирует развитие кристаллизации: заметно увеличивается интенсивность пиков $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ алюминия и дополнительно выделяется интерметаллид La_2Ni_3 . Сформированная при ИПД аморфно-нанокристаллическая структура является более устойчивой к воздействию температуры. В отличие от двухстадийной кристаллизации, развивающейся при непрерывном нагреве сплавов в аморфном состоянии, после ИПД на калориметрических кривых наблюдается только высокотемпературный максимум при $T = 334^\circ\text{C}$, свидетельствующий об одностадийной кристаллизации.

Микротвердость после ИПД. По мере увеличения степени деформации при ИПД под давлением $P = 8$ ГПа наблюдали закономерное интенсивное повышение микротвердости от 420 до ~ 600 HV10 с ростом угла закручивания φ до 360° , что связано с интенсивным развитием нанокристаллизации в сплавах. При последующем увеличении степени деформации (соответственно росту числа оборотов до $360^\circ \times 3$) интенсивность повышения микротвердости существенно уменьшается. Максимальные значения, равные 620 HV10 (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$) и 700 HV10 (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$), показали сплавы после ИПД с углом закручивания $\varphi = 360^\circ \times 3$. Полученные значения микротвердости свидетельствуют о высокой прочности сплавов в соответствии с эмпирической зависимостью $\text{HV} = 3\sigma_{ys}$, где HV и σ_{ys} – значения микротвердости и предела текучести соответственно.

Необычная зависимость микротвердости от угла закручивания φ обнаружена в обоих сплавах при сдвиге под давлением $P = 4$ ГПа. В интервале углов закручивания $45^\circ < \varphi < 360^\circ \times 3$ величина HV10 уменьшается на 20–25%, а при $\varphi > 360^\circ \times 3$ – растет, достигая значений исходной микротвердости сплава в рентгеноаморфном состоянии при $\varphi = 360^\circ \times 6$. Для выяснения

причин различного поведения сплавов в условиях изменения давления при ИПД необходимо проведение дальнейших структурных исследований, в том числе электронно-микроскопических.

Выводы

Проведены комплексные электронно-микроскопическое и рентгеноструктурное исследования структуры алюминиевых сплавов, легированных никелем (7–9 at.%), железом (1–4 at.%) и лантаном (4–5 at.%), после аморфизации, термической обработки и интенсивной пластической деформации сдвигом под давлением.

1. Установлено, что в сплавах в результате быстрой закалки формируется рентгеноаморфное состояние с небольшой объемной долей неоднородно распределенных интерметаллидных фаз $Al_{13}Fe_4$, $LaAl_3$, La_3Al_{11} , Al_3Ni . Потеря устойчивости структурного состояния происходит при изотермическом отжиге ($T = 250^\circ C$, 15 min) в результате развития частичной кристаллизации с одновременным образованием нанокристаллического алюминия и интерметаллидных фаз различного химического состава. Термическая стабильность алюминиевых сплавов возрастает с повышением содержания железа и понижением количества никеля.

2. Показано, что с повышением температуры отжига в аморфных алюминиевых сплавах увеличивается объемная доля кристаллической фазы, растет средний размер зерна. Отжиг при $400^\circ C$, 15 min приводит к кристаллизации с образованием субмикроструктурной структуры (размер зерна ~ 100 nm) на основе твердого раствора алюминия, упрочненного наноразмерными интерметаллидами различных типов. В структуре наблюдается разноразмерность.

3. ИПД сдвигом под давлением 4 и 8 GPa (угол закручивания 360 и 90° соответственно) сопровождается частичной кристаллизацией рентгеноаморфных сплавов с образованием нанокристаллического алюминия и интерметаллидов со средним размером зерен ~ 10 nm. Повышение степени деформации не приводит к заметному изменению размеров нанокристаллической структурной составляющей.

4. Максимальные значения микротвердости (620 и 700 HV10 для сплавов $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$ и $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$) показали сплавы после ИПД при давлении 8 GPa с углом закручивания $\varphi = 360^\circ \times 3$, что заметно превышает микротвердость сплавов после изотермического отжига.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
2. P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski, Scr. Mater. **48**, 1537 (2003).
3. Ю.К. Ковнеристый, В.В. Молоканов, Н.В. Куракова, П.П. Умнов, Т.А. Свиридова, Перспективные материалы № 4, 66 (2007).

4. *Y.H. Kim, G.S. Choi, I.G. Kim, A. Inoue*, Mater. Trans., JIM **37**, 1471 (1996).
5. *A.P. Tsai, T. Kamiyama, A. Inoue, T. Masumoto*, Acta Mater. **45**, 1477 (1997).
6. *W.H. Jiang, F.E. Pinkerton, M. Atzmon*, Scr. Mater. **48**, 1195 (2003).

N.D. Bakhteeva, E.V. Popova

NANOCRYSTALLIZATION FEATURES OF AMORPHOUS ALUMINIUM ALLOYS SUBJECTED TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Structure of aluminium-based (85 at.%) amorphous alloys alloyed with nickel, iron and lanthanum has been studied after heat treatment and severe plastic deformation (SPD) by torsion under a pressure of 8 and 4 GPa. It is shown that after the glass transition mainly amorphous structure is revealed with thermal stability increasing with iron content. It has been found that SPD leads to nanocrystallization with formation of multiphase amorphous-nanoscale structure. Influence of pressure magnitude on features of nanocrystallization evolution process in amorphous alloys has been investigated.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$ alloy: *a* – after glass transition (initial state) and isothermal annealing in the 200–400°C temperature range, maintained for 15 min; *b* – after deformation with twisting angle φ . Designation: 1 – LaAl_4 , 2 – $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, 3 – Al, 4 – Al_3Fe_4 , 5 – Al_3Ni_2 , 6 – Al_3Ni , 7 – LaAl_3 , 9 – Al_5Fe_2 , 10 – AlNi , 11 – AlNi_3

Fig. 2. Dependences of microhardness of the $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$ alloy samples on temperature of isothermal annealing (*a*) and on twisting angle φ (*b*):

a: electron-microscope pictures of the structure (III, V – dark field, VI – bright field) and diffraction patterns (I, II, IV) after glass transition (initial state – I) and annealing at a temperature of 250 (II, III) and 400°C (IV–VI), maintenance 15 (–◆–), 30 (–■–) and 60 min (–▲–);

b: electron-microscope pictures of the structure (II, III – bright field, IV – dark field) and diffraction pattern (I) after SPD: I, II – $\varphi = 90^\circ$, III – 360, IV – 360 × 3

PACS: 07.35.+k, 68.18.Jk, 73.50.Lw

О.В. Савина, А.Н. Бабушкин, И.В. Суханов, Г.В. Суханова

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия

При давлениях 5–50 GPa изучены барические зависимости термоэдс и релаксационные процессы, сопровождающие структурные изменения в чистых металлах (железо, платина и свинец). Показано, что при обработке давлением происходят изменения термоэдс с характерным временем до 1000 с.

Введение

Цель работы – исследование влияния высоких давлений на формирование метастабильных состояний непосредственно в процессе высоких пластических деформаций на примере платины, железа и свинца.

Для повышения механических свойств металлов их термически или механически упрочняют, т.е. изменяют микроструктуру. Возникающие структуры метастабильны, со временем стремятся к равновесному состоянию, и металл теряет свои прочностные характеристики. Чем больше различие между метастабильным и равновесным состояниями, тем заметнее со временем будет изменение свойств металла.

Известно, что 10–20% энергии, затрачиваемой на деформацию, идет на увеличение внутренней энергии дефектов кристаллической решетки. Совмещение пластической деформации и фазовых (структурных) превращений или их сочетание в определенной последовательности вызывают повышение плотности дислокаций, изменяют наличие вакансий и дефектов упаковки и могут быть использованы для создания оптимальной структуры металла и формирования важнейших свойств – прочности и вязкости.

Термоэдс является структурно-чувствительной характеристикой металлов. Исследование ее непосредственно в процессе высоких пластических деформаций позволяет выявить изменение микроструктуры, формирование метастабильного состояния и кинетику этого процесса.

Методика эксперимента

Для создания высоких давлений использована камера высокого давления с синтетическими поликристаллическими алмазами типа «карбонадо», позволяющая исследовать электрические характеристики образцов непосредственно в процессе воздействия сверхвысоких давлений [1]. Установка позволяет одновременно регистрировать создаваемое усилие, температуры наковален и электрический сигнал от образца.

В качестве образцов использованы фольги платины, железа и свинца (толщина исходного материала около 0.1 mm). После обработки давлением область, подверженная сжатию, имеет диаметр 0.2 mm и толщину около 20 μm. При первоначальных исследованиях было обнаружено необратимое изменение термоэдс железа и свинца после обработки давлением. Поэтому измерения термоэдс проводили двумя способами неоднократно на разных образцах. В одной точке можно осуществлять несколько измерений с повышением давления. Измерив термоэдс при $P \sim 0$, увеличивали давление до некоторого значения и вновь измеряли термоэдс. Затем снижали нагрузку до $P \sim 0$ и снова измеряли термоэдс. Предельные значения давления для каждого цикла последовательно увеличивали (или снижали) на 0.5–2 GPa. При каждом шаге снимали зависимость термоэдс до установления постоянного значения (рис. 1, кривая 1).

Для изучения зависимости термоэдс от времени измерения проводили следующим образом. Установив некоторое значение давления, измеряли зависимость термоэдс от времени. Далее уменьшали давление до ~ 0 и вновь измеряли термоэдс. Затем снова увеличивали давление до величины большей, чем в предыдущем случае, вновь уменьшали до 0 и проводили те же измерения термоэдс от времени. И так до значения давления ~ 50 GPa. Затем проводили аналогичные измерения, уменьшая давление с тем же шагом, что и при повышении нагрузки (рис. 1, кривая 2).

Зависимость термоэдс от времени (рис. 2) описывается экспоненциальной функцией (коэффициент корреляции ~ 0.95) вида:

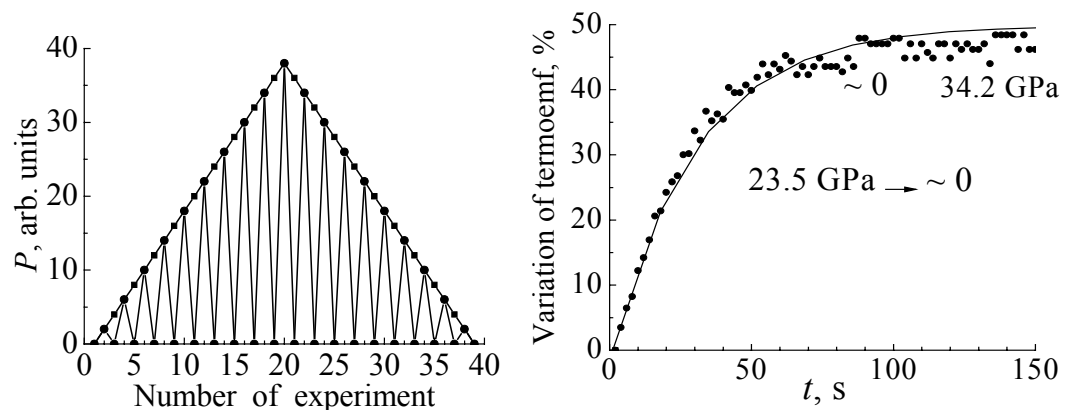


Рис. 1. Методы измерения: 1 – —■—, 2 – —●—

Рис. 2. Зависимость термоэдс от времени при снижении давления

$$S = S(P) + A \exp(-t/t_1), \quad (1)$$

где t_1 – время релаксации, A – коэффициент, показывающий вклад вариативной части термоэдс при фиксированном давлении.

Полученные результаты и их обсуждение

Платина. Выбор материала обусловлен тем, что платина и сплавы на ее основе сохраняют высокую пластичность в широком диапазоне давлений, температур и деформаций.

При повышении нагрузки термоэдс платины монотонно возрастает, при снижении – уменьшается. Имеется небольшой гистерезис при вводе-выводе давления (рис. 3), который не связан с выдержкой под давлением, так как время выдержки было заведомо больше времени релаксации термоэдс. Гистерезис связан с предысторией нагружения образца. Величина гистерезиса не постоянна и изменяется с повышением предельной нагрузки. Время релаксации термоэдс практически не меняется с увеличением давления и составляет ~ 20 с.

Железо. Изучению фазового состава железа при статических давлениях и ударных нагрузках посвящено значительное число работ [2–12]. В проведенных исследованиях величины давления переходов различны, что объясняется степенью чистоты материала и методическими особенностями нагружения.

Например, начало прямого α – ε -превращения по разным данным наблюдается при давлениях от 8 до 15 GPa, а общепринятым для перехода считается давление в диапазоне 11–11.5 GPa [13]. Кроме того, имеются сведения о существовании дополнительных фаз высокого давления в железе [3,4]. В более поздних работах дополнительных фаз высокого давления не обнаружено [7,8]. Это противоречие экспериментальных данных оставляет открытым вопрос о существовании дополнительных фаз высокого давления. В связи с этим изучение фазовых превращений в железе новыми экспериментальными методами и получение какой-либо новой информации о физических свойствах различных фаз представляет большой интерес.

В результате исследований обнаружено, что термоэдс армко-железа зависит от приложенного давления, причем в разных барических интервалах зависимости термоэдс существенно различаются. На рис. 4 представлены барические зависимости термоэдс и электросопротивления [14]. Выявлено три области с различным поведением термоэдс. Первая (давления до 12 GPa) соответствует области стабильности ОЦК α -фазы железа; вторая (12–20 GPa) – α – ε -переходу и характеризуется незначительным изменением термоэдс при увеличении давления по сравнению с первой областью; третья (20–35 GPa) соответствует ГПУ ε -фазе железа. Такое поведение термоэдс хорошо соответствует данным по барической зависимости сопротивления армко-железа при ударном нагружении [14].

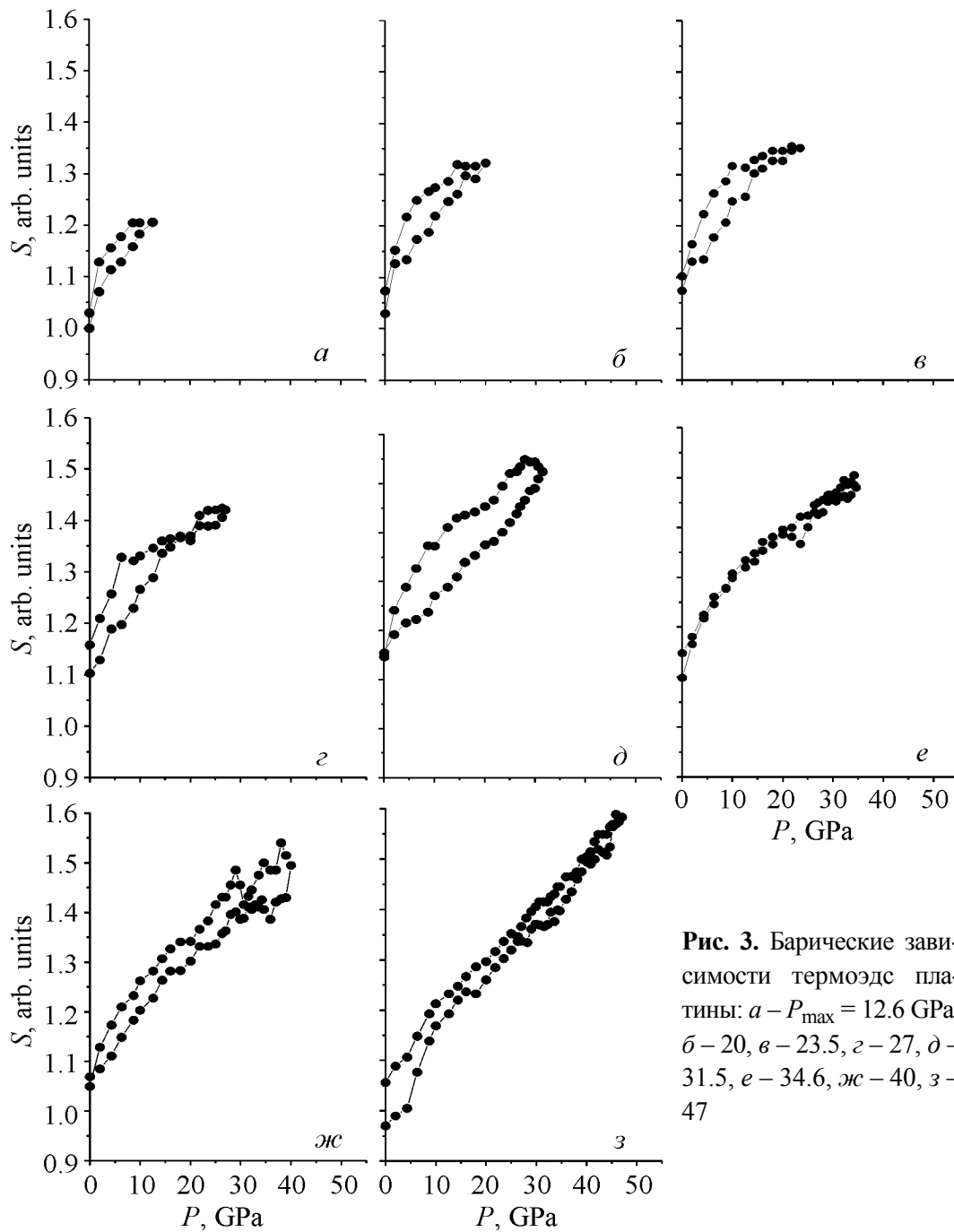


Рис. 3. Барические зависимости термоэдс платины: *a* – $P_{\max} = 12.6$ GPa, *б* – 20, *в* – 23.5, *г* – 27, *д* – 31.5, *е* – 34.6, *ж* – 40, *з* – 47

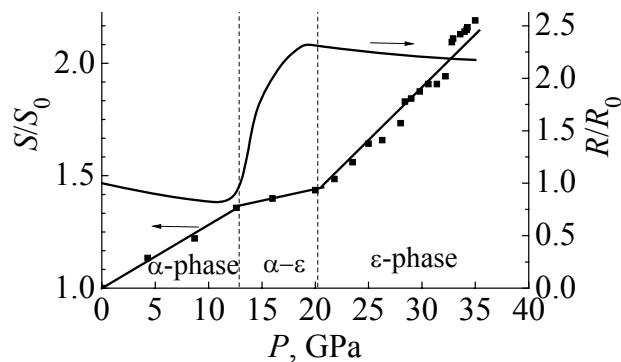


Рис. 4. Барические зависимости термоэдс и электросопротивления [14] армко-железа в относительных единицах (S_0 – термоэдс при атмосферном давлении)

Анализ барических зависимостей коэффициента A из формулы (1) дает дополнительную информацию о величине вклада нестабильных дефектов в термоэдс, т.е. дефектов, время жизни которых сравнимо со временем релаксации термоэдс. На рис. 5 можно выделить области «равновесного» состояния и резкие скачки перехода при вводе давления. Если предположить, что определенному времени релаксации соответствует преимущественно один тип дефектов, то величина коэффициента A соответствует количеству дефектов данного типа. Можно предположить, что при определенных давлениях скачкообразно изменяется количество дефектов. В железе происходит постепенное накопление дефектов, которое заканчивается резким сбросом с переходом к «стационарному» состоянию (●). При выводе давления наблюдается гладкая кривая, т.к. дефекты закреплены более высоким давлением. Поведение коэффициента A коррелирует с графиком немонотонного деформационного поведения (рис. 6) на сверхвысоких уровнях пластической деформации с некоторым деформационным периодом $\Delta\varepsilon \gg \delta\varepsilon$ [15].

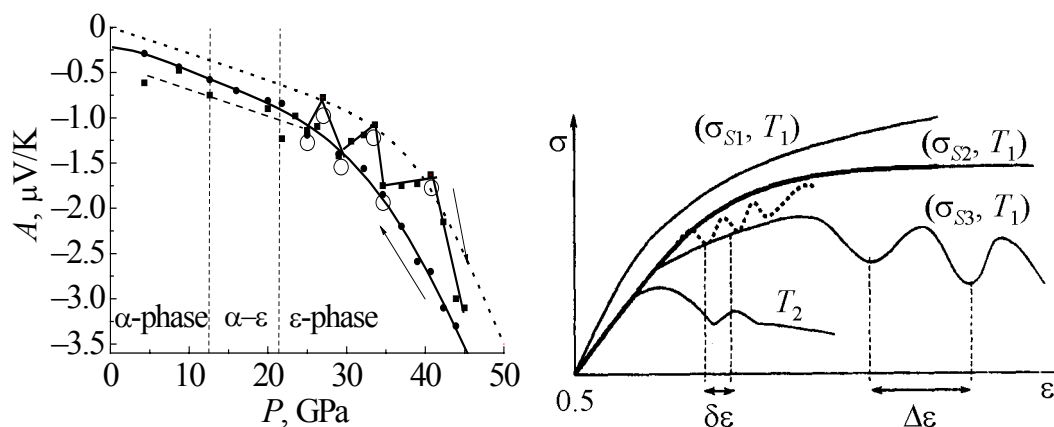


Рис. 5. Барическая зависимость вариативной части термоэдс при повышении (■) и снижении (●) давления

Рис. 6. Основные типы деформационных кривых при высоких степенях деформации для материалов с пределами текучести $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ при температурах $T_2 > T_1 \approx 300$ К [15]

Барическая зависимость времени релаксации коррелирует с особенностями коэффициента A при повышении давления (рис. 7). При давлении выше 35 GPa время релаксации при выводе давления больше, чем при вводе давления, т.е. время существования данного состояния превышает время его установления, что свидетельствует о наличии метастабильного состояния.

Свинец. Свинец кристаллизуется в ГЦК-фазу при нормальных условиях. Переходы к новой ГПУ-фазе при $P \sim 13$ GPa обнаружены более сорока лет назад. Свинец исследовали также при давлениях свыше 50 GPa, и было обнаружено наличие фазового перехода ГПУ–ОЦК при давлениях около 87 GPa.

В области давлений 10–15 GPa заметны особенности (в пределах погрешности) в поведении термоэдс. При увеличении нагрузки до $P \sim 20$ GPa значение термоэдс резко изменяется и меняет знак при 22–27 GPa (рис. 8).

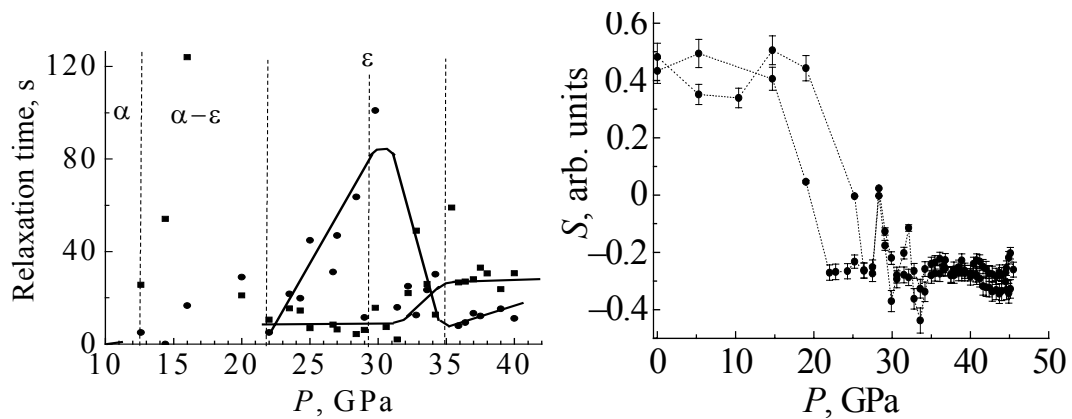


Рис. 7. Барическая зависимость времени релаксации армко-железа

Рис. 8. Барическая зависимость термоэдс свинца

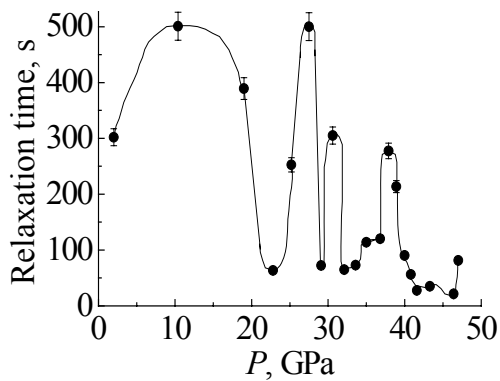


Рис. 9. Барическая зависимость времени релаксации термоэдс свинца

При давлениях 30–45 GPa термоэдс остается постоянной при повышении и снижении нагрузки. При снижении давления до 22–27 GPa термоэдс вновь меняет знак на противоположный и возвращается к исходному значению.

При $P \approx 11, 28$ и 37 GPa (рис. 9) времена релаксации возрастают в несколько раз. Данные по времени релаксации коррелируют с полученными результатами по барическим зависимостям термоэдс.

Наши исследования показали, что вероятные структурные превращения в свинце существуют в области давлений ≈ 13 и 30 GPa.

Заключение

Показано, что термоэдс является структурно-чувствительной величиной и позволяет выявить образование метастабильных состояний, а также влияние высоких пластических деформаций не только на возникновение новых структурных состояний, но и на динамику этих превращений.

Обнаружено, что при обработке давлением происходят изменения термоэдс с характерными временами до 1000 s, причем времена релаксации чувствительны к структурным превращениям.

Термоэдс металлов при высоких давлениях зависит от предыстории нагружения образцов. Платину используют в качестве стандарта метрологической оценки высоких давлений, но даже в ней можно наблюдать релаксационные процессы, которые могут быть связаны с дефектами кристаллической решетки или же с релаксацией ее параметров. В других материалах (железо и свинец) релаксационные процессы выражены сильнее. Это связано с су-

ществованием фазовых переходов при высоких давлениях, сопровождающихся значительным увеличением времени релаксации.

1. *L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun*, High Temperatures – High Pressures **6**, 499 (1974)
2. *F.S. Minshall*, Phys. Rev. **98**, 271 (1955).
3. *T. Takahashi, W.A. Bassett*, Science **145**, 483 (1964).
4. *S.K. Saxena, L.S. Dubrovinsky, P. Haggkvist et al.*, Science **269**, 1703 (1995).
5. *D. Andrault, G. Fiquet, M. Kunz, F. Visocekas, D. Häusermann*, Science **278**, 831 (1997).
6. *J.C. Boettger, D.C. Wallace*, Phys. Rev. **B55**, 2840 (1997).
7. *G.E. Duvall, R.A. Graham*, Rev. Mod. Phys. **49**, 523 (1977).
8. *A. Kubo, E. Ito, T. Katsura et al.*, Geophys. Res. Lett. **30**, 1126 (2003).
9. *G. Shen, H.-K. Mao, R.J. Hemley et al.*, Geophys. Res. Lett. **25**, 373 (1998).
10. *N. Funamori, T. Yagi, T. Uchida*, Geophys. Res. Lett. **23**, 953 (1996).
11. *R. Lubbers, H.F. Grunsteudel, A.I. Chumakov, G. Wortmann*, Science **287**, 1250 (2000).
12. *N. Funamori, T. Yagi, T. Uchida*, Geophys. Res. Lett. **23**, 953 (1996).
13. *Е.Ю. Тонков*, Фазовые превращения при высоком давлении, Т. 1, Металлургия, Москва (1988).
14. *Л.В. Альтишлер, А.А. Баканова*, Успехи химии **96**, № 2, (1968).
15. *Б.К. Барахтин, В.И. Владимиров, С.А. Иванов, И.А. Овидько, А.Е. Романов*, ФТТ **28**, 2250 (1986).

О.В. Савіна, О.М. Бабушкін, І.В. Суханов, Г.В. Суханова

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЧИСТИХ МЕТАЛІВ ПРИ ВИСОКИХ ПЛАСТИЧНИХ ДЕФОРМАЦІЯХ

При тиску 5–50 GPa вивчено баричні залежності термоедс і релаксаційні процеси, які супроводжують структурні зміни в чистих металах (залізо, платина і свинець). Показано, що при обробці тиском відбуваються зміни термоедс з характерним часом до 1000 s.

О.В. Savina, А.Н. Babushkin, І.В. Sukhanov, Г.В. Sukhanova

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF PURE METALS UNDER HIGH PLASTIC DEFORMATIONS

Baric dependences of thermoemf and relaxation processes accompanying structural changes in pure metals (iron, platinum and lead) have been studied at pressures of 5–50 GPa. It is shown that under pressure treatment the thermoemf changes typically within the time to 1000 s.

Fig. 1. Methods of measurement: 1 – —■—, 2 – —●—

Fig. 2. Thermoemf as a function of time under pressure decrease

Fig. 3. Baric dependences of thermoemf for platinum: $a - P_{\max} = 12.6$ GPa, $b - 20$, $c - 23.5$, $d - 27$, $e - 31.5$, $f - 34.6$, $g - 40$, $z - 47$

Fig. 4. Baric dependences of thermoemf and electrical resistance [14] for armco-iron, in relative units (S_0 – thermoemf at atmospheric pressure)

Fig. 5. Baric dependence of variable thermoemf part for pressure rise (■) and decrease (●)

Fig. 6. Baric types of deformation curves under high degrees of deformation for materials with yield strength $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ and $T_2 > T_1 \approx 300$ K [15]

Fig. 7. Baric dependence of relaxation time for armco-iron

Fig. 8. Baric dependence of thermoemf for lead

Fig. 9. Baric dependence of thermoemf relaxation time for lead

PACS: 62.50.-p, 77.84.Bw, 72.20.-i

Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, О.В. Савина

БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОЭДС АМОРФНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ

Уральский государственный университет
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия
E-mail: nmelnikova@mail.ur.ru

Исследовано влияние высоких давлений на структурные превращения в халькогенидах меди системы $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при $x = 1$ и 0.95 . В качестве чувствительных параметров использовали термоэлектродвижущую силу, электросопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь. Установлены области давлений, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении термоэдс и электрических свойств, связанных с возможными структурными переходами: в соединении CuAsSe_2 ($x = 1$) при 19, 36 и 43–44 GPa, в соединении $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ ($x = 0.95$) при 27 GPa и в области 38–43 GPa.

Материалы, имеющие высокие значения термоэдс, являются интересными объектами изучения с точки зрения как фундаментальной науки, так и практических применений. Цель работы – исследовать влияние высоких давлений на структурные превращения в халькогенидах меди $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$, используя в качестве чувствительного параметра термоэлектродвижущую силу. В работе рассматриваются результаты исследований для соединений CuAsSe_2 и $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$.

Материалы и методы исследования

Стеклообразные соединения получены закалкой расплава в воду от температуры 880 К. Структура стекол определяется ближним порядком, характерным для соединения CuAsSe_2 , и дает рефлексы, образующие два гало. Порошковая дифрактограмма $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при $x = 0.95$, снятая при излучении $\text{Cu}_{K\alpha}$, представлена на рис. 1.

Соединения обладают полупроводниковыми электрическими свойствами в интервале 78–460 К. Значения удельной электропроводности при комнатной температуре стеклообразных CuAsSe_2 и $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при $x = 0.95$ составляют соответственно $4.6 \cdot 10^{-2}$ и $6.5 \cdot 10^{-4}$ S/m. Температурная зависимость удельной электропроводности стеклообразного CuAsSe_2 представлена на рис. 2.

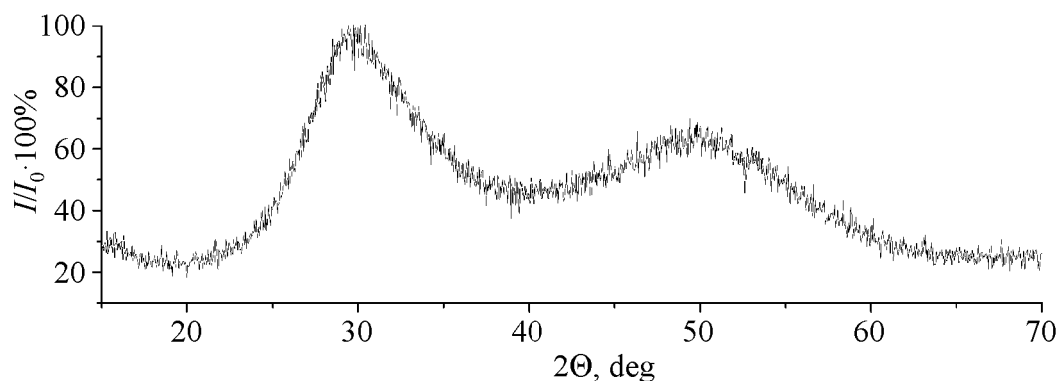


Рис. 1. Дифрактограмма стеклообразного $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при $x = 0.95$ (излучение $\text{CuK}\alpha$)

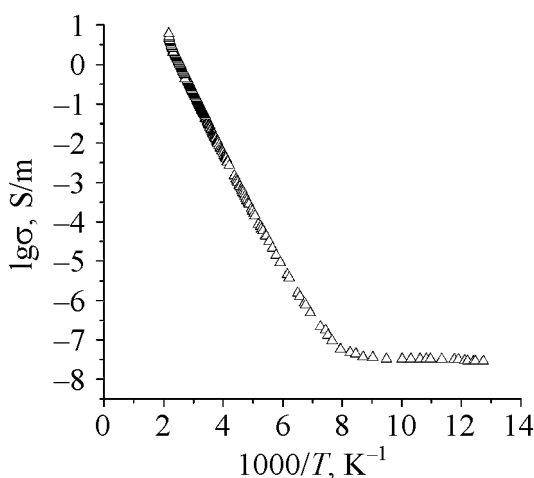


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности стеклообразного CuAsSe_2 в интервале 78–460 К (электроды графитовые, частота переменного напряжения на ячейке 1.592 kHz)

С ростом температуры выше 460 К (на рис. 2 не показано) в соединении CuAsSe_2 происходит резкий рост проводимости и переход из высокоомного ($0.2 \Omega \cdot \text{m}$) состояния в низкоомное ($3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$) со сменой полупроводниковой зависимости проводимости на металлическую.

Кроме того, материалы проявляют свойства, характерные для термисторных материалов. При пропускании постоянного тока сначала сопротивление велико, затем по мере разогрева материала его сопротивление падает, а проводимость растет, и величина тока достигает некоторого установившегося значения. Время разогрева составляет до 1 min. Стекла такого состава проявляют переключение с памятью [1]. Особенности электрических свойств стеклообразных соединений позволяют рекомендовать их для создания пороговых, в частности предохранительных, устройств, срабатывающих при превышении предельно допустимого тока или напряжения в цепи.

Влияние высоких давлений на физические свойства таких соединений не изучено. Задачей нашего исследования было изучение барических зависимостей термоэдс, электросопротивления и диэлектрических свойств при давлениях до 50 GPa при комнатной температуре.

Высокие давления создавали с помощью камеры высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями закругленный конус–плоскость. Искусственные алмазы типа «карбонадо» хорошо проводят электрический ток, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД [2].

Для создания градиента температур одну из наковален нагревали, температуру наковален в местах контактов измеряли двумя медными термопарами. Коэффициент Зеебека или абсолютную термоэдс S вычисляли, измеряя наведенную в образце разность потенциалов (термоэдс) через медные ветви термопар

$$S = S_{Cu} + U_{12}/(T_1 - T_2),$$

где S_{Cu} – абсолютная термоэдс меди ($1.8 \mu\text{V/K}$), U_{12} – измеренная термоэдс, T_1 и T_2 – температуры соответственно нагретого и холодного концов образца.

Электрические свойства образцов в области давлений 12–50 GPa изучали методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя-анализатора импеданса RCL-2000 в области частот 1–200 kHz.

Результаты и их обсуждение

В исследованных соединениях термоэдс во всей области давлений имеет положительный знак, проводимость дырочного типа. Значения термоэдс высокие, характерные для полупроводников (30 и $6 \mu\text{V/K}$ для $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ и CuAsSe_2 соответственно). С ростом давления от 12 до 50 GPa величина термоэдс уменьшается в 3 раза в CuAsSe_2 и в 20 раз в $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$, а при изменении давления от атмосферного до 50 GPa – соответственно в 10 и 50 раз. На рис. 3 представлены барические зависимости термоэдс исследованных соединений при увеличении и уменьшении давления.

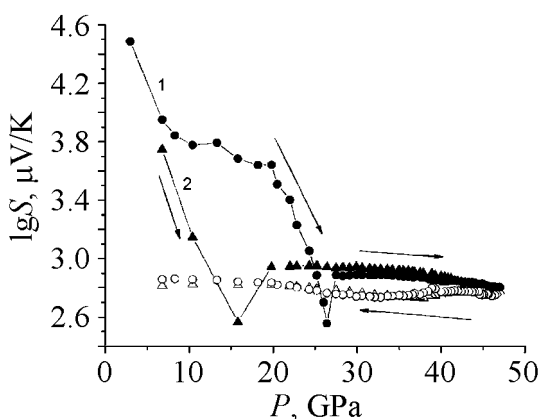


Рис. 3. Барические зависимости десятичного логарифма термоэдс соединений $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ (1) и CuAsSe_2 (2) при увеличении (зачерненные значки) и уменьшении (незачерненные) давления. Стрелки указывают направление изменения давления

При уменьшении давления от 50 GPa значения термоэдс слабо меняются и после снятия нагрузки они меньше, чем до приложения нагрузки, что говорит о необратимых изменениях в образцах. График барической зависимости термоэдс соединения $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ смещен по отношению к соответствующему графику для CuAsSe_2 . Это может быть связано с различием ионных радиусов германия и меди. При добавлении германия в трой-

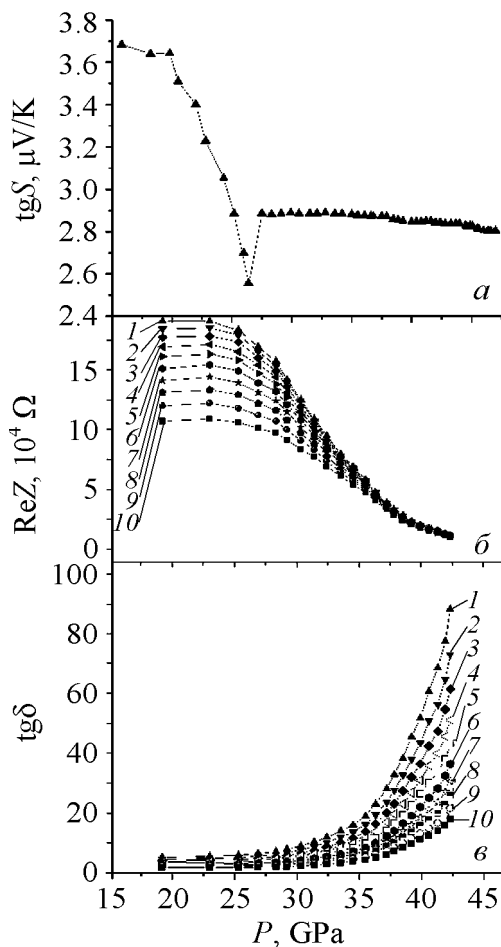


Рис. 4. Барические зависимости десятичного логарифма термоэдс (а), вещественной части импеданса (б) и тангенса угла диэлектрических потерь (в) ячейки с образцом $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ при увеличении давления с изменением частоты, kHz: 1 – 1, 2 – 1.32, 3 – 1.75, 4 – 2.31, 5 – 3.04, 6 – 4.04, 7 – 5.35, 8 – 6.99, 9 – 9.26, 10 – 12.3

При увеличении давления до 27 GPa в стеклообразном соединении $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ значения термоэдс резко уменьшаются. Стеклообразное состояние при этом сохраняется (это видно по поведению электросопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь: тангенс угла диэлектрических потерь незначительно увеличивается, электросопротивление незначительно уменьшается с ростом давления до 27 GPa). При дальнейшем увеличении давления в области 27–30 GPa меняется зависимость термоэдс от давления, начинается быстрое падение сопротивления и рост тангенса угла диэлектрических потерь. Чем ниже частота, тем при меньших давлениях начинается быстрый рост тангенса угла потерь, тем большую роль играет активная составляющая проводимости и меньшую – реактивная. После понижения со-

ное соединение CuAsSe_2 , т.е. при замене части атомов меди и мышьяка на атомы германия, область давлений, при которых наблюдаются изменения в поведении электрических свойств (вследствие того, что ионный радиус Ge меньше, чем ионные радиусы меди и мышьяка), сдвигается в сторону большего давления.

В окрестности некоторых давлений характер зависимостей термоэдс от времени, в течение которого действует приложенное давление, разный при увеличении и уменьшении давления: термоэдс убывает со временем при приложении давления при нагружении образца и возрастает при воздействии такого же давления при разгрузке. Подобное поведение наблюдается в окрестности давлений, которым соответствуют описанные выше особенности зависимости $S(P)$: в соединении CuAsSe_2 при 19, 36 и 43–44 GPa; в соединении $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ при 27 GPa и в области 38–43 GPa. При этих же давлениях наблюдаются особенности в поведении электрических свойств. На рис. 4 представлены барические зависимости термоэдс, вещественной части импеданса и тангенса угла диэлектрических потерь ячейки с образцом $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$.

противления в несколько раз в окрестности 38–43 GPa все кривые $ReZ(P)$, соответствующие измерениям на постоянных частотах, практически «сливаются». Такое поведение сопротивления с ростом давления на разных частотах можно объяснить дальнейшим увеличением числа носителей, уменьшением энергии активации и нарушением сплошности сетки стекла и, возможно, частичной кристаллизацией. При понижении давления термоэдс соединений изменяется незначительно и при снятии нагрузки имеет порядок величины такой же, как при максимально приложенном давлении ($590 \mu\text{V/K}$ у CuAsSe_2 и $570 \mu\text{V/K}$ у $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$). При всех частотах наблюдается гистерезис электросопротивления при уменьшении давления, конечные значения сопротивления больше в 1.2–1.3 раза, чем до приложения нагрузки при частотах 37–200 kHz, и меньше в 1.5–2 раза при частотах 1–37 kHz.

Выводы

Определены области давлений, в которых происходят существенные изменения в поведении термоэдс и электрических свойств соединений: в соединении CuAsSe_2 при 19, 36 и 43–44 GPa, в соединении $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ при 27 и 38–43 GPa. Такое поведение физических характеристик может быть связано со структурными превращениями и изменениями электронной структуры.

Термоэдс в исследованных соединениях зависит от времени, в течение которого действует приложенное давление. Добавление селенида германия в тройное соединение CuAsSe_2 существенно повышает значения термоэдс, увеличивает разность значений термоэдс при малых и высоких давлениях, смещает область структурных превращений в сторону высоких давлений.

Свойства исследованных соединений делают их перспективными для использования в качестве материалов для датчиков по давлению.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ek-005-00 [X1]) и гранта РФФИ № 06-02-16492-а.

1. *Н.А. Алимбарашвили, Б.Е. Касаткин, З.У. Борисова*, Неорган. материалы **10**, 2129 (1974).
2. *L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun*, High Temperatures – High Pressures **6**, 499 (1974).

Н.В. Мельникова, О.М. Бабушкин, О.В. Савіна

БАРИЧНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕРМОЕДС АМОΡФНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ МІДІ

Досліджено вплив високого тиску на структурні перетворення в халькогенідах міді системи $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при $x = 1$ і 0.95. У якості чутливих параметрів використовували термоелектрорушійну силу, електроопір і тангенс кута діелектричних втрат. Встановлено області тиску, в яких спостерігаються суттєві зміни в поведінці

термоелектричних властивостей, пов'язаних з можливими структурними переходами: у сполученні CuAsSe_2 ($x = 1$) при 19, 36 і 43–44 GPa, у сполученні $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ ($x = 0.95$) при 27 GPa і в області 38–43 GPa.

N.V. Melnikova, A.N. Babushkin, O.V. Savina

BARIC DEPENDENCE OF THERMOELECTROMOTIVE FORCE OF AMORPHOUS COPPER CHALCOGENIDES

Effects of high pressures on structural changes of copper chalcogenides $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ have been investigated for $x = 1$ and 0.95. Thermoelectromotive force (thermoemf), resistance and the loss tangent of a dielectric have been used as sensitive parameters. The pressure ranges of noticeable changes in thermoemf and electrical properties are established. The changes can be connected to probable structural transitions: in compound CuAsSe_2 ($x = 1$) at 19, 36 and 43–44 GPa, in compound $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ ($x = 0.95$) at 27 and 38–43 GPa.

Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern of glassy compound $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ $x = 0.95$ (radiation $\text{CuK}\alpha$)

Fig. 2. The temperature dependence of conductivity of the glassy compound CuAsSe_2 in an interval of 78–460 K (graphite electrodes, alternating voltage on cell with a frequency of 1.592 kHz)

Fig. 3. Baric dependences of thermoemf decimal logarithm for compounds $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ (1) and CuAsSe_2 (2) at pressure increase (shaded symbols) and decrease (not shaded symbols). The arrows indicate direction of pressure variation

Fig. 4. Baric dependences of thermoemf decimal logarithm (a), real part of impedance (δ) and the loss tangent of a dielectric (ϵ) of a cell with sample $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ at pressure increase with changes in frequency, kHz: 1 – 1, 2 – 1.32, 3 – 1.75, 4 – 2.31, 5 – 3.04, 6 – 4.04, 7 – 5.35, 8 – 6.99, 9 – 9.26, 10 – 12.3

PACS: 62.20.Fe, 81.40.-z

А.В. Мац, П.А. Хаймович

БАРОКРИОДЕФОРМИРОВАНИЕ СТАЛИ X18H10T

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: pavel.41@bk.ru

Описан метод обработки металлов барокриодеформированием (БКД) и показано место этого вида воздействия в ряду известных методов повышения физических свойств металлов пластическим деформированием. Приведена информация о тех возможностях, которые предоставляет БКД для повышения механических свойств стали X18H10T в широкой температурной области. Предложены пути совершенствования методов упрочнения металлов с применением БКД.

В последнее время для упрощения терминологии барокриодеформированием стали называть способ воздействия на металлы, при котором их пластическое деформирование осуществляется в условиях значительных сил всестороннего сжатия при криогенных температурах [1]. В предыдущие годы этот способ обработки именовали низкотемпературным квазигидроэкструдированием [2].

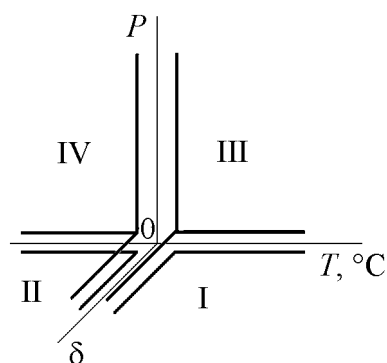


Рис. 1. «Мир деформации»: I – прокатка, волочение и т.п. при $T \geq 300$ К; II – прокатка, волочение и т.п. при криогенных температурах; III – деформирование металла, находящегося в условиях всестороннего сжатия, при $T \geq 300$ К; IV – БКД

В настоящее время пластическое деформирование металлов и сплавов осуществляют в самых различных условиях. Место БКД в сообществе этих способов иллюстрирует схема, приведенная на рис. 1. Вплоть до XX в. реализовывалась только область I в представленной схеме. По мере совершенствования техники сжижения газов и получения температур, существенно более низких, чем комнатная, многие металлы и сплавы стали подвергать пластическому деформированию при низких (криогенных) температурах, т.е. начали осваивать область II. Одним из важнейших следствий такого деформирования является возможность формировать в материале структуру очень высокой дисперсности, чему уделяется большое внимание, особенно в последние десятилетия.

тилетия. Однако ощутимое, а иногда и катастрофическое снижение пластичности металла при использовании традиционных (прокатка, волочение, выдавливание и т.д.) методов деформирования при криогенных температурах затормозило развитие работ в этом направлении.

В первой половине XX в. стали осуществлять эксперименты по деформированию металлов в условиях всестороннего сжатия в жидкой среде, находящейся при высоком (в десятки тысяч атмосфер) давлении. Обнаружилось, что в этих условиях способны пластически деформироваться в ряде случаев даже обычно хрупкие материалы, причем многие физико-механические свойства металлов и сплавов при таком деформировании существенно улучшаются. То есть исследователи вошли уже в область III (см. рис. 1), причем очень большой вклад в освоение этой области во второй половине XX в. внес ДонФТИ, в течение ряда лет бывший головной организацией в СССР по гидроэкструзии.

Естественное желание объединить способность гидроэкструзии к деформированию низкопластичных материалов и возможность посредством криодеформирования достигать высокодефектной структуры и связанной с этим уникальности физических свойств не было реализовано ввиду отсутствия жидких сред, способных гидростатически передавать давление при низких температурах. Выход был найден в последней четверти XX в. в Харьковском ФТИ, где в качестве передающей давление среды применили не жидкость, а твердое тело, обладающее низким напряжением течения при криогенных температурах (иттрий) [3]. Эксперименты показали, что действительно таким образом возможно достичь требуемой гидростатичности в объеме канала высокого давления, где размещается заготовка, с тем чтобы она могла без остатка продавливаться этой сжатой средой через матрицу. При этом однородность деформирования металла по объему экструдата оказывается практически такой же, как и при обычной жидкостной экструзии при нормальных температурах. Так началось освоение области IV представленной выше схемы, а вид воздействия был назван, как выше упоминалось, низкотемпературной квазигидроэкструзией.

Необходимость в подобном предисловии вызвана тем, что и сегодня такой способ воздействия на металлы и сплавы, который стали называть барокриодеформированием, недостаточно распространен, в то время как его применение открывает очень широкие перспективы [4]. Эффективность БКД проверена на десятках металлов и сплавов, но в первую очередь интерес представляют материалы практического использования. Поэтому данная статья посвящена исследованию возможностей повышения прочностных характеристик одной из наиболее применяемых нержавеющей сталей – X18H10T.

1. Исходный материал, методы обработки и исследования

Предназначенные для БКД заготовки из стали X18H10T подвергали гоменизирующему отжигу при 1050°C с последующей закалкой в воду. Струнк-

тура стали после такой обработки представляла собой чистый аустенит со средним размером зерна $\sim 50 \mu\text{m}$, пределы текучести и прочности составляли соответственно 220 и 650 МПа, удлинение до разрыва – 42%, микротвердость – около 1500 МПа. Эти заготовки подвергали БКД при 77 и 20 К, а часть из них (для сравнения) – при комнатной температуре. Для оценки приобретаемых сталью свойств измеряли микротвердость, проводили испытания на растяжение, осуществляли электронно-микроскопические и рентгенографические исследования.

Необходимо указать, что все приведенные ниже результаты получены с применением **частного** случая БКД, при котором уровень всестороннего давления, действующего на заготовку, в каждый момент пропрессовывания ее через матрицу однозначно определяется напряжением течения обрабатываемого материала. Напомним, что **общий** случай БКД [5,6] предусматривает приложение к заготовке дополнительно встречного усилия противодействия, препятствующего продавливанию ее через матрицу. Возможность задавать эти усилия позволяет управлять величиной давления, действующего в канале рабочего цилиндра на заготовку, и поднимать его до уровня, достаточного для обеспечения пластического течения даже весьма низкопластичных материалов [7].

2. Свойства стали X18H10T непосредственно после БКД

Влияние понижения температуры деформирования на предел текучести стали иллюстрирует рис. 2. Изменения микротвердости и прочности с ростом степени деформации при БКД имеют аналогичный характер.

Высокий уровень прочностных характеристик этой стали, достигаемый уже при относительно небольших (30–40%) степенях деформации БКД, обеспечивается (как свидетельствуют электронно-микроскопические и рентгенографические исследования) благодаря практически полному γ – α -переходу при очень высокой дисперсности образующейся мартенситной структуры.

Немаловажно, что имеет место высокая однородность деформирования по объему стали, испытавшей БКД (рис. 3), причем не только на экструдатах диаметром 4–5 мм, на которых выполнен основной объем исследований, но и при диаметре экструдатов 10–12 мм – том максимуме, который позволял получить использовавшийся 50-тонный пресс.

Необходимо остановиться на особенностях протекания пластической деформации при растяжении БКД-стали (рис. 4,б,в). Материал деформируется упруго до момента начала образования шейки, и вся последующая пластическая деформация вплоть до разрыва имеет место только в области этой шейки. Иными словами, равномерное удлинение отсутствует, в то время как поперечное сужение при доведении образца до разрыва достигает 80–90%, т.е. в области шейки имеет место большая пластическая деформация. Этот факт заслуживает отдельного внимательного рассмотрения с учетом, что растяжению

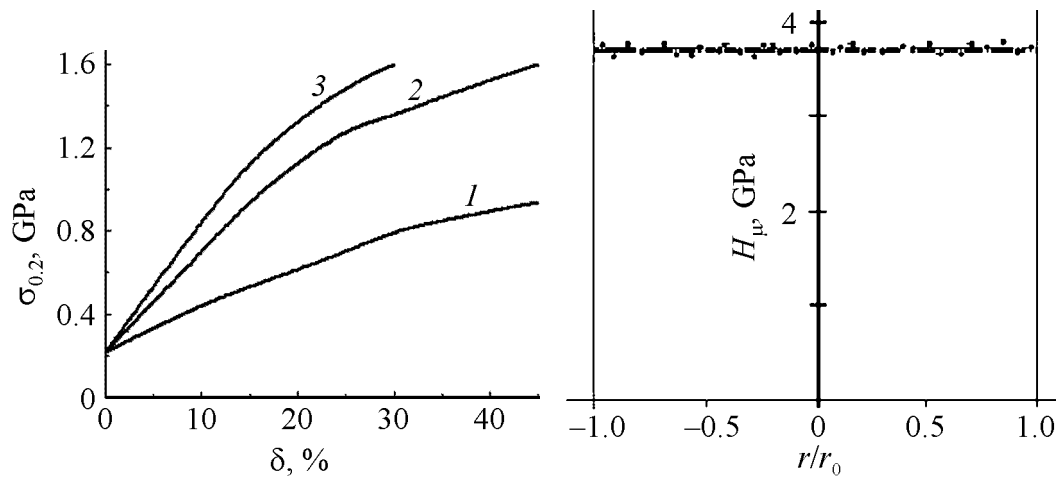


Рис. 2. Испытания на растяжение при комнатной температуре стали X18H10T после БКД при 300 (1), 77 (2) и 20.4 К (3)

Рис. 3. Распределение H_{μ} по сечению экструдата, полученного БКД на 35% при 77 К

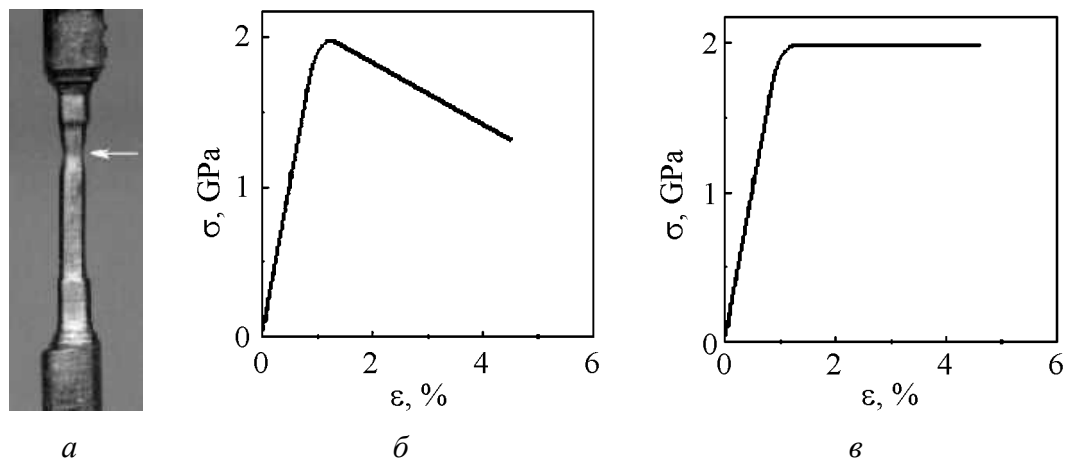


Рис. 4. Результаты испытания на растяжение образца стали, подвергнутого БКД: *а* – образец, не доведенный до разрушения в разрывной машине, стрелкой показана шейка; *б, в* – диаграммы растяжения соответственно машинная и пересчитанная в истинные значения

подвергается структура, сформированная в экстремальных условиях одновременного воздействия на деформируемый материал сил всестороннего сжатия и глубокого охлаждения.

3. Влияние термообработок на сталь X18H10T, претерпевшую БКД

Отличительным качеством стали X18H10T является то, что, имея в исходном состоянии чисто аустенитную структуру (после гомогенизирующего отжига), при пластическом деформировании эта сталь претерпевает γ – α переход, причем концентрация образующегося мартенсита тем выше, чем больше степень деформации и чем ниже температура деформирования. Деформированием при комнатной температуре даже на высокие степени таки-

ми традиционными видами обработки, как прокатка, волочение, экструзия, получить концентрацию мартенсита выше 30–40% затруднительно. Понижение температуры деформирования до 77 К и ниже позволяет довести ее значение до 80–90%, но определенное количество аустенита все равно наблюдается, т.е. сталь остается двухфазной. Характерным качеством стали при этом является возможность повышения ее характеристик за счет состаривания полученного мартенсита, которое тем более эффективно, чем выше концентрация мартенсита [8]. Иначе говоря, сталь непосредственно после осуществления БКД фактически представляет собой полуфабрикат, при этом для повышения ее механических характеристик важной задачей является определение оптимальных условий состаривающей термообработки. В структуре стали, бародеформированной при комнатной температуре, процессы старения проявляют себя несущественно, что и не удивительно, т.к. в этих условиях деформирования лишь небольшая часть металла переходит в мартенсит (рис. 5,а).

Совсем иначе обстоит дело, когда старению подвергаются образцы, испытывавшие БКД при 77 и 20 К (рис. 5,б,в). На зависимостях микротвердости этих образцов от температуры при получасовых отжигах наблюдаются четкие максимумы, характеризующие оптимальные температуры протекания

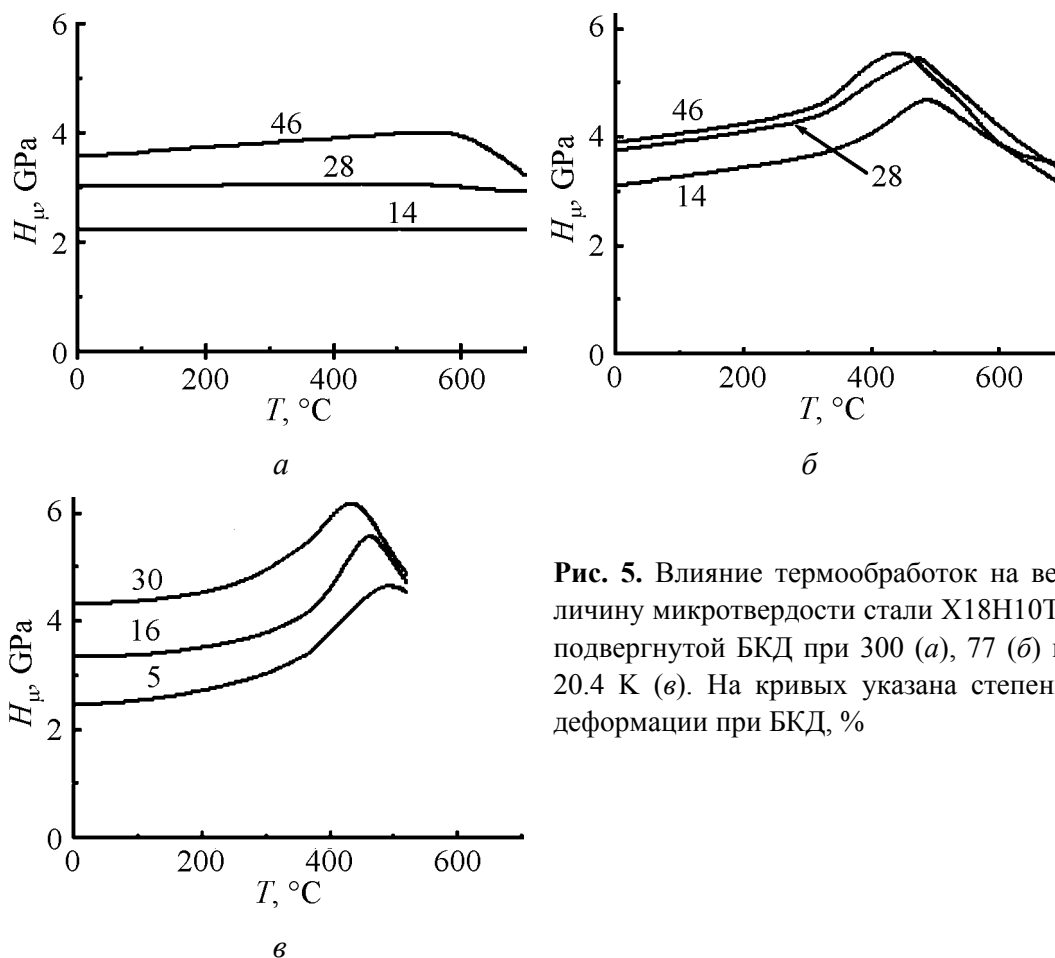


Рис. 5. Влияние термообработок на величину микротвердости стали X18H10T, подвергнутой БКД при 300 (а), 77 (б) и 20.4 К (в). На кривых указана степень деформации при БКД, %

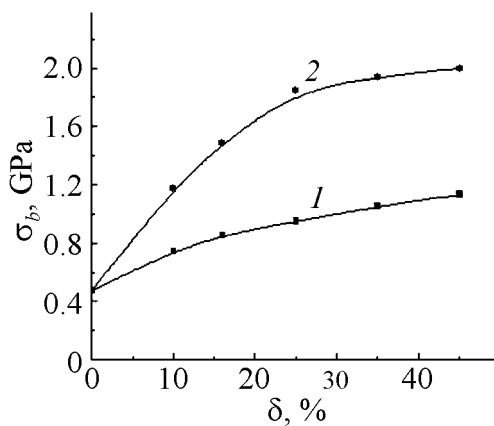


Рис. 6. Прочность при комнатной температуре стали X18H10T после БКД при 300 (1) и 77 К (2) и состаривающего отжига

существенно выше (рис. 6). Поведение состаренной после БКД стали при испытаниях на растяжение аналогично описанному выше в подразделе 2, т.е. при отсутствии равномерного удлинения имеет место образование шейки и протекание в ней пластической деформации, обеспечивающей поперечное сужение вплоть до 80–90%.

Приведенные выше результаты получены при комнатной температуре испытаний на растяжение. И хотя рост предела текучести в 7–8 раз по сравнению с исходным состоянием (с 200–220 до 1900–2000 МПа, БКД при 77 К) является высоким результатом (при отсутствии склонности к хрупкому разрушению), представляет важность информация о температурной устойчивости достигнутого высокопрочного состояния.

Как испытания на растяжение при повышенных температурах, так и длительная (64 h) выдержка в этих условиях показали, что вплоть до 500°C характеристики претерпевшей БКД при 77 К и состаренной стали стабильны, причем предел текучести ее при 500°C достигает 1600–1700 МПа. Полученный результат заставляет по-новому посмотреть на устоявшееся мнение, что чем ниже температура упрочняющей обработки, тем ниже температурная стабильность получаемого структурного состояния. Пластическое деформирование при всестороннем сжатии в условиях глубокого охлаждения обеспечило устойчивость прочностных характеристик этой стали при повышенных температурах.

Приведенные выше результаты говорят о высокой эффективности БКД как средства получения высокопрочного состояния стали, однако в ряде случаев требуется, чтобы при повышенных механических характеристиках сталь имела не мартенситную, а аустенитную структуру, в частности в связи с тем, что это состояние немагнитное.

Известны методы формирования аустенита, предусматривающие создание в стали путем деформирования мартенситной фазы, старение получен-

процессов старения, обеспечивающие в данных условиях максимально упрочненное состояние стали. Естественно, чем выше была степень деформации при БКД, тем большего упрочнения при старении удастся достичь в силу более высокой концентрации мартенсита, но по температуре пик при этом смещается на два-три десятка градусов вниз. Тем не менее оптимальная область температуры состаривания (450–500°C) на 100–150 градусов выше, чем у стали, деформированной в криогенных условиях традиционными методами, и величина упрочнения су-

ного мартенсита, последующий кратковременный нагрев до температуры, превышающей температуру конца превращения мартенсита в аустенит, и закалку на аустенит [9]. Однако, не будучи способными обеспечить монофазное мартенситное высокодисперсное состояние перед кратковременным нагревом, эти методы не могли привести и к образованию однородного высокодисперсного аустенита, что, в свою очередь, не позволяло реализовать резервы повышения уровня прочностных характеристик стали в аустенитном состоянии.

Как показано выше, особенностью БКД является то, что оно обеспечивает практически монофазное мартенситное состояние стали при очень высокой его дисперсности. Задача превращения этого мартенсита в аустенит такой же дисперсности сводилась к поиску режимов термообработки, которые привели бы к превращению мартенсита в аустенит во всем объеме металла, но не позволили бы начаться росту новообразованных зерен аустенита. Эти режимы оказались очень критичны как к указанному диапазону температур нагрева, так и ко времени выдержки при этих температурах. Однако они позволили получать аустенит с такими характеристиками, которые достичь иными методами маловероятно. Средний размер довольно равноосных зерен аустенита составил 60 нм, максимальный не превышал 80–90 нм, сами зерна свободны от дислокаций. Границы зерен достаточно прямолинейны, отсутствуют изгибные контуры у границ и их стыков, что свидетельствует о высокой степени равновесности структуры. Предел текучести стали, имеющей аустенитную структуру с приведенными выше характеристиками, достигает 1.0–1.05 GPa (0.22–0.25 GPa в исходном гомогенизированном состоянии) без снижения пластичности (42–45%). Следует отметить, что сталь в таком структурном состоянии сохраняет высокие механические характеристики при повышении температуры вплоть до начала роста зерен. Это еще один пример того, как деформирование в условиях глубокого охлаждения обеспечивает механическую устойчивость металла в широкой температурной области.

4. Резервы и перспективы

Основная часть описанных выше исследований была проведена на экструдатах, полученных из заготовок диаметром 4–5 мм. Однако БКД при 77 К осуществлялось и на заготовках большего размера при использовании контейнера высокого давления с диаметром канала 20 мм. Важным результатом оказалось то, что увеличение размера исходной заготовки никак не влияло на получаемые свойства. Необходимо учитывать, что на размер предназначенной для БКД заготовки накладывает ограничение величина предельных усилий, которые способен развивать пресс. Полученная расчетным путем ориентировочная зависимость массы заготовки, которую еще возможно продеформировать, от предельного усилия прессы представлена на рис. 7. Так, например, на прессах с максимальным усилием в 600–1000 т

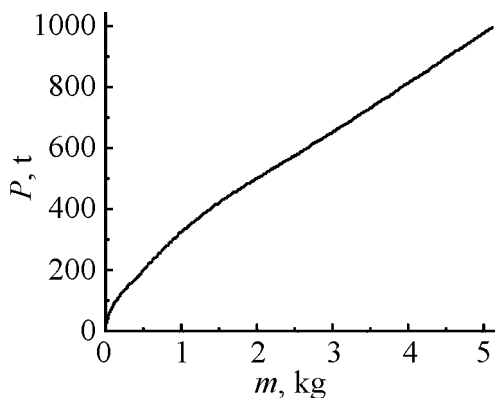


Рис. 7. Зависимость предельных усилий прессы для осуществления БКД при 77 К от массы, предназначенной для обработки заготовки (оценка)

можно было бы получать экструдаты массой в 3–5 kg, которые после описанных выше термообработок, обеспечивающих стали высокую механическую устойчивость в широких температурных пределах, оказались бы способны найти практическое применение.

Как следует из рис. 2 и 5, значительный прирост упрочнения обеспечивает понижение температуры БКД от 77 до 20 К, но, к сожалению, в настоящее время не разрешается работать с жидким водородом как хладагентом. Не реализовано в необходи-

мых масштабах и ожижение неона, который в ряде случаев мог бы использоваться как весьма удобный заменитель водорода ввиду небольшого отличия температур конденсации этих газов (27 К – у неона, 20.4 К – у водорода). Кроме того, определенные сложности представляет необходимость для этих газов иметь замкнутый контур, что усложняет конструкцию деформационных устройств. В то же время имеются данные, что существенный выигрыш в повышении прочностных характеристик металла можно получить, если использовать не **частный** случай БКД, а **общий** (см. подраздел 1). Хотя его применение и требует усложнения деформационного устройства, но достигаемые результаты (предел текучести 2500 МПа и выше для стали X18H10T) позволяют рассматривать как перспективный такой метод воздействия на эту сталь.

1. П.А. Хаймович, Материалы V Международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций», 12–14 марта 2008 г, Оренбург, т. 1, с. 33–39.
2. П.А. Хаймович, ФТВД **17**, № 2, 12 (2007).
3. Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, Проблемы прочности **10**, 116 (1975).
4. П.А. Хаймович, Изв. ВУЗов. Физика **50**, № 11, 13 (2007).
5. П.А. Хаймович, Материалы 47-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 1–5 июля 2008 г., Н. Новгород, с. 95–97.
6. П.А. Хаймович, Патент Украины №75155 (2006).
7. Р.А. Khaimovich, Science & Technology center in Ukraine, Report (2006), p. 157.
8. С.Б. Рожкова, А.Л. Осинцева, Металловедение и термическая обработка металлов № 2, 63 (1975).
9. Ю.Н. Гойхенберг, М.М. Штейнберг, Д.А. Мирзаев, М.А. Смирнов, А.с. СССР 427069 (1971).

А.В. Мац, П.А. Хаймович

БАРОКРИОДЕФОРМУВАННЯ СТАЛІ Х18Н10Т

Описано метод обробки металів барокріодеформуванням (БКД) і показано місце його у ряді відомих методів підвищення фізичних властивостей металів пластичною деформацією. Приведено інформацію про ті можливості, які надає БКД для підвищення механічних властивостей сталі Х18Н10Т в широкій температурній області. Запропоновано шляхи удосконалення методів зміцнення металів із застосуванням БКД.

A.V. Mats, P.A. Khaimovich

BAROCRYODEFORMING THE X18H10T STEEL

A method of metal treatment by barocryodeforming (BCD) is described and the place of such an influence among the known methods of improving the physical properties of metals by plastic deformation is shown. Information about the possibilities given by BCD for the rise of mechanical properties of the X18H10T steel in a wide temperature range is presented. The ways to make the methods of metal hardening more perfect with the use of BCD are proposed.

Fig. 1. «The world of deformation»: I – rolling, drawing, etc. at $T \geq 300$ K; II – rolling, drawing, etc. at cryogenic temperatures; III – deformation of metal in conditions of uniform compression at $T \geq 300$ K; IV – BCD

Fig. 2. Room-temperature tensile tests of X18H10T steel after BCD at 300 (1), 77 (2) and 20.4 K (3)

Fig. 3. Distribution of H_{μ} over the section of extrudate after a 35% BCD at 77 K

Fig. 4. Results of the tensile tests for steel sample subjected to BCD: *a* – sample not brought to destruction in a tension machine, a neck is shown by arrow; $\bar{\sigma}$, $\bar{\epsilon}$ – tension diagrams (machine and recalculated to true values, respectively)

Fig. 5. Influence of heat treatments on H_{μ} of X18H10T steel after BCD at 300 (*a*), 77 ($\bar{\sigma}$) и 20.4 K ($\bar{\epsilon}$). At the curves the degree of deformation at BCD, % is indicated

Fig. 6. The room-temperature tensile strength of X18H10T steel after BCD at 300 (1) and 77 K (2) and age annealing

Fig. 7. Dependence of the limiting force of press on mass of initial billet to be treated by BCD at 77 K (estimate)

PACS: 62.20.Fe

А.Н. Великодний, П.А. Хаймович, М.А. Тихоновский,
Н.Ф. Андриевская, М.П. Старолат, Т.М. Тихоновская

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КВАЗИГИДРОЭКСТРУЗИЯ СИЛЬНОДЕФОРМИРОВАННОГО ЦИРКОНИЯ

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: velikodnyi@kipt.kharkov.ua

Изучено изменение структуры относительного электросопротивления и микротвердости циркония в процессе интенсивной пластической деформации (ИПД) при комнатной температуре и при температуре 77 К. Обнаружены значительный рост микротвердости и уменьшение относительного электросопротивления при низкотемпературной квазигидроэкструзии (КГЭ). При этом с понижением температуры деформации не происходит дополнительное измельчение зеренной структуры.

Введение

Получение материалов в наноструктурном состоянии и изучение их свойств представляют значительный научный и практический интерес. Одним из широко используемых способов получения наноструктурных материалов является их деформационная обработка с применением различных методов ИПД [1,2]. Ранее авторы исследовали свойства чистого циркония в процессе ИПД при комнатной температуре. Было установлено, что свойства циркония с ростом деформации изменяются стадийным образом, что согласуется с результатами структурных исследований [3]. При этом также обнаружено, что на процесс измельчения структуры не оказало влияния сочетание двух методов деформации при комнатной температуре: осадки-выдавливания и волочения. Возможно, величина среднего размера зерна, близкая к 100 nm, является предельной для деформации волочением при комнатной температуре.

Как известно, температура, при которой производится деформационная обработка металлов и сплавов, в значительной степени определяет их структурное состояние и свойства. Чем выше температура деформирования, тем интенсивнее проходят релаксационные процессы, которые препятствуют получению наноструктурного состояния. Поэтому представляло интерес провести деформацию ранее деформированного циркония при температуре жидкого азота.

Материал и методика

В качестве материала для исследований был выбран чистый цирконий. Исходный слиток диаметром 50 mm был изготовлен электронно-лучевым переплавом прутков йодидного циркония. Для получения заготовки меньшего диаметра исходный слиток был нагрет до 600°C и выдавлен на диаметр 27 mm. Дальнейшую деформационную обработку проводили при комнатной температуре либо при 77 К. Для достижения деформаций, превышающих ранее полученные значения, заготовку Ø27 mm подвергали деформационной обработке методом осадка-выдавливании при комнатной температуре. Дополнительная истинная деформация составила $\varepsilon \sim 3.7$ ($\varepsilon = \ln(d_0^2/d^2)$, где d_0 и d – исходный и текущий диаметры). В дальнейшем заготовку зачехлили в медную оболочку и выдавили на Ø10 mm, после чего деформацию проводили методом волочения. По достижении Ø5 mm часть заготовки подвергли деформации методом КГЭ при температуре 77 К.

Особенность деформации методом КГЭ при низких температурах заключается в том, что объем вокруг образца в матрице заполняется индием, который имеет достаточную пластичность и низкий коэффициент упрочнения даже при температуре 4.2 К. Как показали опыты, использование при экструзии индия в качестве передающей давление среды дает такую же однородность свойств по объему, как и при гидрокструзии.

Результаты и обсуждение

Ранее при исследовании свойств гидрокструдированного циркония был обнаружен монотонный рост удельного сопротивления и микротвердости [3]. Максимальная истинная деформация при этом составила $\varepsilon \sim 1.6$. В работе [4] показано, что в зависимостях относительного сопротивления и термоэдс от деформации в области деформаций $\varepsilon \leq 9$ происходит насыщение, что может соответствовать стадии динамического равновесия. Характерным для такого состояния является прекращение процесса фрагментации зеренной структуры. Значительно увеличив степень деформации, обнаружили, что плато сменилось дальнейшим падением относительного сопротивления (рис. 1,а). Как показали структурные исследования, заметного прогресса в измельчении структуры циркония не произошло.

Возобновить процесс фрагментации можно, увеличив скорость или понизив температуру деформации. Однако цирконий имеет высокую вязкость, что ограничивает скорость деформации при волочении. Поэтому была предпринята попытка дальнейшего измельчения структуры за счет понижения температуры деформации до 77 К. За исходный был взят образец длиной 20 mm и Ø5 mm, истинная деформация ε которого при комнатной температуре составила 6.55. Образец подвергали деформации методом КГЭ при 77 К. После каждого этапа деформации проводили измерения относительного электросопротивления и микротвердости. Выборочно осуществляли также электронно-микроскопические исследования структуры.

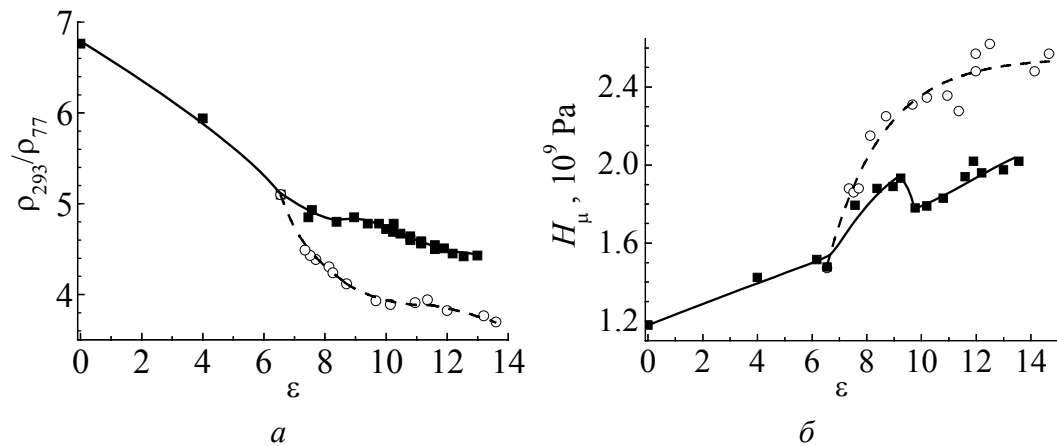


Рис. 1. Зависимости относительного сопротивления (а) и микротвердости (б) от деформации: ■ – деформация при 293 К, ○ – КГЭ при 77 К

Результаты измерений относительного электросопротивления и микротвердости представлены на рис. 1. Как и ожидалось, снижение температуры деформации привело к значительному понижению относительного сопротивления (рис. 1,а). Анализ кривых на рисунке показывает, что зависимость относительного сопротивления от деформации при температуре 293 К выходит на насыщение в области деформаций ~ 9 , после чего продолжается ее падение. Насыщение изменения относительного сопротивления с деформацией при температуре 77 К происходит при больших деформациях и при значительно меньшей величине относительного сопротивления. Такое смещение области насыщения связано с уменьшением вклада температурного фактора в создание условий динамического равновесия.

Микротвердость также оказалась довольно чувствительной к понижению температуры деформации. При исследовании зависимости микротвердости от деформации при комнатной температуре обнаружили, что на фоне общего роста микротвердости при деформации, соответствующей окончанию области насыщения относительного электросопротивления $\epsilon \sim 9$, имеет место разупрочнение. Применение низкотемпературной (77 К) деформации методом КГЭ позволило заметно повысить достигнутые максимальные значения микротвердости с 2000 до 2600 МПа. Можно также полагать, что на фоне экспериментального разброса точек, как и в ранее рассмотренном случае, также наблюдается разупрочнение. Сопоставляя кривые изменения микротвердости (рис. 1,б) с зависимостями относительного сопротивления, можем отметить, что смене характера зависимости относительного сопротивления от деформации предшествует незначительное разупрочнение, обусловленное динамическим возвратом, после чего начинается новая стадия структурообразования. Данная стадия характеризуется монотонным ростом микротвердости и уменьшением относительного сопротивления. Это может быть следствием стадийного изменения структуры циркония с деформацией, когда после этапа эффективного измельчения структуры наступает динамиче-

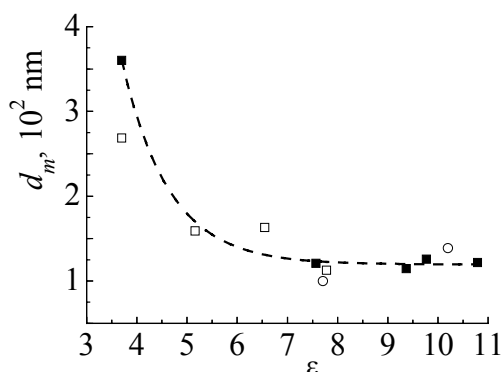


Рис. 2. Зависимость среднего размера зерна от деформации: ■, □ – деформация при 293 К, соответственно в продольном и поперечном направлениях; ○ – деформация КГЭ при 77 К

ское равновесие, наблюдающееся в небольшом интервале деформаций, а после достижения напряжением критического уровня возможен динамический возврат.

На рис. 2 приведены результаты структурных исследований. Необходимо отметить, что изменение среднего размера зерна с увеличением деформации как при волочении, так и при комбинации методов осадки-выдавливании и волочения выходит на насыщение и составляет около 100 nm. Причем полученная при этом зеренная структура оказывается близкой к

равноосной. На этом же рисунке приведены данные о среднем размере зерна, полученные для образцов после КГЭ при 77 К. Оказалось, что низкотемпературная деформация методом КГЭ не привела к ожидаемому уменьшению среднего размера зерна. Вероятно, низкотемпературная деформация является эффективной для измельчения структуры в области 5–0.5 μm . Сравнивая электронограммы для образцов, деформированных при разных температурах, можно отметить, что деформация при 77 К приводит к более выраженной текстуре при больших внутренних напряжениях.

Характер нашей экспериментальной зависимости среднего размера зерна от деформации $d_m(\epsilon)$ подобен аналогичной качественной картине, приведенной в [5]. В этой работе указывается, что выходу на насыщение зависимости $d_m(\epsilon)$ должны соответствовать максимальные концентрация вакансий и общая плотность дислокаций при малой плотности дислокаций внутри фрагментов. При этом будет продолжать увеличиваться только угол разориентации фрагментов зеренной структуры, что может обеспечить рост удельного и падение относительного сопротивления.

Выводы

Низкотемпературная деформация циркония методом КГЭ привела к значительному росту микротвердости и падению относительного сопротивления, что говорит об эффективном дефектообразовании при низкотемпературной деформации. Деформация циркония как при комнатной температуре, так и при температуре 77 К носит стадийный характер, а смена стадии сопровождается слабым разупрочнением, связанным с динамическим возвратом. Деформация сильнодеформированного циркония методом КГЭ при 77 К не привела к дополнительному измельчению структуры.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
3. В.М. Ажажа, А.Н. Великодний, М.А. Тихоновский, И.Д. Толмачев, В.Г. Яровой, Вестник ХНУ №777, серия физическая, вып. 2, 89 (2007).
4. Г.А. Мочалов, А.И. Евстюхин, Г.А. Леонтьев, А.В. Севрюгина, Б.И. Береснев, Д.К. Булычев, в сб.: Металлургия и металловедение чистых металлов, вып. 12, 11 (1976).
5. А.И. Лотков, А.А. Батулин, В.Н. Гришков, В.И. Копылов, Физическая мезомеханика **10**, № 3, 67 (2007).

А.Н. Великодний, П.А. Хаймович, М.А. Тихоновский, Н.Ф. Андриевська, М.П. Старолат, Т.М. Тихоновська

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНА КВАЗІГІДРОЕКСТРУЗІЯ СИЛЬНОДЕФОРМОВАНОГО ЦИРКОНІЮ

Вивчено зміну структури відносного електроопору і мікротвердості цирконію в процесі інтенсивної пластичної деформації (ІПД) при кімнатній температурі і при температурі 77 К. Виявлено значне зростання мікротвердості і зменшення відносного електроопору при низькотемпературній квазігідроекструзії (КГЕ). При цьому з пониженням температури деформації не відбувається додаткового подрібнення зеренної структури.

A.N. Velikodnyi, P.A. Khaimovich, M.A. Tichonovsky, N.F. Andriyevskaya, M.P. Starolat, T.M. Tichonovskaya

LOW-TEMPERATURE SEMIHYDROEXTRUSION OF STRONGLY DEFORMED ZIRCONIUM

Change of structure, relative electroresistance and microhardness of zirconium during severe plastic deformation (SPD) is studied at a room temperature and 77 K. Significant growth of microhardness and reduction of relative electroresistance have been found at low-temperature semihydroextrusion (SHE). Thus, no additional refinement of grain structure with deformation temperature decrease has occurred.

Fig. 1. Dependences of relative electroresistance (*a*) and microhardness (*b*) on deformation: ■ – deformation at 293 K, ○ – SHE at 77 K

Fig. 2. Dependence of the medium grain size on deformation: ■, □ – deformation at 293 K, in longitudinal and transverse directions, respectively; ○ – SHE at 77 K

PACS: 81.30.Kf, 81.40.Vw

Л.А. Мальцева¹, Н.И. Носкова², Т.В. Мальцева¹, И.И. Косицына²,
Н.Н. Озерец¹, А.В. Мисарь¹, А.В. Левина¹

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия
E-mail: mla@mf.ustu.ru

²Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620219, Россия
E-mail: noskova@imp.uran.ru

Изучено влияние интенсивных пластических деформаций (ИПД) сжатием под высоким давлением в наковальнях Бриджмена с одновременным сдвигом и без него, а также волочением на фазовый состав, структуру и механические свойства практически безуглеродистой новой высокопрочной коррозионно-стойкой аустенитной стали 03X14Ni1K5M2ЮТ. Показано, что ИПД приводит к формированию субмикронанокристаллической структуры с преимущественно большеугловыми разориентировками. Исследуемая сталь с такими структурами обладает чрезвычайно высокой пластичностью, обусловленной совместным действием равномерного скольжения, микродвойникования и мартенситных превращений с оптимальной интенсивностью.

Введение

Получение объемных наноструктурных металлов и сплавов с помощью ИПД становится важным и быстроразвивающимся направлением современного материаловедения, которое направлено на создание материалов с высокими механическими и физическими свойствами. Диспергирование микроструктуры до субмикронанокристаллического уровня вызывает значительное повышение прочности, предела выносливости и понижение температуры перехода в сверхпластическое состояние материала [1,2].

Получать субмикрокристаллическую структуру можно с помощью различных видов термопластической обработки, в том числе включающих ИПД сдвигом под высоким давлением, методом равноканального углового пресования (РКУП), прокаткой со сверхвысокими степенями пластической де-

формации, а также волочением. В данной работе поставлена задача: получение длинномерных заготовок с субмикроструктурной структурой методом ИПД, что в промышленных условиях представляет собой важную самостоятельную, но пока не полностью решенную проблему.

Для производства особо высокопрочной проволоки тонких и тончайших сечений, предназначенной для изготовления упругих элементов, широкое применение в промышленности нашли метастабильные аустенитные стали. Однако не все указанные стали отличаются оптимальной технологичностью и пластичностью. Так, метастабильная аустенитная сталь 12X18H10T, являющаяся одной из основных промышленных марок стали для производства коррозионно-стойкой холоднотянутой проволоки, имеет серьезные недостатки: низкие износостойкость и уровень прочностных механических свойств (даже в деформированном состоянии) и недостаточную пластичность.

Учитывая вышесказанное, на кафедре металловедения УГТУ – УПИ была разработана практически безуглеродистая ($C \leq 0.03\%$) высокопрочная коррозионно-стойкая аустенитная сталь на Fe–Cr–Ni-основе, дополнительно легированная Co, Mo, Ti и Al, предназначенная для изготовления высокопрочной проволоки тонких и тончайших сечений. В данной работе она явилась предметом исследования влияния ИПД на эволюцию микроструктуры и фазовых превращений.

Эксперимент

Для указанной стали марки 03X14H11K5M2ЮТ с точки зрения проведения дальнейшей пластической деформации оптимальными значениями температуры нагрева под закалку в воду являются 1000–1050°C. После данной обработки механические свойства стали составляют: $\sigma_b = 550$ МПа, $\sigma_{0.2} = 245$ МПа, $\psi = 83\%$, $\delta = 63\%$, твердость ≈ 140 НВ, микротвердость аустенита ≈ 200 НВ. Металлографические исследования показали, что после закалки такая сталь имеет типичную полигональную структуру с большим количеством двойников отжига, характерную для аустенита с низкой энергией дефектов упаковки.

Получение высокопрочного состояния в исследуемой метастабильной стали 03X14H11K5M2ЮТ становится возможным после применения высоких суммарных степеней деформации. Безуглеродистый Fe–Cr–Ni-аустенит обладает повышенным запасом пластичности вследствие высокой плотности подвижных дислокаций и практически полного отсутствия атомов внедрения, в большинстве своем являющихся стопорами для движения дислокаций. Это позволяет осуществлять интенсивную холодную пластическую деформацию любым из вышеперечисленных методов.

Вначале на лабораторных образцах были оценены потенциальные возможности исследуемой стали к деформированию. Образцы призматической формы после закалки подвергли деформации осадкой с целью определения сопротивления деформации. Анализ графиков сопротивления деформации показал, что исследуемая метастабильная аустенитная сталь обладает высо-

ким сопротивлением деформации. Причем зависимость сопротивления деформации σ_s от относительного обжатия ε практически линейная, вплоть до относительного обжатия 70%. На кривой упрочнения отсутствует участок насыщения, что позволяет спрогнозировать поведение исследуемой стали при больших обжатиях. Проведенные испытания указывают на то, что эта сталь имеет повышенные возможности упрочнения при пластической деформации.

Интенсивную пластическую деформацию исследуемой стали проводили на наковальнях Бриджмена сжатием при давлениях 3, 5, 8 и 10 GPa как с одновременным сдвигом на 1/4, 3, 5 и 8 оборотов, так и без сдвига. На полученных образцах изучали влияние ИПД на фазовый состав, твердость и микроструктуру.

Поскольку аустенит изучаемой стали при высоких суммарных степенях деформации является метастабильным, следует ожидать протекания $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения при ИПД сжатием под высоким давлением, а также сжатием под высоким давлением со сдвигом.

Результаты и их обсуждение

Деформация при давлении 3 GPa вызвала незначительное $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение, но с ростом давления от 3 до 10 GPa количество мартенсита деформации увеличилось от 7 до 42% соответственно. Оказалось, что чем больше величина приложенного давления, тем выше твердость аустенитной стали 03X14N11K5M2ЮТ. Однако наибольшее увеличение твердости этой стали достигается при ИПД сжатием под давлением со сдвигом, причем с ростом величины сдвига или числа скручиваний (рис. 1).

Как показали электронно-микроструктурные исследования (рис. 2), давление $P = 5$ GPa создает в структуре высокое упругое поле напряжений, которое обусловлено возникновением высокой плотности дислокаций. Наблюдаются изгибы решетки, на которые указывают экстинкционные полосы (рис. 2, а, б). Кроме этого, происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение с образованием пластинчатого мартенсита деформации (на снимках микродифракции возникают дифракционные рефлексы α -фазы и очень слабые – ε -мартенсита).

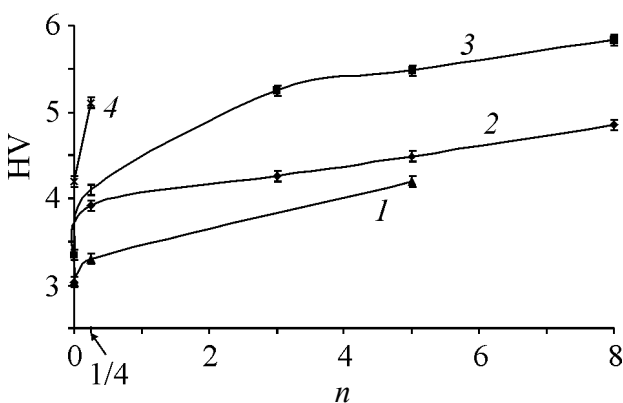


Рис. 1. Зависимость микротвердости стали 03X14N11K5M2ЮТ от числа оборотов n и приложенного давления, GPa: 1 – 3, 2 – 5, 3 – 8, 4 – 10

При повышении приложенного давления до 8 GPa происходит увеличение упругих напряжений, наиболее часто встречаются полосы деформации, в структуре превалирует γ -фаза с включениями пластинчатого мартенсита (рис. 2, в, з). На картинах микродифракции рефлексy оказываются ориентационно зависимы, а следовательно, это позволяет сделать заключение, что возможно присутствие α -фазы и ε -мартенсита. ИПД при давлении $P = 5$ GPa со сдвигом ($\varphi = 90^\circ$, при $n = 3, 5$ и 8 оборотов) приводит к усилению мартенситного превращения и, как следствие, к увеличению доли мартенсита (рис. 2, д, е), что, в свою очередь, способствует росту микротвердости. Полностью ОЦК-фаза в исследуемой стали обнаруживается при давлении $P = 8$ GPa и $n = 5$ оборотов (рис. 2, ж, з). В результате такой деформации возникают области, разориентированные друг относительно друга, создается неоднородная структура. Пластины мартенсита разбиваются, размеры мартенситных кристаллов колеблются от 50 до 250 nm. Полное кольцо на дифракционных картинах свидетельствует о возникновении наноструктурного состояния. Такая ИПД приводит к существенному повышению микротвердости (более чем в 2.5 раза по сравнению с исходным закаленным состоянием).

Таким образом, использование метода ИПД для практически безуглеродистой коррозионно-стойкой аустенитной стали 03X14H11K5M2ЮТ оказалось вполне целесообразным и еще раз показало высокую технологичность исследуемой стали и ее потенциальные возможности получения субмикрoкристаллической структуры.

Поскольку основным назначением исследуемой стали является получение методом ИПД в промышленных условиях длинномерных заготовок (проволоки) с субмикрoкристаллической структурой, представляло интерес рассмотреть влияние интенсивных суммарных степеней обжатия, используемых при производстве холоднотянутой проволоки, на эволюцию субструктуры и свойства этой стали.

Известно [3], что мартенситное $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение протекает заметно интенсивнее при растяжении, чем при сжатии. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, образование мартенсита сопровождается увеличением объема, а приложение сжимающих напряжений препятствует $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению. Во-вторых, на процесс $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения влияет также то, что металлы с ГЦК-решеткой при растяжении и сжатии образуют разные текстуры деформации. При растяжении сдвиговые напряжения по плоскостям $\{111\}$, в которых происходит движение дислокаций, при пластической деформации выше, чем при сжатии, что обуславливает образование большего количества мартенсита.

Целью следующей части работы являлось изучение структуры стали 03X14H11K5M2ЮТ при ИПД волочением и механизмов ее деформационного наноструктурирования.

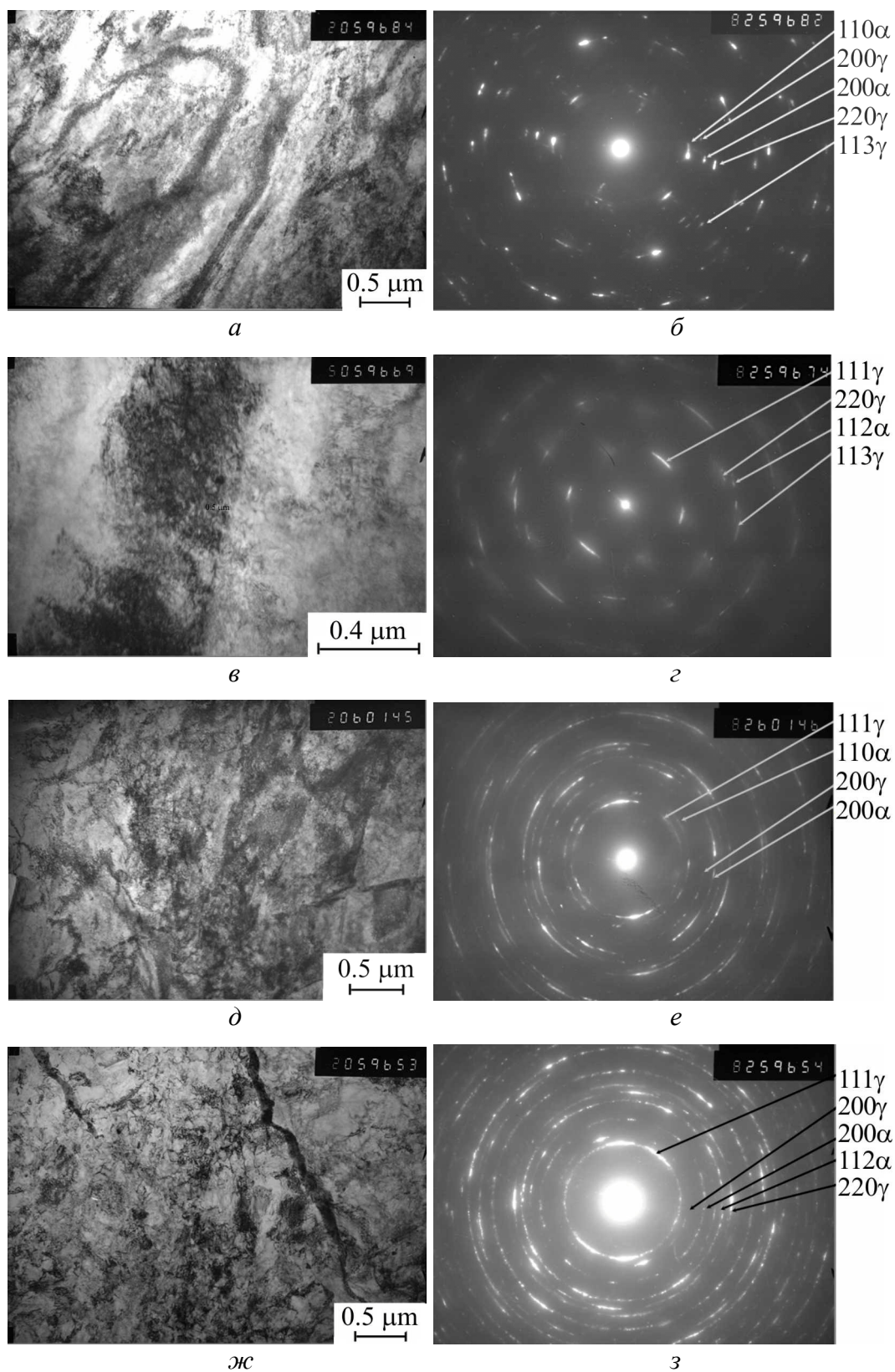


Рис. 2. Микрокристаллическая структура и дифракция стали 03X14H11K5M2ЮТ после ИПД: *а, б* – $P = 5$ GPa; *в, г* – $P = 8$ GPa; *д, е* – $P = 5$ GPa, $n = 5$ оборотов; *ж, з* – $P = 8$ GPa, $n = 5$ оборотов

При производстве высокопрочной проволоки из исследуемой стали была обнаружена высокая технологичность, что позволило применить к этой стали высокие суммарные степени деформации ($e = 3.27$) без потери пластичности. Прирост прочности при этом составил $\Delta\sigma_b = 960$ МПа.

Металлографические исследования показали, что микроструктура деформированной проволоки имеет вид, типичный для большинства аустенитных коррозионно-стойких сталей, подвергнутых деформации волочением. При значительной деформации происходит изменение формы зерен – из равноосных они становятся все более вытянутыми вдоль оси волочения. В процессе холодного волочения исследуемой стали формируется аксиальная текстура. В аустенитной матрице возникает основная ориентировка по направлению $\langle 111 \rangle$, которая дополняется второй компонентой типа $\langle 100 \rangle$, параллельной оси проволоки. Подобная ориентировка является типичной для металлов и сплавов с ГЦК-решеткой, имеющей пониженную энергию дефектов упаковки [4,5]. При значительной деформации (когда объемная доля мартенсита в структуре становится заметной) удается, кроме того, зафиксировать преимущественную ориентировку кристаллов α -твердого раствора по направлению $\langle 110 \rangle$.

Эволюцию субструктуры метастабильной аустенитной стали в процессе холодной пластической деформации изучали с помощью электронной микроскопии, что позволило установить следующее. При малых степенях обжатия $\approx 30\%$ ($e = 0.39$) на фоне однородно распределенных дислокаций появляются многочисленные дефекты упаковки и двойники. Они сначала располагаются по одной системе сдвига (рис. 3,а,б), а с увеличением степени деформации – по двум и более (рис. 3,в).

Деформационные микродвойники становятся достаточно протяженными, приобретая искривленную форму вследствие пластической деформации окружающей матрицы. Возможно, кроме микродвойников в структуре деформированной стали наравне с γ -фазой присутствует и ε -мартенсит. Такое присутствие в исследуемой стали наблюдается даже при деформации $\approx 30\%$. На существование ε -фазы указывают данные картины микродифракции и темнопольные изображения в рефлексе ε -фазы $(1\bar{2}.4)_\varepsilon$ (рис. 3,б). Это становится возможным, по-видимому, в связи со спецификой легирования исследуемой стали кобальтом [6].

С увеличением степени суммарного обжатия до 69% ($e = 1.15$) и выше в структуре появляется α -мартенсит, количество которого растет с повышением степени холодной пластической деформации. Мартенсит деформации обнаруживается только в местах с большой плотностью дефектов упаковки. При степени суммарной деформации 88% ($e = 2.17$) на картинах микродифракции наблюдается появление мелких рефлексов в виде дифракционных колец. Это происходит вследствие образования субмикроструктурной структуры с рефлексами как ОЦК-, так и ГЦК-фаз (рис. 3,з). При деформации $\approx 94\%$ ($e = 2.32$) имеем нанокристаллический размер фаз мартенсита 20–100 nm (рис. 3,д,е).

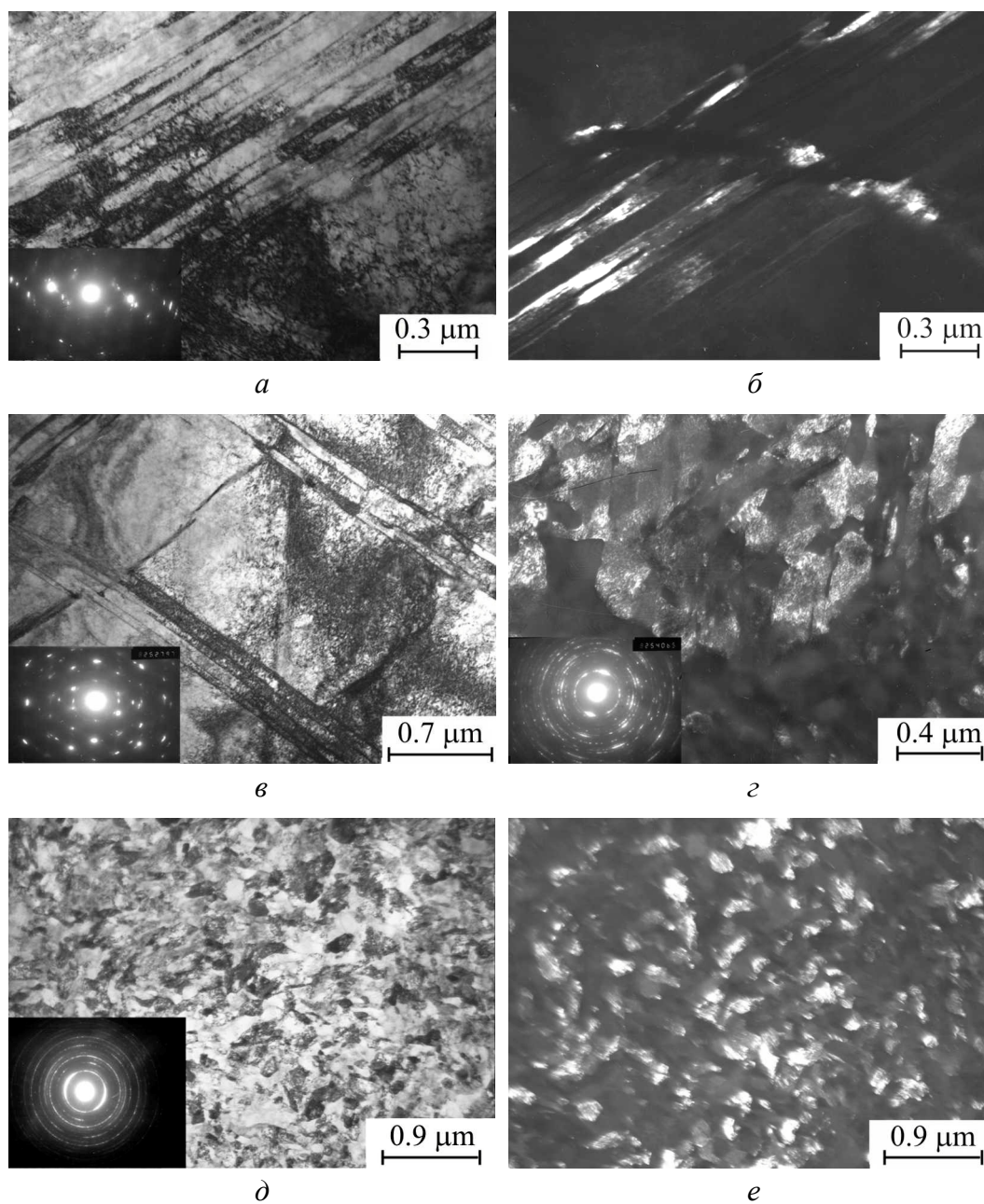


Рис. 3. Структура стали 03X14N11K5M2ЮТ: *а, в, д* – после деформации соответственно $e = 0.39$ (30%), 0.52 (41%), 2.32 ($\approx 94\%$); *б, г, е* – темнопольное изображение в рефлексе соответственно ε -фазы $(12.4)_{\varepsilon}$ после деформации $e = 0.39$ (30%); γ -фазы $(111)_{\gamma}$, $e = 2.17$ (88%); α -фазы $(011)_{\alpha}$, $e = 2.32$ ($\approx 94\%$)

Таким образом, обнаруживаемая в стали 03X14N11K5M2ЮТ чрезвычайно высокая пластичность обусловлена совместным действием равномерного скольжения, микродвойникования и мартенситных превращений с оптимальной интенсивностью (трип-эффект). Способность деформироваться с высокими суммарными степенями обжатия без накопления повреждаемости следует связать в первую очередь с особенностями химического состава стали –

низким (менее 0.03%) содержанием углерода и повышенным содержанием никеля и кобальта, увеличивающих степень подвижности дислокаций.

Упрочнение исследуемой стали вызвано одновременным и сложным влиянием ряда факторов. Повышение прочности нестабильных аустенитных сталей обусловлено как наклепом, так и усилением дефектности структуры γ -твердого раствора вследствие развития процессов пластического деформирования путем скольжения и механического двойникования.

Несомненно, что благоприятное влияние на эффективность упрочнения при волочении оказывает и протекающее мартенситное превращение. Причем его роль может заключаться не только в облегчении протекания пластической деформации и, как следствие, устранения локальных пиковых напряжений, но и в непосредственном участии в структурном упрочнении благодаря образованию дисперсных кристаллов мартенсита. На это дополнительно указывает выявленная количественная зависимость между уровнем упрочнения деформированной стали и объемной доли мартенситной фазы.

Заключение

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Аустенит практически безуглеродистой алюминийсодержащей коррозионно-стойкой стали является деформационно нестабильным и испытывает $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ - и $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в процессе ИПД, полнота которых зависит от величины приложенного давления и сдвига под давлением (или суммарной степени деформации при волочении).

2. Воздействие ИПД приводит к формированию субмикро- и нанокристаллической структур преимущественно с большеугловыми разориентировками на границах зерен.

3. Механические свойства после ИПД зависят от особенностей формирующейся дислокационной субструктуры, интенсивности мартенситных превращений и размеров образовавшихся кристаллов мартенсита.

4. Чрезвычайно высокая пластичность, обнаруживаемая в стали при ИПД, обусловлена совместным действием равномерного скольжения, микродвойникования и мартенситных превращений с оптимальной интенсивностью.

1. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. *Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков*, Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы, УрО РАН, Екатеринбург (2003).
3. *N.I. Noskova, A.V. Korznikov*, The Physics of Metals and Metallography **94**, 24 (2002).
4. *Г. Вассерман, И. Гревен*, Текстура металлических материалов, Металлургия, Москва (1969).
5. *Р. Хоникомб*, Пластическая деформация металлов, Мир, Москва (1972).
6. *А.Г. Рахитадт*, Пружинные стали и сплавы, Металлургия, Москва (1982).

Л.А. Мальцева, Н.І. Носкова, Т.В. Мальцева, І.І. Косицина, Н.Н. Озерець, А.В. Місар, А.В. Левіна

ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРИ І ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В МЕТАСТАБІЛЬНІЙ АУСТЕНІТНІЙ СТАЛІ ПРИ ІНТЕНСИВНІЙ ПЛАСТИЧНІЙ ДЕФОРМАЦІЇ

Вивчено вплив інтенсивних пластичних деформацій (ПД) стисненням під високим тиском в ковадлах Бріджмена з одночасним зсувом і без нього, а також волочінням на фазовий склад, структуру і механічні властивості нової практично безвуглецевої високоміцної корозійностійкої аустенітної сталі 03X14H11K5M2IOT. Показано, що ПД призводить до формування субмікро- і нанокристалічних структур з переважно великокутовими розорієнтовками. Досліджувана сталь з такими структурами має надзвичайно високу пластичність, зумовлену сумісною дією рівномірного ковзання, мікродвійникування і мартенситних перетворень з оптимальною інтенсивністю.

L.A. Maltseva, N.I. Noskova, T.V. Maltseva, I.I. Kositsyna, N.N. Ozerets, A.V. Misar, A.V. Levina

THE EVOLUTION OF STRUCTURE AND PHASE TRANSFORMATIONS IN METASTABLE AUSTENITIC STEEL AT SEVERE PLASTIC DEFORMATION

The influence of severe plastic deformation (SPD) by high-pressure compression in Bridgman anvil apparatus, with a simultaneous shear and without it, and drawing on phase composition, structure and mechanical properties of practically carbon-free new high-strength corrosion-resistant austenitic steel 03X14H11K5M2IOT has been studied. It is shown that SPD leads to formation of submicro- and nanostructure with mainly high-angle misorientation. The investigated steel with such structures possesses extremely high ductility caused by joint action of uniform sliding, fine-scale twinning and martensite transformations of optimum intensity.

Fig. 1. Dependence of steel 03X14H11K5M2IOT microhardness on the number of turns n and the applied pressure, GPa: 1 – 3, 2 – 5, 3 – 8, 4 – 10

Fig. 2. Microcrystalline structure and diffraction of the 03X14H11K5M2IOT steel after SPD: a, b – $P = 5$ GPa; c, d – $P = 8$ GPa; e, f – $P = 5$ GPa, $n = 5$ turns; g, h – $P = 8$ GPa, $n = 5$ turns

Fig. 3. Structure of steel 03X14H11K5M2IOT: a, c, d – after deformation $e = 0.39$ (30%), 0.52 (41%), 2.32 ($\approx 94\%$); b, e, f – dark-field image in ϵ -phase reflex $(\bar{1}\bar{2}.4)_\epsilon$ after deformation $e = 0.39$ (30%); γ -phase reflex $(111)_\gamma$, $e = 2.17$ (88%); α -phase reflex $(011)_\alpha$, $e = 2.32$ ($\approx 94\%$)

PACS: 62.20.Fe

В.В. Столяров, У.Х. Угурчиев

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА
НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ TiNi

Учреждение Российской академии наук,
Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН
М. Харитоньевский пер., 4, г. Москва, 101990, Россия
E-mail: vlst@yauza.ru

Изучено влияние импульсного тока на деформационное поведение при одноосном растяжении и комнатной температуре наноструктурного сплава с памятью формы TiNi. Показано, что направление и величина скачков напряжения в исследуемом материале резко отличаются от таковых, наблюдаемых в чистых металлах и сплавах без фазовых превращений при электропластическом эффекте (ЭПЭ).

Введение

Известно, что в металлах и сплавах (Al, Cu, Ni, Fe, Nb, W, Ti, Zr, нержавеющая сталь) при растяжении и одновременном воздействии одиночными импульсами тока плотностью $\sim 10^3$ А/мм² и длительностью $\sim 10^{-4}$ с наблюдается ЭПЭ [1–5]. Он проявляется в скачкообразных удлинениях и соответствующих им сбросах напряжений на кривой растяжения при прохождении по образцу одиночного импульса тока без существенного теплового эффекта и тепловой дилатации образцов. Показано, что ЭПЭ существует лишь во время пластической деформации материала, а его величина по отношению к напряжению течения варьируется от нескольких процентов для поликристаллов до десятков процентов для монокристаллов. Предполагается, что в основе ЭПЭ лежит ускорение пластического течения металла потоком электронов проводимости, которые помимо джоулевого эффекта способны оказывать особое специфическое электропластическое действие на металл, находящийся под механическим напряжением выше предела текучести. Для указанных металлов и сплавов фазовые превращения в интервале исследованных температур 77–300 К либо отсутствуют, либо имеют место при более высоких температурах. Поэтому в литературе отсутствуют данные по влиянию фазовых превращений на ЭПЭ.

Однако в ряде материалов, например в сплавах TiNi с памятью формы, обратимые мартенситные превращения наблюдаются при комнатной и более низких температурах, что может влиять на их деформационное поведение как с током, так и без тока. Поскольку в сплавах TiNi хорошо установлено положительное влияние импульсного тока на деформируемость и формирование наноструктуры при холодной прокатке [6], важно понять механизм этого влияния, исследуя деформационное поведение. Целью работы является изучение деформационного поведения сплава TiNi с памятью формы при растяжении и одновременном действии импульсного тока.

Материал и методы исследования

Объект исследования – наноструктурный сплав $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ в форме полосы размерами $0.35 \times 8.0 \times 80$ mm, полученной методом электропластической прокатки (ЭПП) со степенью истинной деформации $e = 1.81$ [6]. Вид наноструктуры со средним размером зерен менее 100 nm показан на рис. 1,а. Полосы исследовали в двух состояниях: а) исходно-деформированном; б) после отжига при 450°C в течение 1 h. Температуры мартенситных превращений измерены на приборе NETZSCH DSC204 при скорости нагрева/охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{min}$ и показаны на рис. 1,б. Деформационное поведение сплава изучали при растяжении и одновременном наложении импульсного тока на горизонтальной машине ИР-5081 при скорости испытания 0.5 mm/min на образцах общей длиной 20 mm и размерами рабочей длины $0.35 \times 2.5 \times 1.0$ mm. От генератора импульсный ток частотой 10^3 Hz, длительностью одиночных импульсов 80 μs , плотностью около 10^3 A/mm² вводили на стадии пластической деформации образца через захваты машины. Время воздействия тока составляло 0.5 s. Ток вводили при напряжениях течения выше напряжения $A \rightarrow M$ -превращения.

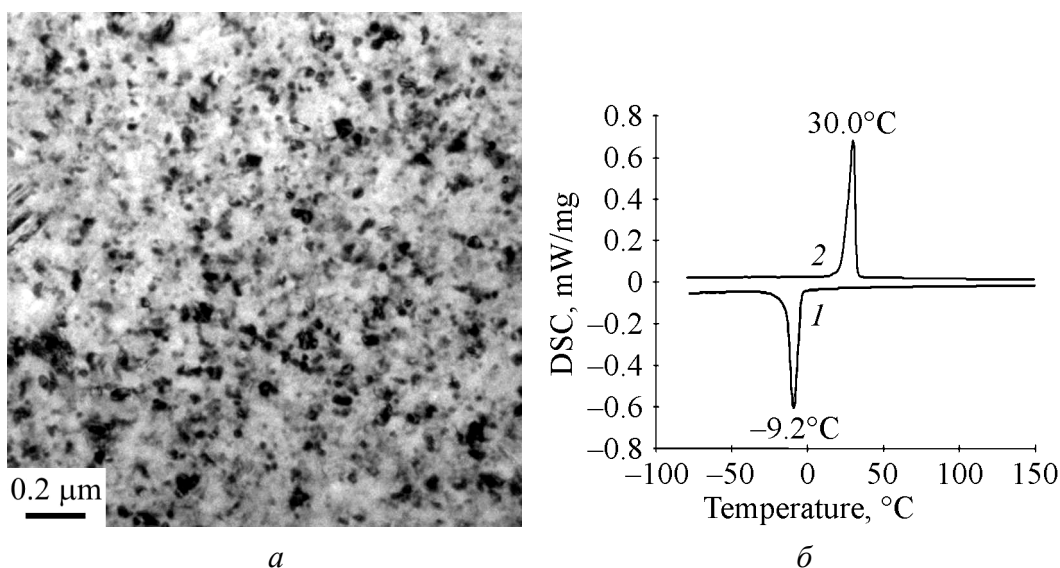


Рис. 1. Микроструктура (а) и термограммы (б) при охлаждении (кривая 1) и нагреве (кривая 2) в ЭПП-сплаве $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ после отжига

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены кривые растяжения без тока и с током для ЭПП-сплава $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ после отжига. На стадии деформации мартенсита после горизонтального плато в случае растяжения с током появляются значительные по величине (до 500 МПа) скачки напряжения, соответствующие кратковременному включению генератора (рис. 2,б). При растяжении без тока пики отсутствуют (рис. 2,а). В ЭПП-сплаве $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ без отжига скачки напряжения также наблюдаются, но их величина не превышает 200 МПа (рис. 3,а).

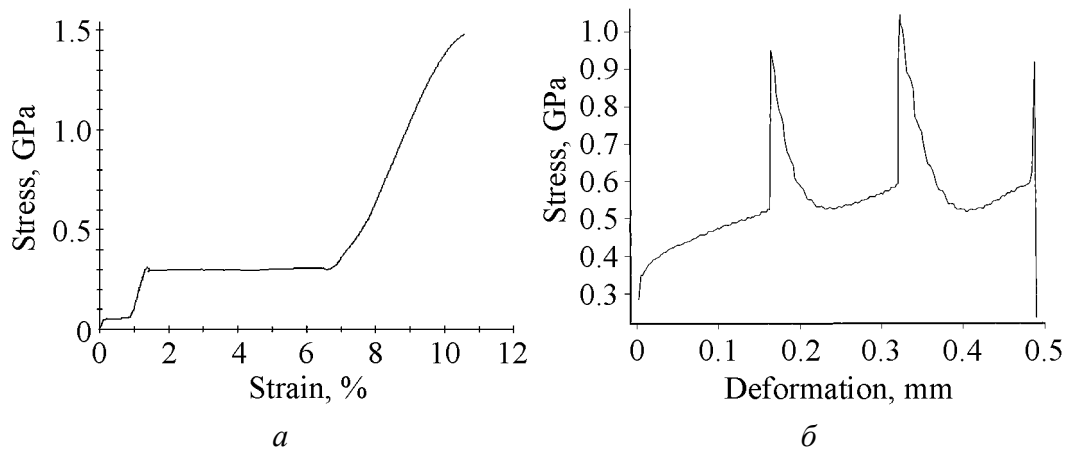


Рис. 2. Кривые растяжения ЭПП-сплава $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ после отжига: без тока (а) и с током (б)

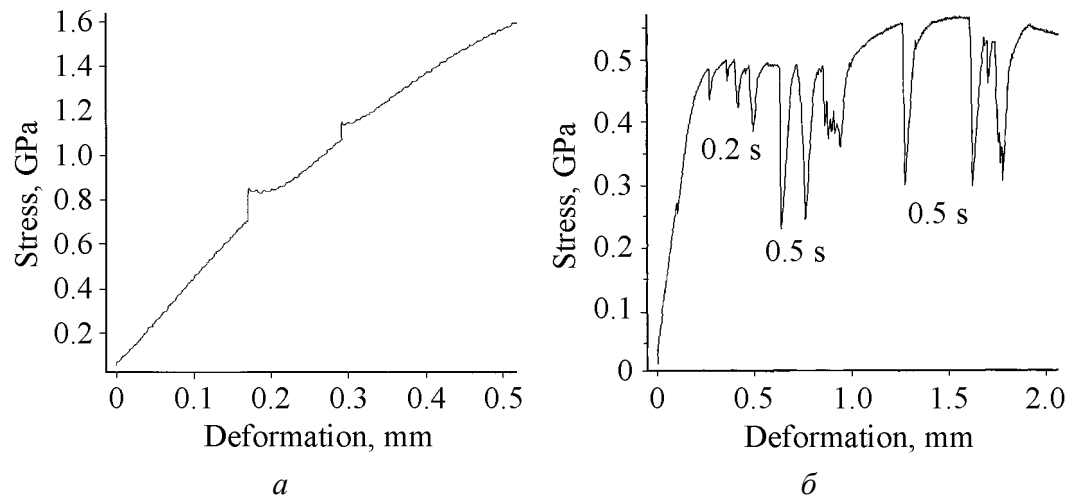


Рис. 3. Кривые растяжения с током: а – сплав $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$, ЭПП + отжиг; б – нержавеющая сталь

В нержавеющей стали импульсный ток также вызывает появление пиков, однако их направление противоположно пикам в сплаве $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$. Относительная амплитуда пиков напряжения уменьшается со временем воздействия тока до 10% и может быть сравнима с величиной ЭПЭ.

Анализ полученных данных показывает, что природа скачков напряжения в наноструктурном сплаве $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ не связана с ЭПЭ, поскольку их величина и знак не соответствуют наблюдаемым в [1–5] скачкам. Вероятной причиной скачков в сплаве $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ является тепловой эффект от импульсного тока, при котором имеет место прямое фазовое превращение мартенсита в аустенит и связанное с ним сокращение длины образца. Отжиг сплава после ЭПП увеличивает этот эффект.

Выводы

Импульсный ток плотностью около 10^3 А/мм² длительностью менее 1 с при растяжении образца наноструктурного сплава $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ вызывает скачки напряжения, природа которых не связана с ЭПЭ. Предполагается, что сильное повышение напряжения обусловлено обратным М → А-превращением, вызванным тепловым эффектом импульсного тока. Отжиг ЭПП-сплава снимает внутренние напряжения, облегчает мартенситное превращение и увеличивает амплитуду скачков напряжения почти в 2 раза.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №08-08-00497_а и № 08-08-08-90403-Укр_а.

1. О.А. Троицкий, Письма в ЖЭТФ **10**, 18 (1969).
2. К. Okazaki, М. Kagawa, Н. Conrad, Scr. Metallurgica **12**, 1063 (1978).
3. К. Okazaki, М. Kagawa, Н. Conrad, Scr. Metallurgica **13**, 277 (1979).
4. К. Okazaki, М. Kagawa, Н. Conrad, Scr. Metallurgica **13**, 473 (1979).
5. К. Okazaki, М. Kagawa, Н. Conrad, Mater. Sci. Eng. **45**, 109 (1980).
6. В.В. Столяров, У.Х. Угурчиев, И.Б. Трубицына, С.Д. Прокошкин, Е.А. Прокофьев, ФТВД **16**, № 4, 48 (2006).

В.В. Столяров, У.Х. Угурчиев

ВПЛИВ ІМПУЛЬСНОГО СТРУМУ НА ДЕФОРМАЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВУ З ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ TiNi

Досліджено вплив імпульсного струму на деформаційну поведінку при одноосному розтягуванні та кімнатній температурі наноструктурного сплаву з пам'яттю форми TiNi. Показано, що напрям і величина стрибків напруження в досліджуваному матеріалі різко відрізняються від спостережуваних в чистих металах і сплавах без фазових перетворень при електропластичному ефекті (ЕПЕ).

V.V. Stolyarov, U.Kh. Ugurchiev

INFLUENCE OF PULSED CURRENT ON DEFORMATION BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED SHAPE MEMORY TiNi ALLOY

Influence of a pulsed current on deformation behavior is studied at tension and a room temperature of nanostructured shape memory TiNi alloy. It is shown that the direction and amplitude of stress jumps in investigated material sharply differ from those observed in pure metals and alloys without phase transformations under the electroplastic effect (EPE).

Fig. 1. Microstructure (*a*) and DSC curves (*b*) at cooling (curve 1) and heating (curve 2) of electroplastically rolled (EPR) Ti_{49,3}Ni_{50,7} alloy after annealing

Fig. 2. Stress-strain curves of EPR Ti_{49,3}Ni_{50,7} alloy after annealing: with no current (*a*) and with current (*b*)

Fig. 3. Stress-strain curves with current: *a* – Ti_{49,3}Ni_{50,7}, EPR + annealing; *b* – stainless steel

PACS: 62.50.+p, 68.55.-a

В.П. Коржов

СПЕЧЕННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ЗАГОТОВКИ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО СПЛАВА Cu–30% Cr, ПЛАКИРОВАННЫЕ ЛИТЫМ СПЛАВОМ ТОГО ЖЕ СОСТАВА

Институт физики твердого тела РАН

ул. Институтская, 2, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Email: korzhov@issp.ac.ru

Исследовано получение относительно тонкого слоя желаемой структуры на поверхности спеченной заготовки из сплава Cu–30% Cr. Использован метод плакирования поверхности заготовки фольгой из того же сплава, имеющего литую структуру. Плакирование осуществлялось с помощью прокатки на вакуумном прокатном стане с предварительным нагревом до температуры 900 °С. Толщина получившегося слоя равнялась 0.38 мт.

Согласно диаграмме состояния [1] медь и хром в твердом состоянии плохо взаимно растворимы, вследствие чего трудно приготовить их сплавы плавильными способами. Поэтому для получения сплавов системы Cu–Cr используют преимущественно метод

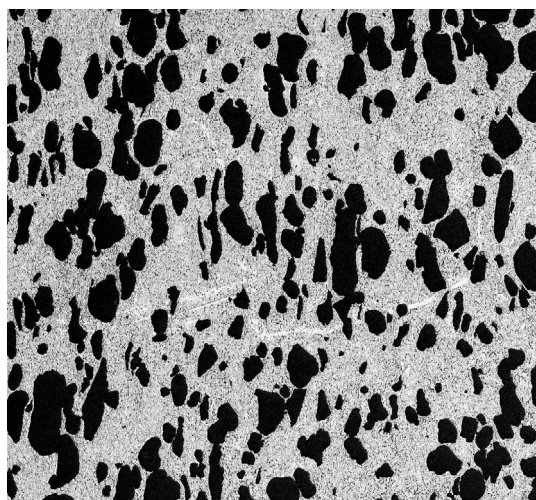


Рис. 1. Микроструктура спеченной контактной заготовки из сплава Cu–30% Cr

порошковой металлургии. Структура сплава, спеченного из порошков, представляет собой матрицу из твердого раствора хрома в меди с более или менее равномерно распределенными в ней зернами хрома размером от 30 до 150 μm (рис. 1) [2–4]. Часто возникает необходимость изменить структуру поверхности изделий из таких сплавов, не нарушая структуру остального объема. Представляется, что для этого более предпочтительной является структура с мелкодисперсными выделениями хрома в медной матрице, какой может быть литая

структура сплава с выделениями хрома на 1–2 порядка меньше тех, что наблюдались на рис. 1.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения относительно тонкого слоя желаемой структуры на поверхности спеченной заготовки из сплава Cu–30% Cr (здесь и далее mass%). Для этой цели использовали метод плакирования поверхности заготовки фольгой из того же сплава, имеющего литую структуру.

Сплав Cu–30% Cr применяется в электротехнике для изготовления контактов в вакуумных выключателях [5–7], поэтому данная работа может представлять интерес для специалистов, занятых в этой области.

1. Методика, исходные материалы и заготовки для экспериментов по плакированию

Исходными материалами для изготовления спеченных заготовок были электролитический порошок меди марки ПМС-1 производства ОАО «Урал-электромедь» и электролитический рафинированный порошок хрома марки ЭРХ-ПМ производства фирмы «Delachaux» (Франция) дисперсностью 30–150 μm . Частицы Cu-порошка представляли собой дендриты длиной 40–50 μm , частицы хрома имели форму гранул.

Порошковую смесь состава 70% Cu + 30% Cr после перемешивания в течение 10–15 min прессовали в диски диаметром 50 и толщиной ~ 5 mm на гидравлическом прессе с максимальным усилием $\sim 4.9 \cdot 10^6$ N. При прессовании использовали бандажированную разбирающуюся стальную пресс-форму. Давление прессования 250 МПа. Полученные порошковые заготовки подвергали термообработке в потоке водорода чистотой 99.999%, включавшей обезгаживание при 350°C в течение 3 h и спекание при 950°C в течение 5 h. Для экспериментов по плакированию применяли заготовки из сплава Cu–30% Cr – Cu₃₀Cr.

Микроструктуру поперечного сечения плакированной спеченной заготовки исследовали с помощью растровой электронной микроскопии на цифровом электронном сканирующем микроскопе CamScan MV2300.

2. Плакирование поверхности сплава

Метод плакирования основан на эффекте «схватывания» двух соприкасающихся поверхностей при деформации [8]. Схватывание происходило за счет образования чистых, так называемых ювенильных поверхностей, характеризующихся отсутствием адсорбированных атомов и, следовательно, наличием свободных атомных связей.

В данном случае предстояло плакировать поверхность круглой спеченной заготовки Cu₃₀Cr. Перед плакированием ее прокатывали в полосу толщиной 3.8 mm. Для улучшения деформируемости заготовку предварительно нагревали до 400°C. Материал, которым плакировали, представлял собой ленту толщиной 0.5 mm из сплава того же состава, но с литой структурой. Ее по-

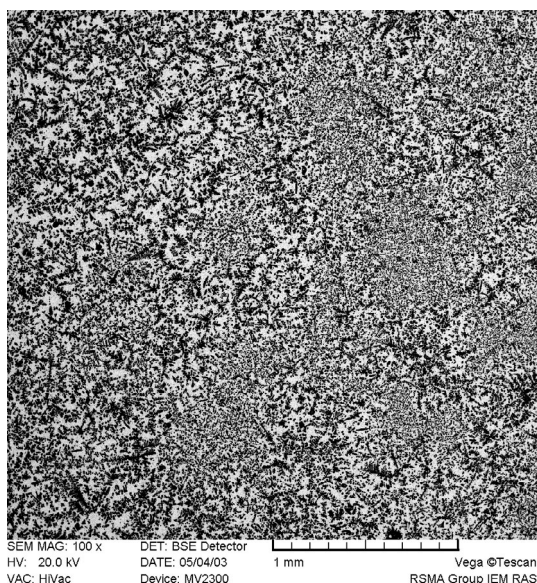


Рис. 2. Микроструктура слитка сплава Cu–30% Cr, полученного плавкой на воздухе с нагревом ТВЧ и разливкой в Cu-изложницу

предварительным нагревом до 900°C в течение ~ 5 min и степенью деформации ~ 28%. Конечная толщина пакета 3.1 mm. После прокатки пакет представлял собой монолитную заготовку.

Принципиальная схема вакуумного прокатного стана показана на рис. 3. Он устроен таким образом, что в вакуумной камере 3 находятся валки 4. Прокатываемый пакет 1 с помощью манипулятора из приемного шлюза сначала подается в печь 2 для предварительного нагрева, а затем – в валки. С обратной стороны валков прокатанный пакет 5 подхватывается другим манипулятором и перемещается в следующий шлюз, откуда после остывания вынимается на воздух.

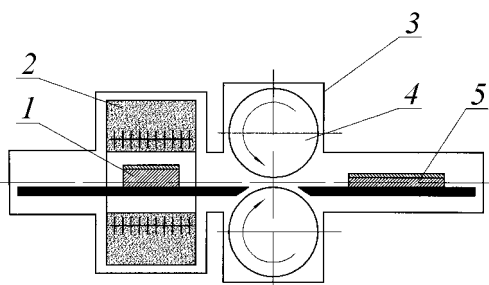


Рис. 3. Схема вакуумной прокатки пакета: 1 – пакет до прокатки, 2 – печь, 3 – вакуумная камера, 4 – валки прокатного стана, 5 – монолитная заготовка после прокатки

лучали прокаткой слитка из сплава Cu–30% Cr, приготовленного плавкой с нагревом током высокой частоты (ТВЧ) на воздухе и разливкой в массивную медную изложницу [9]. До прокатки слиток имел литую структуру из эвтектической матрицы с мелкодисперсными дендритными включениями хрома (рис. 2).

Из заготовки Cu30Cr и ленты сплава Cu–30% Cr собирали пакет, который на концах скрепляли заклепками. Соприкасающиеся поверхности заготовки и ленты перед сборкой тщательно очищали от жировой пленки и подвергали механической обработке металлическими щетками. Собранный таким образом пакет подвергали прокатке на вакуумном прокатном стане с

структура поперечного сечения контактной заготовки Cu30Cr, поверхность которой плакирована слоем из литого сплава Cu–30% Cr, показана на рис. 4. Видно, что микроструктура плакирующего слоя представляет собой матрицу с множеством овальных включений хрома. Их размер значительно меньше, чем в основном объеме заготовки. Такая структура покрытия образовалась из литой структуры вследствие их коагуляции, иницииро-

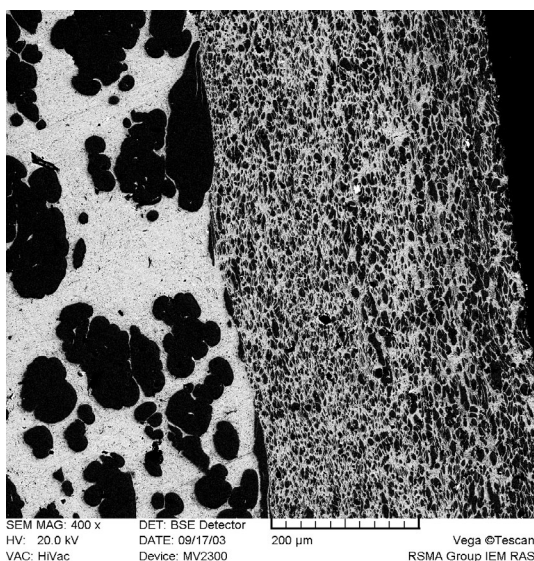


Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения спеченной заготовки Cu30Cr, плакированной слоем сплава Cu–30% Cr с литой структурой

В заключение отметим, что плакирующий слой из сплава Cu–30% Cr с литой структурой можно совместить с порошковой заготовкой того же сплава еще на стадии ее прессования. Это позволит не делать прокатку дисковой спеченной заготовки сначала в полосу, а потом уже, если понадобится, из биметаллической полосы снова вырезать круглую заготовку.

Вывод

С помощью вакуумной прокатки при температуре 900°C произведено плакирование поверхности спеченной заготовки из сплава Cu–30% Cr фольгой из того же сплава. Плакирующий слой имел литую структуру, характеризующуюся мелкодисперсными выделениями хрома. Толщина слоя ~ 0.4 mm.

1. М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей, Е.В. Лысова, Е.М. Падежнова, Л.Л. Рохлин, Н.И. Туркина, Двойные и многокомпонентные системы на основе меди, Наука, Москва (1979).
2. A. Lamperti, P.M. Ossi, V.P. Rotshtein, Surface and Coatings Technology **200**, 6373 (2006).
3. Kim Mi-Jin, Doh Jung-Mann, Park Jong-Ku, Jung Jae-Pil, in: Proc. of the 15th International Plansee Seminar, Plansee Holding AG, Reutte, **1**, 29 (2001).
4. H. Hässler, H. Kippenberg, H. Schreiner, in: Proc. of the Ninth International Conference on Electric Contact Phenomena and the 24th Annual Holm Conference on Electric Contacts, Chicago, US (1967), p. 39.
5. F. Heitzinger, H. Kippenberg, K.E. Saeger, R.-H. Schröder, in: Proc. of the 15th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (1992), p. 273.

6. *H. Kippenberg*, in: Proc. of the 13th International Conference on Electric Contacts. Zurich (Lausanne), Switzerland (1986), p. 140.
7. *Kato, Masaru* (Amagasaki, JP), US Patent. 4 37 2783; Publication Date: 02/08/1983; Priority Date: 07/27/1979.
8. *П.Ф. Засуха, В.Д. Корщиков, О.Б. Бухвалов, А.А. Еришов*, Биметаллический прокат, Металлургия, Москва (1971).
9. *В.П. Коржов, М.И. Карпов*, Материалы V Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 17–21 ноября 2008 г., Черноголовка (2008).
10. *В.П. Коржов, М.И. Карпов, В.И. Внуков, С.И. Малаховский, П.А. Фролов*, Материалы V Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 17–21 ноября 2008 г., Черноголовка (2008).

В.П. Коржов

СПЕЧЕНІ ПОРОШКОВІ ЗАГОТОВКИ ЕЛЕКТРОКОНТАКТНОГО СПЛАВУ Cu–30% Cr, ПЛАКОВАНІ ЛИТИМ СПЛАВОМ ТОГО Ж СКЛАДУ

Досліджено отримання відносно тонкого шару бажаної структури на поверхні спеченої заготовки із сплаву Cu–30% Cr. Використано метод плакування поверхні заготовки фольгою з того ж сплаву, що має литу структуру. Плакування здійснювалося за допомогою прокатки на вакуумному прокатному стані з попереднім нагрівом до температури 900°C. Товщина отриманого шару дорівнювала 0.38 mm.

V.P. Korzhov

SINTERED POWDER BILLETS OF ELECTROCONTACT Cu–30% Cr ALLOY CLAD BY CAST ALLOY OF THE SAME COMPOSITION

The obtaining of a relatively thin layer of necessary composition on the surface of sintered billet from the Cu–30% Cr alloy has been investigated. The method of billet surface cladding by foil of the same alloy having the cast structure has been applied. The cladding was realized by rolling with the help of a vacuum rolling mill with a preheating to a temperature of 900°C. The obtained layer was 0.38 mm thick.

Fig. 1. The microstructure of sintered contact billet of the Cu–30% Cr alloy

Fig. 2. The microstructure of the ingot of the Cu–30% Cr alloy obtained by melting in air with high-frequency heating and casting in Cu-ingot mould

Fig. 3. Scheme of the vacuum rolling of the packet: 1 – packet before rolling, 2 – furnace, 3 – vacuum chamber, 4 – mill rolls, 5 – monolithic billet after rolling

Fig. 4. The microstructure of the cross-section of sintered Cu30Cr billet clad by the layer of Cu–30% Cr alloy with the cast structure

PACS: 81.05.Mh, 81.20.Ev, 81.40.Vw, 61.10.Nz

Н.П. Беженар¹, Т.А. Гарбуз¹, С.А. Божко¹, Н.Н. Белявина², В.Я. Маркив²,
Г.С. Олейник³

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ $cBN-TiB_2-Al$, ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

¹Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
пр. Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина

³Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина
E-mail: bezhenar@ukr.net

Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследованы фазовый состав и структура образцов композита, полученного реакционным спеканием при высоком давлении шихты $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$. Установлено, что в его составе содержатся cBN и твердые растворы на базе кристаллических решеток TiB_2 (структурного типа AlB_2) и AlN (вюрцит). В структуре композитов по границам зерен cBN обнаружены сплошные прослойки и выделения (размерами от 50 до 200 нм), идентифицированные методом микродифракции как боронитрид титана состава $Ti_{68}B_{10}N_{22}$.

Введение

Ранее было установлено [1], что в композитах, получаемых при высоких давлении и температуре на основе порошковой смеси состава $cBN + Al + TiB_2$, изменяется количественное соотношение cBN и TiB_2 по сравнению с имеющимся в исходной смеси: содержание cBN уменьшается, а TiB_2 , наоборот, возрастает. Причем с ростом содержания TiB_2 в исходной смеси уменьшение доли cBN проходит в большей степени. Этот факт является свидетельством того, что в процессе спекания с участием cBN и TiB_2 и в присутствии алюминия формируется твердый раствор с сохранением решетки диборида титана (структурного типа AlB_2). Такой раствор состава $Ti-Al-B$ действительно был идентифицирован методами рентгенографии на примере исследования модельных образцов системы $cBN + Al + TiB_2$ [2], а также композита, полученного на основе исходной смеси состава $cBN + Al + TiC$ [3].

В данной работе приведены некоторые результаты структурных исследований композитов системы $c\text{BN} + \text{Al} + \text{TiB}_2$, проведенных с целью выяснения природы межфазных взаимодействий в системе, в том числе и возможности образования твердых растворов.

Следует отметить, что изучение процессов фазообразования при спекании композиций состава $c\text{BN} + \text{Al} + \text{TiB}_2$ при высоких давлениях представляет сложную задачу. К настоящему времени фактически отсутствуют сведения по этому вопросу. Известно только о возможном разнообразии соединений и твердых растворов, которые могут быть образованы при нормальном давлении в этой системе. Имеются данные об образовании в ней твердых растворов с решеткой вюрцита (на основе AlN) – AlN-B [4], с решеткой сфалерита (на основе $c\text{BN}$) – BN-Al [5], а также целого ряда тройных соединений с решеткой перовскита в системе Ti-Al-N (Ti_3AlN , Ti_2AlN , $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_3$) [6], нескольких интерметаллидов состава Ti-Al (TiAl_3 , Ti_3Al , $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$), боридов алюминия (AlB_2 , AlB_{12}), известны также твердые растворы бора и титана в алюминии. На примере пленок показана возможность формирования соединений переменного состава в системах Ti-B-N и Ti-Al-B-N [7]. Безусловно, на процессы фазообразования при спекании будет оказывать радикальное влияние высокое давление. Кроме того, спекание в таких условиях реализуется практически с закалкой, что также будет влиять на эти процессы. Известно и то, что, несмотря на общие закономерности фазообразования при высоких давлениях (действие фактора формирования веществ с высокосимметричными решетками, принципа Ле-Шателье), часто формируются так называемые «странные структуры», не подчиняющиеся этим закономерностям [8]. Прогнозировать образование твердых растворов при высоких давлениях затруднительно из-за отсутствия данных об изменении сжимаемости элементарных веществ в композициях.

Получение образцов и методики исследования

Образцы композита получали реакционным спеканием в аппарате высокого давления типа «чечевица» шихты $c\text{BN}-5\% \text{TiB}_2-10\% \text{Al}$, которую готовили сухим смешиванием порошков $c\text{BN}$ марки КМ 14/10 (размер зерен $d_{\text{med}} = 12 \mu\text{m}$), диборида титана (химически чистый, после размола $d_{\text{med}} = 2.2 \mu\text{m}$) и алюминия марки АСД-1 ($d_{\text{med}} = 30 \mu\text{m}$).

Выбор режима двухстадийного спекания в области стабильности $c\text{BN}$ проводили при режимах, отвечающих технологическому процессу получения композитов $c\text{BN}$ [9]. На первой стадии процесса шихта под давлением просачивалась алюминием ($p = 2.5 \text{ GPa}$, $T = 1300 \text{ K}$), в результате чего происходило его распределение в шихте (при таких p , T -параметрах жидкий алюминий не смачивает $c\text{BN}$ и TiB_2). На второй стадии процесса ($p = 4.2 \text{ GPa}$, $T = 1750 \text{ K}$) осуществлялись реакционное взаимодействие компонентов шихты и уплотнение образцов до 0.996–0.998 от теоретической плотности композита. Длительность спекания образцов составляла от 60 до 300 с.

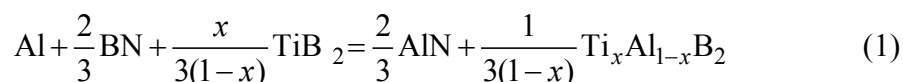
Очистку поверхности образцов после спекания и их подготовку в соответствии с требованиями дальнейших исследований выполняли алмазной обработкой.

Дифрактограммы от плоских поверхностей шлифованных образцов записывали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (медное фильтрованное излучение) в дискретном режиме: шаг сканирования 0.05° , время экспозиции в каждой точке 4 s, интервал углов $2\theta = 24-140^\circ$. Первичную обработку дифракционных данных (положения центров тяжести K_{α_1} пиков и значения их интегральных интенсивностей) проводили методом полнопрофильного анализа. Качественный и количественный фазовый анализ (с уточнением по методу наименьших квадратов периодов кристаллических решеток каждой из идентифицированных фазовых составляющих), а также уточнение параметров кристаллических структур фаз (коэффициентов заполнения атомами компонентов соответствующих правильных систем точек, координатных параметров, изотропных температурных поправок B) проводили по комплексу программ [10]. Корректность проведенных расчетов контролировали графически и по значению фактора расходимости R .

Микроструктуру образцов изучали методами просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией. Для исследования использовали тонкие фольги композитов, полученные методом ионного травления, и угольные реплики от изломов образцов. Изломы образцов изучали также на растровом электронном микроскопе, в том числе их наблюдали в характеристическом излучении титана, алюминия, бора и азота. Исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX и растровом микроскопе с микроанализатором CAMECA SX-50.

Результаты исследования

Рентгеноструктурные исследования. По результатам рентгеновского фазового анализа большинство исследованных композитов были трехфазными и содержали: $c\text{BN}$, AlN и твердый раствор $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$ со структурой типа AlB_2 . В случае прохождения до конца реакции



содержание указанных фаз согласно балансу массы составляло, vol.%: 77.7 $c\text{BN}$, 11.2 AlN и 11.1 $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$ (при $x = 0.4$). Некоторые образцы, кроме того, содержали небольшое количество остаточного алюминия (до 1 vol.%). Состав образца, выбранного для дальнейшего уточнения кристаллической структуры диборида, по данным рентгенофазового анализа, vol.%: $c\text{BN} - 77$, $\text{AlN} - 11$, $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2 - 12$.

Уточнение кристаллической структуры диборида проводили по 14 отражениям дифрактограммы (табл. 1).

В качестве стартовой модели, как и в работах [2,3], была взята модель структуры типа AlB_2 , в которой правильная система точек $2d$ полностью за-

нята атомами бора, а атомы титана и алюминия статистически размещены в правильной системе точек $1a$ пространственной группы $R\bar{6}/mmm$. Проведенный расчет показал, что правильная система точек $1a$ бездефектна, а состав диборида отвечает формуле $Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$ (фактор расходимости равен 0.060) (табл. 2).

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограмм фазы структурного типа AlB_2 в композите, полученном спеканием шихты $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$ при $p = 4.2$ ГПа, $T = 1750$ К в $Cu K\alpha$ -излучении

d, nm		I		hkl	d, nm		I		hkl
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент		Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	
0.3233	0.3233	158	157	0 0 1	0.1313	–	44	34	0 2 0
0.2626	0.2625	513	482	0 1 0	0.1217	0.1217	130	131	0 2 1
0.2038	0.2038	980	1000	0 1 1	0.1106	0.1106	122	118	1 1 2
0.1616	0.1616	90	86	0 0 2	0.1078	–	4	–	0 0 3
0.1516	0.1516	208	160	1 1 0	0.1019	0.1019	35	34	0 2 2
0.1377	0.1375	107	184	0 1 2	0.0997	0.0997	70	119	0 1 3
0.1373		67		1 1 1	0.0993		32		1 2 0

Таблица 2

Результаты определения кристаллографических характеристик для соединения структурного типа AlB_2

Атом	Позиция	x	y	z
Ti (0.67), Al (0.33)	$1a$	0	0	0
B	$2d$	0.333	0.667	0.5
Пространственная группа		$R\bar{6}/mmm$ (191)		
Периоды решетки, nm		$a = 0.30325(5)$, $c = 0.32330(6)$		
Независимые отражения		14		
Изотропная температурная поправка $B, 10^2 nm^2$		$B = 0.89(2)$		
Фактор расходимости		$R = 0.060$		

Примечание. Состав соединения: 22.2 at.% Ti, 11.1 at.% Al, 66.7 at.% B.

Параметры p , T -синтеза композитов, а также литературные и экспериментально полученные в данной работе значения объемов кристаллической решетки исходного порошка диборида титана и фазы $Ti_xAl_{1-x}B_2$ сведены в табл. 3.

Прежде всего следует отметить, что спекание при высоком давлении исходного порошка TiB_2 не изменяло комплектность его кристаллической решетки – вакансии в позиции $1a$ сохранялись (см. № 1 и 4 в табл. 3). В [11] было показано, что синтезированный под высоким давлением диборид алюминия также имеет некомплектную решетку. Приведенные в табл. 3 результаты данного исследования показали, что в кристаллической решетке твер-

дого раствора $Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$, образующегося при высоком давлении, как и в [2], позиции $1a$ полностью укомплектованы атомами титана и алюминия.

Таблица 3

Условия синтеза композитов и объем кристаллической решетки фазовых составляющих со структурой типа AlB_2

№ п/п	Система	p , GPa	T , К	Фаза	V , nm^3	Источник
1	Исходный TiB_2	–	–	$Ti_{0.97}B_2$	0.02565(1)	Данная работа
2	$cBN-Al-TiB_2$	4.2	1750	$Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$	0.02575(1)	Данная работа
3	$cBN-Al-TiB_2$	7.7	2300	$Ti_{0.76}Al_{0.24}B_2$	0.02565(1)	[2]
4	TiB_2	7.7	2300	$Ti_{0.94}B_2$	0.02566(1)	[2]
5	$cBN-Al-TiC$	4.2	1750	$Ti_{0.46}Al_{0.54}B_2$	0.02575(2)	[3]
6	TiB_2	–	–	$Ti_{0.94-0.97}B_2$	0.02563	[12]
7	$cBN-Al$	4.2	1750	$Al_{0.9}B_2$	0.02567(5)	[11]

Примечание. В скобках – ошибка в последней цифре.

Из табл. 3 видно, что количественное соотношение Ti и Al в твердом растворе $Ti-Al-B$ зависит от состава исходной шихты. В композитах системы $cBN-Al-TiB_2$ в твердом растворе преобладает титан ($x = 0.67-0.76$), в композитах системы $cBN-Al-TiC$ соотношение титана и алюминия эквимольное. Это, по-видимому, можно объяснить различной растворимостью титана в расплаве алюминия, что обусловлено влиянием на этот процесс углерода.

Из представленных в табл. 3 данных видно также, что на объем кристаллической решетки твердого раствора $Ti_xAl_{1-x}B_2$ влияют p , T -параметры реакционного взаимодействия. Существенное увеличение объема кристаллической решетки твердого раствора наблюдали в образцах, полученных при $p = 4.2$ GPa, $T = 1750$ К.

Если исходить из баланса масс реакции (1), то в композитах, полученных спеканием шихты $cBN + 10\% Al + 5\% TiB_2$, образование наряду с нитридом алюминия фазы $Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$ привело бы к наличию в продуктах реакции несвязанных B и Al . Однако, поскольку других боридных фаз в продуктах синтеза выявлено не было, можно было предположить, что AlN растворяет бор и образует твердый раствор с решеткой вюрцита.

Для проверки этого предположения было проведено уточнение кристаллической структуры AlN , содержащегося в исследуемом композите. При этом моделировали возможные варианты размещения бора по правильным системам точек $2a$ и $2b$ пространственной группы $R\bar{6}3mc$. В результате проведенных расчетов наилучшее соответствие между экспериментальными и рассчитанными значениями интенсивностей отражений дифрактограммы было достигнуто для модели, предполагающей внедрение бора в междуузлия структуры типа ZnS -вюрцит (частичное заполнение атомами бора пра-

вильной системы точек $12h$). Результаты расчета дифрактограммы фазы AlN и кристаллографические параметры его кристаллической структуры приведены в табл. 4.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях реакционного спекания композита на основе шихты $c\text{BN-Al-TiB}_2$ при указанных выше значениях параметров синтеза может образоваться твердый раствор на основе нитрида алюминия состава $\text{Al}_{0.9}\text{NB}_{0.42}$.

Таблица 4

Результаты определения кристаллографических характеристик для соединения AlN с решеткой типа вюрцита, полученного спеканием шихты $c\text{BN-5\% TiB}_2-10\% \text{ Al}$ при $p = 4.2 \text{ GPa}$, $T = 1750 \text{ K}$

Атом	Позиция	Коэффициент заполнения позиции	x	y	z
Al	$2a$	0.90(2)	0.333	0.667	0
N	$2b$	1.00(1)	0.333	0.667	0.386(2)
B	$12h$	0.07(1)	0.333	0	0.588(9)
Пространственная группа			$R\bar{6}3mc$ (186)		
Периоды решетки, nm			$a = 0.31099(3)$, $c = 0.49728(5)$		
Независимые отражения			22		
Изотропная температурная поправка B , 10^2 nm^2			$B = 3.22(3)$		
Фактор расхожимости			$R = 0.045$		

Примечание. Состав соединения: 38.8 at.% Al, 43.0 at.% N, 18.2 at.% B.

Электронно-микроскопические исследования. Изучение поверхностей изломов образцов на растровом электронном микроскопе показало, что структура их состоит из крупных (диапазон размеров 5–10 μm) зерен матричной фазы $c\text{BN}$ и мелкозернистой связки, которая достаточно однородно распределена вокруг зерен $c\text{BN}$ (рис. 1).

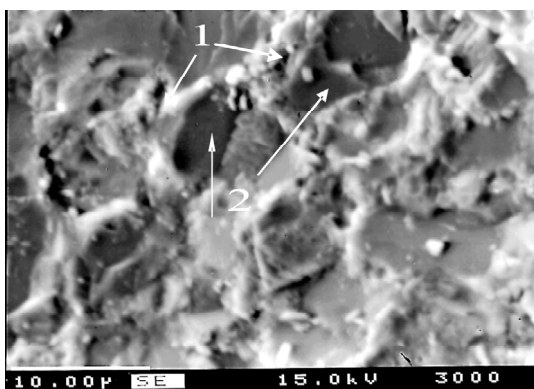


Рис. 1. Типичное изображение на растровом электронном микроскопе микро-структуры поверхности излома композита из шихты $c\text{BN-5\% TiB}_2-10\% \text{ Al}$ после спекания при $p = 7.7 \text{ GPa}$, $T = 1750 \text{ K}$: 1 – связка, 2 – поверхности скола зерен $c\text{BN}$

Исследование поверхности образца в характеристическом излучении титана, алюминия, бора и азота показало, что элементы в связке иногда распределены автономно, а иногда перекрываются. Можно выделить четыре

типичных случая сочетания элементов в связке: Al–B–N; Ti–B–N; Al–Ti–B–N с различным содержанием алюминия.

Исследованиями методами просвечивающей электронной микроскопии подтверждено, что связка во всех изученных композициях распределена достаточно однородно, а ее состав и микроструктура отличаются по объему образцов. В целом по результатам исследований, проведенных в рамках данной работы, можно выделить несколько структурных типов связующей составляющей.

1. Связка представлена полностью нанодисперсным (размеры зерен ≤ 100 nm) нитридом алюминия. Зерна *c*BN являются сильнодеформированными, в них содержатся тонкие микродвойники и группы дислокаций. Типичный фрагмент микроструктуры и его микроэлектроннограмма (МЭГ) приведены на рис. 2. Среди исследованных композитов наибольшая доля такой связки характерна для образцов с длительностью спекания не более 60 с.

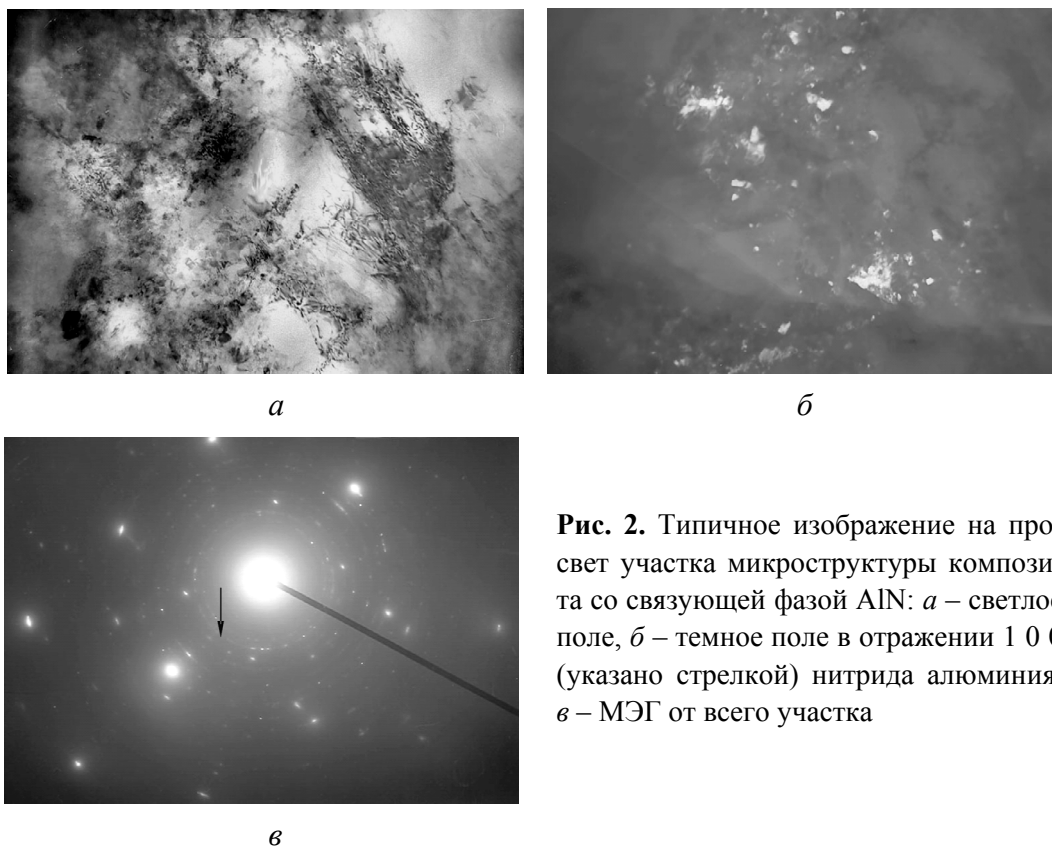


Рис. 2. Типичное изображение на просвет участка микроструктуры композита со связующей фазой AlN: *a* – светлое поле, *б* – темное поле в отражении 1 0 0 (указано стрелкой) нитрида алюминия, *в* – МЭГ от всего участка

2. Связка на основе субдисперсного (диапазон размеров 5–200 nm) диборида титана, контактирующая с зернами *c*BN через слой нанодисперсной (размеры зерен ≤ 30 nm) промежуточной фазы. Типичная микроструктура такой связки приведена на рис. 3*а,б*. По данным микродифракционных исследований, отражения от промежуточной фазы часто сопутствуют отражениям диборида титана. Наиболее типичный случай – это их закономерное расположение (на одном радиусе) по отношению к отражениям 1 0 1 дибо-

рида титана и отражениям $1\ 1\ 1$ $c\text{BN}$ (рис. 3, *з*). Наблюдаемое межплоскостное расстояние промежуточной фазы составляет ~ 0.233 нм. Исходя из того, что при контактировании TiB_2 – $c\text{BN}$ наиболее вероятно образование тройной фазы, а также на основании известного факта существования единственного соединения такого состава, определенное расстояние $d \sim 0.233$ нм может быть приписано отражению $1\ 0\ 1$ тройной фазы $\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$.

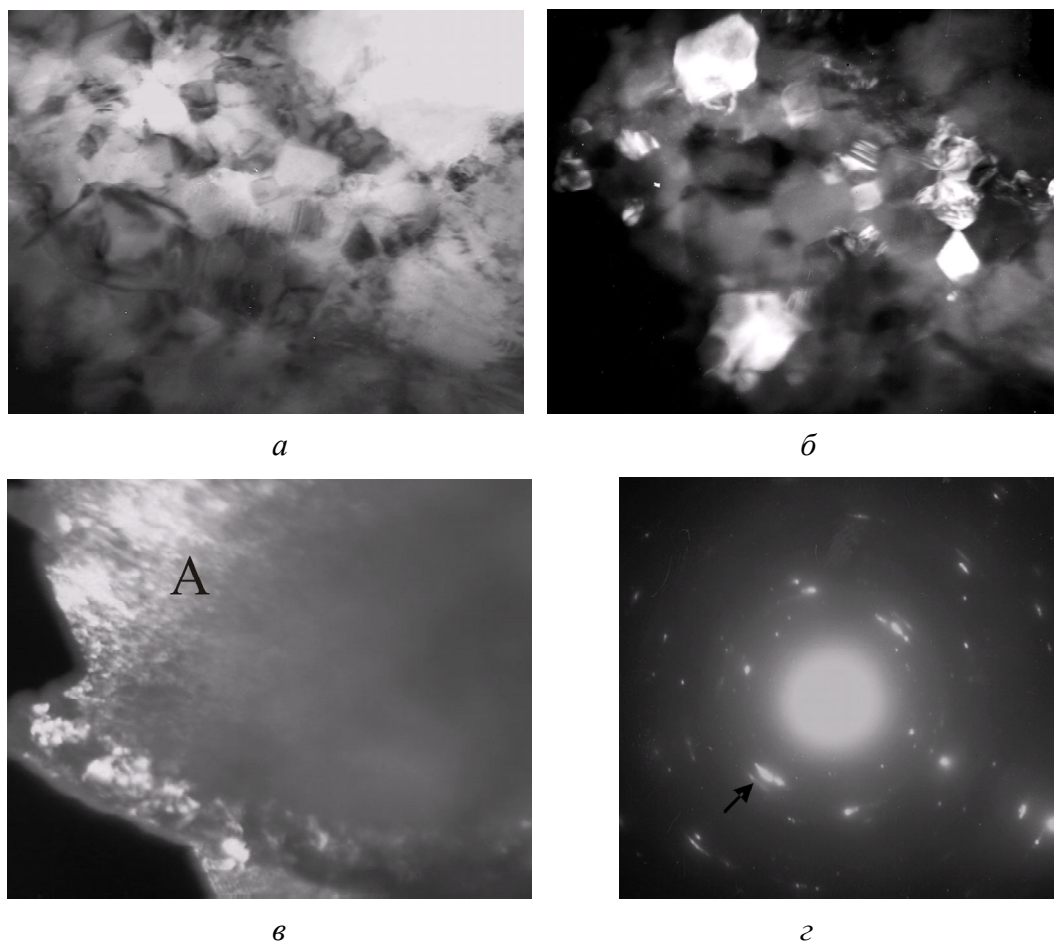


Рис. 3. Типичное электронно-микроскопическое изображение фрагмента микро-структуры со связкой на основе TiB_2 , контактирующей с зернами $c\text{BN}$ через прослойку промежуточной фазы: *а* – светлое поле; *б*, *в* – темное поле в отражениях соответственно $(101_{\text{TiB}_2} + 101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}})$ и $101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}}$; *з* – МЭГ от всего участка, стрелкой указано сочетание отражений $(111_{c\text{BN}} + 101_{\text{TiB}_2} + 101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}})$

При сравнении светло- и темнопольного изображений фрагмента микро-структуры (зерно $c\text{BN}$ + связка) видно, что нанодисперсные образования формируются по периметру монолитного зерна $c\text{BN}$. Темнопольное изображение участка с такими образованиями в спутниковом отражении приведено на рис. 3, *в*.

На рис. 3 выявляется еще одна особенность микроструктуры промежуточного слоя между $c\text{BN}$ и слоем поликристаллического TiB_2 . Видно, что в

области *A* поверхность раздела между зерном *c*BN и веществом промежуточного слоя не выявляется, т.е. фактически зона промежуточного слоя формируется путем продвижения ее в глубь зерна *c*BN. Подобная особенность чаще всего наблюдается для композитов, полученных при длительности спекания 300 с. Характерная микроструктура для такого композита приведена на рис. 4.

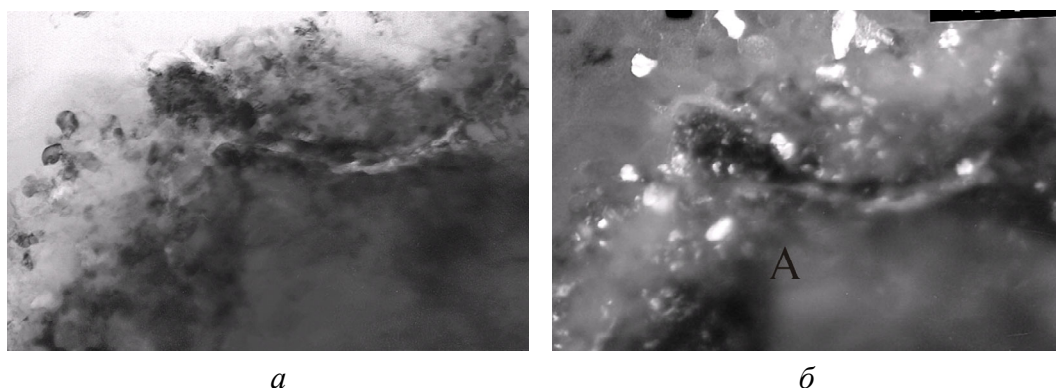


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение области связки на основе диборида титана на зерне *c*BN: *a* – светлопольное, *б* – темнопольное

Отмеченные особенности структурного состояния рассматриваемого типа связки позволяют предполагать, что в процессе спекания при контактировании *c*BN и TiB_2 (в отсутствие алюминия или же при его незначительном содержании) происходит образование твердого раствора, на основе которого и формируется нанодисперсный промежуточный слой между *c*BN и TiB_2 . Формирование такого раствора является возможным за счет поатомной диффузии или же с участием реакции образования нитрида титана при взаимодействии *c*BN и TiB_2 .

3. Связка, представляющая собой монолитные прослойки между зернами *c*BN. Судя по морфологическим признакам, такая связка образована на основе жидкой фазы. По структурному состоянию можно выделить два ее типа.

Первый тип является характерным для композитов, полученных при длительности спекания не более 60 с. Связка обычно имеет сплошные морфологически плоские поверхности сопряжения с зернами *c*BN (рис. 5). Анализ МЭГ от таких прослоек позволяет предполагать наличие в последних твердых растворов на основе алюминия, а также выделений состава $Ti_{68}B_{10}N_{22}$. Наличие растворов подтверждается присутствием сильно размытых отражений алюминия, а наличие отмеченного выделения – присутствием сетки рефлексов с межплоскостными расстояниями $d \sim 5.04$ nm и $d \sim 2.3$ nm. Такое сочетание d является характерным только для соединения $Ti_{68}B_{10}N_{22}$ из всех возможных фаз, которые могут быть образованы в этой системе. Формирование подобного соединения может указывать на то, что раствор на основе алюминия в процессе спекания композитов был обогащен титаном или же, возможно, имело место сплавообразование в системе Al– TiB_2 –BN.

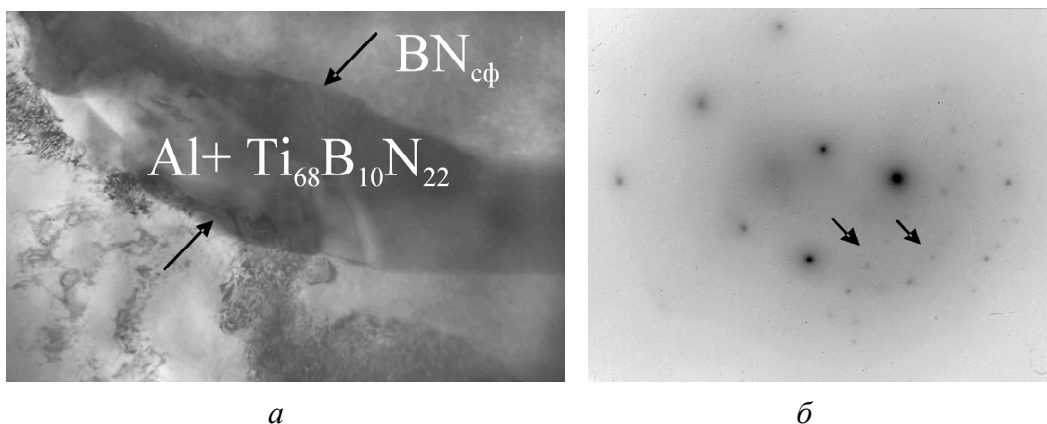


Рис. 5. Изображение участка микроструктуры (*a*), имеющего слой связки (выделен стрелками), в котором содержатся алюминий и борнитрид титана, и МЭГ (*б*) от участка, включающего ($Al + Ti_{68}B_{10}N_{22}$); для алюминия характерны отражения с диффузными ореолами, для борнитрида – слабые отражения, на основе которых сформирована сетка (отмечено стрелками)

Второй тип связки является характерным для композитов, полученных при длительности спекания 300 с. Связка представлена в виде монолитных сильнодеформированных слоев, контактирующих с зернами *c*BN через слой мелких зерен. На рис. 6 приведен типичный участок, где имеется зерно *c*BN (с тонким двойником) с выделениями (размерами от 50 до 200 нм) борнитрида титана состава $Ti_{68}B_{10}N_{22}$, расположенными по границе зерна. Состав выделений идентифицирован при анализе МЭГ по присутствию сильных отражений с межплоскостным расстоянием, близким к $d = 0.505$ нм, которые могут быть приписаны отражениям 0 0 1 указанного борнитрида титана. На рис. 6,б показан ряд отражений от видимого на рис. 6,а,г выделения. Граница сопряжения как прослойки, так и выделений с зернами сфалеритного нитрида бора является сплошной, но сильно рельефной. Что касается механизма образования фазы состава $Ti_{68}B_{10}N_{22}$ в этом случае, то ее формирование при спекании, наиболее вероятно, проходит, как и в случае связки первого типа, с участием расплава на основе алюминия, содержащего растворенные титан и бор и контактирующего с зернами *c*BN. Учитывая значительную рельефность поверхности сопряжения *c*BN с выделениями, можно предполагать формирование последних в приповерхностных слоях зерен *c*BN, представляющих собой скорее всего твердый раствор состава Ti–B–N.

Результаты электронной микроскопии свидетельствуют о значительной неоднородности состава связки в композициях системы *c*BN–Al–TiB₂. Они позволяют предполагать, что спекание таких композиций при высоком давлении проходит с участием нескольких процессов структурных превращений, механизмы протекания которых определяются природой контактирования основной фазовой составляющей *c*BN с активирующими добавками Al и TiB₂. Полученные данные могут служить основой для заключения, что к началу спекания в исследованных композитах имеются разнородные контакты:

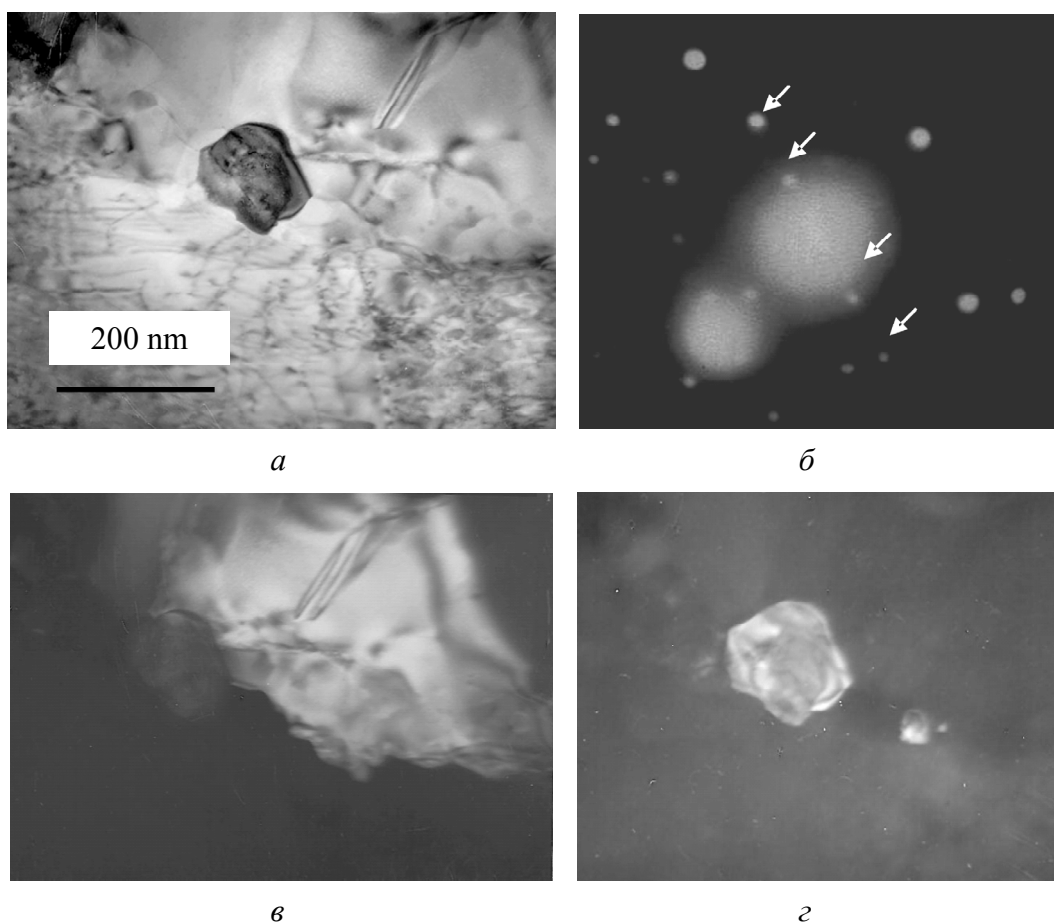


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение связки на основе Al и выделения $Ti_{68}B_{10}N_{22}$: *а* – светлое поле; *б* – МЭГ; *в*, *г* – темное поле *cBN* и $Ti_{68}B_{10}N_{22}$ соответственно

(*cBN* + Al) – в поверхности их сопряжения образуется нитрид алюминия (см. рис. 2);

(*cBN* + TiB_2) – при их контактировании имеет место образование твердых растворов, на основе которых формируются нанодисперсные прослойки между зернами нитрида бора и диборида титана (рис. 3, 4);

(*cBN* + TiB_2 + Al) – совместное их взаимодействие проходит с образованием твердых растворов состава B–N–Ti–Al, способных быть основой для выделения из них зерен составов B–N–Ti (см. рис. 6).

По результатам микродифракционных исследований можно предполагать возможность образования твердого раствора состава $Ti_{68}B_{10}N_{22}$.

Сравнение результатов рентгеновского анализа, указывающих на образование в исследованных композитах твердых растворов составов $Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$ и $Al_{0.76}N_{0.85}B_{0.36}$, с результатами электронной микроскопии позволяет представить, что именно образованием твердых растворов с участием *cBN* и TiB_2 можно объяснить экспериментальные данные по уменьшению количественной доли *cBN* и увеличению TiB_2 в композитах по срав-

нению с их содержанием в исходной шихте [1]. Этим же обусловлен и факт большего уменьшения cBN с возрастанием количества TiB_2 вследствие увеличения протяженности контактов между этими фазами.

Выводы

1. Методом рентгеноструктурного анализа образцов композита, полученного реакционным спеканием при высоком давлении шихты $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$, установлено, что в его составе содержатся cBN и твердые растворы на базе кристаллических решеток TiB_2 (структурного типа AlB_2) и AlN (вюрцита). В результате расчета дифрактограмм для уточнения правильных позиций атомов в кристаллической решетке обнаруженных твердых растворов установлено, что первый из них ($Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$) наиболее соответствует модели комплектной решетки со статистически распределенными атомами титана и алюминия в позиции $2a$. Кристаллическая решетка второго ($Al_{0.9}NB_{0.42}$) наиболее соответствует модели, предполагающей внедрение бора в междоузлия структуры типа ZnS -вюрцит (частичное заполнение атомами бора правильной системы точек $12h$), а также наличие вакансий в правильной позиции алюминия $2a$.

2. Результаты исследований методами электронной микроскопии позволяют заключить, что реакционное спекание в системе $cBN-TiB_2-Al$ при высоком давлении определяется совокупным действием таких процессов: контактного независимого взаимодействия алюминия и диборида титана с нитридом бора, растворения титана, бора и азота в расплаве алюминия, кристаллизации из растворов. Неоднородная концентрация этих элементов в расплаве, вызванная прежде всего недостаточной степенью гомогенности шихты, приводит к тому, что помимо основного взаимодействия в системе $Al-Ti-B-N$, приводящего к образованию фаз, идентифицированных методом рентгеновской дифрактометрии, в отдельных локальных объемах реакционное взаимодействие может происходить в системах $Al-B-N$ и $Al-Ti-B$.

3. В структуре композитов по границам зерен cBN обнаружены сплошные прослойки и выделения (размерами от 50 до 200 nm), идентифицированные методом микродифракции как боронитрид титана состава $Ti_{68}B_{10}N_{22}$. Однако представляется, что для окончательного заключения о формировании этой фазы необходимы дополнительные исследования с использованием модельных экспериментов.

1. Т.А. Гарбуз, Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, в сб.: Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, вып. 9, 271 (2006).
2. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Сверхтвердые материалы № 3, 92 (2008).

3. *Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив*, Сверхтвердые материалы № 5, 25 (2008).
4. *В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров*, Журнал структурной химии **46**, 822 (2005).
5. *В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров и др.*, Журнал структурной химии **42**, 120 (2001).
6. *А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Д.Л. Новиков*, ФТТ **39**, 1035 (1997).
7. *Д.В. Штанский*, Российский химический журнал **46**, № 5, 81 (2002).
8. *Т.Н. Колобянина*, УФН **172**, 1361 (2002).
9. *Н.П. Беженар*, Сверхтвердые материалы, Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов, Н.В. Новиков (ред.), ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, Киев (2003), с. 234.
10. *В.Я. Маркив, Н.М. Белявина*, Тез. доп. II Міжнар. конф. «Конструкційні та функціональні матеріали», Львів (1997), с. 260–261.
11. *Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, А.А. Шульженко*, Доп. НАН України № 9, 76 (2007).
12. *Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев*, Высокотемпературные бориды, Металлургия, Москва (1991).

Н.П. Беженар, Т.А. Гарбуз, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Г.С. Олійник

ФАЗОВИЙ СКЛАД І СТРУКТУРА КОМПОЗИТІВ $cBN-TiB_2-Al$, ОТРИМАНИХ СПІКАННЯМ ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Методами рентгеноструктурного аналізу і електронної мікроскопії досліджено фазовий склад і структуру зразків композиту, отриманого реакційним спіканням при високому тиску шихти $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$. Встановлено, що в його складі містяться cBN і тверді розчини на базі кристалічних решіток TiB_2 (структурного типу AlB_2) і AlN (вюрціта). В структурі композитів по межах зерен cBN виявлено суцільні прошарки і виділення (розмірами від 50 до 200 nm), ідентифіковані методом мікродифракції як боронітрид титана складу $Ti_{68}B_{10}N_{22}$.

N.P. Bezhenar, T.A. Garbuz, S.A. Bozhko, N.N. Beljavina, V. Ja. Markiv, G.S. Olejnik

PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF $cBN-TiB_2-Al$ OBTAINED BY HIGH-PRESSURE SINTERING

By X-ray diffraction analysis and electron microscopy methods it has been investigated phase composition and structure of samples of composites obtained by high-pressure sintering of a charge $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$. It is shown that cBN and solid solutions based on TiB_2 (structural type AlB_2) and AlN (blende) crystal lattices are contained in its composition. In structure of the composites, at the cBN grain boundaries continuous layers and precipitates (50 to 200 nm in size), identified by the method the microdiffraction as $Ti_{68}B_{10}N_{22}$ have been detected.

Fig. 1. A typical picture of the microstructure of composite fracture surface from a charge $c\text{BN}$ -5 % TiB_2 -10% Al after sintering at $p = 7.7$ GPa, $T = 1750$ K taken by scanning electron microscope: 1 – binding phase, 2 – cleaved surfaces of $c\text{BN}$ grains

Fig. 2. A typical transmission picture of the composite microstructure section with binding phase AlN: a – bright-field image, b – dark-field in reflection 1 0 0 (shown by arrow) of AlN, c – microelectron-diffraction (MED) pattern from the whole section

Fig. 3. A typical electron-microscopic picture of the microstructure fragment with TiB_2 -based binding phase contacting with $c\text{BN}$ grains through intermediate phase layer: a – bright-field image; b , c – dark-field in reflections ($101_{\text{TiB}_2} + 101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}}$) and $101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}}$; d – MED from the whole section, combination of reflections ($111_{c\text{BN}} + 101_{\text{TiB}_2} + 101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}}$) is shown by arrow

Fig. 4. Electron-microscopic picture of the TiB_2 -based binding phase area on grain $c\text{BN}$: a – bright-field image, b – dark-field

Fig. 5. A picture of the microstructure section (a) containing the binding phase layer (shown by arrows) ($\text{Al} + \text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$) and MED (b) from the section containing $\text{Al} + \text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$; aluminium is typical of reflections with diffuse halo, boronitride – weak reflections with network formed (shown by arrows)

Fig. 6. Electron-microscopic picture of Al-based binding layer and $\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$ precipitations: a – bright field; b – MED; c , d – $c\text{BN}$ and $\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$, dark field

PASC: 81.20.Ev

Г.П. Богатырева, Г.Д. Ильницкая, М.А. Маринич, Г.Ф. Невструев,
А.Н. Панова, В.А. Билоченко, О.В. Лещенко

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина
E-mail: bogatyreva@ism.kiev.ua

В ходе выполнения экспериментов было установлено, что скорость окисления зерен алмазов, синтезированных в Ni-Mn-C, выше в 3 раза, чем для синтезированных на основе Fe-Co-C-системы. Потеря массы алмазных образцов, обрабатываемых в аргоне, незначительна. Скорость окисления алмазных шлифпорошков, синтезированных в ростовых системах Ni-Mn-C и Fe-Co-C, повышается с уменьшением прочности. Установлено, что скорость окисления зерен алмазов на воздухе зависит от дефектности их поверхности, природы и количества включений. Для исследованных алмазов с ростом концентрации металлических включений в них скорость окисления повышается.

Введение

Развитие прогрессивных технологий обработки материалов с использованием алмазного инструмента требует применения в нем алмазных порошков повышенного качества с контролируемыми характеристиками по прочности и, особенно, термостойкости, поскольку обычно алмазный инструмент работает в воздушной среде при температурах не менее 1000°C [1].

В связи с этим исследование влияния физико-химических свойств на физико-механические (эксплуатационные) характеристики алмазов является весьма актуальным. Термостойкость порошков сверхтвердых материалов, как и любых хрупких материалов, характеризуется их способностью выдерживать без разрушения резкие смены температуры. Как правило, термостойкость порошков сверхтвердых материалов, в том числе и синтетического алмаза, определяется способностью зерен сохранять прочностные характеристики в результате термической обработки при определенных температурах [2–4].

При нагреве порошков синтетических алмазов до температуры свыше 900°C происходит разрушение большого числа зерен. Разрушение алмазов в

стадии изготовления инструмента существенно снижает технико-экономическую эффективность его использования. Прочность после высокотемпературной обработки зерен алмазов, которую мы не отождествляем с понятием «термостойкость (теплостойкость)», тесно связана с графитизацией и окислением, т.е. процессами, происходящими на поверхности зерен алмазных шлифпорошков при нагреве [5–7].

Методика эксперимента

Объект исследования – алмазные шлифпорошки зернистости 400/315, синтезированные в двух ростовых системах: Ni–Mn–C и Fe–Co–C.

Цель исследования – установление зависимости между физико-химическими и физико-механическими свойствами порошков синтетического алмаза при температурных нагрузках (нагреве и соответственно окислении).

Перед началом процесса окисления исследуемые шлифпорошки были разделены методом магнитной сепарации на сепараторе 138Т в магнитном поле от 0 до 15 кОе на образцы (№ 1, № 2 и № 3 для каждой ростовой системы), различающиеся между собой по содержанию в них внутрикристаллических металлических включений [8]. Затем каждый образец был разделен на навески, одна из которых являлась исходной, другая была обработана в 5%-ном растворе H_3BO_4 .

Все образцы алмазов подвергали окислению на воздухе при температуре 900°C в течение различного времени: от 10 min до 6 h. Результаты окисления зерен алмаза оценивали по убыли массы. Параллельно, при тех же условиях проводили обработку образцов алмазных порошков в атмосфере аргона.

Прочностные характеристики алмазных шлифпорошков определяли по измерению показателей прочности при статическом сжатии алмазных зерен на установке ДА-3 по методике ДСТУ 3292 [9].

Дефектность поверхности зерен алмазных шлифпорошков оценивали по коэффициенту поверхностной активности, который определяли магнитным методом по количеству закрепившихся на дефектных участках поверхности зерен алмаза ферромагнитных частиц на опытной установке по измерению магнитной восприимчивости (производства ИСМ) [10,11]

Результаты экспериментов и их обсуждение

В полученных образцах алмаза были определены содержание включений (β , %) и прочность (P , N), оценена дефектность поверхности зерен по измерению коэффициента поверхностной активности K_a . Затем образцы алмазных шлифпорошков обеих ростовых систем (Ni–Mn–C и Fe–Co–C) подвергали термоокислению при температуре 900°C в воздушной и инертной (Ar) средах, определяли по убыли массы образцов (Δm , %) скорость окисления в единицу времени (V , g/s). Результаты этих исследований представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что для всех образцов скорость окисления алмазных шлифпорошков, синтезированных в системе Ni–Mn–C, значительно выше,

чем для синтезированных в системе Fe–Co–C. При этом, естественно, скорость окисления образцов каждой ростовой системы значительно выше при окислении на воздухе, чем в инертной среде.

Таблица 1

Результаты исследований алмазных шлифпорошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Co–C

№ образца	β , %	K_a , %	Прочность P , N	Скорость окисления V , g/s	
				на воздухе	в аргоне
Система Ni–Mn–C					
1	1.108	0.13	218.5	15.0	2.8
2	2.138	0.64	130.0	22.3	3.3
3	3.017	1.04	33.8	28.1	3.9
Fe–Co–C					
1	0.14	0.05	230.0	4.4	1.8
2	0.15	0.10	179.0	8.0	2.3
3	0.17	0.15	140.0	10.0	2.7

Для иллюстрации на рис. 1 приведены значения скорости окисления алмазных шлифпорошков образцов № 1 обеих ростовых систем в зависимости от газовой среды окисления: воздушной и инертной (Ar). Из рисунка следует, что скорость окисления зерен алмазов, синтезированных в системе Ni–Mn–C, выше в 3 раза, чем для синтезированных в системе Fe–Co–C. Потеря массы алмазных образцов, обрабатываемых в аргоне, незначительна.

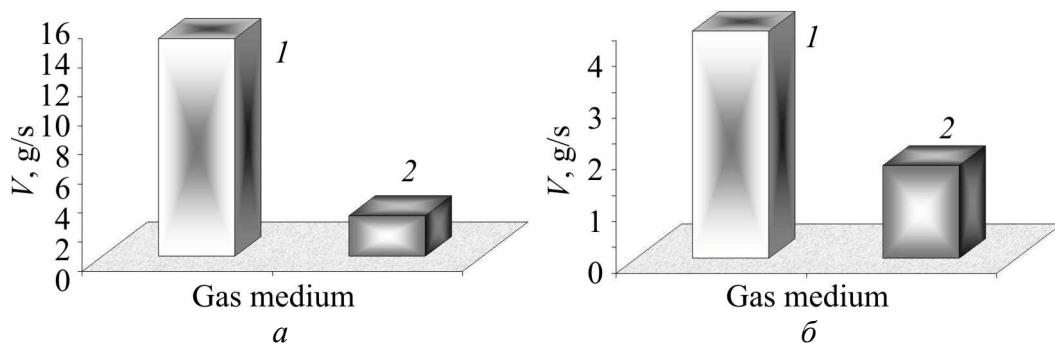


Рис. 1. Скорость окисления алмазных шлифпорошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C (а) и Fe–Co–C (б), в зависимости от газовой среды окисления: 1 – воздушная, 2 – инертная (аргон)

Образцы алмазов – исходные и обработанные H_3BO_4 – подвергали окислению на воздухе при температуре $900^\circ C$ в течение различного времени: от 10 min до 6 h. Результаты окисления (потеря массы) зерен алмаза, синтезированных в системе Ni–Mn–C, показаны на рис. 2 в виде кривых, которые представляют собой потерю массы порошков алмаза с разным содержанием включений. Из рисунка следует, что с повышением содержания включений в зернах алмаза потеря массы зерен при термоокислении возрастает. Во всех образцах, обработанных H_3BO_4 , потеря массы меньше по сравнению с исходными образцами.

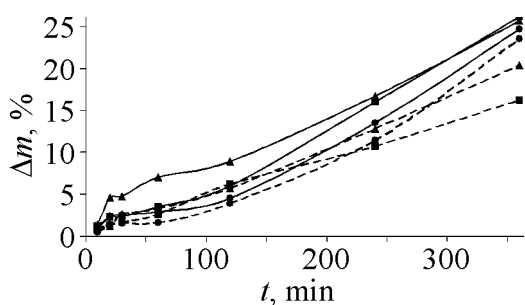


Рис. 2. Потеря массы алмазов образцов № 1 (●), 2 (■), 3 (▲), исходных (—) и обработанных H_3VO_4 (---)

Скорость окисления зерен алмазов как на воздухе, так и в инертной среде зависит от прочности, являющейся основным показателем качества алмазных шлифпорошков. На рис. 3,а представлены изменения показателя прочности при статической разрушающей нагрузке исследованных алмазных шлифпорошков.

Из рисунка видно, что скорость окисления возрастает с уменьшением

прочности для порошков обеих ростовых систем. Однако скорость окисления выше для алмазных шлифпорошков ростовой системы Ni–Mn–C, прочность зерен которых несколько ниже.

Проведенные эксперименты показали, что скорость окисления алмазных шлифпорошков изменяется в зависимости от дефектности поверхности их зерен (рис. 3,б). Как видно из рисунка, с увеличением степени дефектности поверхности алмазных шлифпорошков обеих ростовых систем скорость их окисления в воздушной среде возрастает.

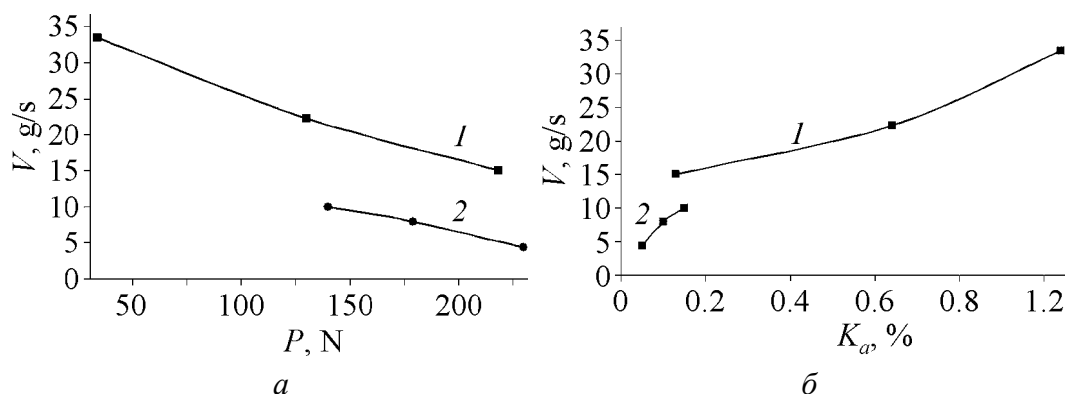


Рис. 3. Зависимости скорости окисления в воздушной среде алмазных шлифпорошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C (1) и Fe–Co–C (2), от прочности (а) и степени дефектности поверхности (б)

При исследовании образцов алмазных шлифпорошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Co–C, было определено общее содержание включений в порошках алмаза (табл. 1). Установлено, что для алмазов обеих ростовых систем с повышением концентрации металлических включений в них скорость окисления возрастает.

В табл. 2 приведены температура начала окисления алмазов и температура, при которой появляются эндо- и экзоэффекты для алмазов, синтезированных в Fe–Co–C ростовой системе. Из таблицы следует, что температуры начала окисления и появления эндоэффекта совпадают. Это свидетельствует о том, что эндоэффект связан с затратой энергии на сложный процесс начала

окисления, включающий в себя такие этапы, как адсорбция кислорода, графитизация, образование монооксида углерода (CO) и десорбция его с поверхности. Экзоэффекты могут, по-видимому, быть связаны с образованием двуоксида углерода (CO₂).

Таблица 2

Результаты дериватографических исследований для алмазных шлифпорошков, синтезированных в системе Fe–Co–C

№ образца	Температура начала окисления, °С	Эндоэффекты	Экзоэффекты
		°С	
1	878	878	1000
2	924	924	1057
3	874	894	994

Как следует из вышеприведенных данных, термостойкость к окислению на воздухе и прочность алмазных порошков зависят от концентрации в них металлических примесей. Чем выше содержание металлических примесей в алмазных порошках, тем ниже термостойкость к окислению и прочность. В связи с этим нами были разработаны специальная термохимическая обработка алмазных порошков, позволяющая существенно снизить концентрацию металлических примесей, и обработка порошков алмаза ингибиторами, например H₃BO₄. Это позволило значительно повысить их стойкость к окислению в газовой среде и улучшить эксплуатационные характеристики инструмента.

Выводы

1. Установлено, что скорость окисления зерен алмазов, синтезированных в системе Ni–Mn–C, выше в 3 раза, чем скорость окисления алмазов, синтезированных в системе Fe–Co–C.

2. Скорость окисления зерен алмазов как на воздухе, так и в инертной среде зависит от прочности, являющейся основным показателем качества алмазных шлифпорошков. Скорость окисления алмазных шлифпорошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Co–C, возрастает с уменьшением их прочности. Установлено, что скорость окисления зерен алмазов на воздухе зависит от дефектности их поверхности, природы и количества включений. Для алмазов, синтезированных в обеих ростовых системах, с ростом концентрации металлических включений в них скорость окисления возрастает.

1. *Н.В. Новиков, Е.М. Чистяков, Г.Н. Севастьяненко*, Инструментальный світ № 4–5, 36 (1999).
2. *Г.Б. Бокій, Г.Н. Безруков, Ю.А. Клюев, А.М. Налетов, В.И. Непша*, Природные и синтетические алмазы, Наука, Москва (1986).

3. *А.И. Чепуров, И.И. Федоров, В.М. Сонин*, Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, Новосибирск (1997).
4. *Г.С. Писаренко, А.И. Лебедев*, Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии, Наукова думка, Киев (1976).
5. *Физические свойства алмаза*. Справочник, Наукова думка, Киев (1987), с. 85–89.
6. *Э.А. Пугач, В.В. Огородник, Н.В. Цыпин и др.*, СТМ № 1, 29 (1979).
7. *Н.Д. Полянская*, Адгезия расплавов и пайка материалов № 9, 55 (1982).
8. *Г.П. Богатырева, В.Б. Крук, Г.Ф. Невструев и др.*, Синтетические алмазы вып. 6, 14 (1977).
9. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия, Взамен ГОСТ 9206-80; Введ. 01.01.97, Госстандарт Украины, Киев (1996).
10. *Г.Ф. Невструев, Г.Д. Ильницькая*, Пат. 65129 А України, МКИ G01N27/12. Спосіб оцінки дефектності зерен порошкового матеріалу, № 2003065196; Заявлено 05.06.2003; Опубл. 15.03.2004, Бюл. № 3.
11. *М88 України 90.258-2004*. Определение коэффициента поверхностной активности. Методика, ИСМ НАН Украины, Киев (2004).

Г.П. Богатырьова, Г.Д. Ильницька, М.А. Маринич, Г.Ф. Невструев, А.Н. Панова, В.А. Білоченко, О.В. Лещенко

ВЗАЇМОЗВ'ЯЗОК ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКІВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ

В ході виконання експериментів було встановлено, що швидкість окислення зерен алмазів, синтезованих в Ni–Mn–C, вище в 3 рази, ніж для синтезованих на основі Fe–Co–C-системи. Втрата маси алмазних зразків, які обробляються в аргоні, незначна. Швидкість окислення алмазних шліфпорошків, синтезованих у ростових системах Ni–Mn–C і Fe–Co–C, підвищується зі зменшенням міцності. Встановлено, що швидкість окислення зерен алмазів на повітрі залежить від дефектності їх поверхні, природи і кількості включень. Для досліджених алмазів із зростанням концентрації металевих включень в них швидкість окислення підвищується.

G.P. Bogatyreva, G.D. Ilnitskaya, M.A. Marinich, G.F. Nevstruev, A.N. Panova, V.A. Bilochenko, O.V. Leschenko

INTERRELATION OF PHYSICO-CHEMICAL AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF SYNTHETIC DIAMOND POWDERS

It has been found experimentally that oxidation rate of diamond grains synthesized in Ni–Mn–C system is 3 times higher in comparison with oxidation rate of those synthesized in Fe–Co–C system. Loss of diamond mass in the samples treated in argon is very small. Oxidation rate of diamond grinding powders synthesized both in Ni–Mn–C and Fe–Co–C systems increases with strength decrease. It has been ascertained that rate of diamond grains oxidation in air depends on the surface imperfection degree of the powders, char-

acter and quantity of impurities. Oxidation rate of the synthesized diamonds increases with the concentration of metal inclusions.

Fig. 1. Oxidation rate of diamond grinding powders synthesized in Ni–Mn–C (*a*) and Fe–Co–C (*b*) systems depending on the oxidation atmosphere: 1 – air, 2 – inert atmosphere (argon)

Fig. 2. Loss of diamond mass in samples № 1 (●), 2 (■) and 3 (▲): initial (—) and after treatment by H₃BO₄ (---)

Fig. 3. Dependences of the rate of oxidation in air for diamond grinding powders synthesized in Ni–Mn–C (1) and Fe–Co–C (2) systems on the strength (*a*) and surface imperfection degree (*b*)

PACS: 61.20.Ja, 61.20.Ne, 61.30.Hn, 68.35.Af

А.В. Хоменко, Н.В. Проданов

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ АЛМАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НА ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАТОНКОЙ ПЛЕНКИ ВОДЫ, ЗАКЛЮЧЕННОЙ МЕЖДУ НИМИ

Сумский государственный университет
ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, 240007, Украина
E-mail: prodk@rambler.ru

Представлены результаты моделирования методом молекулярной динамики (МД) ультратонкой пленки воды, сжатой между абсолютно жесткими алмазными пластинами с периодическим рельефом атомарного масштаба. Рассмотрены пленки толщиной в один и два молекулярных диаметра, для молекул воды использовалась TIP4P модель. Изучены равновесные и динамические характеристики системы в зависимости от внешней нагрузки (давления на поверхности) и силы сдвига. Проведено сравнение результатов моделирования систем с гладкими и шероховатыми поверхностями. Показано, что периодический рельеф атомарного масштаба качественно не влияет на большинство изученных свойств системы.

1. Введение

Пленка жидкости, сжатая между двумя твердыми поверхностями и имеющая толщину в несколько атомарных диаметров, называется граничной смазкой. При изучении трения она представляет особый интерес, который вызван как необычными свойствами подобных систем, так и их практической значимостью в функционировании микро- и макромашин с подвижными частями [1–4].

Одним из распространенных методов исследования граничной смазки является компьютерное МД-моделирование. В работе [6] проведено компьютерное МД-моделирование ультратонкой пленки воды, заключенной между абсолютно жесткими атомарно-плоскими алмазными поверхностями. Использована TIP4P модель молекул воды, в которой принято приближение абсолютной жесткости молекул [7]. Изучены равновесные и динамические характеристики системы в зависимости от толщины пленки, внешней нагрузки (давления на поверхности) и силы сдвига. Показано, что при повышении нагрузки наблюдается переход ультратонкой пленки воды в твердоподобное состояние, проявляющийся в уменьшении коэффициента диффу-

зии и, для большинства случаев, в образовании упорядоченных конфигураций молекул, в частности квазидискретных слоев молекул. Для пленки воды толщиной в два молекулярных диаметра выявлена тенденция к образованию упорядоченной структуры в плоскости слоев при высоких нагрузках. Изменение среднего по времени значения кинетической силы трения при изменении нагрузки удовлетворяет модели «булыжной мостовой» [2] в приближении преобладания адгезионных взаимодействий. Полученные при моделировании зависимости сдвиговых напряжений от нагрузки проявляют сходство с экспериментальными результатами для простых сферических молекул. При некоторых значениях параметров системы временные зависимости силы трения имеют пилообразный вид, который может свидетельствовать о наличии режима прилипания-скольжения (stick-slip).

В данной работе представлены результаты МД-моделирования описанной системы в случае, когда алмазные поверхности являются не атомарно-плоскими, а имеют периодический рельеф атомарного размера. Цель исследования – изучение влияния шероховатости поверхностей на поведение ультратонкой пленки воды и сравнение с результатами для атомарно-плоских пластин.

2. Модель

Моделирование проводили для плоской геометрии Куэтта, напоминающей экспериментальные системы, исследуемые с помощью аппарата поверхностных сил (АПС). Рассматривали ультратонкую пленку воды, ограниченную двумя твердыми стенками с периодическими граничными условиями в плоскости пластин, примененными как к жидкости, так и к поверхностям. Каждая стенка состоит из 1008 атомов углерода, образующих две (001) кристаллические поверхности с алмазной решеткой. Шероховатость (периодический рельеф) обеспечивали удалением 144 атомов, находящихся непосредственно на поверхности атомарно-плоских пластин. Исследовали пленки воды толщиной в один и два молекулярных диаметра между атомарно-шероховатыми поверхностями. Один слой молекул в начале моделирования содержит $14 \times 14 = 196$ молекул. На рис. 1 представлены начальные конфигурации системы для исследуемых пленок.

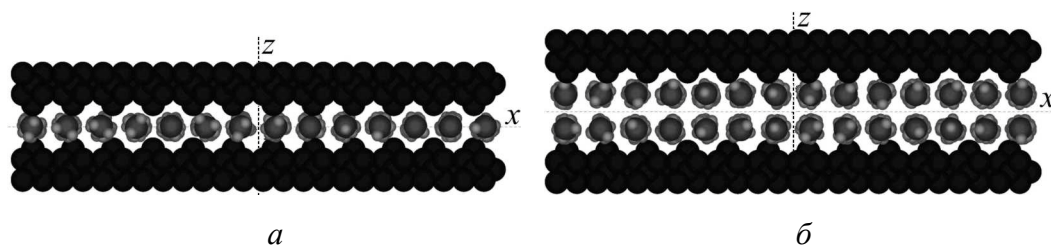


Рис. 1. Конфигурации исследуемой системы в начале моделирования для пленки воды, сжатой между атомарно-шероховатыми поверхностями и состоящей из одного (а) и двух (б) слоев молекул

Для визуализации атомов использовали эмпирические значения их ковалентных радиусов, которые для углерода, кислорода и водорода составляют соответственно 77, 73 и 37 pm (1 pm = 10^{-12} m), постоянная решетки алмаза равна 356.68 pm [8]. Молекулы воды в начале моделирования размещали в вершинах кубической решетки с постоянной решетки, отвечающей значению 1048 kg/m^3 плотности воды, близкому к объемному (при нормальных условиях) значению 1000 kg/m^3 . При этом молекулярная ориентация принимает случайные значения, угловая и линейная скорости каждой молекулы имеют величины, зависящие от температуры, и случайно выбранное направление. Начальное расстояние (щель) между поверхностями для одного слоя составляет 0.31 nm, для двух слоев – 0.62 nm. Горизонтальные размеры ячейки моделирования вдоль осей x и y одинаковы и составляют 4.28 nm.

Для имитации экспериментов моделирование проводили при постоянных значениях температуры и нагрузки, приложенной к стенкам. Температуру (298 K) поддерживали постоянной методом наложения ограничения [5,7], а нагрузку моделировали приложением постоянной силы L к каждому атому плоскостей вдоль оси z . Сдвиг также имитировали приложением постоянной горизонтальной силы F_S к каждому атому верхней поверхности вдоль оси x , соответствующей направлению [010], и в данной работе использовали алгоритм постоянной сдвигающей силы [9].

Молекулы воды считаются абсолютно жесткими, и для них применяется модель ТР4Р [7]. Она основана на четырех центрах, расположенных в одной плоскости. Два из них (обозначенные как М и О) связаны с ядром кислорода, другие два (Н) – с ядрами водорода. Энергия взаимодействия между двумя молекулами i и j состоит из двойной суммы по всем центрам обеих молекул:

$$u_{ij} = \sum_{k \in i} \sum_{l \in j} \left(\frac{q_k q_l}{r_{kl}} + \frac{A_{kl}}{r_{kl}^{12}} - \frac{C_{kl}}{r_{kl}^6} \right), \quad (1)$$

где $\mathbf{r}_{kl} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l$, $r_{kl} \equiv |\mathbf{r}_{kl}|$. Заряды имеют значения: $q_H = 0.52e$, $q_O = 0$, $q_M = -2q_H$, где $e = 1.9 \cdot 10^{-19}$ С. Параметры леннард-джонсовской (ЛД) части потенциала, действующей только между О-центрами, имеют значения: $A_{OO} \equiv A = 2.510 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{12} \cdot \text{J/mol}$, $C_{OO} \equiv C = 2.552 \text{ nm}^6 \cdot \text{J/mol}$.

В расчетах используются безразмерные величины. Единица измерения длины $\sigma = (A/C)^{1/6} = 0.315 \text{ nm}$, единица энергии $\varepsilon = A/(4\sigma^{12}) = 0.689 \text{ kJ/mol}$, единица измерения времени равна $t = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon} \approx 5.253 \cdot 10^{-12} \text{ s}$, за единицу измерения массы принимаем массу молекулы воды $m = 2.987 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. Также определяем единицу измерения заряда, в которой $q_H = 1$. Поскольку единица измерения энергии соответствует $\varepsilon/k_B = 78.2 \text{ K}$, типичная температура 298 K равна 3.8 в безразмерном виде. Используемый временной шаг имел значение $\Delta t = 0.0005$, в размерных единицах это составляет $2.627 \cdot 10^{-15} \text{ s}$.

Учитывали взаимодействия атомов поверхностей только с центром O молекулы воды. Потенциал имеет ЛД-вид

$$u_{ij} = \begin{cases} 4\epsilon_{CO} \left[\left(\frac{\sigma_{CO}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{CO}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \\ 0, \end{cases} \quad (2)$$

где первое равенство выполняется при $r_{ij} < r_c$, а второе – при $r_{ij} \geq r_c$; $r_c = 2.38$ nm (или 0.75 nm в размерном виде) – расстояние отсечки. Экспериментально установлено, что алмаз имеет высокую гидрофильность [10]. В экспериментах отмечалось, что слюда также гидрофильна. Для имитации этих условий в модели использовали следующие значения величин: $\epsilon_{CO} = 2$, $\sigma_{CO} = 0.86$, отвечающих вдвое большему притяжению молекул воды к атомам углерода, чем друг к другу.

В моделировании фигурируют классические уравнения движения. Ввиду абсолютной жесткости поверхностей рассматривали движение их центра масс. Для верхней стенки уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} M\ddot{X} &= F_x + F_S N_p, \\ M\ddot{Y} &= F_y, \\ M\ddot{Z} &= F_z + L N_p, \end{aligned} \quad (3)$$

где X, Y, Z – координаты центра масс верхней пластины; N_p – количество атомов стенки; $M = N_p m_C$ – масса поверхности; $m_C = 0.67$ – масса атома углерода; F_x, F_y, F_z – компоненты результирующей силы, действующей на поверхность со стороны воды. Для нижней стенки уравнения движения имеют аналогичный (3) вид, только в первом уравнении отсутствует имеющееся в правой части (3) второе слагаемое, отражающее сдвиговую силу.

Уравнения поступательного движения (без учета слагаемого, отвечающего за поддержание постоянной температуры) для центра массы i -й молекулы имеют вид

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_j \mathbf{F}_{ij} + \sum_k \mathbf{f}_{ik}, \quad (4)$$

где $\sum_j \mathbf{F}_{ij}$ – сила, действующая со стороны всех атомов углерода, находящихся от данной молекулы на расстоянии, меньшем r_c , и определяющаяся аналогично силе для поверхностей; $\sum_k \mathbf{f}_{ik}$ – сила, действующая на i -ю молекулу со стороны других молекул, находящихся от данной не далее расстояния r_c . Вращательное движение молекул описывается уравнениями, выраженными через гамильтоновы кватернионы [7].

Уравнения движения как для координат центров масс пластин и молекул, так и для кватернионов интегрировали с использованием алгоритма предиктор-корректор четвертого порядка.

3. Измерения, результаты и обсуждение

Моделирование проводили для значений силы L , действующей на каждый атом, от 2 (в системе СИ это 6.838 pN) до 50 (171 pN), что соответствует значениям давления на каждую поверхность соответственно от 0.43 до 10.751 GPa. Горизонтальная сдвигающая сила F_S на каждый атом верхней пластины изменялась от 0.5 (1.71 pN) до 10 (34.2 pN), а полная горизонтальная сила на поверхность изменялась от 1.97 до 394 pN. Максимальная длительность компьютерного эксперимента составляла 52000 временных шагов, или 136.6 ps. Во время моделирования на протяжении первых 2000 временных шагов происходило достижение системой равновесного состояния, после чего проводили измерения.

Осуществляли две группы измерений. Одни имели место в отсутствие силы F_S сдвига, и в них измеряли коэффициент диффузии. Для другой группы сдвиговая сила была ненулевой, и измеряли кинетическую силу трения, действующую на поверхность. Динамический структурный фактор рассчитывали для обеих групп измерений.

Коэффициент диффузии рассчитывали двумя способами. Первый – с использованием формулы Эйнштейна, которая для больших (по сравнению с «временем столкновений») времен t имеет вид [7]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_m t} \left\langle \sum_{j=1}^{N_m} [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]^2 \right\rangle, \quad (5)$$

где N_m – количество молекул воды. Второй способ проводили с использованием альтернативного метода Грина–Кубо, основанного на интегральной автокорреляционной функции $\varphi(t)$ скорости [7,11]:

$$\varphi(t) = \left\langle \sum_{j=1}^{N_m} \mathbf{v}_j(t) \mathbf{v}_j(0) \right\rangle, \quad (6)$$

$$D = \frac{1}{3N_m} \int_0^{\infty} \varphi(t) dt, \quad (7)$$

где \mathbf{v}_j – скорость j -й молекулы. Можно показать, что выражения (5) и (7) дают эквивалентные результаты [7].

Для расчета динамического структурного фактора использовали выражение [7]:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{k}, t) e^{i\omega t} dt, \quad (8)$$

где промежуточная функция рассеяния

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N_m} \langle \rho(\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle. \quad (9)$$

Фурье-образ плотности определяли по формуле

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j(t)}. \quad (10)$$

Полученные в моделировании графики для коэффициента диффузии представлены на рис. 2 и 3. Они имеют вид, аналогичный рисункам для гладких поверхностей [6]. Уменьшение коэффициента диффузии с увеличением нагрузки указывает на переход пленки воды в твердоподобное состояние.

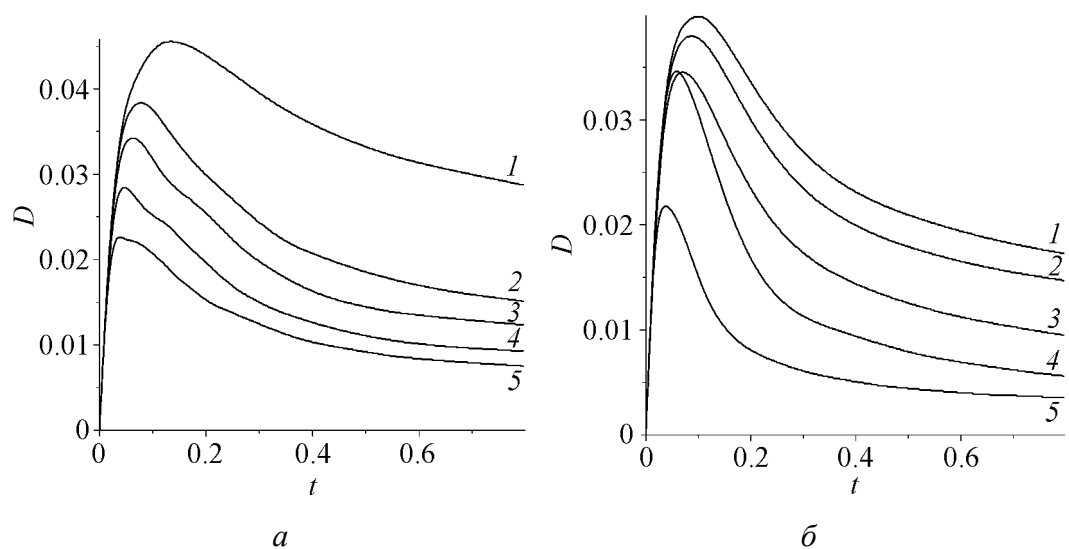


Рис. 2. Временные зависимости коэффициента диффузии, рассчитанные по формуле Эйнштейна (5), для пленок воды толщиной в один (а) и два (б) молекулярных диаметра для различных нагрузок L : 1 – 2, 2 – 4, 3 – 8, 4 – 20, 5 – 50

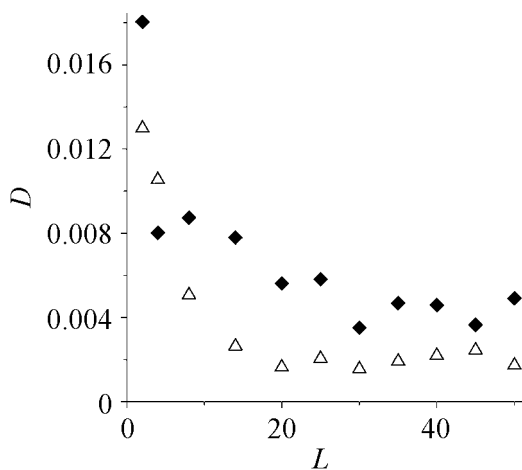


Рис. 3. Зависимости коэффициента диффузии от нагрузки для пленок воды толщиной в один (Δ) и два (\blacklozenge) молекулярных диаметра, рассчитанные с использованием соответствующих автокорреляционных функций скорости и формулы (7)

Основным отличием поведения воды для шероховатых поверхностей от такового для атомарно-гладких поверхностей является вид размещения молекул. Так, образование квазидискретных слоев не наблюдалось, а имели место конфигурации, представленные на рис. 4.

При высоких нагрузках для однослойной пленки воды в отсутствие и при наличии сдвига можно было наблюдать модулирование расположения молекул воды рельефом поверхности. На рис. 5 представлены конфигурации молекул в однослойной пленке (в плоскости xy).

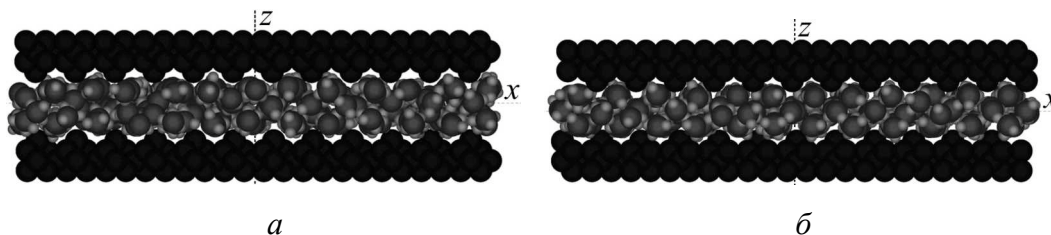


Рис. 4. Размещение молекул в пленке воды толщиной в два молекулярных диаметра для шероховатых поверхностей и нагрузок 8 (*a*) и 30 (*б*) в отсутствие сдвига

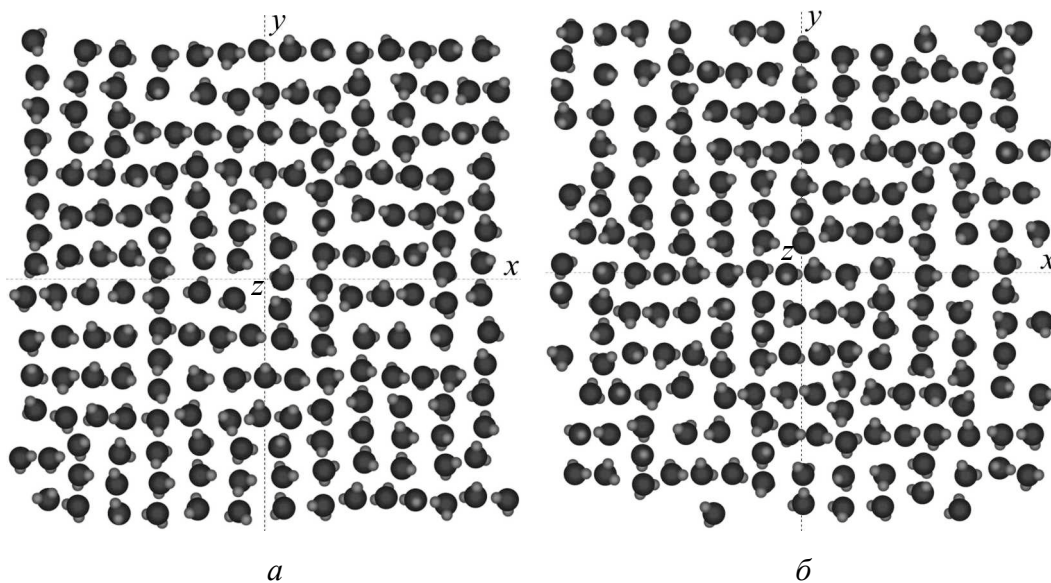


Рис. 5. Размещение молекул воды в однослойной пленке между шероховатыми поверхностями в отсутствие сдвига при нагрузке 20 (*a*) и 40 (*б*)

Типичные конфигурации молекул в пленке толщиной в два молекулярных диаметра для различных значений сдвиговой силы и нагрузки показаны на рис. 6.

Найденные частотные зависимости динамического структурного фактора $S(\mathbf{k}, \omega)$ для всех исследовавшихся значений параметров имеют вид, типичный для стекловидного состояния с острым центральным пиком при $\omega = 0$, указывающим на твердopodobное состояние пленки. Типичная зависимость представлена на рис. 7.

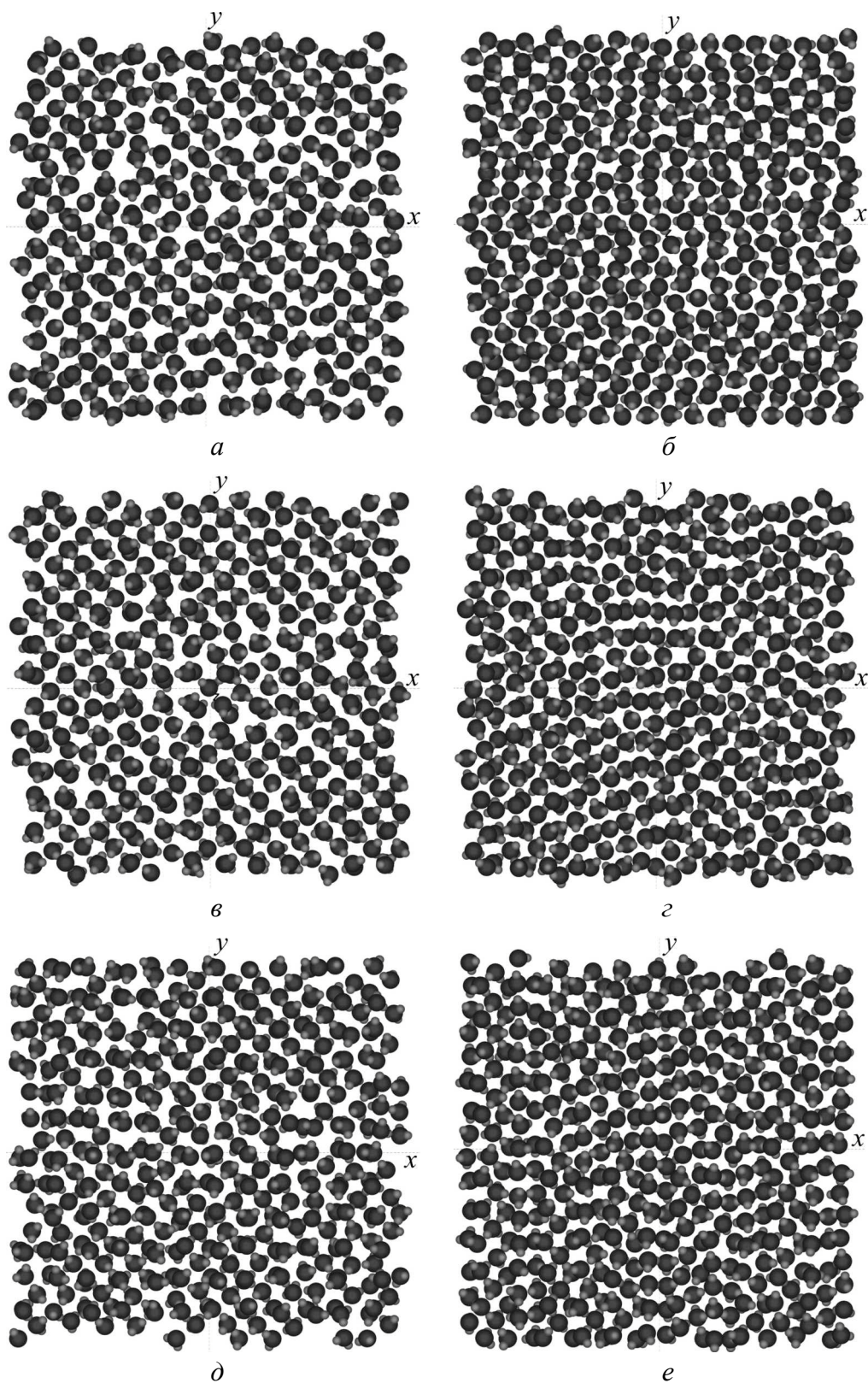


Рис. 6. Конфигурации молекул в пленке воды толщиной в два молекулярных диаметра между шероховатыми поверхностями: $a - F_S = 0.5, L = 14$; $б - F_S = 0.5, L = 45$; $в - F_S = 0, L = 30$; $з - F_S = 0, L = 40$; $д - F_S = 2, L = 20$; $е - F_S = 2, L = 35$

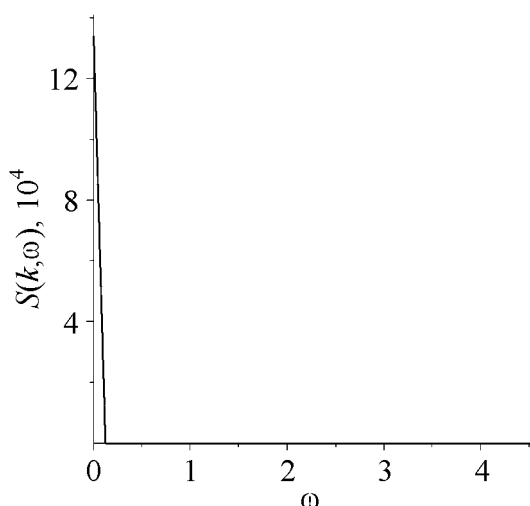


Рис. 7. Динамический структурный фактор для одного из наименьших значений волнового числа и для однослойной пленки воды при $F_S = 0$, $L = 20$

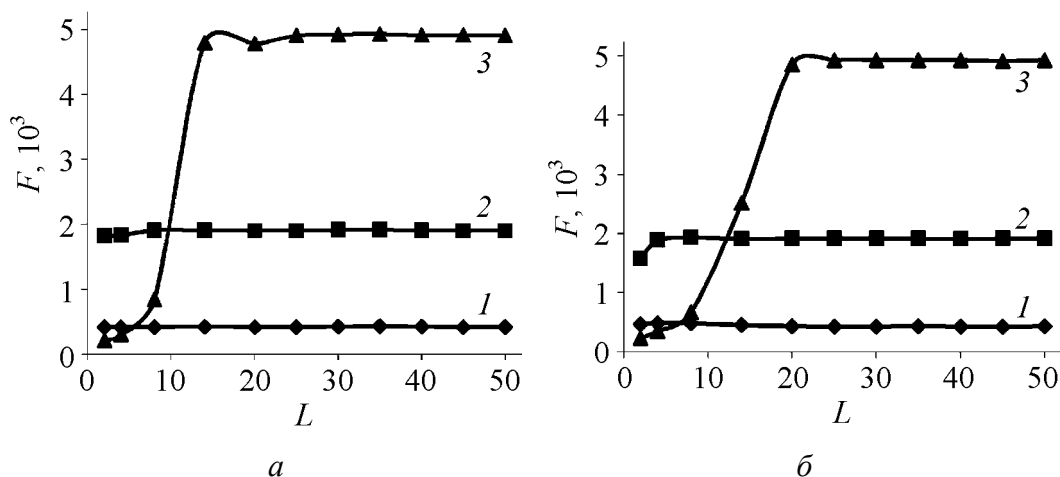


Рис. 8. Зависимости среднего по времени значения силы трения от нагрузки для пленки воды толщиной в один (а) и два (б) молекулярных диаметра для различных сил сдвига F_S : 1 – 0.5, 2 – 2, 3 – 5

Временные зависимости силы трения для шероховатых поверхностей аналогичны зависимостям для плоских поверхностей и в данной работе не приводятся. На рис. 8 представлены зависимости среднего по времени значения силы трения от нагрузки. Сравнение с зависимостями для атомарно-плоских поверхностей показывает, что периодический атомарный рельеф не приводит к качественному изменению зависимостей $F(L)$.

4. Выводы

Основные результаты, полученные в работе, можно сформулировать следующим образом.

1. При повышении нагрузки наблюдается переход ультратонкой пленки воды в твердоподобное состояние, проявляющийся в уменьшении коэффициента диффузии и в характерном для стекол виде частотной зависимости динамического структурного фактора.

2. Характер розміщення молекул в ультратонкій плівці в значительній ступені визначається рельєфом поверхностей. Для шерохуватих поверхностей в отличие от атомарно-гладких не формуються шари молекул в плівках товщиною в два молекулярних діаметра. Для одношарової плівки можна спостерігати модулювання розміщення молекул рельєфом поверхностей.

3. Періодический рельєф поверхностей якостенно не впливає на часові залежності сили тертя.

4. Зміна середнього по часу значення кінетическої сили тертя з навантаженням для обох типів поверхностей якостенно однаково.

Робота підтримана грантом Досударственнот фонда фундаментальних досліджень Ф25/97–2008.

1. *H. Yoshizawa, J.N. Israelachvili*, J. Phys. Chem. **97**, 11300 (1993).
2. *M.L. Gee, P.M. McGuiggan, J.N. Israelachvili*, J. Chem. Phys. **93**, 1895 (1990).
3. *O.M. Braun, A.G. Naumovets*, Surf. Sci. Rep. **60**, 79 (2006).
4. *J. Gao, W.D. Luedtke, U. Landman*, J. Phys. Chem. **101**, 4013 (1997).
5. *S.J. Heo, S.B. Sinnott, D.W. Brenner, J.A. Harrison*, in: Nanotribology and nanomechanics, B. Bhushan (ed.), Springer, Berlin (2005).
6. *A.V. Khomenko, N.V. Prodanov*, <http://arxiv.org/abs/0806.4505v1> (2008).
7. *D.C. Rapaport*, The art of molecular dynamics simulation, Cambridge University Press, Cambridge (2004).
8. <http://www.webelements.com>.
9. *O.M. Braun, M. Peyrard*, Phys. Rev. **E63**, 46110 (2001).
10. *С.С. Воюцкий*, Курс коллоидной химии, Химия, Москва (1975).
11. *Н. Марч, М. Тоси*, Движение атомов жидкости, Металлургия, Москва (1980).

А.В. Хоменко, Н.В. Проданов

ВПЛИВ ШОРСТКОСТІ АЛМАЗНИХ ПОВЕРХОНЬ НА ПОВЕДІНКУ УЛЬТРАТОНКОЇ ПЛІВКИ ВОДИ, ПОМІЩЕНОЇ МІЖ НИМИ

Представлено результати моделювання методом молекулярної динаміки (МД) ультратонкої плівки води, стиснутої між абсолютно жорсткими алмазними пластинами з періодичним рельєфом атомарного масштабу. Розглянуто плівки завтовшки в один і два молекулярні діаметри, для молекул води використовувалася ТР4Р модель. Вивчено рівноважні і динамічні характеристики системи залежно від зовнішнього навантаження (тиск на поверхні) і сили зрушення. Проведено порівняння результатів моделювання систем з гладкими і шорсткими поверхнями. Показано, що періодичний рельєф атомарного масштабу якісно не впливає на більшість вивчених властивостей системи.

A.V. Khomenko, N.V. Prodanov

EFFECT OF ASPERITIES OF DIAMOND PLATES ON BEHAVIOR OF ULTRATHIN WATER FILM CONFINED BETWEEN THEM

Molecular dynamics simulations of ultrathin water film confined between absolutely rigid diamond plates with periodic atomic-scale relief are described. Films with thickness of one and two molecular diameters are concerned and TIP4P model is used for water molecules. Dynamical and equilibrium characteristics of the system for different values of the external load (pressure on the surfaces) and shear force are investigated. The comparison of results of the modeling for systems with flat and rough surfaces is carried out. It is shown that periodic atomic-scale relief does not influence qualitatively the majority of the studied properties of the system.

Fig. 1. Configurations of the studied system for water film confined between atomically rough surfaces consisting of one (*a*) and two (*b*) layers of molecules at the beginning of simulation

Fig. 2. Time dependences of the diffusion constant calculated with the Einstein expression (5) for films with thickness of one (*a*) and two (*b*) molecular diameters for different loads *L*: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 8, 4 – 20, 5 – 50

Fig. 3. Dependences of the diffusion constant on load for water films with thickness of one (Δ) and two (\blacklozenge) molecular diameters calculated with the use of corresponding velocity autocorrelation function and formula (7)

Fig. 4. Arrangement of molecules in the water film with thickness of two molecular diameters for rough surfaces and $L = 8$ (*a*) and 30 (*b*) without shear

Fig. 5. Arrangement of water molecules in the one-layer film between rough surfaces without shear for $L = 20$ (*a*) and 40 (*b*)

Fig. 6. Configurations of molecules in the water film with thickness of two molecular diameters between rough surfaces: *a* – $F_S = 0.5$, $L = 14$; *b* – $F_S = 0.5$, $L = 45$; *c* – $F_S = 0$, $L = 30$; *d* – $F_S = 0$, $L = 40$; *e* – $F_S = 2$, $L = 20$; *f* – $F_S = 2$, $L = 35$

Fig. 7. Dynamic structure factor for one of the smallest values of the wave number and for the one-layer water film for $F_S = 0$, $L = 20$

Fig. 8. Time-averaged value of the friction force as a function of load for films with thickness of one (*a*) and two (*b*) molecular diameters and different shear forces F_S : 1 – 0.5, 2 – 2, 3 – 5

PACS: 64.60.Mu, 81.30.Hd

А.Б. Лысенко¹, О.Л. Кравец¹, А.А. Лысенко²

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ НЕОДИМА В УСЛОВИЯХ ЗАКАЛКИ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

¹Днепродзержинский государственный технический университет
ул. Днепростроевская, 2, г. Днепродзержинск, 51918, Украина
E-mail: ablysenko@ukr.net

²Днепропетровский национальный университет
ул. Научная 13, г. Днепропетровск, 49050, Украина

Исследованы структура, механизм и кинетика формирования метастабильной μ -модификации неодима, которая фиксируется в быстрозакаленных фольгах толщиной менее 60 мкм. Установлено, что μ -Nd имеет семислойную гексагональную (7R) решетку с чередованием плотноупакованных атомных слоев ABCABAC... и образуется вследствие частичного политипного превращения равновесной α -модификации, ведущей кристаллизацию при глубоких переохлаждениях расплава. С использованием предложенной в работе модели выполнен численный анализ кинетики кристаллизации двух равновесных (α , β) модификаций Nd, участвующих в процессе зарождения, и метастабильной μ -модификации, которая конкурирует с α -Nd на стадии роста кристаллов в условиях закалки из жидкого состояния. Достигнуто хорошее согласие результатов моделирования с экспериментальными данными при физически разумном значении разности термодинамических потенциалов между α - и μ -фазами неодима.

Введение

Для изучения закономерностей образования метастабильных кристаллических фаз при быстром охлаждении (закалке) расплавов удобными объектами являются полиморфные металлы с относительно узкими интервалами устойчивости высокотемпературных модификаций. К их числу, в частности, относятся редкоземельные элементы цериевой группы (La, Ce, Pr, Nd), которые кристаллизуются в модификации с ОЦК-структурой, а при температурах на 60–160 К ниже точки плавления испытывают полиморфные превращения в фазы с плотнейшей атомной упаковкой [1]. При закалке из жидкого состояния достигаются глубокие (200–400 К) переохлаждения расплава [2] и, следовательно, кристаллизация рассматриваемых металлов происходит в

условиях конкуренции двух равновесных модификаций, результатом которой может быть формирование метастабильных фаз.

Действительно, как показано в [3], в структуре быстрозакаленных фольг La, Ce и Pr наряду с ГЦК-модификациями были обнаружены метастабильные фазы, имеющие $7R$ -решетку с чередованием атомных слоев $ABACABC\dots$. Образование семислойных модификаций La, Ce и Pr было объяснено накоплением периодически расположенных дефектов упаковки внедрения в процессе роста кристаллов ГЦК-фазы.

В отличие от трех первых лантаноидов низкотемпературная α -модификация Nd имеет не трехслойную ГЦК-структуру, а четырехслойную, хотя во всех иных отношениях он аналогичен перечисленным выше элементам. В связи с этим представлялось интересным экспериментально изучить влияние скорости охлаждения на структуру неодима и проанализировать механизм и кинетику структурообразования, что и являлось целью настоящей работы.

2. Методика экспериментов

Исследуемые образцы готовили методом впрыскивания сжатым аргоном небольших (~ 50 – 100 mg) капель жидкого металла, перегретого на 100 K выше точки плавления, на внутреннюю поверхность вращающегося (3000–8000 rpm) бронзового цилиндра. Варьируя скорость вращения цилиндра и давление эжекции, получали фольги толщиной l от 150 до 30 μm , а также отдельные нитевидные фрагменты («усы»), толщина которых не превышала 10 μm . Скорости охлаждения ν быстрозакаленных образцов, оцененные по их толщине [4], лежали в пределах $2.4 \cdot 10^4$ – $1.3 \cdot 10^7$ K/s.

Структурные исследования фольг были проведены на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении, рентгенограммы «усов» снимали в цилиндрической камере РКУ-114М в фильтрованном $\text{Cr } K_\alpha$ -излучении. Фазовый состав образцов определяли сравнением их рентгеновских дифракционных спектров с данными картотеки ASTM и с теоретически рассчитанными рентгенограммами равновесных и предполагаемых метастабильных фаз. Для оценки термической устойчивости неравновесных структур быстроохлажденные фольги подвергали изохрональным (0.5 h) отжигам в вакууме при температурах от 323 до 600 K.

3. Результаты экспериментальных исследований и их анализ

Как следует из представленных на рис. 1 экспериментальных и расчетных рентгеновских дифракционных спектров, образцы Nd, вырезанные из слитка, имеют структуру равновесной α -модификации с двойной гексагональной компактной (ДГК) решеткой типа α -La (рис. 1,а,д). Аналогичный вид имеют и дифрактограммы фольг, закристаллизованных при скоростях охлаждения $\leq 10^5$ K/s (толщиной ≥ 70 μm). Однако на дифрактограммах более тонких фольг наряду с линиями α -Nd появляются дополнительные максимумы, от-

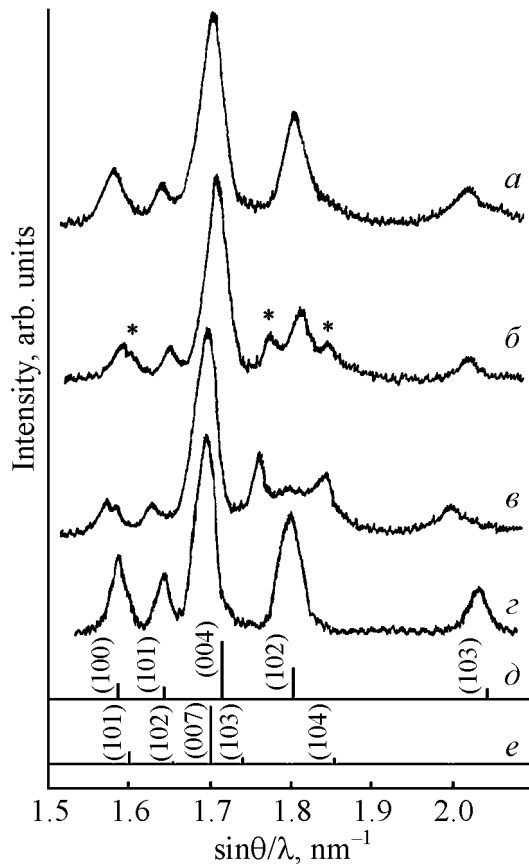


Рис. 1. Экспериментальные (*a–c*) и расчетные (*d, e*) рентгеновские дифракционные спектры неодима: *a* – образец, вырезанный из слитка; *b, в* – закалка из жидкого состояния со скоростями охлаждения $\sim 5 \cdot 10^5$ K/s (*b*) и $\sim 3 \cdot 10^6$ K/s (*в*); *г* – нагрев быстроохлажденных ($v \approx 3 \cdot 10^6$ K/s) фольг до 523 K; *d* – α -Nd; *e* – μ -Nd

рис. 2. Как видно из представленных зависимостей, рентгенографически μ -фаза обнаруживается в структуре фольг, закристаллизованных при скорости охлаждения $\sim 2 \cdot 10^5$ K/s. Далее в относительно узком $((2-6) \cdot 10^5$ K/s) интервале значений v ее доля x_μ быстро возрастает, после чего темп прироста величины x_μ снижается. Однако даже в образцах, охлажденных с максимальной скоростью $\sim 1.3 \cdot 10^7$ K/s, однофазная структура μ -Nd получена не была. В условиях изохрональных отжигов относительное количество μ -фазы начинает уменьшаться при температуре 373 K, и в структуре образцов, отожженных при 523 K, присутствует только α -модификация.

Сходство дифракционных картин α - и μ -Nd (рис. 1, *a, в*), а также результаты анализа структуры быстроохлажденных образцов La, Ce и Pr [3] позволили предположить, что структура μ -Nd имеет политипную природу [5] и отличается от структуры равновесной α -модификации последовательностью чередования

меченные на рис. 1, *б* звездочками, которые не принадлежат равновесной β (ОЦК)-модификации. При дальнейшем увеличении скорости охлаждения относительная интенсивность дополнительных линий возрастает (рис. 1, *в*). С другой стороны, последующий отжиг быстроохлажденных фольг приводит к уменьшению интенсивности дополнительных дифракционных максимумов, и дифрактограмма образца, отожженного при 523 K, приобретает вид, характерный для однофазного (α) равновесного состояния (рис. 1, *г, d*).

Результаты выполненных исследований свидетельствуют, что закалка из жидкого состояния со скоростями охлаждения более 10^5 K/s приводит к формированию метастабильной модификации неодима (μ -Nd), которая при последующем нагреве превращается в равновесную α -модификацию. В обобщенном виде результаты количественного рентгеновского анализа образцов Nd в зависимости от скорости закалки и температуры последующих отжигов изображены на

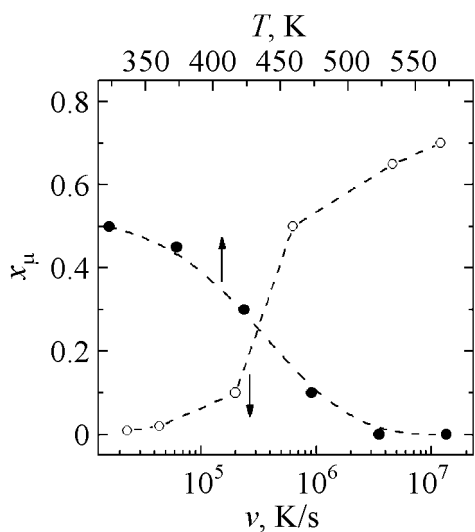


Рис. 2. Зависимости относительного количества x_{μ} метастабильной модификации Nd в структуре быстроохлажденных фольг от скорости охлаждения ν (—○—) и температуры T изохрональных отжигов фольг толщиной $l = 40 \mu\text{m}$ (—●—)

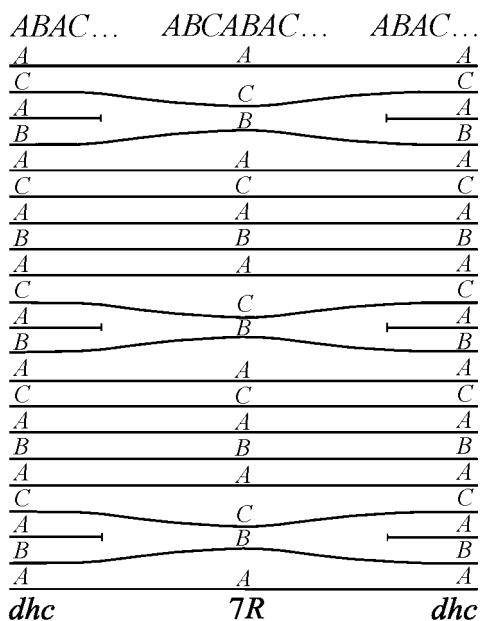


Рис. 3. Схема перестройки ДГК-решетки α -Nd в $7R$ -решетку метастабильной μ -модификации

(ДУ₋). Этот эффект эквивалентен удалению из ДГК-решетки одной из атомных плоскостей, в результате чего в месте залегания ДУ₋ изменяется порядок чередования плотноупакованных слоев. В частности, как показано на рис. 3, экспе-

плотнупакованных слоев. Поэтому для расшифровки структуры μ -Nd были проведены расчеты дифракционных картин гексагональных плотноупакованных структур с числом слоев N , большим, чем в решетке α -Nd, а именно от 5 до 12. Координаты базисных атомов и периоды элементарных ячеек моделируемых N -слойных структур (NR) задавали по методике, изложенной в работе [3]. Расчеты показали, что наиболее вероятной является модель $7R$ -решетки с чередованием плотноупакованных атомных слоев *ABACABAC...* и периодами $a_{\mu} = 0.3650 \text{ nm}$, $c_{\mu} = 2.0629 \text{ nm}$. Как видно из рис. 1, все детали дифракционных картин быстроохлажденных фольг Nd хорошо описываются суперпозицией расчетных рентгенограмм α - и μ -модификаций.

Анализ вероятных механизмов формирования метастабильной модификации Nd показал, что ДГК-решетка базовой α -фазы не может быть преобразована в $7R$ -решетку путем накопления и упорядочения дефектов упаковки внедрения, как это было установлено применительно к La, Ce и Pr [3], у которых структурообразующие фазы имеют ГЦК-решетку. Поэтому было высказано предположение, что наиболее вероятной причиной превращения ДГК $\rightarrow 7R$ может служить увеличение концентрации вакансий, которые возникают при больших скоростях роста кристаллов [6] и скапливаются в плотноупакованных плоскостях в виде дисков. По достижению дисками определенных критических размеров они схлопываются с образованием в решетке материнской фазы дефектов упаковки вычитания

риментально наблюдаемая решетка с упаковкой $7R$ формируется, если дефекты упаковки вычитания располагаются через 7 атомных слоев. При этом в участках, смежных с $7R$ -решеткой, сохраняется четырехслойная упаковка, характерная для равновесной α -модификации Nd, т.е. приведенная на рис. 3 схема предсказывает возможность получения кристаллов неодима с двумя типами упаковки – равновесной (четырёхслойной) и метастабильной (семи-слойной), относительные количества которых зависят от концентрации ДУ...

4. Кинетический анализ процессов формирования μ -Nd

Согласно описанному выше механизму формирования μ -Nd при больших скоростях охлаждения расплава роль фазы, ведущей кристаллизацию, переходит от высокотемпературной β -модификации с ОЦК-решеткой к плотноупакованной (ДГК) α -модификации. В процессе роста кристаллов α -фазы в них образуются дефекты упаковки, что вызывает локальные политипные превращения ДГК $\rightarrow 7R$ в тех участках α -фазы, где достигается необходимая для подобной перестройки концентрация ДУ... В результате действия описанного механизма образуются комбинированные $\alpha\mu$ -кристаллы, состоящие из чередующихся фрагментов с упаковками ДГК и $7R$. Основываясь на этих представлениях, построим кинетическую модель процесса.

С этой целью используем кинетическое уравнение массовой кристаллизации [7], модифицированное с учетом рассмотренных особенностей процесса структурообразования. Очевидно, что в переохлажденном расплаве на стадии зародышеобразования конкурируют равновесные α - и β -модификации Nd. Возникающие центры кристаллизации β -Nd при последующем росте формируют долю превращенного объема x_β , которая может быть найдена с помощью уравнения вида [7]:

$$x_\beta(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t x_L(t') I_\beta(t') \left[R_c^\beta(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_\beta(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (1)$$

где t_m – время перехода расплава в переохлажденное состояние; x_L – объемная доля расплава; I_β , R_c^β , u_β – частота зарождения, радиус критического зародыша и скорость роста кристаллов β -фазы; t , t' , t'' – текущие моменты времени $t_m \leq t' \leq t'' \leq t$.

Далее предположим, что образовавшиеся на стадии зарождения центры кристаллизации α -фазы со временем превращаются в комбинированные $\alpha\mu$ -кристаллы, эффективная скорость роста которых зависит как от величины x_L , так и от вероятности q_μ трансформации кристаллической решетки ДГК $\rightarrow 7R$:

$$u_{\text{eff}}^{\alpha\mu} = x_L [(1 - q_\mu) u_\alpha + q_\mu u_\mu] = u_{\text{eff}}^\alpha + u_{\text{eff}}^\mu, \quad (2)$$

где u_α , u_μ и u_{eff}^α , u_{eff}^μ – соответственно физические и эффективные скорости роста α - и μ -политипов.

В таком случае доля объема, закристаллизовавшегося на момент t путем комбинированного роста плотноупакованных центров, составляет:

$$x_{\alpha\mu}(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_{L\alpha}}^t x_L(t') I_{\alpha}(t') \left[R_c^{\alpha}(t') + \int_{t'}^t u_{\text{eff}}^{\alpha\mu}(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (3)$$

где $t_{L\alpha}$ – время возникновения термодинамического стимула для образования центров кристаллизации α -фазы из расплава.

Для оценки вероятности q_{μ} превращения ДГК $\rightarrow 7R$ предположим, что она пропорциональна концентрации ДУ $_{-}$, которая, в свою очередь, зависит от скорости охлаждения, а следовательно, и от толщины исследуемых слоев l . Зависимость $q_{\mu}(l)$ задавали в виде

$$q_{\mu} = \exp(-l/l_c), \quad (4)$$

где l_c – критическая толщина фольг, в которых может формироваться μ -фаза. Поскольку согласно результатам рентгеноструктурного анализа дифракционные признаки μ -Nd исчезают в фольгах толщиной более 60 μm , в модельных расчетах использовали именно это значение l_c .

Разность свободных энергий $\Delta G_{L\beta}$ между расплавом и кристаллами β -Nd, входящую в выражения для $I_{\beta}(t)$, $R_c^{\beta}(t)$ и $u_{\beta}(t)$ [8], рассчитывали с помощью общего уравнения, записанного в предположении линейной температурной зависимости разности теплоемкостей жидкой и твердой фаз:

$$\Delta G_{L\beta} = \Delta H_m \frac{\Delta T_-}{T_m} - \Delta a \left(\Delta T_- - T \ln \frac{T_m}{T} \right) - \frac{\Delta b}{2} (\Delta T_-)^2, \quad (5)$$

где T_m и ΔH_m – соответственно температура и теплота плавления Nd; $\Delta T_- = T_m - T$ – переохлаждение расплава; $\Delta a = a_L - a_S$, $\Delta b = b_L - b_S$ (a_L , b_L , a_S , b_S – постоянные, определяющие температурные зависимости удельной теплоемкости металла в жидком (L) и твердом (S) состояниях).

Для расчета термодинамического стимула кристаллизации α -Nd ($\Delta G_{L\alpha}$) использовали соотношение

$$\Delta G_{L\alpha} = \Delta G_{L\beta} - \Delta G_{\alpha\beta}, \quad (6)$$

где $\Delta G_{\alpha\beta}$ – разность свободных энергий α - и β -модификаций Nd.

В свою очередь, величину $\Delta G_{\alpha\beta}$ рассчитывали с помощью выражения, подобного (5), через значения температуры $T_{\alpha\beta}$ и теплоты $\Delta H_{\alpha\beta}$ полиморфного превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$, а также коэффициентов a_{α} , b_{α} , a_{β} , b_{β} температурных зависимостей удельных теплоемкостей α - и β -Nd.

Ввиду отсутствия соответствующих констант для μ -Nd термодинамический стимул для роста кристаллов метастабильного политипа рассчитывали в предположении, что свободные энергии α - и μ -фаз отличаются на некоторую постоянную величину $\Delta G_{\mu\alpha}$, которая является параметром модели.

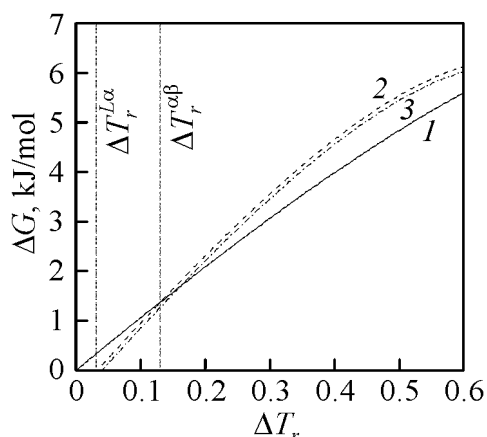


Рис. 4. Зависимости термодинамического стимула кристаллизации различных модификаций Nd от приведенного переохлаждения $\Delta T_r = (T_m - T) / T_m$ при $\Delta G_{\mu\alpha} = 100 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$: 1 – β -Nd; 2 – α -Nd; 3 – μ -Nd

Рис. 4. Зависимости термодинамического стимула кристаллизации различных модификаций Nd от приведенного переохлаждения $\Delta T_r = (T_m - T) / T_m$ при $\Delta G_{\mu\alpha} = 100 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$: 1 – β -Nd; 2 – α -Nd; 3 – μ -Nd

Расчеты с использованием констант, приведенных в таблице, показали (рис. 4), что в области переохлаждений, меньших $\Delta T_r^{\alpha\beta} = (T_m - T_{\alpha\beta}) / T_m$, в которой термодинамически наиболее выгодным процессом является кристаллизация высокотемпературной β -модификации, начиная с некоторой температуры ($\Delta T_r^{L\alpha}$), возникает термодинамическая движущая сила для зарождения и роста кристаллов α -Nd. Реализация этой возможности определяется соотношением скоростей зарождения I и роста u для α - и β -фаз, значения которых согласно классической теории кристаллизации [8] помимо величины ΔG определяются значениями удельной свободной энергии границы расплав–зародыш σ и вязкости переохлажденного сплава.

Таблица

Значения параметров Nd, использованных в расчетах

Параметр	Источ-ник	Численное значение		Параметр	Источ-ник	Численное значение
		S	L			
$C_p, \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[11]	309	328	$T_m, \text{ K}$	[11]	1297
$k, \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		16.6	20	$T_{\alpha\beta}, \text{ K}$	[14]	1128
$\rho, \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		6908	6688	$T_g, \text{ K}$		311
$a, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[13]	44.6 (β) 30.2 (α)	48.6	$\Delta H_m, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	[11]	10842
$b, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$		$10.4\cdot 10^{-3}$ (α)	$-1.05\cdot 10^{-3}$	$\Delta H_{\alpha\beta}, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	[14]	2987
$\sigma, \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$	[9]	$57\cdot 10^{-3}$ (β) $44\cdot 10^{-3}$ (α)		$A, \text{ Pa}\cdot\text{s}$		$8\cdot 10^{-4}$
$d, \text{ m}$	[11]	$3.64\cdot 10^{-10}$		$B, \text{ K}$		1104.6
				$T_0, \text{ K}$		279.6

Примечание. C_p – удельная теплоемкость, k – теплопроводность, ρ – плотность, d – атомный диаметр.

Значения σ на границе расплава с кристаллами β - и α -фаз рассчитывали по формулам [9] для металлов с различными типами кристаллических решеток: ОЦК (β) и ГК (α). Температурную зависимость вязкости переохлажденного расплава аппроксимировали уравнением Фогеля–Фулчера [10]. Значения постоянных A, B, T_0 , входящих в это уравнение, определяли по двум

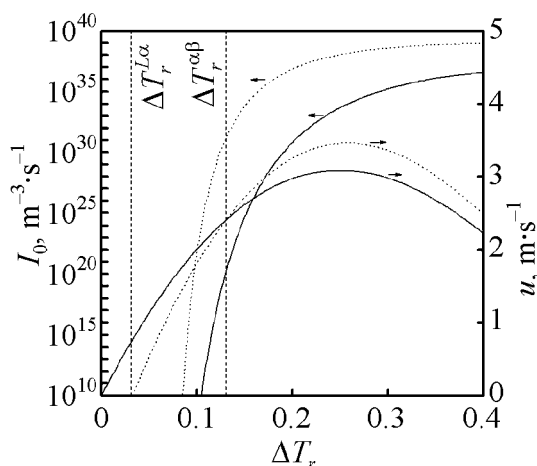


Рис. 5. Зависимости скоростей зарождения I_0 и роста u кристаллов равновесных β - (—) и α -модификаций (····) Nd от приведенного переохлаждения

разования ($I_\alpha > I_\beta$), что повышает ее конкурентоспособность в сравнении с β -Nd. Поэтому даже при сравнительно небольших переохлаждениях расплава роль структурообразующей фазы играет α -Nd, в то время как высокотемпературная β -модификация не оказывает заметного влияния на ход кристаллизации. В частности, расчеты показали, что в диапазоне скоростей охлаждения $2.4 \cdot 10^4 - 1.3 \cdot 10^7$ K/s фиксируется пренебрежимо малая (от 10^{-20} до 10^{-24}) объемная доля β -фазы, что свидетельствует о доминирующей роли кристаллов α -модификации и политипных $\alpha \rightarrow \mu$ превращений в формировании структуры фольг.

Соотношение равновесной и метастабильной составляющих в объеме комбинированных $\alpha\mu$ -кристаллов зависит от эффективных скоростей роста α - и μ -политипов. В свою очередь, значения u_{eff}^α и u_{eff}^μ определяются относительной толщиной l/l_c затвердевающих слоев (уравнения (2) и (4)) и разностью свободных энергий $\Delta G_{\mu\alpha}$ конкурирующих модификаций.

С целью оценки этого параметра были рассчитаны зависимости от времени эффективных скоростей роста α - и μ -модификаций Nd в слоях толщиной от 1 до 150 μm и значений $\Delta G_{\mu\alpha}$, изменяющихся в пределах от 5 до 200 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Расчеты выполняли на временном отрезке от момента $t_{L\alpha}$ возникновения термодинамического стимула кристаллизации α -Nd из расплава до момента t_e окончания превращения ($x_e \approx 0.99$). Для удобства сравнения в качестве аргумента использовали относительное время процесса кристаллизации $t_r = (t - t_{L\alpha}) / (t_e - t_{L\alpha})$. Как видно из рис. 6,а, в слоях малой (1 μm) толщины модель предсказывает более быстрый рост фрагментов с 7R-решеткой μ -Nd. При кристаллизации относительно толстых слоев (100 μm), напротив, создаются условия для преобладающего роста кристаллов α -Nd с ДГК-структурой (рис. 6,б).

значениям вязкости жидких лантаноидов в области температур $T > T_m$ [11] и значению 10^{12} Pa·s при температуре стеклования неодима $T_g = 311$ K, которую оценивали с помощью корреляционной зависимости T_g от теплоты сублимации [12].

Как видно из температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов равновесных модификаций Nd (рис. 5), в интервале переохлаждений $\Delta T_r \leq \Delta T_r^{\alpha\beta}$ имеет место соотношение $u_\beta > u_\alpha$. Однако плотноупакованная α -фаза характеризуется более высокими значениями частоты зародышеобразования

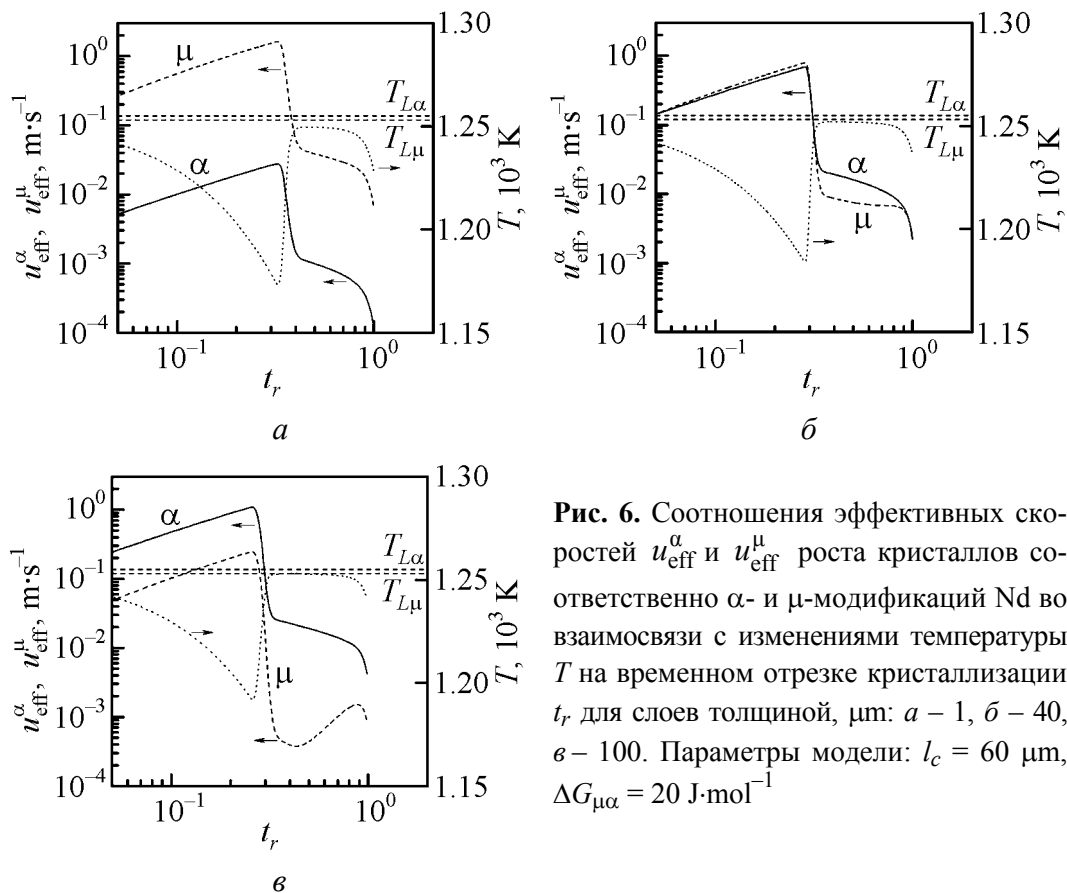


Рис. 6. Соотношения эффективных скоростей u_{eff}^{α} и u_{eff}^{μ} роста кристаллов соответственно α - и μ -модификаций Nd во взаимосвязи с изменениями температуры T на временном отрезке кристаллизации t_r для слоев толщиной, μm : $a - 1$, $b - 40$, $v - 100$. Параметры модели: $l_c = 60 \mu\text{m}$, $\Delta G_{\mu\alpha} = 20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

Как следует из экспериментальных данных (см. рис. 2), равенство долей равновесного и метастабильного политипов Nd в структуре быстроохлажденных образцов достигается при скорости закалки $6.3 \cdot 10^5 \text{ K/s}$ (в фольгах толщиной примерно $37 \mu\text{m}$ [4]). Расчеты эффективных скоростей роста равновесного и метастабильного политипов Nd и долей этих фаз в объеме быстрозакаленных фольг при различных значениях $\Delta G_{\mu\alpha}$ показали, что расчетные данные совпадают с экспериментом при $\Delta G_{\mu\alpha} = 20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (рис. 6,б). Оцененное таким образом значение $\Delta G_{\mu\alpha}$ качественно согласуется с данными [5] относительно малых различий свободных энергий разных политипов металлов. Это позволяет сделать вывод о корректности проведенного в работе анализа механизма и кинетики формирования метастабильной модификации Nd.

5. Выводы

1. Методом рентгеноструктурного анализа в быстрозакаленных фольгах неодима толщиной менее $60 \mu\text{m}$ обнаружена метастабильная модификация (μ -Nd), имеющая $7R$ -решетку с последовательностью укладки плотноупакованных атомных слоев $ABCABAC\dots$

2. Вероятной причиной образования μ -Nd является политипное превращение, которое происходит вследствие возникновения и упорядоченного

расположения дефектов упаковки вычитания в решетке равновесной α -модификации, ведущей кристаллизацию в условиях закалки из расплава.

3. Предложена оригинальная модель кинетики кристаллизации Nd, согласно которой при закалке из расплава в процессах зарождения конкурируют две равновесные (α и β) модификации металла, а на стадии роста центры кристаллизации α -фазы трансформируются в комбинированные $\alpha\mu$ -кристаллы, состоящие из фрагментов с упаковками ДГК и 7R. Показано, что при значении свободного параметра модели $\Delta G_{\mu\alpha} = 20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ приблизительное равенство относительных количеств α - и μ -фаз достигается в объеме быстозакаленных фольг толщиной 40 μm , что согласуется с экспериментальными данными.

1. *C.J. Altstetter*, Metal. Trans. **4**, 2723 (1973).
2. *И.С. Мирошниченко*, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
3. *А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец*, ФТВД **15**, № 2, 96 (2005).
4. *А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец*, ФТВД **14**, № 1, 44 (2004).
5. *Б.И. Николлин*, Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах, Наукова думка, Киев (1982).
6. *H. Jones*, Mater. Sci. Eng. **65**, 145 (1984).
7. *А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, Г.В. Борисова*, ФТВД **17**, № 3, 52 (2007).
8. *В.В. Скрипов, В.П. Коверда*, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
9. *М.П. Дохов, С.Н. Задумкин*, в кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел, Наукова думка, Киев (1972), с. 13–20.
10. *L. Battezzati, A.L. Greer*, Acta metall. **37**, 1791 (1989).
11. *К. Дж. Смитлз*, Металлы: Справочник, Металлургия, Москва (1980).
12. *И.С. Мирошниченко*, в сб. научн. трудов: Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов, Днепропетровск (1982), с. 119–128.
13. *И.П. Мардыкин, В.И. Кашин, А.А. Вертман*, Изв. АН СССР. Металлы № 6, 96 (1972).
14. *Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова*, Металловедение редкоземельных металлов, Наука, Москва (1975).

А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко

МЕХАНІЗМ ТА КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНОЇ МОДИФІКАЦІЇ НЕОДИМУ В УМОВАХ ГАРТУВАННЯ З ЖИДКОГО СТАНУ

Досліджено структуру, механізм і кінетику формування метастабільної μ -модифікації неодиму, яка фіксується у швидкозагартуваних фольгах завтовшки менше 60 μm . Встановлено, що μ -Nd має семишарову гексагональну (7R) решітку з чергуванням щільноупакованих атомних шарів ABCABAC... і утворюється внаслідок часткового політипного перетворення рівноважної α -модифікації, що

проводить кристалізацію при глибоких переохолодженнях розплаву. З використанням запропонованої в роботі моделі виконано чисельний аналіз кінетики кристалізації двох рівноважних (α , β) модифікацій Nd, які беруть участь в процесі зародження, і метастабільної μ -модифікації, яка конкурує з α -Nd на стадії зростання кристалів в умовах гартування із рідкого стану. Досягнуто хорошу згоду результатів моделювання з експериментальними даними при фізично розумному значенні різниці термодинамічних потенціалів між α - і μ -фазами неодиму.

A.B. Lysenko, O.L. Kravets, A.A. Lysenko

THE MECHANISM AND KINETICS OF FORMATION OF NEODYMIUM METASTABLE MODIFICATION IN CONDITIONS OF QUENCHING FROM A LIQUID STATE

Structure, mechanism and kinetics of neodymium metastable μ -modification formation, which is fixed in rapidly quenched foils with thickness less than 60 μm , have been investigated. It has been shown that μ -Nd has seven-layer hexagonal ($7R$) lattice with $ABCABAC\dots$ close packing sequence of the layers, and it is formed owing to the partial polytype transformation of the equilibrium α -modification, which crystallizes at deep supercoolings of the melt. With use of the proposed model the numerical analysis of crystallization kinetics for two equilibrium (α , β) Nd modifications, participating in the process of nucleation, and metastable μ -modification, which competes with α -Nd at the stage of crystal growth in conditions of quenching from liquid state, has been performed. The good agreement of modeling results with the experimental data has been obtained for the physically reasonable value of difference in the thermodynamic potentials between α - and μ -phases of Nd.

Fig. 1. Experimental (a - z) and calculated (∂ , e) X-ray diffraction spectra of neodymium: a – the specimen cut from an ingot; ∂ , e – the foils quenched from liquid state with cooling rates of $\sim 5 \cdot 10^5$ K/s (∂) and $\sim 3 \cdot 10^6$ K/s (e); z – the foil (e) annealed for 0.5 h at 523 K; ∂ – μ -Nd; e – α -Nd

Fig. 2. Dependences of the relative amount x_μ of metastable μ -Nd in structure of rapidly quenched foils on cooling rate v (—○—) and on temperature T of isochronal annealing of 40 μm -thick foils (—●—)

Fig. 3. Scheme of the crystal lattice rearrangements of the dhc-modification into the $7R$ lattice of metastable μ -modification

Fig. 4. Dependences of thermodynamic driving force for crystallization of various modifications of Nd on reduced supercooling $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ for $\Delta G_{\mu\alpha} = 100 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$: 1 – β -Nd; 2 – α -Nd; 3 – μ -Nd

Fig. 5. Dependences of crystal nucleation I_0 and growth u rates of β - (—) and α -Nd (⋯) versus the reduced supercooling

Fig. 6. Correlation between effective growth rates u_{eff}^α and u_{eff}^μ of crystals of α - and β -modifications of Nd, respectively, and the changes of temperature T versus normalized crystallization time t_r of layers with thickness, μm : a – 1, ∂ – 40, e – 100. Model parameters: $l_c = 60 \mu\text{m}$, $\Delta G_{\mu\alpha} = 20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

PACS: 61.50.Ks

В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, В.П. Дымонт, В.И. Митюк

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА Mn_2Sb ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Исследован процесс структурного фазового превращения «тетрагональная \rightarrow кубическая + гексагональная» в сплавах $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($x \leq 0.2$) при наложении постоянного квазигидростатического давления $P = 7$ GPa и изменениях температуры термобарической обработки от 300 до 2400 К. Установлены особенности и характер структурной перестройки при указанных термобарических воздействиях.

Известно, что антимонид Mn_2Sb с тетрагональной кристаллической структурой типа Cu_2Sb (пространственная группа $P4/nmm$, C38) при воздействии высокого давления ($P = 7$ GPa) и температуры ($T = 2300$ K) испытывает структурное превращение «тетрагональная \rightarrow кубическая + гексагональная». Пространственная группа кубической фазы – $Pm\bar{3}m$ (221) [1], гексагональной – $P63/mmc$ (194) с частично заполненными марганцем бипирамидальными междуузлиями [2]. Гексагональную структуру термобарически обработанного антимонида Mn_2Sb следует рассматривать как промежуточную между типами $NiAs$ и Ni_2In , поскольку эти структуры относятся к одной и той же пространственной группе и различаются только степенью заполнения междуузлий (в первой они вакантны, во второй заполнены). Таким образом, указанное полиморфное превращение в первом приближении (не исключается небольшая вариация состава) можно описать схемой: тетрагональная (Mn_2Sb) \rightarrow кубическая (Mn_3Sb) + гексагональная ($MnSb$). После термобарической обработки двухфазное состояние при комнатной температуре является метастабильным и разрушается при нагревании выше 450 K с возвратом к исходной тетрагональной структуре.

Характерно, что если соединение Mn_2Sb в магнитном отношении представляет собой ферромагнетик со значительной намагниченностью насыщения (≈ 42 Gs \cdot cm³/g), то фазы высокого давления практически не имеют результирующего магнитного момента (≈ 1 Gs \cdot cm³/g). Это обстоятельство позволяет ис-

пользовать магнитные измерения, наряду с рентгеноструктурным анализом, для идентификации рассматриваемого превращения в P - T -координатах.

Аналогичное термобарически индуцированное превращение происходит и в ряде изоструктурных твердых растворов замещения на основе антимонида марганца при сравнительно небольших (10–15%) концентрациях замещающего элемента, например в $Mn_{2-x}Cr_xSb$ [3].

Выполненные нами рентгенографические и магнитные измерения термобарически обработанных образцов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($x \leq 0.2$) показали, что в этих сплавах происходят такие же структурные изменения. В настоящей статье сообщаются некоторые результаты проведенных измерений. В частности, на примере сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ прослежен процесс указанной структурной перестройки с последовательным увеличением температуры от 300 до 2400 К при наложении постоянного квазигидростатического давления 7 ГПа. Идентификацию реализующихся фаз производили методами рентгенографии и магнитометрии. При этом использование магнитных измерений для цинксодержащих твердых растворов на основе антимонида марганца при малых содержаниях цинка, для которых характерно низкотемпературное магнитное фазовое превращение ферримагнетик–антиферромагнетик ($\Phi \leftrightarrow A\Phi$), оказалось весьма информативным, так как позволяло по виду кривых $\sigma = f(T)$ четко фиксировать присутствие и относительное количество в образцах исходной тетрагональной фазы (рис. 1).

В работе исследовали поликристаллические образцы. Образцы сплавов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0 \leq x \leq 0.2$) получали методом прямого сплавления порошков исходных компонентов по технологии, апробированной ранее при синтезе антимонидов марганца. Необходимые расчетные количества компонентов в алундовых тиглях, помещенных в вакуумированные до 10^{-1} Па кварцевые ампулы, сплавливали в однозонной печи сопротивления с постепенным повышением температуры до 1400 К. Затем следовала выдержка при этой температуре в течение 4 ч и последующая закалка в холодную воду.

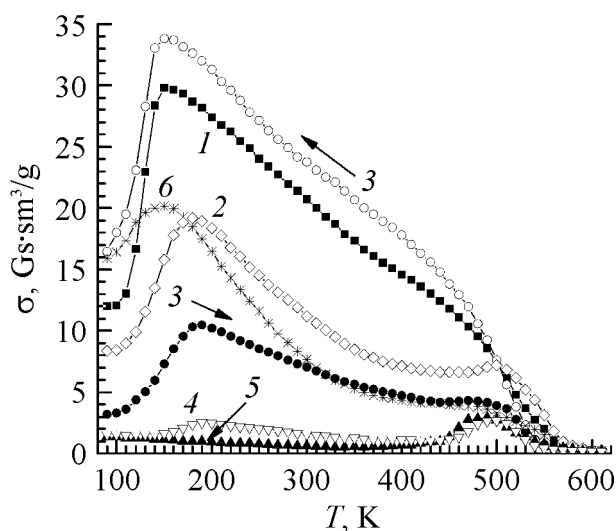


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности исходного (1) и термобарически обработанных (2–6) образцов сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ при $P = 7$ ГПа и различных температурах T , К: 1 – 290, 2 – 1300, 3 – 1800, 4 – 2100, 5 – 2300, 6 – 2400

Термобарическую обработку образцов проводили с использованием оборудования и методик, описанных в [4]. Образцы подвергали воздействию квазигидростатического давления 7 ГПа в течение 5 min при различных температурах вплоть до 2400 К.

Рентгенографический анализ выполняли с использованием программы FullProf [5] по данным, полученным при комнатной температуре на порошковом автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (Cu K_{α} -излучение, плоский графитовый монохроматор на отраженном пучке, $2\theta = 20\text{--}90^{\circ}$ с шагом 0.01° и экспозицией 5 s). Некоторые из наиболее характерных рентгенограмм приведены на рис. 2.

Температурные зависимости намагниченности получены методом Фарадея в постоянном поле 8.6 кОе при нагреве и охлаждении образца.

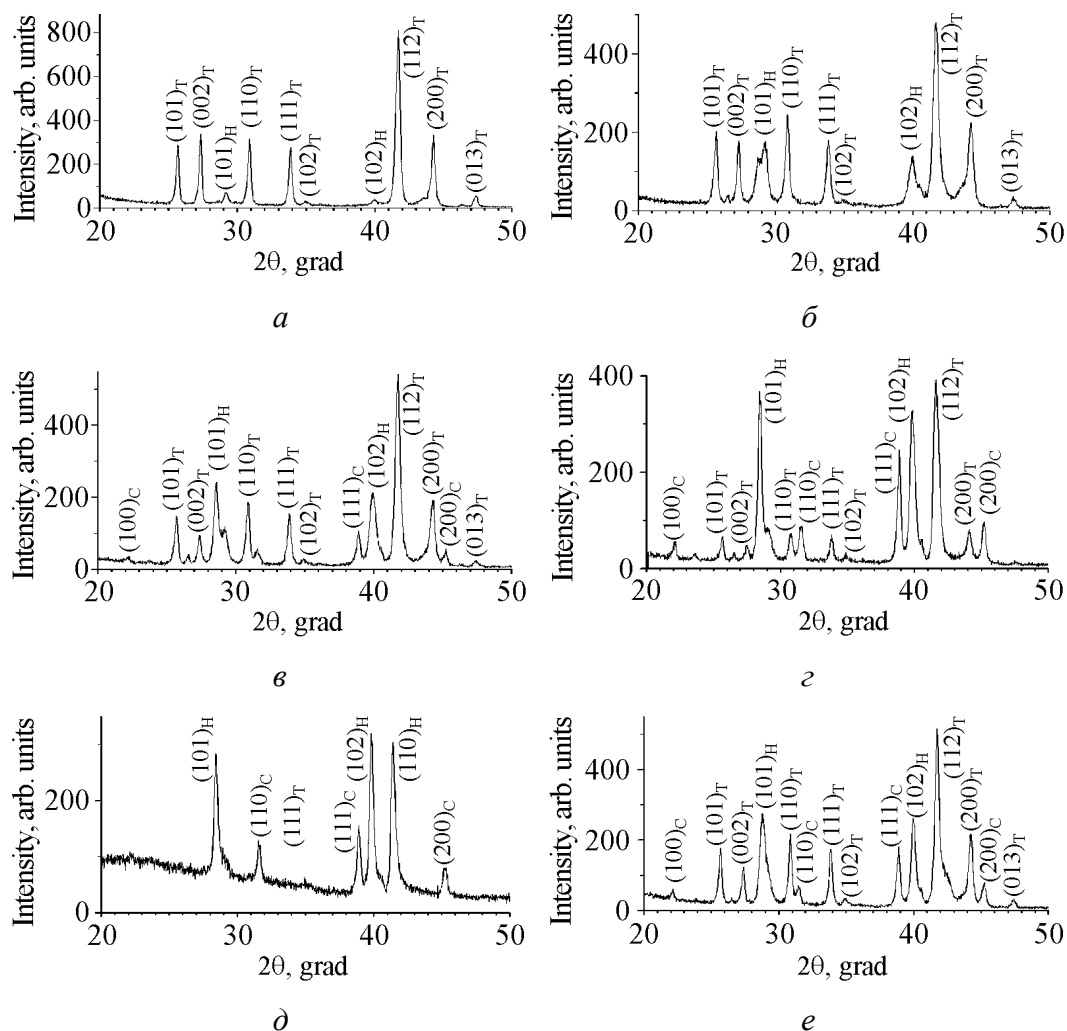


Рис. 2. Рентгенограммы исходного (1) и термобарически обработанных (2–6) образцов сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ при $P = 7$ ГПа и различных температурах T , К: 1 – 290, 2 – 1300, 3 – 1800, 4 – 2100, 5 – 2300, 6 – 2400

Отметим, что сплав $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$, объект настоящего исследования, не является строго однофазным – он включает небольшое ($\approx 5\text{--}7\%$) количество гексагональной никель-арсенидной фазы. Известно [6], что в матрице Mn_2Sb всегда содержатся зародыши фазы $MnSb$, это характерно и для соответствующих твердых растворов на ее основе. На рентгенограмме сплава при комнатной температуре и нормальном давлении (рис. 2,а), наряду с рефлексами основной тетрагональной фазы, присутствуют рефлексы слабой интенсивности гексагональной фазы. Как видно из рис. 1, кривая I , удельная намагниченность исходного сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ в низкотемпературной области испытывает резкое уменьшение, связанное со сменой магнитного порядка ($\Phi \rightarrow A\Phi$) в тетрагональной фазе типа Cu_2Sb .

При повышении температуры термобарической обработки до 1300 К количество тетрагональной фазы существенно уменьшается, о чем свидетельствует соответствующее изменение кривой $\sigma = f(T)$ (рис. 1, 2). При 1800 К вклад тетрагональной фазы (по наличию перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$) еще больше уменьшается (рис. 1, 3) и становится совсем небольшим при 2100 К (рис. 1, 4). Процесс структурной перестройки «тетрагональная \rightarrow кубическая + гексагональная» завершается при 2300 К (рис. 1, 5).

Рентгенографические данные подтверждают представленный выше характер процесса структурного превращения при термобарической обработке сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ (рис. 2). С увеличением температуры термобарической обработки от 1300 до 2300 К четко проявляется количественное перераспределение фаз в образце – сначала наблюдается существенный рост количества гексагональной фазы при уменьшении количества тетрагональной. Затем появляется новая фаза – кубическая, аналогичная Mn_3Sb [1], количество исходной тетрагональной фазы продолжает уменьшаться, и при 2300 К образец становится двухфазным – кубическая и гексагональная фазы. Параметры решетки тетрагональной и кубической фаз практически не изменяются, что свидетельствует о постоянстве их состава в процессе превращения. В то же время параметры решетки гексагональной фазы (и соответственно ее состав) изменяются существенно.

Структурное состояние термобарически обработанного сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ является метастабильным при комнатной температуре и разрушается при $T > 450$ К с возвратом к исходной тетрагональной структуре типа Cu_2Sb . Так как фазы высокого давления обладают сравнительно небольшим результирующим магнитным моментом, а намагниченность ферромагнитной фазы $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ значительна, процесс разрушения метастабильного состояния хорошо прослеживается при нагревании до температуры выше 450 К (см. циклы нагрев–охлаждение на рис. 1, 3). Рентгенограмма и вид кривой $\sigma = f(T)$ для образца, термобарически обработанного при 2400 К, свидетельствует о появлении вновь значительного количества тетрагональной фазы (рис. 1, б и 2,ж). Это объясняется тем, что при указанных термобарических условиях образец частично расплавляется и при закалке из жидкого

состояния кристаллизуется в термодинамически стабильном состоянии тетрагональной фазы.

Анализируя характер приведенных термомагнитных кривых сплава, обратим внимание на то, что в процессе термобарически индуцируемого структурного превращения при увеличении температуры обработки заметно уширяется температурный интервал магнитного фазового перехода $\Phi \leftrightarrow A\Phi$ в тетрагональной фазе. Это можно связать со снижением устойчивости кристаллической решетки тетрагональной фазы в процессе структурного превращения.

Таким образом, в настоящей работе показано, что в сплавах $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($x \leq 0.2$) при воздействии постоянного квазигидростатического давления $P = 7$ GPa и температуры до 2000 К происходит структурная перестройка «тетрагональная \rightarrow кубическая + гексагональная». Методами рентгенографии и магнитометрии исследован процесс указанной перестройки при повышении температуры термобарической обработки от 300 до 2400 К.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф07К-054).

1. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, Неорган. материалы **41**, 647 (2005).
2. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, С.Е. Кичанов, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко, Материалы Межд. научн. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, **1**, 120 (2005).
3. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, Неорган. материалы **43**, 551 (2007).
4. В.М. Рыжковский, В.И. Митюк, ФТВД **17**, № 1, 137 (2007).
5. J. Rodriguez-Carvajal, Physica **B192**, 55 (1993).
6. J.D. Wolf, J.E. Hanlon, J. Appl. Phys. **32**, 2584 (1961).

В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, В.П. Димонт, В.И. Митюк

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СПЛАВАХ, ЯКІ МІСТЯТЬ ЦИНК, НА ОСНОВІ АНТИМОНІДУ Mn_2Sb ПРИ ТЕРМОБАРИЧНИХ ДІЯХ

Досліджено процес структурного фазового перетворення «тетрагональна \rightarrow кубічна + гексагональна» в сплавах $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($x \leq 0.2$) при накладенні постійного квазігидростатичного тиску $P = 7$ GPa і змінах температури термобаричної обробки від 300 до 2400 К. Встановлено особливості і характер структурної перебудови при вказаних термобаричних діях.

V.M. Ryzhkovskii, V.S. Goncharov, V.P. Dymont, V.I. Mityuk

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN ZINC-CONTAINING ALLOYS
BASED ON ANTIMONIDE Mn_2Sb UNDER THE INFLUENCE
OF HOT PRESSING

The process of structural tetragonal \rightarrow cubic + hexagonal phase transformation in $Mn_{2-x}Zn_xSb$ alloys ($x \leq 0.2$) under constant quasi-hydrostatic pressure of 7 GPa application and thermobaric treatment temperature change from 300 to 2400 K has been investigated. Features and character of structural transformation under the influence of hot pressing have been determined.

Fig. 1. Temperature dependences of specific magnetization for initial (*I*) and hot-pressed (2–6) $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ samples, $P = 7$ GPa and at temperatures T , K: *I* – 290, 2 – 1300, 3 – 1800, 4 – 2100, 5 – 2300, 6 – 2400

Fig. 2. X-ray patterns for initial (*I*) and hot-pressed (2–6) samples of $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ alloy, $P = 7$ GPa and at temperatures T , K: *I* – 290, 2 – 1300, 3 – 1800, 4 – 2100, 5 – 2300, 6 – 2400

PACS: 62.50.-p, 74.62.Fj, 77.80.Bh

А.А. Гомоннай¹, П.П. Гуранич¹, А.Г. Сливка¹, М.Ю. Риган², И.Ю. Роман³

БАРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ $TlInS_2$ И $TlGaSe_2$

¹Ужгородский национальный университет
ул. Пидгирна, 46, г. Ужгород, 88000, Украина
E-mail: gomonnai@ukr.net

²Ужгородский НТЦ МОНИ Института проблем регистрации информации НАН Украины
ул. Замковые сходы, 4, г. Ужгород, 88000, Украина

³Институт электронной физики НАН Украины
ул. Университетска, 21, г. Ужгород, 88000, Украина

Изучено влияние гидростатического давления на пироэлектрические свойства слоистых кристаллов $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$. Характер барического поведения температур фазовых переходов (ФП) в этих кристаллах подтверждает, что сегнетоэлектрические переходы относятся к типу порядок–беспорядок. Результаты барических исследований зависимостей пироэлектрического коэффициента $\chi(T)$ и изменение характера зависимости температуры сегнетоэлектрического перехода при увеличении гидростатического давления свидетельствуют о наличии сложной поликритической области в диапазоне $580 \leq p \leq 660$ МПа на фазовой p, T -диаграмме слоистых кристаллов $TlInS_2$.

Введение

Повышенный интерес к исследованиям кристаллов, в частности на основе халькогенидов, с несоразмерной фазой стимулирован тем, что в таких материалах с помощью внешних воздействий можно индуцировать поликритические явления [1,2]. В связи с этим особую актуальность представляет изучение кристаллов с несоразмерной структурой при высоких гидростатических давлениях. С помощью таких давлений можно получить ряд равновесных состояний вещества с измененными параметрами решетки и, таким образом, установить закономерности в поведении различных свойств от межатомных расстояний и глубже понять их природу.

Кристаллы $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$ являются представителями семейства халькогенидных слоистых полупроводников-сегнетоэлектриков, которые обладают интересными физическими свойствами. При нормальных условиях

кристаллы TlInS_2 и TlGaSe_2 имеют моноклинную решетку и принадлежат к пространственной группе C_{2h}^6 [3,4]. Результаты детальных температурных исследований диэлектрической проницаемости ϵ свидетельствуют о существовании ряда аномалий $\epsilon(T)$ в кристаллах TlInS_2 в диапазоне 190–220 К [5]. Для их описания использовалось несколько теоретических моделей [5,6], в соответствии с которыми при температуре $T_i \sim 216$ К происходят ФП из параэлектрической в несоизмеримую фазу, а в диапазоне $T_c \sim 190$ –195 К – в соизмеримую сегнетоэлектрическую. В кристаллах TlGaSe_2 при температуре $T_i \sim 120$ К происходят ФП из параэлектрической в несоизмеримую, а при $T_c \sim 110$ К – в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу, в которой вектор спонтанной поляризации P_s лежит в плоскости слоя [7].

Методика эксперимента

Кристаллы TlInS_2 и TlGaSe_2 выращены в кварцевых ампулах методом Бриджмена, подобно описанному в [8]. Барические исследования температурных зависимостей пьроэлектрического тока проведены в камере высокого давления с рабочим объемом 5 cm^3 в режиме нагрева со скоростью 0.08–0.15 К/с для TlInS_2 и 0.15–0.25 К/с для TlGaSe_2 , предварительно поляризованных во внешнем электрическом поле напряженностью $E = 100 \text{ V/mm}$. В качестве рабочей жидкости использовали технический бензин [9].

Полученные результаты и их обсуждение

Исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости кристаллов TlInS_2 и TlGaSe_2 при атмосферном давлении обнаружили наличие аномалий $\epsilon(T)$, температурные положения которых соответствуют известным ФП [5,6]. Наиболее низкотемпературные аномалии $\epsilon(T)$ связаны с сегнетоэлектрическими ФП в этих материалах (рис. 1).

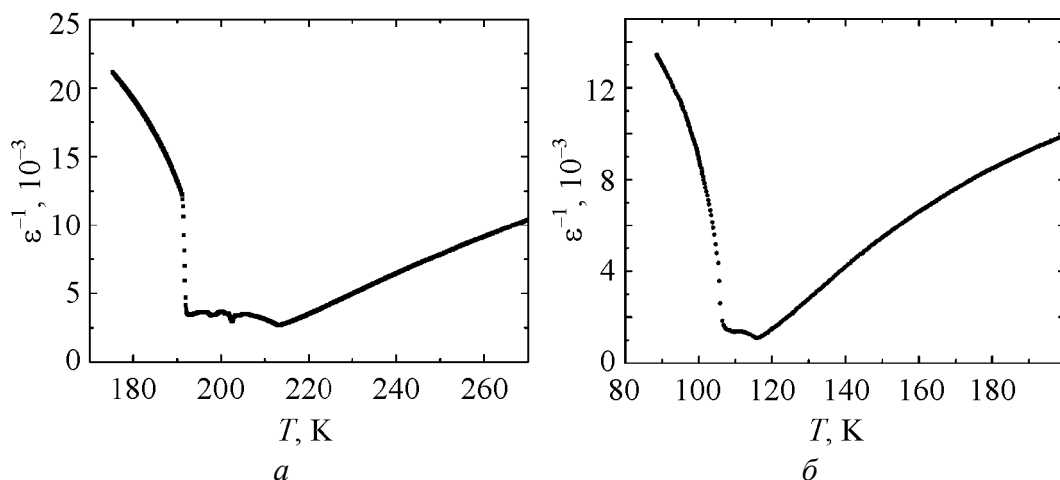


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ^{-1} кристаллов TlInS_2 (а) и TlGaSe_2 (б) в режиме охлаждения на частоте 1 МГц при атмосферном давлении

Известно [10,11], что в сегнетоэлектрической фазе изменение величины спонтанной поляризации P_s кристалла с изменением температуры при законченных полярных гранях, которые перпендикулярны полярной оси, ведет к возникновению электрического тока во внешней цепи (пироэлектрический эффект). Величина пироэлектрического тока определяется скоростью изменения спонтанной поляризации с изменением температуры и скоростью изменения температуры в зависимости от времени [10,11]:

$$I_n = S \frac{dP_s}{dT} \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

где S – площадь поперечного сечения кристалла; $\gamma = dP_s/dT$ – пироэлектрический коэффициент; dT/dt – скорость изменения температуры.

На рис. 2 представлены температурные зависимости пироэлектрических коэффициентов $\gamma(T)$ кристаллов TlInS_2 и TlGaSe_2 при различных давлениях. На зависимостях $\gamma(T)$ кристаллов TlInS_2 при атмосферном давлении наблюдается максимум, который отвечает ФП в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу при температуре $T_c = 193$ К, а для TlGaSe_2 – при $T_c = 107$ К. Для TlGaSe_2 обнаружен размытый максимум $\gamma(T)$ в интервале температур 80–100 К, который связан с изменением доменной структуры и дефектами кристаллической решетки.

Для кристаллов TlInS_2 при увеличении давления в области $p_{\text{atm}} \leq p < 580$ МПа происходит линейное смещение максимума $\gamma(T)$ в область высоких температур, что свидетельствует о повышении температуры перехода T_c . В интервале $580 \leq p < 660$ МПа наблюдается уменьшение температуры сегнетоэлектрического ФП, что вероятнее всего связано с поликритическими особенностями.

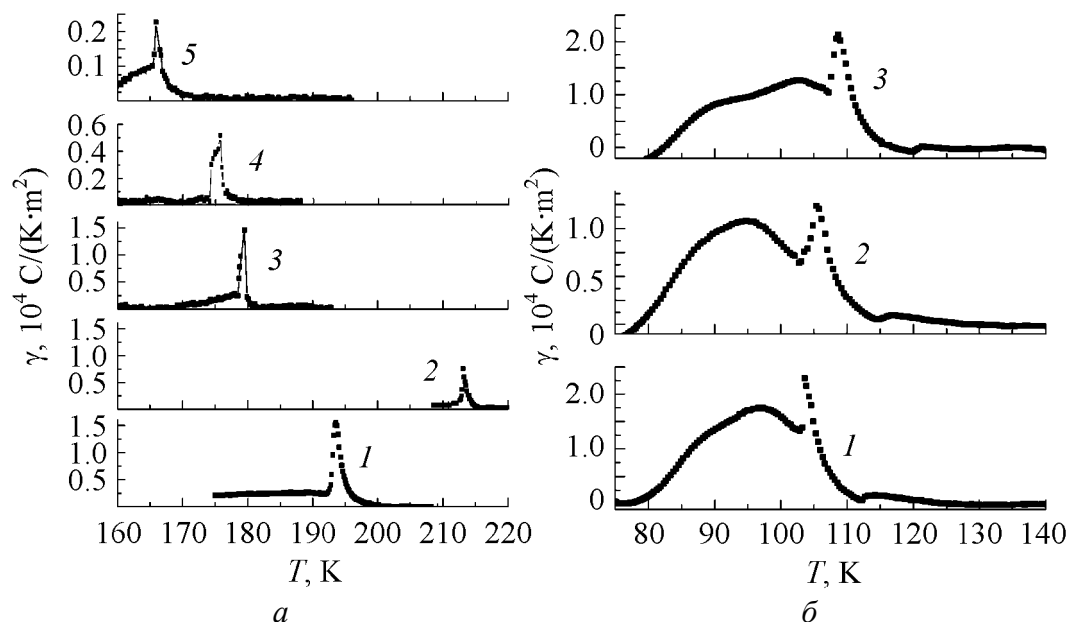


Рис. 2. Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента γ для кристаллов TlInS_2 (а) и TlGaSe_2 (б) при атмосферном (кривые 1) и разных гидростатических давлениях, МПа: а: 2 – 500, 3 – 620, 4 – 630, 5 – 660; б: 2 – 300, 3 – 650

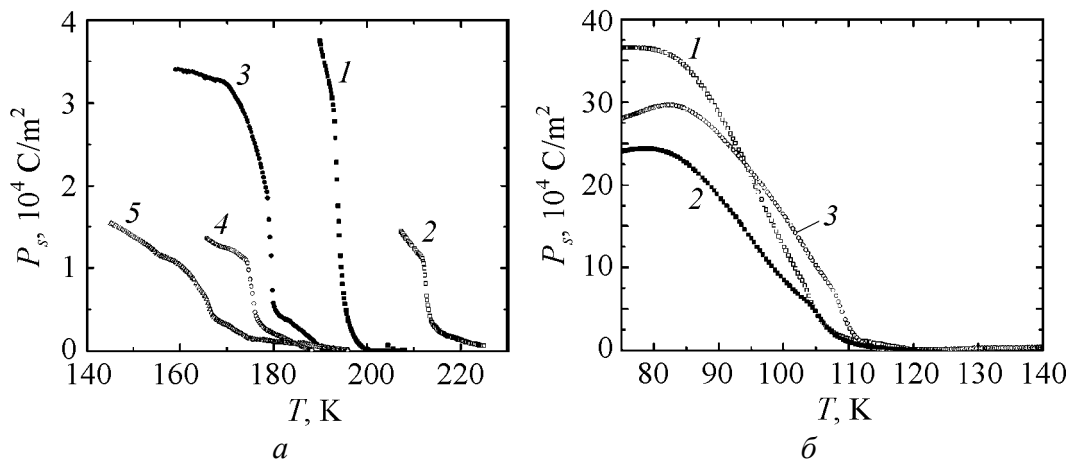


Рис. 3. Температурные зависимости спонтанной поляризации TlInS_2 (а) и TlGaSe_2 (б) при атмосферном (кривые 1) и разных гидростатических давлениях, МПа: 2 – 500, 3 – 620, 4 – 630, 5 – 660; б: 2 – 300, 3 – 650

Для TlGaSe_2 в интервале давлений $p_{\text{atm}} \leq p < 660$ МПа фиксируется линейное смещение максимума $\gamma(T)$ в высокотемпературную область. Определены барические коэффициенты смещения температур сегнетоэлектрических ФП в изученном диапазоне давлений: $\partial T_c / \partial p = 0.9$ К/ГПа для TlGaSe_2 , а также $\partial T_c / \partial p = 35$ К/ГПа при $p_{\text{atm}} \leq p < 580$ МПа и $\partial T_c / \partial p \approx -1.5$ К/МПа при $580 \leq p < 660$ МПа для TlInS_2 .

На основе экспериментальных исследований зависимостей $\gamma(T)$ кристаллов при различных давлениях были рассчитаны температурные зависимости спонтанной поляризации $P_s(T)$ по соотношению [11]:

$$P_s(T) = \frac{1}{v_T S} \int I_n(T) dT . \tag{2}$$

Следует отметить, что полученные зависимости $P_s(T)$ при различных гидростатических давлениях (рис. 3) согласуются со значениями P_s , которые были определены по петлям диэлектрического гистерезиса.

Выводы

Характер барического поведения температур ФП в слоистых кристаллах TlInS_2 и TlGaSe_2 подтверждает, что сегнетоэлектрические ФП относятся к типу порядок–беспорядок. В изученном диапазоне давлений определены барические коэффициенты смещения температур сегнетоэлектрических ФП. Результаты барических исследований зависимостей пироэлектрического коэффициента $\gamma(T)$ и изменение характера зависимости температуры сегнетоэлектрического ФП при увеличении гидростатического давления свидетельствуют о наличии сложной поликритической области в диапазоне $580 \leq p < 660$ МПа на фазовой p, T -диаграмме слоистых кристаллов TlInS_2 .

1. *Е.И. Герзанич, В.М. Фридкин*, Сегнетоелектрики типу $A^V B^{VI} C^{VII}$, Наука, Москва (1982).
2. *А.Г. Сливка, Е.И. Герзанич, П.П. Гуранич, В.С. Шуста, М.И. Гурзан*, Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 2162 (1987).
3. *D. Muller, H. Hahn*, Z. Anorg. Allg. Chem. **438**, 258 (1978).
4. *S. Kashida, Y. Kobayashi*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 1027 (1999).
5. *F.A. Mikailov, E. Basaran, T.G. Mammadov, M.Y. Seyidov, E. Senturk, R. Currat*, Physica **B334**, 13 (2003).
6. *B.R. Gadjiev, M.Yu. Seidov, V.R. Abdurakhmanov*, Phys. Solid State **38**, 3 (1996).
7. *D.F. McMorrow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys*, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 3699 (1990).
8. *B. Gurbulak, C. Coskun, S. Dogan, A. Ates, Y.K. Yogurtcu*, Turk. J. Phys. **24**, 29 (2000).
9. *P. Guranich, V. Shusta, E. Gerzanich, A. Slivka, I. Kuritsa, O. Gomonnai*, J. Phys.: Conf. Ser. **79**, 012009, 1 (2007).
10. *R.L. Byer, C.B. Rwundy*, Ferroelectrics **3**, № 2–4, 333 (1972).
11. *A. Shaulov, M.I. Bell, W.A. Smith*, J. Appl. Phys. **50**, 4913 (1979).

А.А. Гомоннай, П.П. Гуранич, А.Г. Сливка, М.Ю. Риган, И.Ю. Роман

БАРИЧНА ПОВЕДІНКА ПІРОЕЛЕКТРИЧНОГО КОЕФІЦІЄНТУ У ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ $TlInS_2$ І $TlGaSe_2$

Вивчено вплив гідростатичного тиску на піроелектричні властивості шаруватих кристалів $TlInS_2$ і $TlGaSe_2$. Характер баричної поведінки температур фазових переходів (ФП) в цих кристалах підтверджує, що сегнетоелектричні переходи відносяться до типу порядок–безлад. Результати баричних досліджень залежностей піроелектричного коефіцієнта $\gamma(T)$ і зміна характеру залежності температури сегнетоелектричного переходу при збільшенні гідростатичного тиску свідчать про наявність складної полікритичної області в діапазоні $580 \leq p \leq 660$ МПа на фазовій p, T -діаграмі шаруватих кристалів $TlInS_2$.

А.А. Gomonnai, P.P. Guranich, A.G. Slivka, M.Yu. Rigan, I.Yu. Roman

PRESSURE BEHAVIOUR OF PYROELECTRIC COEFFICIENT IN $TlInS_2$ AND $TlGaSe_2$ LAYERED CRYSTALS

The effect of hydrostatic pressure on the pyroelectric properties of layered $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$ crystals is studied. The character of the pressure behaviour of the phase transition temperatures in the crystals under investigation confirms that the phase transition in these crystals belongs to the order-disorder type. The results of the pressure studies of the pyroelectric coefficient $\gamma(T)$ and the change of the character of dependence of the ferroelectric phase transition at the hydrostatic pressure increase give the evidence for a complex polycritical region in the range $580 \leq p \leq 660$ MPa at the (p, T) phase diagram of the layered $TlInS_2$ crystals.

Fig. 1. Temperature dependences of ε^{-1} of TlInS₂ (*a*) and TlGaSe₂ (*b*) crystals in the cooling mode, measured at the frequency 1 MHz at atmospheric pressure

Fig. 2. Temperature dependences of pyroelectric coefficient γ for TlInS₂ (*a*) and TlGaSe₂ (*b*) crystals at atmospheric (curves *1*) and various hydrostatic pressure values, MPa: *a*: 2 – 500, 3 – 620, 4 – 630, 5 – 660; *b*: 2 – 300, 3 – 650

Fig. 3. Temperature dependences of spontaneous polarization in TlInS₂ (*a*) and TlGaSe₂ (*b*) at atmospheric (curves *1*) and various hydrostatic pressure values, MPa: *a*: 2 – 500, 3 – 620, 4 – 630, 5 – 660; *b*: 2 – 300, 3 – 650

PACS: 73.63.Rt

Д.В. Варюхин, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.И. Вальков,
А.В. Головчан, А.В. Подлесный

РЕЗИСТИВНЫЕ АНОМАЛИИ И ТОКОВАЯ СТИМУЛЯЦИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КОНТАКТАХ Nb–Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Экспериментально исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ) сплава Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.5}As_{0.5}. Обнаружено, что в этом материале, как и в манганитах, наряду с магниторезистивными эффектами наблюдаются эффекты переключения из низко- в высокоомное состояние и обратно под действием тока. Эти эффекты наблюдаются на наноконтакте Nb–Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.55}As_{0.5} в температурной области стабильности низкоомной ферромагнитной фазы (T = 77 К), сопровождаются значительным гистерезисом ВАХ и могут квалифицироваться как обратимые токо-стимулированные переходы первого рода. Показано, что необходимым условием токо-стимулированного перехода с гистерезисом ВАХ является присутствие значительной резистивной аномалии при спонтанных переходах в магнитоупорядоченную фазу.

Введение

Пниктиды 3-d-переходных металлов и, в частности, сплавы системы Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5} с гексагональной кристаллической структурой типа Fe₂P (группа симметрии типа $\bar{P}62m$) обладают рядом свойств, которые позволяют в перспективе, с одной стороны, использовать их в качестве рабочих материалов для магнитных рефрижераторов, с другой – рассматривать как модельные объекты для фундаментальных исследований в области физики магнитоупорядоченных структур. Вопросы прикладного применения касаются улучшения ряда характеристик этих материалов, связанных с индуцированием магнитным полем фазовых переходов первого рода со значительным магнитокалорическим эффектом. Устойчивость и механизмы возникновения различных типов магнитоупорядоченных фаз при воздействии сильных магнитных и электрических полей, а также магниторезистивные свойства можно относить к вопросам фундаментального характера. Этой стороне исследований и посвящена настоящая статья, в которой экспериментально изучаются процессы токовой стимуляции магнитных фазовых переходов первого рода в сплавах Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}.

Экспериментальные методики, образцы для исследования

В данной работе основные экспериментальные результаты получены путем исследования ВАХ наноконтактов пниктидов системы $Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}$ с Nb, а также температурных зависимостей электросопротивления R и начальной магнитной восприимчивости χ пниктидов.

Для запитки контактов током в первой методике использовали ниобиевую иглу толщиной 5 μm . Кончик иглы касался поверхности образца с дозированным усилием. Наноконтакты имели омический характер проводимости и диаметр $\sim 10 \text{ \AA}$, что обеспечивало локализацию приложенного потенциала непосредственно в приконтактной области. Электросопротивление определяли стандартным четырехзондовым методом, а начальную магнитную восприимчивость измеряли с помощью магнитометра, описанного в работе [1], в режиме подключения соленоида к генератору звуковых сигналов.

Согласно фазовой диаграмме, приведенной в работе [1], в зависимости от содержания железа x в системе $Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}$ реализуются четыре группы соединений, отличающихся фазовым поведением и магнитным упорядочением при низких температурах. При $x = 0.5-0.6$ реализуется антиферромагнитное (АФ) упорядочение (группа АФ), которое сменяется парамагнитным (ПМ) состоянием в области температур 150 К. Магнитная структура образцов с $x = 0.6-0.8$ рассматривается авторами работы как сосуществование периодической антиферромагнитной и однородной ферромагнитной (ФМ) компонент полного магнитного момента кристаллохимической ячейки. Причем образцы с $x = 0.6-0.7$ при нагревании переходят в ПМ-фазу через промежуточное АФ-состояние (группа (АФ + ФМ)₁), в то время как образцы с $x = 0.7-0.8$ – непосредственно в ПМ-состояние (группа (АФ + ФМ)₂). И, наконец, образцы с $x > 0.8$ упорядочены ферромагнитно и переходят в ПМ-состояние при температурах $\sim 160-260$ К (группа ФМ). Учитывая это, в работе были использованы образцы, типичные для различных групп, в поликристаллическом виде.

Результаты исследований

На рис. 1,а представлена ВАХ контакта Nb с образцом с $x = 0.7$ (группа (АФ + ФМ)₂), полученная при температуре $T = 77$ К. К основным особенностям этой ВАХ можно отнести наличие полярного гистерезиса по напряжению и возникновение необратимого в пределах одной полярности перехода в высокоомное состояние. Действительно, согласно рис. 1 линейное нарастание тока, соответствующее выполнению закона Ома ($dV/dI = R_l \sim 66 \text{ \Omega}$), происходит до тех пор, пока напряжение не достигнет критического значения $V_{k1} \sim 0.7$ В. Начиная с него, величина тока резко уменьшается, и при $V_{k2} \sim 0.8$ В величина dV/dI достигает нового стабильного значения $R_h \sim 890 \text{ \Omega}$, которое сохраняется постоянным вплоть до $V \sim -V_{k2}$. При этом напряжении происходит восстановление низкоомного состояния. Аналогичное явление

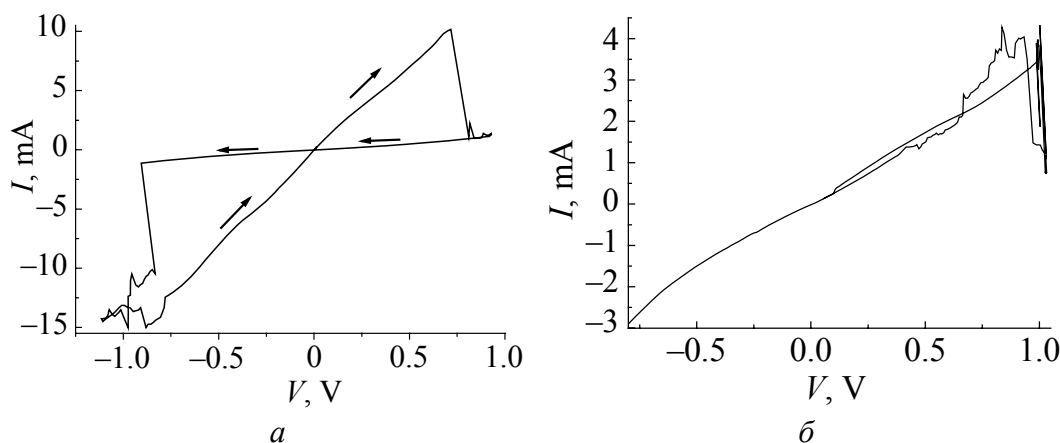


Рис. 1. ВАХ контактов Nb–Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.5}As_{0.5} (а) и Nb–Mn_{1.5}Fe_{0.5}P_{0.5}As_{0.5} (б) при $T = 77$ К

наблюдалось ранее в наноконтактах с манганитом La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ [2] и получило название токовой стимуляции фазового перехода в контактах. На рис. 1,б приведена ВАХ контакта Nb с образцом с $x = 0.5$ (группа АФ), где гистерезис не наблюдается.

Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости χ , совмещенные с зависимостями сопротивления $R(T)$ образцов системы Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}, представлены на рис. 2. Из рисунка следует, что маг-

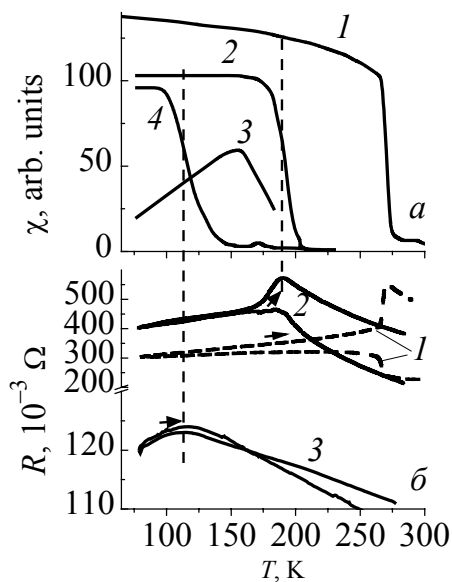


Рис. 2. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости (а) и сопротивления (б) некоторых массивных образцов системы Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}: 1 – 0.9, 2 – 0.7, 3 – 0.6, 4 – 0.5

нитные фазовые переходы по температуре сопровождаются аномалиями на кривых $R(T)$, будь-то переходы порядок–порядок (АФ + ФМ)₁–АФ ($x = 0.6, 0.7$) или переходы порядок–беспорядок ФМ–ПМ ($x = 0.9$). Понижение величины намагниченности насыщения низкотемпературной фазы по мере уменьшения концентрации железа приводит к сглаживанию резистивных особенностей на зависимостях $R(T)$, сопровождающих фазовые переходы. Например, резистивная аномалия в области перехода в фазу сосуществования для образца с $x = 0.6$ выполаживается, а переход парамагнетизм–антиферромагнетизм для $x = 0.5$ сопровождается только аномалией магнитной восприимчивости вблизи температуры Нееля (рис. 2) без каких-либо заметных резистивных особенностей. Из

сравнения рис. 1 и 2 становится очевидным, что качественное различие ВАХ для образцов с $x = 0.7$ и $x = 0.5$ связано с различием их магнитного и резистивного поведения. Токовая стимуляция перехода в низкоомное состояние проявляется в образце, где магнитная восприимчивость высока, а аномалия на зависимости $R(T)$ ярко выражена и отсутствует в противном случае.

Обсуждение результатов

Обнаруженные в данной работе резистивные аномалии в области температур магнитных фазовых превращений в образцах системы $Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}$ могут быть обусловлены особенностями состояний d -электронов, которые не только ответственны за магнетизм в этих соединениях, но и являются носителями электрического тока в них. Такая точка зрения согласуется с результатами *ab initio* расчетов электронной энергетической структуры, проведенных в работе [1]. Для примера на рис. 3 показаны парциальные и полная плотности электронных состояний в $MnFeP_{0.5}As_{0.5}$ для случая, когда подзоны с различной ориентацией спинов заполнены симметрично, что соответствует немагнитному (НМ) либо ФМ-состоянию образца (рис. 3,а), а также для ФМ-состояния (рис. 3,б).

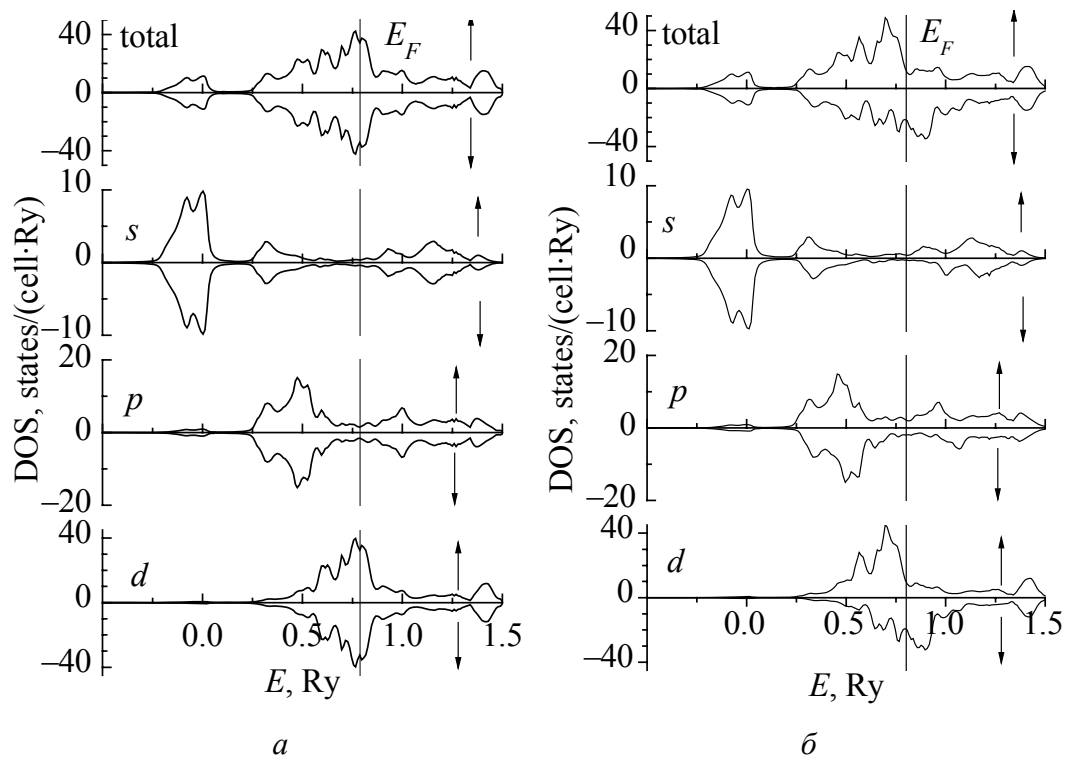


Рис. 3. Типичные для системы $Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}$ немагнитная (а) и спин-поляризованная ферромагнитная (б) плотности электронных состояний образца $MnFeP_{0.5}As_{0.5}$ при $a = 6.1243 \text{ \AA}$, $c = 3.4765 \text{ \AA}$. Стрелочки показывают направление спинов в соответствующих подзонах

Из сравнения рис. 3,а и б следует, что плотность электронов вблизи уровня Ферми E_F , которая определяет проводимость системы, в НМ-состоянии существенно выше, чем в ФМ-состоянии. Поэтому следует ожидать, что при переходе из ПМ- в ФМ-состояние сопротивление будет увеличиваться. Отсутствие сильных резистивных аномалий при возникновении АФ-порядка указывает на сохранение числа носителей тока в АФ- и ПМ-фазах. Это может быть следствием того, что магнитоактивная d -зона заполнена более чем наполовину.

Действительно, как показано в [1], возникновение АФ-состояния в коллективизированной системе электронов сопровождается появлением щели или провала на симметричной по спину плотности электронных состояний. Положение провала по отношению к энергии Ферми определяется степенью заполнения магнитоактивной зоны. В случае более чем половинного заполнения провал на плотности состояний в АФ-фазе находится ниже энергии Ферми. Тогда возникновение АФ-фазы не приводит к существенному изменению заселенности прифермиевских состояний по сравнению с ПМ-фазой. Поэтому температурные резистивные изменения при переходе ПМ–АФ определяются в основном рассеянием носителей тока на флуктуациях спиновой плотности и являются несущественными, что и наблюдается экспериментально.

Если взаимосвязанные изменения различных свойств довольно часто встречаются в сильно коррелированных системах и их конкретные механизмы в различной степени ясны, то индуцированные током переходы в высокоомное состояние открыты недавно и причины их возникновения далеки от понимания. Аналогичные явления переключения из низко- в высокоомное состояние под действием тока, наблюдавшиеся в контактах с манганитами [2], объяснялись моделью мартенсита – неравновесной метастабильной фазой, возникающей в результате бездиффузионного смещения атомов кислорода в октаэдрах MnO_6 в приповерхностном слое образца при инжекции тока большой плотности.

В исследованных пниктидах внутренний кислород отсутствует, и за токо-стимулированный переход могут отвечать ионы As и P. Запирающий слой также может образовываться благодаря кислороду, который провзаимодействовал с поверхностью образца. Но вполне возможно, что инжекция электронов не только приводит к образованию неравновесного состояния в приконтактной области образца, но и с большой вероятностью изменяет число электронов в магнитоактивной зоне поверхностных слоев. Это согласно *ab initio* расчетам кардинальным образом изменяет стабильность магнитоупорядоченных фаз и по своему эффекту равносильно изменению концентрации железа в системе $Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}$ [1].

Совместное действие указанных механизмов может привести к переходу приповерхностной области в новое магнитно-кристаллическое состояние с плохой проводимостью, в котором в результате окисления поверхности об-

разуется дефицит ионов Fe или Mn. В таком случае прохождение тока через контакт может сопровождаться диффузией анионов, накоплением запирающего потенциала для носителей тока и приводить к переключению электросопротивления контакта. К сожалению, устойчивость таких материалов к коррозии практически не изучена. Тем более трудно сказать что-либо о поведении тончайших поверхностных слоев, поскольку даже резистивные измерения таких объектов проводились редко. А для скачкообразного гистерезиса ВАХ микроконтакта достаточно того, чтобы в высокоомное состояние перешел слой толщиной в несколько десятков ангстрем. Образование такого слоя вполне реально при ускоренной диффузии анионов.

Однако, несмотря на гипотетичность высказанных предположений о причинах аномалии ВАХ контакта Nb–Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.5}As_{0.5}, предварительные исследования ВАХ на контакте Nb–Mn_{1.5}Fe_{0.5}P_{0.5}As_{0.5} уже позволяют высказать некоторые необходимые условия возникновения токостимулированных переходов в пниктидах системы Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}. Действительно, отсутствие скачкообразного гистерезиса ВАХ микроконтакта Nb–Mn_{1.5}Fe_{0.5}P_{0.5}As_{0.5} коррелирует с отсутствием заметной резистивной аномалии в Mn_{1.5}Fe_{0.5}P_{0.5}As_{0.5} при переходе ПМ–АФ. Это означает, что механизм возникновения токостимулированных переходов в пниктидах системы Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5} реализуется только в том случае, если спонтанные магнитные фазовые переходы сопровождаются значительной магниторезистивной аномалией.

Выводы

В контактах Nb с пниктидами системы Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5} обнаружен токостимулированный фазовый переход из низко- в высокоомное состояние под действием тока. Обнаружена также корреляция между изменением магнитных и электрических свойств пниктидов при фазовых переходах и высказано условие реализации токостимулированного изменения электросопротивления, которое состоит в том, что токостимулированный переход в пниктидах происходит только в случаях, когда спонтанные магнитные переходы сопровождаются значительной аномалией температурной зависимости электросопротивления. Предпринята попытка связать экспериментально обнаруженные явления с результатами *ab initio* расчетов электронной энергетической структуры пниктидов в различных фазовых состояниях.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ДФФД-БРФФД № 29.1/016.

1. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, Б.И. Годрис, ФНТ **34**, 927 (2008).
2. А.И. Дьяченко, Д.И. Бойченко, В.Ю. Таренков, ФТВД **18**, № 1, 25 (2008).

*Д.В. Варюхін, В.Ю. Таренков, О.І. Дьяченко, В.І. Вальков, О.В. Головчан,
О.В. Підлісний*

РЕЗИСТИВНІ АНОМАЛІЇ І СТРУМОВА СТИМУЛЯЦІЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ У КОНТАКТАХ Nb–Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}

Експериментально досліджено вольтамперні характеристики (ВАХ) сплаву Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.5}As_{0.5}. Виявлено, що в цьому матеріалі, як і в манганітах, поряд з магніторезистивними ефектами спостерігаються ефекти перемикування з низько- у високоомний стан і зворотно під дією електричного струму. Ці ефекти спостерігаються у наноконтакті Nb–Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.5}As_{0.5} при температурі стабільності низькоомної феромагнітної фази ($T = 77$ К), супроводжуються значним гістерезисом ВАХ і можуть кваліфікуватися як оборотні струмостимульовані переходи першого роду. Показано, що необхідною умовою струмостимульованого переходу з гістерезисом ВАХ є присутність значної резистивної аномалії при спонтанних переходах у магнітовпорядковану фазу.

*D.V. Varyukhin, V.Yu. Tarenkov, A.I. Dyachenko, V.I. Val'kov, A.V. Golovchan,
A.V. Podlesny*

RESISTIVE ANOMALIES AND CURRENT STIMULATION PHASE TRANSITION IN JUNCTIONS Nb–Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.5}As_{0.5}

The current-voltage characteristics (CVC) of the Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.5}As_{0.5} alloy have been investigated. It has been determined that in this material, the same as in manganites, there are, alongside with magnetoresistive effects, the effects of low – to high-ohmic state switching and vice versa induced by current. The effects are observed at nanojunction Nb–Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.5}As_{0.5} in the temperature range of the low-ohmic ferromagnetic phase stability ($T = 77$ K), they are accompanied by a sizable CVC hysteresis and may be classified as reversible current-stimulated first-order transitions. It is shown that the presence of high resistive anomaly under spontaneous transitions to magnetically ordered phase is a necessary condition for the current-stimulated transition with CVC hysteresis.

Fig. 1. CVC of Nb–Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.5}As_{0.5} (a) and Nb–Mn_{1.5}Fe_{0.5}P_{0.5}As_{0.5} (b) junctions for $T = 77$ K

Fig. 2. Temperature dependences of initial magnetic susceptibility (a) and resistance (b) of some bulk samples of the Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5} system: 1 – 0.9, 2 – 0.7, 3 – 0.6, 4 – 0.5

Fig. 3. Nonmagnetic (a) and spin-polarization ferromagnetic (b) densities of MnFeP_{0.5}As_{0.5} electronic states, typical of the Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5} system, for $a = 6.1243$ Å, $c = 3.4765$ Å. The arrows show directions of spins in corresponding subbands

PACS: 72.80.Ey, 72.80.Cw, 71.23.-k

М.И. Даунов, И.К. Камилов, С.Ф. Габиров

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВСЕСТОРОННЕГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ
СТЕПЕНИ ВЛИЯНИЯ ФЛУКТУАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА
НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: i.daunov@mail.ru

Предлагается способ оценки корректности применения соотношений, полученных для энергетического спектра бездефектного кристалла, при анализе результатов эксперимента в легированных компенсированных кристаллах полупроводников, основанный на сравнении рассчитанных по данным об электронном транспорте при всестороннем давлении производных энергетических зазоров от давления $d\varepsilon_i/dP$ с известными величинами. Проанализированы экспериментальные данные и результаты количественного анализа в $Ge(Au, Sb)$, квазибесщелевом $CdSnAs_2(Cu)$ и бесщелевом $p-HgTe$ полупроводниках. Выяснено, что величины $d\varepsilon_i/dP$ энергетических зазоров, рассчитанные согласно известным законам дисперсии, с понижением температуры и увеличением давления аномально завышаются или занижаются ввиду усиливающегося влияния флуктуационного потенциала на энергетический спектр носителей заряда.

Известно [1,2], что в легированных компенсированных полупроводниках, когда концентрация свободных носителей заряда мала по сравнению с концентрацией ионизированных примесных центров, возникают плавные крупномасштабные флуктуации случайного потенциала с типичным значением амплитуды γ . Влияние хаотического потенциала усиливается с понижением температуры, а при фиксированной температуре под воздействием давления – с уменьшением концентрации свободных носителей заряда [3]. Очевидно, актуален поиск способа оценки степени влияния хаотического потенциала на энергетический спектр носителей заряда и корректности применения соотношений, выведенных для бездефектного кристалла, с целью количественного анализа результатов эксперимента в каждом конкретном случае.

В связи с обсуждаемой проблемой отметим следующее. В полупроводниках при не очень высоких давлениях производные энергетических зазоров от давления $d\varepsilon_i/dP$ практически не зависят от давления. Смещения идентичных, наиболее глубоких минимумов зоны проводимости ε_Γ , ε_L , ε_X в разных полу-

проводниках IV, II–VI, III–V, IV–VI и II–IV–V₂ приблизительно одинаковы [4–8]. В [5] определены $d\varepsilon_i/dP$ экстремумов ε_V , ε_L , ε_X относительно абсолютного вакуума с использованием концепции независимости энергии глубоких сильно локализованных состояний от всестороннего давления в некоторых полупроводниках.

В так называемых квазибесщелевых полупроводниках [6] вблизи края собственной зоны расположена глубокая примесная зона, например в легированных компенсированных p -CdSnAs₂(Cu) [7] (рис. 1) и p -InAs с концентрацией избыточных акцепторов $N_{\text{ext}} < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [8]. Применение закона дисперсии для идеального полупроводника к полупроводнику со случайным потенциалом корректно до тех пор, пока вычисленная по результатам комплексного исследования электронного транспорта и соответствующих соотношений зависимость энергетических зазоров от всестороннего давления $\Delta\varepsilon(P)$ близка к линейной. Возрастающее с понижением температуры и уменьшением концентрации свободных носителей заряда отклонение зависимости $\Delta\varepsilon(P)$ от линейности свидетельствует о существенном влиянии случайного потенциала на закон дисперсии.

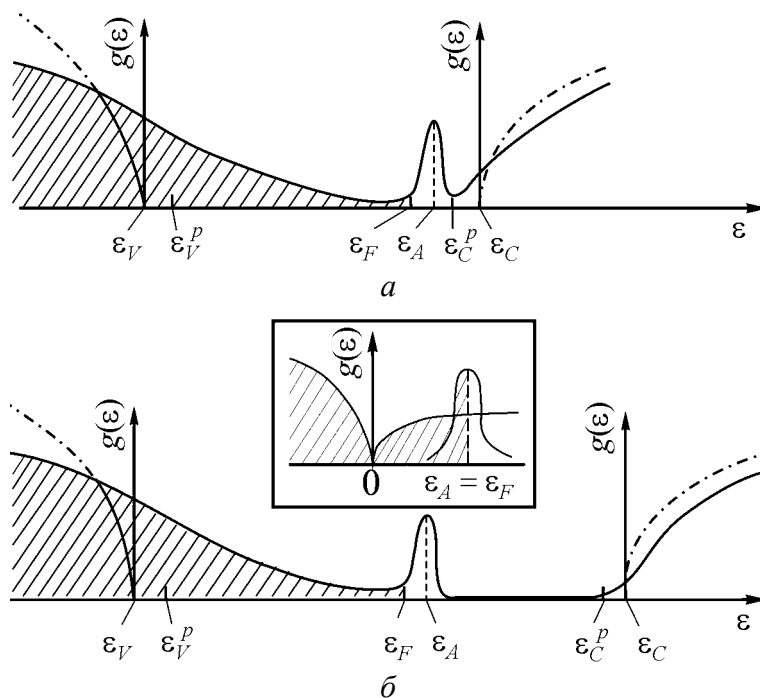


Рис. 1. Плотность состояний (схематически) сильнолегированного компенсированного полупроводника с глубокой акцепторной зоной p -CdSnAs₂(Cu) с коэффициентом заселенности акцепторной зоны $K_A \approx 0$ при атмосферном (а) и всестороннем (б) давлениях. На вставке – плотность состояний слаболегированного и умеренно компенсированного бесщелевого полупроводника p -HgTe. ε_V , ε_C – невозмущенные энергии вершины валентной зоны и дна зоны проводимости; ε_A , ε_F – энергии глубокого акцепторного уровня и уровня Ферми; ε_V^p , ε_C^p – энергии уровней протекания для дырок валентной зоны и электронов зоны проводимости. Штрихпунктирная линия – ход плотности состояний в идеальном кристалле. Заполненные состояния заштрихованы

В качестве примера рассмотрим ситуацию в кристаллах p -CdSnAs₂(Cu), в которых был обнаружен глубокий акцепторный уровень (зона) собственного дефекта вакансии кадмия, расположенный на хвосте зоны проводимости (рис. 1) [3]. Здесь и далее характеристические параметры носителей заряда и $d\varepsilon_i/dP$ рассчитывали по данным комплексных исследований кинетических коэффициентов, в частности по температурным, магнитополевым и барическим зависимостям коэффициента Холла и удельной электропроводности. Из рис. 2 видно, что в образце № 10 p -CdSnAs₂(Cu) зависимость $\varepsilon_A(P)$ при $P > 10$ kbar существенно ослабляется, т.е. величина $d\varepsilon_i/dP$ начинает зависеть от давления и аномально занижается, что обусловлено влиянием хаотического потенциала на энергетический спектр уже при $T = 295$ К. В этом образце коэффициент заселенности K_A глубокой акцепторной зоны близок к нулевой величине, что и объясняет столь сильное влияние хаотического потенциала. В кристаллах p -CdSnAs₂(Cu) с $K_A > 0$ влияние случайного потенциала выражено слабее и, по крайней мере, при $T = 77.6$ К вблизи атмосферного давления влиянием случайного потенциала на энергетический спектр можно пренебречь [3,6].

Аналогичное аномальное убывание $\partial|\varepsilon_A|/\partial P$ с понижением температуры от 295 до 77.6 К, обусловленное усиливающимся влиянием хаотического потенциала на энергетический спектр носителей заряда, наблюдается также в p -InAs с $N_{\text{ext}} < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [8].

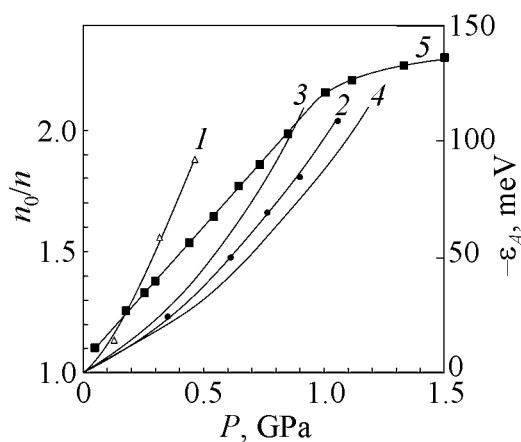


Рис. 2. Зависимости нормализованных к атмосферному давлению концентраций электронов от всестороннего давления образца p -HgTe с $N_A - N_D = 3.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 82$ К (кривая 1) и $T = 297$ К (кривые 2–4). Точки – расчет по $R(H, P)$. Сплошные линии – теория для величин барического коэффициента $\partial\varepsilon_g/\partial P$, meV/GPa: 1 – 220, 2 – 85, 3 – 110, 4 – 80. Кривая 5 – зависимость энергии уровня глубокого акцептора ε_A при 280 К от давления для образца № 10 p -CdSnAs₂(Cu)

на энергетический спектр носителей заряда, наблюдается также в p -InAs с $N_{\text{ext}} < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [8].

Из данных [9] (таблица) для Ge(Au) и [10] для Ge(Cu) следует, что значения $d\varepsilon_i/dP$ как будто убывают по мере удаления уровня энергии примесного центра от края валентной зоны. Отметим лишь кратко, что имеются две причины, приводящие к занижению $\beta_{CL} = \partial(E_{CL} - E_i)/\partial P$ в области электронной проводимости и $\beta_V = \partial(E_i - E_V)/\partial P$ в области дырочной проводимости. Это, во-первых, необходимость применения статистики Гиббса, что не было корректно учтено в [10]. В работе [9] было принято во внимание это обстоятельство, и для получения достоверных результатов в Ge(Au) измерения зависимости удельного сопротивления от давления проводили при низких температурах. Од-

нако в легированном и компенсированном германии такие слаборастворимые примеси, как Au, Hg и Cu, с высокой степенью вероятности создают кластеры.

Таблица

Значения производных энергетических зазоров $d\varepsilon_i/dP$ от давления для четырех уровней золота в германии*

Уровень	Тип	$\varepsilon_C - \varepsilon_i$, eV	$\partial(\varepsilon_{CL} - \varepsilon_i)/\partial P$, meV/GPa	T , К
ε_4	Акцептор	0.043	21	45–49.3
ε_3		0.19	29 (44 ^{**})	112–194
ε_2		0.60	44	170–273
ε_1	Донор	0.71	49	49.5
ε_V		0.75	50	

* По зависимостям удельного сопротивления от давления до 0.7 GPa [9].

** По зависимостям удельного сопротивления и коэффициента Холла от давления до 7 GPa при 300 К [11].

При убывании температуры и увеличении давления концентрация свободных носителей заряда уменьшается, амплитуда случайного потенциала и соответственно флуктуационное искривление зон возрастают. Это неизбежно ведет к занижению $d\varepsilon_i/dP$, рассчитанных по барической зависимости концентрации носителей заряда, что иллюстрируется данными, приведенными в таблице. Очевидно также, что степень влияния хаотического потенциала тем сильнее, чем ближе к краю собственной зоны находится уровень энергии глубокого примесного центра и чем ниже температура (таблица). Согласно [5] значения $d\varepsilon_i/dP$ между уровнями золота 2–4 и дном зоны проводимости $\beta_{CL} = 44$ meV/GPa, а между уровнем золота 4 и потолком валентной зоны $\beta_V = -6$ meV/GPa. Барический коэффициент ширины запрещенной зоны $\partial\varepsilon_g/\partial P = \beta_{CL} - \beta_V = 50$ meV/GPa.

При определении значений $d\varepsilon_i/dP$ необходим также детальный анализ данных оптических и других свойств полупроводников. В [12,13] по данным исследований оптических свойств в халькопиритных полупроводниках I–III–VI₂ и II–IV–V₂ приводятся заниженные значения барического коэффициента ширины запрещенной зоны.

В вышеперечисленных полупроводниках с увеличением всестороннего давления энергетические зазоры возрастают, а усиливающееся влияние хаотического потенциала с понижением температуры и концентрации свободных носителей заряда приводит к аномальному занижению значений $d\varepsilon_i/dP$.

В отличие от обычных полупроводников в бесщелевых полупроводниках с инверсной зонной структурой, например в *p*-HgTe (рис. 1), $\beta = \partial|\varepsilon_g|/\partial P < 0$ ($\varepsilon_g = \varepsilon_{\Gamma_6} - \varepsilon_{\Gamma_8}$) [14]. По экспериментальным данным о температурных, барических и магнитополевых зависимостях коэффициента Холла $R(T, H, P)$ и

удельной электропроводности $\sigma(T, H, P)$ был рассчитан коэффициент β для слаболегированного образца p -HgTe-2 [15] и сильнолегированного образца p -HgTe (рис. 2) [16]. В слаболегированном образце p -HgTe-2 при температурах 295 и 77.6 К коэффициент $\beta = -(121 \pm 2) \text{ meV/GPa}$, при 4.2 К $\beta = -220 \text{ meV/GPa}$; в сильнолегированном образце p -HgTe (рис. 2) при $T = 295 \text{ К}$ $\beta = -85 \text{ meV/GPa}$, при $T = 77.6 \text{ К}$ $\beta = -210 \text{ meV/GPa}$. В образце p -HgTe с $N_A - N_D = 3.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ положение уровня Ферми задается статистикой дырок валентной зоны и практически не зависит от давления ($p \gg n$). Оценки сделаны с использованием известных сведений об энергетическом спектре носителей заряда и о величинах зонных параметров, приведенных в [14].

Полученные значения коэффициента β для образца p -HgTe-2 при 77.6 и 295 К и для образца p -HgTe при 295 К согласуются с известными данными [14,15]. Однако с понижением температуры рассчитанный коэффициент $|\beta|$ аномально возрастает, причем в образце p -HgTe-2 с большей степенью беспорядка при более высоких температурах. Эта тенденция не зависит от того, является ли образец сильно- или слаболегированным, и обусловлена существенным влиянием случайного потенциала на электронный спектр бесщелевых полупроводников при низких температурах.

Выводы

По результатам количественного анализа данных об электронном транспорте при всестороннем давлении в легированных компенсированных обычных, квазибесщелевых и бесщелевых полупроводниках выяснено: значения $d\varepsilon_i/dP$, рассчитанные согласно известным законам дисперсии, с понижением температуры и увеличением давления аномально завышаются или занижаются ввиду усиливающегося влияния флуктуационного потенциала на энергетический спектр носителей заряда. Таким образом, всестороннее давление является уникальным внешним воздействием, позволяющим определить степень влияния хаотического потенциала на энергетический спектр носителей заряда и оценить адекватность интерпретации экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00238).

1. *Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос*, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).
2. *В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, А.Г. Кайпер, Р. Эндерлайн, Б. Эссер*, Электронная теория неупорядоченных полупроводников, Наука, Москва (1981).
3. *М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, В.И. Данилов*, ФТП **26**, 467 (1991).
4. *W. Paul*, J. Appl. Phys. **32**, 2082 (1961).
5. *М.И. Даунов, И.К. Камиров, С.Ф. Габиров*, ФТТ **46**, 1766 (2004).

6. М.И. Даунов, И.К. Камиров, В.А. Елизаров, А.Б. Магомедов, В.И. Данилов, Докл. РАН **357**, 612 (1997).
7. М.И. Даунов, И.К. Камиров, А.Б. Магомедов, ЖЭТФ **111**, 562 (1997).
8. М.И. Даунов, И.К. Камиров, А.Б. Магомедов, А.Ш. Киракосян, ФТП **33**, 36 (1999).
9. M.G. Holland, W. Paul, Phys. Rev. **128**, 43 (1962).
10. Е.Г. Пель, В.И. Фистуль, А. Ягшигельдыев, А.Г. Яковенко, ФТП **14**, 1220 (1980).
11. М.И. Даунов, И.К. Камиров, С.Ф. Габиров, ФТП **35**, 59 (2001).
12. In-Hwan Chor, P.Y. Yu, Phys. Status Solidi **B211**, 143 (1999).
13. In-Hwan Chor, P.Y. Yu, Phys. Status Solidi **B235**, 307 (2003).
14. I.M. Tsidilkovski, G.I. Harus, N.G. Shelushinina, Adv. Phys. **34**, 43 (1985).
15. J. Stankiewicz, W. Giriat, Phys. Rev. **B13**, 665 (1976).
16. M.I. Daunov, E.L. Broyda, Phys. Status Solidi **B55**, K155 (1973).

М.И. Даунов, И.К. Камиров, С.Ф. Габиров

ВИКОРИСТАННЯ ВСЕБІЧНОГО ТИСКУ ДЛЯ ОЦІНКИ СТУПЕНЯ ВПЛИВУ ФЛУКТУАЦІЙНОГО ПОТЕНЦІАЛУ НА ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР НОСІЇВ ЗАРЯДУ В КРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ

Пропонується спосіб оцінки коректності застосування співвідношень, отриманих для енергетичного спектру бездефектного кристала, при аналізі результатів експерименту в легованих компенсованих кристалах напівпровідників, заснований на порівнянні розрахованих по даним про електронний транспорт при всебічному тиску похідних енергетичних зазорів від тиску $d\varepsilon_i/dP$ з відомими величинами. Проаналізовано експериментальні дані і результати кількісного аналізу в Ge(Au, Sb), квазібезщільному CdSnAs₂(Cu) і безщільному *p*-HgTe напівпровідниках. З'ясовано, що величини $d\varepsilon_i/dP$ енергетичних зазорів, розраховані згідно з відомими законами дисперсії, з пониженням температури і збільшенням тиску аномально завищуються або занижуються внаслідок зростаючого впливу флуктуаційного потенціалу на енергетичний спектр носіїв заряду.

M.I. Daunov, I.K. Kamilov, S.F. Gabibov

APPLICATION OF HYDROSTATIC PRESSURE FOR ESTIMATION OF THE EXTENT OF FLUCTUATION POTENTIAL EFFECT ON ENERGY SPECTRUM OF CHARGE CARRIERS IN CRYSTALLINE SEMICONDUCTORS

A method is proposed to estimate the correctness of application of relationships derived for the energy spectrum of defect-free crystal during the analysis of experimental results for doped compensated crystals of semiconductors. The method is based on comparison of derivatives of the energy gaps versus pressure $d\varepsilon_i/dP$ calculated using data on electron transport under uniform pressure and the known values. Experimental data and results of quantitative analysis in Ge(Au, Sb), quasi-gap free CdSnAs₂(Cu) and gap-free *p*-HgTe semiconductors have been analysed. It has been determined that the $d\varepsilon_i/dP$ values of en-

ergy gaps calculated by the known dispersion laws increase or decrease, with temperature decrease and pressure increase, because of growing influence of fluctuation potential on the energy spectrum of charge carries.

Fig. 1. Schematic diagram of the density of states (DOS) in heavily doped compensated semiconductor (p -CdSnAs₂(Cu)) with a deep acceptor band with nearly zero occupancy $K_A \approx 0$ at atmospheric (a) and elevated hydrostatic (b) pressure (the inset shows the DOS for the slightly doped, moderately compensated gapless semiconductor p -HgTe. $\varepsilon_V, \varepsilon_C$ are unperturbed energies of the valence-band top and conduction-band bottom, respectively; $\varepsilon_A, \varepsilon_F$ are the energies of a deep acceptor level and the Fermi level, respectively; $\varepsilon_V^p, \varepsilon_C^p$ are the energies of percolation levels for holes in the valence band and electrons in the conduction band, respectively; the dash-dot curve indicates the DOS in the ideal crystal; cross-hatched regions correspond to occupied states

Fig. 2. Plots of the electron concentration (normalized to that at atmospheric pressure) versus hydrostatic pressure for p -HgTe with $N_A - N_D = 3.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$: as determined from the pressure dependence of $R(H, P)$ at $T = 82$ (curve 1) and 297 K (curves 1–4). Solid lines – theory for $\partial\varepsilon_g/\partial P$ values, meV/GPa: 1 – 220, 2 – 85, 3 – 110, 4 – 80. Curve 5 – pressure dependence of the deep acceptor level ε_A at 280 K for CdSnAs₂(Cu) (sample № 10)

PACS: 62.50.+p, 72.20.-i

А.Ю. Моллаев

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННЫХ
ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: a.mollaev@mail.ru

На базовых образцах $CdGeAs_2$, $CdGeP_2$ и высокотемпературных ферромагнитных полупроводниках $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$, $Cd_{1-x}Cr_xGeAs_2$ и $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ в аппарате высокого давления типа «тороид» измерены барические (до 9 GPa) и температурные зависимости удельного электросопротивления ρ , коэффициента Холла R_H при 77–400 К.

1. Введение

Новым перспективным направлением твердотельной электроники становится спиновая электроника (спинтроника), где наряду с зарядом спин электрона представляет собой активный элемент для хранения и передачи информации, формирования интегральных и функциональных микросхем, конструирования новых магнитооптоэлектронных приборов. Использование в устройствах спинтроники как ферромагнитных, так и полупроводниковых свойств материала, т.е. спина и заряда его электронов, выдвигает на первый план задачу поиска, синтеза и исследования новых высокотемпературных ферромагнитных полупроводников с высокоподвижными поляризованными носителями тока. В данный момент указанным требованиям отвечают алмазоподобные полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{IV}C^V_2$. Характерными свойствами для этой группы тройных полупроводников являются высокие подвижности носителей заряда, малые эффективные массы электронов и большие отношения подвижности электронов к подвижности дырок. Контролируемое введение атомов переходных элементов (Mn, Fe, Cr и др.) в кристаллическую решетку позволяет обеспечить переход этих полупроводников в ферромагнитное состояние с достаточно высокой точкой Кюри T_C . Впервые высокотемпературный ферромагнитный полупроводник с температурой $T_C = 320$ К в виде тонкой пленки был изготовлен из $CdGeP_2$, легиро-

ванного Mn [1]. На тонкопленочных образцах трудно провести анализ состава по глубине слоя, получить надежные электромагнитные характеристики, что вызвало сомнения в достоверности обнаруженных результатов. Поэтому представляло интерес изготовить объемные образцы CdGeP_2 с различным содержанием Mn и провести исследование их электрофизических свойств. В ИОНХ РАН были получены поликристаллы диарсенида и фосфида кадмия, легированные марганцем, основные характеристики которых представлены в таблице.

Таблица

Электрофизические параметры исследованных образцов *p*-типа при комнатной температуре и атмосферном давлении

№ п/п	Образцы	x	ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	R_H , cm^3/C
1	CdGeAs_2	0.00	2.16	964.5
2	$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$	0.003	3.0	504
3		0.053	1.68	142
4		0.06	10	2250
5		0.18	0.23	10
6		0.30	0.62	5
7		0.36	0.12	0.5
8		CdGeP_2	0.00	27.5
9	$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$	0.09	3.02	20
10		0.19	0.72	3

Примечание. x – содержание марганца, ρ – удельное электросопротивление, R_H – сопротивление Холла.

2. Методика и техника эксперимента

Измерения проводили на моно- и поликристаллических образцах $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ в аппаратах высокого давления типа «тороид» при гидростатических давлениях до $P \leq 9$ GPa в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления. Аппарат «тороид» помещался в соленоид с напряженностью $H \leq 5$ кОе. В качестве рабочей ячейки использовали фторопластовую капсулу полезным объемом $\sim 80 \text{ mm}^3$, которая имела 8 электровыводов, что позволяло одновременно измерить два кинетических эффекта и давление. Давление контролировали по манганиновому манометру, отградуированному по нескольким реперным точкам во всем диапазоне давлений. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами $3 \times 1 \times 1 \text{ mm}$, однородность образцов контролировали по значениям удельного электросопротивления и коэффициента Холла четырехзондовым методом. Более подробно методика и техника эксперимента описаны в работах [2,3]. Основные электрофизические характеристики изученных образцов представлены в таблице.

3. Результаты измерений и обсуждения

Барические зависимости удельного электросопротивления ρ и коэффициента Холла R_H для всех исследованных образцов p - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ представлены на рис. 1. Во всех образцах № 1, 4, 7 при давлениях $P = 5.9; 5.7; 5.5; 5.4; 5.2; 4.9; 4.8$ ГПа на зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ обнаружены структурные фазовые переходы при подъеме давления. При давлениях $P = 2.9; 2.8; 2.7; 2.6; 2.5; 2.4; 2.3$ ГПа эти переходы обнаружены и при сбросе давления. Из рис. 2 видно, что точка фазового перехода при подъеме давления

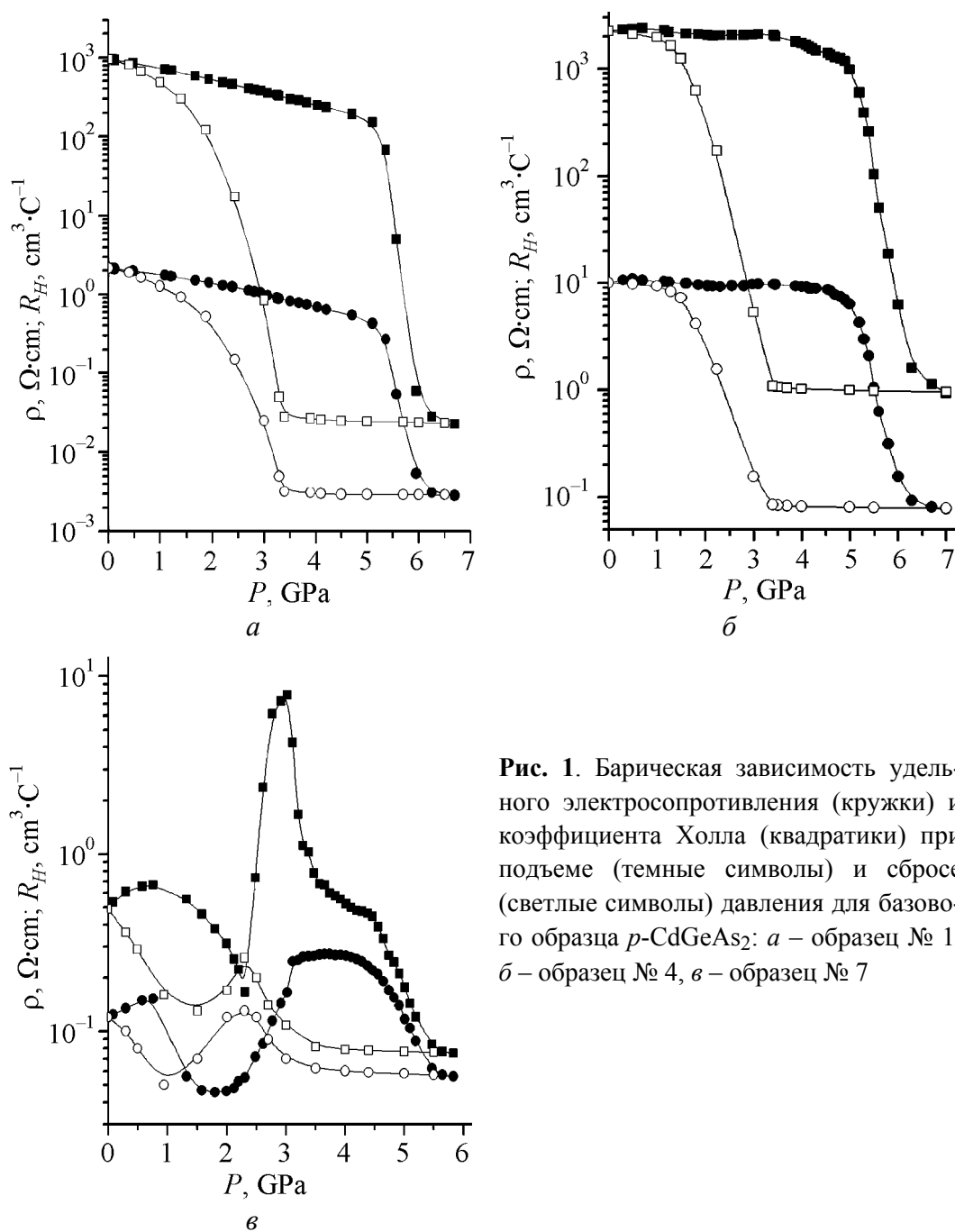


Рис. 1. Барическая зависимость удельного электросопротивления (кружки) и коэффициента Холла (квадратики) при подъеме (темные символы) и сбросе (светлые символы) давления для базового образца p - CdGeAs_2 : а – образец № 1, б – образец № 4, в – образец № 7

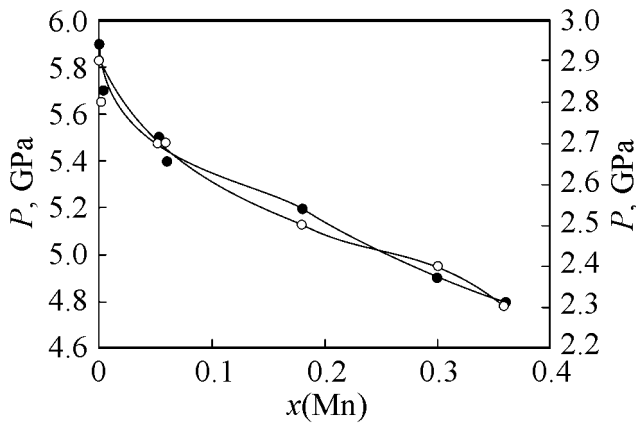


Рис. 2. Зависимость положения точки фазового перехода для образца $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ от процентного содержания легирующего элемента (Mn) при подъеме давления (левая шкала, темные символы) и при его сбросе (правая шкала, светлые символы)

сдвигается в сторону низких давлений с увеличением процентного содержания марганца. Аналогичная картина наблюдается для точек фазового перехода при сбросе давления. Отношение давлений точки фазового перехода при подъеме давления к точке фазового перехода при сбросе давления составляет $P_{ФП}/P'_{ФП} = 2-2.1$, т.е. разница сравнима с ошибкой эксперимента.

На рис. 1,а представлены барические зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла для базового образца $CdGeAs_2$. Из рисунка видно, что удельное сопротивление до давлений $P = 5.3$ GPa при подъеме давления медленно уменьшается и при давлении $P \geq 5.3$ GPa резко падает почти на три порядка, начинается фазовый переход, а при давлении $P > 6.5$ GPa выходит на насыщение. Отношение удельного электросопротивления при атмосферном давлении к удельному сопротивлению в области насыщения $\rho_0/\rho_{sat} = 763$. В области насыщения удельная электропроводность $\sigma = 353 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, что превышает теоретически рассчитанные значения минимальной проводимости, которая составляет $\sigma = 200 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ [4]. Это позволяет утверждать, что имеет место металлическая проводимость. При сбросе давления наблюдается гистерезис, и при давлении $P = 2.9$ GPa происходит фазовый переход. Значение удельного электросопротивления при атмосферном давлении и при сбросе давления до $P = 0$ идентичны, т.е. $\rho_0 = \rho'_0$.

Коэффициент Холла при подъеме давления до давлений $P = 5.1$ GPa также медленно уменьшается, затем при давлении $P = 5.1$ GPa падает скачком почти на 5 порядков и при $P > 6.5$ GPa выходит на насыщение. В области насыщения концентрация носителей заряда $p \approx 2.8 \cdot 10^{20} cm^{-3}$, что еще раз указывает на металлический характер проводимости в области насыщения. При сбросе давления наблюдается значительный гистерезис, и при $P = 2.9$ GPa происходит фазовый переход, причем $R_{H_0} = R'_{H_0}$. Из вышеизложенного следует, что на базовом образце $p-CdGeAs_2$ наблюдается обратимый структурный фазовый переход полупроводник–металл.

Рассмотрим барическую зависимость удельного электросопротивления на образце $Cd_{0.94}Mn_{0.06}GeAs_2$ (рис. 1,б). При подъеме давления удельное сопротивление до давлений $P = 4.7$ GPa меняется очень слабо, затем при $P =$

= 4.7 GPa резко падает на 2 порядка и при $P = 6.1$ GPa фазовый переход заканчивается: $\rho_0/\rho_{\text{sat}} = 12$, $\sigma_{\text{sat}} = 12.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\rho_0 = \rho'_0$. При сбросе давления на кривой $\rho(P)$, как и при $P_{\text{ФП}} = 2.7$ GPa, также наблюдается фазовый переход.

Зависимость коэффициента Холла от давления аналогична. В области фазового перехода величина R_H падает на 3 порядка. Концентрация носителей в области насыщения $p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $R_{H_0} = R'_{H_0}$. Таким образом, по значениям удельной электропроводности и коэффициента Холла до и после фазового перехода можно заключить, что в образце $p\text{-Cd}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{GeAs}_2$ имеет место обратимый структурный переход полупроводник–полупроводник.

Теперь рассмотрим образец $p\text{-Cd}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{GeAs}_2$ (рис. 1,б). Удельное электросопротивление до давлений $P \approx 0.8$ GPa слабо растет, затем падает и при $P \approx 2$ GPa достигает минимума, затем при $P \approx 3$ GPa выходит на насыщение и при $P \approx 4.1$ GPa падает, начинается фазовый переход. При $P \approx 5.6$ GPa фазовый переход заканчивается. Удельное электросопротивление выходит на насыщение. В области насыщения удельная электропроводность $\sigma \approx 17.8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\rho_0 = \rho'_0$. Зависимость коэффициента Холла от давления также носит сложный характер. До $P \approx 0.8$ GPa его величина почти не меняется, затем растет до $P = 1.6$ GPa и достигает максимума, затем падает при $P \approx 2.3$ GPa, затем вновь растет, при $P \approx 3$ GPa достигает максимума и при $P = 5.6$ GPa выходит на насыщение. В области насыщения концентрация носителей заряда $p \approx 8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, т.е. достигается металлическая проводимость. Таким образом, можно считать, что в

$p\text{-Cd}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{GeAs}_2$ наблюдается переход полупроводник–металл. Наблюдаемые аномалии на кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ можно, по всей вероятности, объяснить магнитными свойствами образцов или наличием примесных центров.

На рис. 3 представлены температурные зависимости ρ и R_H в диапазоне температур 77–400 К для образца № 6.

На зависимостях $\rho(T)$ и $R_H(T)$ при $T_C^{\rho} \approx 272 \pm 1$ К и $T_C^{R_H} \approx 262 \pm 1$ К соответственно обнаружены аномалии в виде изломов, которые могут быть интерпретированы как магнитный фазовый переход из ферро- в парамагнитное состояние. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными работы [5]. Температурная зависимость удельного электросопротивления в парамагнитном состоянии с хорошей точностью описывается акти-

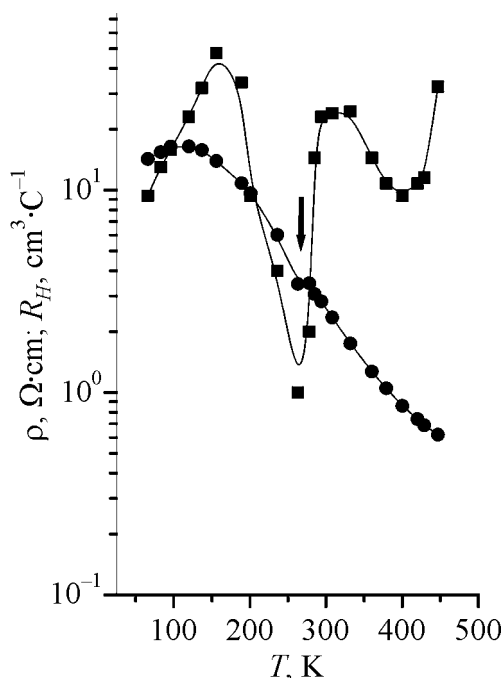


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (—●—) и коэффициента Холла R_H (—■—), измеренные для $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$

вационным законом $\rho(T) \sim \exp(E_g/k_B T)$ с энергией активации $E_a = 155$ meV. При этом рост удельного электросопротивления, наблюдаемый в низкотемпературной многоупорядоченной фазе ($T < T_C$) (рис. 3), указывает на полупроводниковый характер основного состояния образца $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$.

На рис. 4 представлены результаты измерения удельного электросопротивления и коэффициента Холла для базового образца № 8 CdGeP_2 (а), для образцов № 9 $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ (б) и № 10 $\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$ (в).

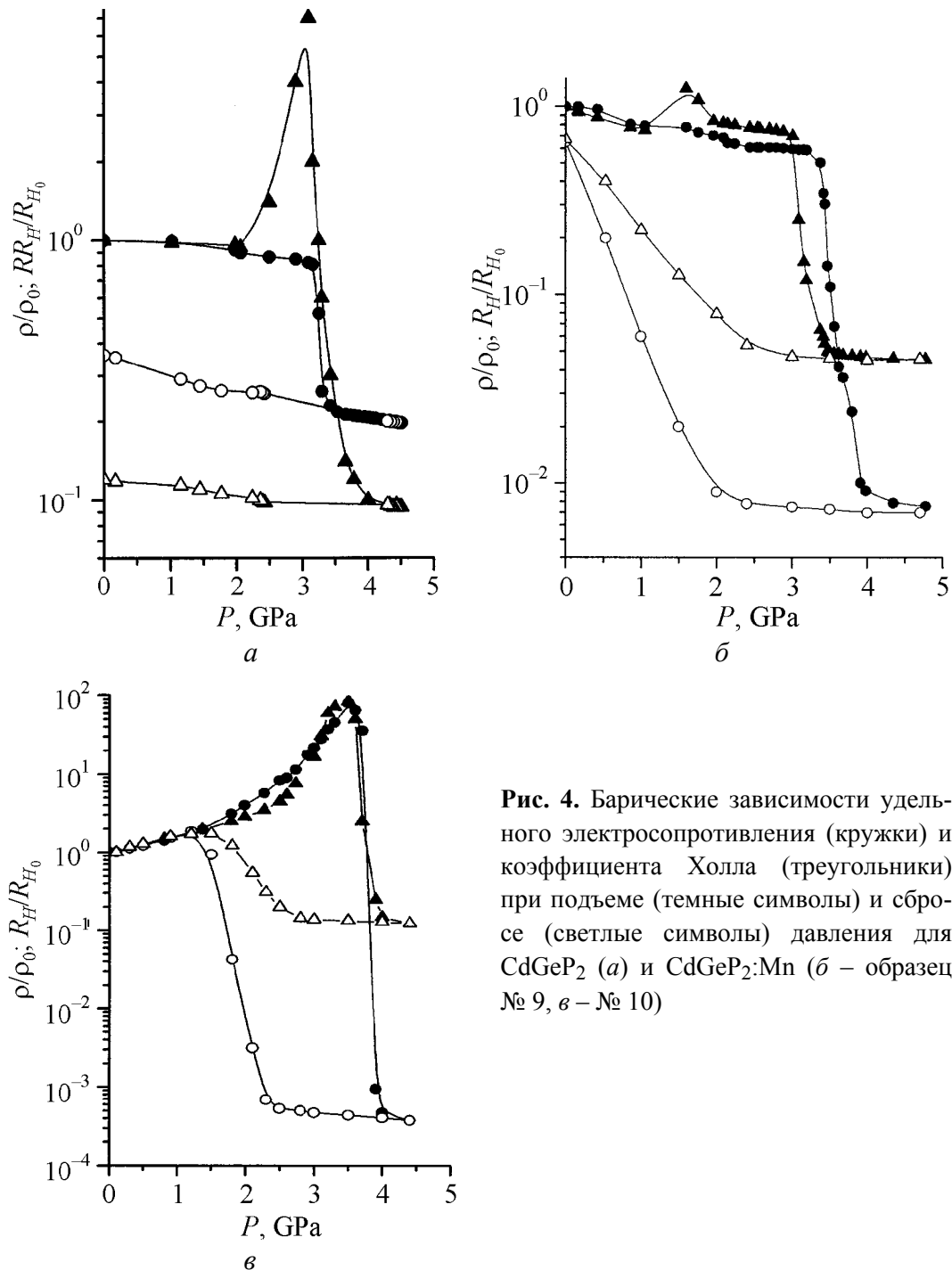


Рис. 4. Барические зависимости удельного электросопротивления (кружки) и коэффициента Холла (треугольники) при подъеме (темные символы) и сбросе (светлые символы) давления для CdGeP_2 (а) и $\text{CdGeP}_2:\text{Mn}$ (б – образец № 9, в – № 10)

Из рис. 4,а видно, что в образце № 8 удельное электросопротивление очень медленно снижается с ростом давления и при $P = 3.2$ GPa значение ρ резко падает почти на порядок, наступает фазовый переход. При давлении $P \geq 4$ GPa кривая $\rho(P)$ выходит на насыщение, фазовый переход заканчивается. То, что $\rho(P)$ до фазового перехода растет слабо, вероятно, можно объяснить тем, что с ростом давления происходит взаимокompенсация изменения концентрации и подвижности носителей заряда. Прямая линия при декомпрессии указывает на то, что происходит разложение CdGeP_2 на $\text{Cd}_3\text{P}_2 + \text{GeP} + \text{P}$, как в работе [6]. В области насыщения электропроводность $\sigma = 43 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что характерно для вырожденных полупроводников. Коэффициент Холла до давлений $P \approx 2$ GPa не меняется и при $P > 2$ GPa резко (в 7 раз) возрастает, при $P \approx 3$ GPa наступает фазовый переход, затем R_H падает приблизительно в 70 раз, и при $P > 4$ GPa кривая $\rho(P)$ выходит на насыщение, концентрация носителей составляет $\sim 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Такие значения электропроводности $\sigma = 43 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и концентрации носителей $p = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ позволяют утверждать, что в CdGeP_2 имеет место фазовый переход полупроводник–полупроводник.

В образце № 9 (рис. 4,б) удельная электропроводность слабо понижается до давлений $P \approx 3.3$ GPa, при давлении $P \approx 3.3$ GPa резко (почти на 2 порядка) падает, начинается фазовый переход, и при $P > 3.5$ GPa кривая выходит на насыщение. Электропроводность в области насыщения $\sigma = 290 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Коэффициент Холла при давлениях до $P < 3.5$ GPa также резко (больше чем на порядок) падает, начинается фазовый переход. При $P \approx 4$ GPa кривая $R_H(P)$ выходит на насыщение, в области насыщения $p = 6.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Значения концентрации носителей $p = 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и электропроводности $\sigma \approx 290 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ позволяют утверждать, что происходит фазовый переход полупроводник–металл.

В образце № 10 (рис. 4,в) удельная электропроводность и коэффициент Холла до давлений $P = 3.5$ GPa и $P = 3.4$ GPa возрастают с различными барическими коэффициентами, достигают максимума при $P = 3.5$ GPa и затем резко падают (удельное электросопротивление – почти на 6 порядков, а коэффициент Холла – на 2 порядка), наступает фазовый переход. При давлениях $P > 4$ GPa фазовый переход заканчивается, в области насыщения концентрация и подвижность носителей заряда составляют $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и $\sim 500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ соответственно, что характерно для вырожденного полупроводника. Таким образом, в образце № 10 происходит фазовый переход полупроводник–полупроводник.

Теперь рассмотрим обратный ход кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ для образцов № 8–10. В образце № 8 он имеет вид прямой. По аналогии с результатами, полученными в [6], можно сделать вывод о том, что при приложении давления в CdGeP_2 происходит необратимый фазовый переход с разложением вещества на составляющие.

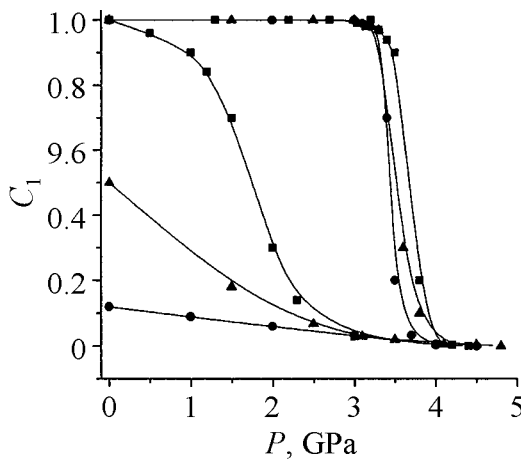


Рис. 5. Зависимость объемной доли исходной фазы C_1 от давления для $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ при подъеме и сбросе давления: ● – образец № 8, ▲ – образец № 9, ■ – образец № 10

Динамика исходной фазы C_1 с изменением давления рассчитана на основе модели гетерофазная система–эффективная среда [7,8]. Из рис. 5 видно, что исходная фаза C_1 в образце № 8 восстанавливается на 10%, в образце № 9 – на 50% и в образце № 10 – полностью, т.е. процесс является обратимым. Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазового анализа, проведенного на образцах после снятия давления. На дифрактограмме образца $CdGeP_2$ наблюдаются пики, соответствующие CdP_2 и Ge – барическое разложение полное. На дифрактограмме образца $Cd_{0.91}Mn_{0.09}GeP_2$ кроме пиков, относящихся к фазам CdP_2 и Ge, наблюдаются пики $CdGeP_2$ – разложение частичное. На дифрактограмме образца $Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP_2$ наблюдаются только пики, соответствующие $CdGeP_2$, – барическое разложение отсутствует. Таким образом, увеличение содержания марганца усиливает барическую устойчивость образца $CdGeP_2$.

Результаты измерений температурных зависимостей ρ и R_H для образцов $CdGeP_2$ и $Cd_{0.91}Mn_{0.09}GeP_2$ p -типа

Из хода кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ для образца № 9 видно, что при сбросе давления имеет место фазовый переход при $P = 2.3$ GPa. Однако, поскольку значения $\rho(P)$ и $R_H(P)$ до приложения и после снятия давления несколько разнятся, мы делаем вывод, что имеет место необратимый фазовый переход с частичным разложением вещества.

В образце № 10 значения $\rho(P)$ и $R_H(P)$ до и после приложения давления совпадают, т.е. имеет место обратимый структурный фазовый переход. При декомпрессии при $P = 2.3$ GPa наблюдается четкий структурный фазовый переход.

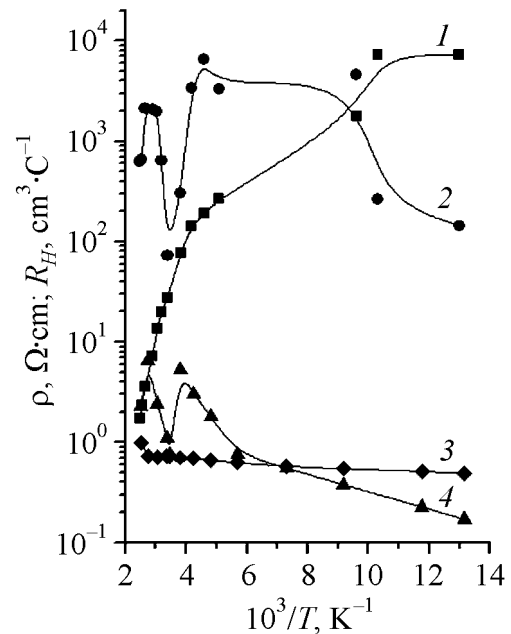


Рис. 6. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (кривая 1 – образец № 8, кривая 3 – образец № 9) и коэффициента Холла R_H (кривая 2 – образец № 8, кривая 4 – образец № 9)

представлены на рис. 6. Как видим, для образца CdGeP_2 значение удельного сопротивления ρ резко увеличивается с понижением температуры, причем $\lg \rho$ пропорционален $1/T$, что типично для случая достаточно сильной компенсации. В образце $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ с более высоким значением концентрации дырок при комнатной температуре удельное сопротивление уменьшается по абсолютной величине и при этом достаточно слабо зависит от температуры. Коэффициент Холла в области низких ($T \geq 160$ К) температур начинает уменьшаться, что свидетельствует об участии в проводимости акцепторных уровней с энергией ионизации $E_a \leq 0.02$ eV. Из температурных зависимостей ρ и R_H следует, что образцы CdGeP_2 и $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ в исследованном интервале температур обнаруживают примесную проводимость. Ход кривой $R_H(T)$ может быть интерпретирован с помощью простой модели с одним сортом носителей заряда.

4. Заключение

В заключение следует отметить, что исследованные образцы $\text{CdGeAs}_2:\text{Mn}$ условно можно разбить на 3 группы: 1) базовый образец № 1 CdGeAs_2 и слаболегированный образец № 2 $p\text{-Cd}_{0.897}\text{Mn}_{0.003}\text{GeAs}_2$; 2) образцы № 3 $\text{Cd}_{0.947}\text{Mn}_{0.053}\text{GeAs}_2$ и № 4 $\text{Cd}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{GeAs}_2$, на которых не обнаружены аномалии на барических зависимостях коэффициента Холла; 3) образцы, на которых наблюдаются аномалии на кривой зависимости $R_H(P)$, — $\text{Cd}_{0.82}\text{Mn}_{0.18}\text{GeAs}_2$ и $\text{Cd}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{GeAs}_2$. Особняком стоит образец $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$, в котором, несмотря на достаточно высокую степень легирования, никаких аномалий на барической зависимости коэффициента Холла мы не обнаружили. На всех образцах наблюдаются структурные обратимые фазовые переходы, положение которых сдвигается в сторону низких давлений с увеличением процентного содержания легирующего элемента марганца. В какую модификацию переходит халькопирит при фазовом переходе, без рентгеноструктурных исследований под давлением мы сказать не можем.

В образцах CdGeP_2 и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ имеет место структурный фазовый переход, который также сдвигается в сторону высоких давлений с увеличением процентного содержания марганца. Определена энергия ионизации мелкого акцепторного уровня $E_a \sim 0.02$ eV при атмосферном давлении, которая хорошо согласуется с литературными данными.

Исследованные образцы $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ могут быть использованы в качестве датчиков давления в диапазоне $P = 3.2\text{--}5.9$ GPa.

Работа выполнена при финансовой поддержке подпрограммы № 3 «Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет» Программы Президиума РАН П-09 «Исследование вещества в экстремальных условиях».

1. Г.А. Медведкин, Т. Ишибаши, Т. Ниши, К. Сато, ФТП **35**, 305 (2001).
2. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорган. материалы **37**, 403 (2001).
3. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, М.И. Даунов, Л.А. Сайпулаева, ФТВД **13**, № 1, 29 (2003).
4. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Т.1, Мир, Москва (1982).
5. Р.В. Демин, Л.И. Королева, С.Ф. Маренкин, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин, Т.Г. Аминов, Письма ЖТФ **30**, в. 21, 81 (2004).
6. А.Ю. Mollaev, I.K. Kamilov, M.I. Daunov, R.K. Arslanov, A.B. Magomedov, L.A. Saipulaeva, S.F. Gabibov, High Pressure Research **26**, 445 (2006).
7. М.И. Даунов, М.С. Буттаев, А.Б. Магомедов, Сверхпроводимость: физика, химия, техника **5**, 73 (1992).
8. М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Ю. Моллаев, С.М. Салихов, Л.А. Сайпулаева, Сверхтвердые материалы № 3, 3 (1992).

А.Ю. Моллаев

КОМПЛЕКСНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ДОПІЙОВАНИХ ФЕРОМАГНІТНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

На базових зразках CdGeAs_2 , CdGeP_2 і високотемпературних ферромагнітних напівпровідниках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ в апараті високого тиску типу «тороїд» зміряно баричні (до 9 GPa) і температурні залежності питомого електроопору ρ , коефіцієнта Хола R_H при 77–400 К.

А.Ю. Mollaev

COMPLEX STUDY OF DOPED FERROMAGNETIC SEMICONDUCTORS UNDER HIGH PRESSURE

Baric (up to 9 GPa) and temperature dependences of resistivity ρ , Hall coefficient R_H in the 77–400 K temperature range have been measured on base samples CdGeAs_2 , CdGeP_2 and high-temperature ferromagnetic semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ in a high-pressure device of «thoroid» type.

Fig. 1. Baric dependence of resistivity (circles) and Hall coefficient (squares) at rise (dark symbols) and fall (light symbols) of pressure for the base sample $p\text{-CdGeAs}_2$: *a* – sample № 1, *b* – sample № 4, *c* – sample № 7)

Fig. 2. The dependence of phase transition point location on concentration of doping element (Mn) for $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ sample at pressure rise (left scale, dark symbols) and fall (right scale, light symbols)

Fig. 3. Temperature dependences of resistivity ρ (—●—) and Hall coefficient R_H (—■—) measured for $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$

Fig. 4. Baric dependences of resistivity (circles) and Hall coefficient (triangles) at pressure rise (dark symbols) and fall (light symbols) for CdGeP₂ (*a*) and for CdGeP₂:Mn (*b* – sample № 9, *c* – № 10)

Fig. 5. Dependence of a volume share of initial phase C_1 on pressure for Cd_{1-x}Mn_xGeP₂ at rise and fall of pressure: ● – sample № 8, ▲ – sample № 9, ■ – sample № 10

Fig. 6. Temperature dependences of resistivity ρ (curve 1 – sample № 8, curve 3 – sample № 9) and Hall coefficient R_H (curve 2 – sample № 8, curve 4 – sample № 9)

PACS: 62.50.+p, 91.60.Gf, 91.60.-x

И.В. Белятинская^{1,2}, В.И. Фельдман¹, В.В. Милявский², Т.И. Бородина²

УДАРНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ПОЛОСЧАТОГО АМФИБОЛИТА

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Воробьевы горы, г. Москва, 119899, Россия

²Объединенный институт высоких температур РАН
ул. Ижорская, 13, строение 2, г. Москва, 125412, Россия

Проведено ударно-волновое нагружение полосчатого амфиболита с Южного Урала в ампулах сохранения плоской геометрии (ступенчатое ударно-волновое сжатие) с последующим изучением ударно-метаморфических трансформаций породообразующих минералов – плагиоклаза, амфибола, клинопироксена, скаполита. Максимальные ударные давления составляли 26, 36 и 52 GPa. В ходе исследований выявлены механические и химические преобразования породообразующих минералов. Наиболее сильные изменения наблюдаются в плагиоклазе: при 36 GPa минерал практически полностью аморфизован, фиксируется вынос Na^+ , а при 52 GPa Ca^{2+} тоже начинает выноситься. Преобразования в амфиболе выражены слабее: при 36 GPa он сильно трещиноват и практически не аморфизован, а при 52 GPa минерал аморфизуется лишь наполовину. В клинопироксене и скаполите фиксируются лишь слабые диаплектовые трансформации. Наблюдаемая последовательность нарастания изменений в минералах при ступенчатом ударно-волновом сжатии соответствует установленному ранее ряду ударно-термического разложения силикатов.

Введение

Изучение геологии, петрологии и механизмов формирования природных импактных структур (астроблем) и горных пород ударного метаморфизма вносит важный вклад в представления о строении и развитии литосферы Земли. Эксперименты по ударно-волновому нагружению горных пород не только позволяют в лабораторных условиях изучить процессы, происходящие при падении метеоритов, образовании импактных структур и специфических горных пород ударного метаморфизма – импактитов, но и помогают развитию различных научных геологических направлений, являются важным аспектом исследований нашей планеты и других космических тел.

В данной работе было проведено изучение закономерностей ударно-метаморфических преобразований породообразующих минералов (плагиок-

лаз, амфибол, клинопироксен, скаполит) полосчатых кристаллических сланцев, которые были подвергнуты воздействию ударных волн в ампулах сохранения плоской геометрии.

Исходные образцы, подготовка эксперимента, методика исследования

Исходные образцы для проведения экспериментов были отобраны из протерозойских пород, развитых к востоку от г. Миасс на Южном Урале. Исходный плагиоклаз по химическому составу является существенно натровым и отвечает границе олигоклаза–андезина An_{28-33} . Исходные амфиболы относятся к группе моноклинных кальциевых амфиболов и являются магнизиопаргасситами (рис. 1). Исходный клинопироксен относится к кальциевым моноклинным пироксенам и по химическому составу является железистым членом ряда диопсид–геденбергита. Исходный скаполит относится к миццонитам (содержание мейонитового, т.е. кальциевого, компонента достигает 53–71 mol.%).

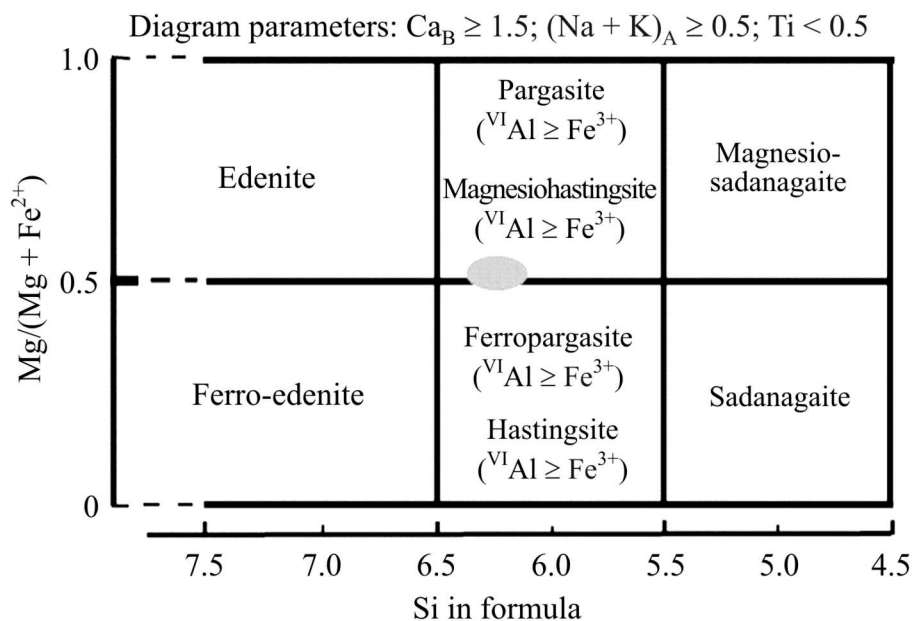


Рис. 1. Химические составы исходных амфиболов (область, закрашенная серым) в сравнении с систематикой [4]

Методика экспериментов по физическому моделированию импактных процессов представлена в работах [1–3]. Максимальные ударные давления в экспериментах составляли 26, 36 и 52 GPa и достигались в течение нескольких циркуляций волн в образце (ступенчатое ударно-волновое сжатие). Изучение минералов исходных пород и тех, что испытали ударно-волновое нагружение, проводилось с применением оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микрозондового и рентгенофазового (РФА) анализов.

Результаты

При исследовании влияния плоских ударных волн на породообразующие минералы были выявлены их механические и химические преобразования. Механические трансформации заключаются в основном в формировании трещиноватости в минералах и их аморфизации, а химические преобразования – в привносе или выносе тех или иных компонентов. При 26 GPa во всех изученных минералах фиксируются только механические преобразования – наблюдается интенсивное растрескивание. При 36 и 52 GPa ярко выражены различия в ударно-метаморфических преобразованиях исследованных минералов.

Плагиоклаз. Наиболее сильные трансформации, как механические, так и химические, характерны для плагиоклаза. При 36 GPa 90 wt.% плагиоклаза аморфизовано. Реликты кристаллического плагиоклаза настолько малы, что практически неотличимы от аморфизованного плагиоклаза под оптическим микроскопом.

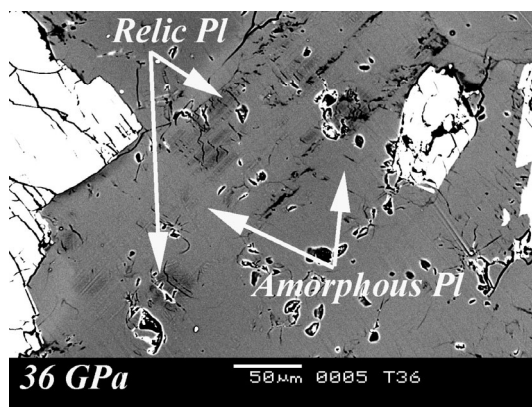


Рис. 2. Аморфизованный плагиоклаз (Pl) с реликтами кристаллического плагиоклаза (ударное давление 36 GPa)

В СЭМ они выделяются на фоне светло-серой аморфизованной массы темно-серым цветом и грубыми открытыми трещинами (рис. 2). В этих реликтах фиксируется уменьшение размера кристаллитов от 100 nm в исходном образце до 15 nm. При 36 GPa также наблюдается изменение химического состава плагиоклаза. Из аморфизованного плагиоклаза интенсивно выносится Na^+ (рис. 3). В реликтах кристаллического плагиоклаза количество каких-либо элементов статистически не уменьшается.

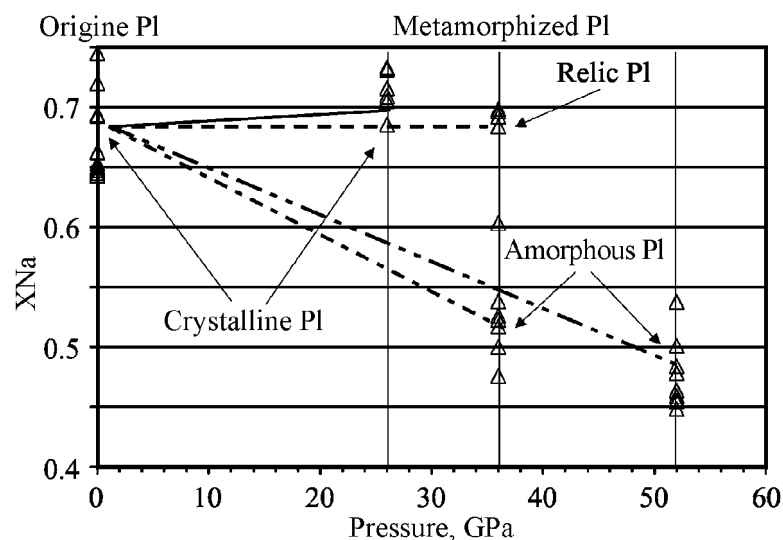


Рис. 3. Изменение содержания натрия в Pl при воздействии ударной волны

При 52 GPa плагиоклаз аморфизован полностью. При этом давлении помимо Na^+ из плагиоклаза начинает выноситься и Ca^{2+} .

Кроме того, при 36 и 52 GPa в аморфизованном плагиоклазе фиксируется снижение суммы катионов (с 1.0 формульных единиц (f.u.) в исходном плагиоклазе до 0.77–0.86 f.u. при 36 GPa и 0.72–0.86 f.u. при 52 GPa). Также наблюдается изменение суммы $\text{Al}^{3+} + \text{Si}^{4+}$ (в исходном плагиоклазе сумма $\text{Al}^{3+} + \text{Si}^{4+}$ составляла 4.00 ± 0.01 , а в аморфизованном – 4.05 ± 0.01 при 36 GPa и 4.06 ± 0.02 при 52 GPa). Эти факты свидетельствуют о начале плавления минерала, так как очевидно начало разложения алюмосиликатных тетраэдров.

Амфибол. Преобразования амфибола не так сильны, как изменения плагиоклаза. При 36 GPa все зерна амфибола покрыты обширной системой грубых открытых трещин (в амфиболе наблюдается пик трещиноватости), но аморфизация минерала при данном давлении не обнаружена.

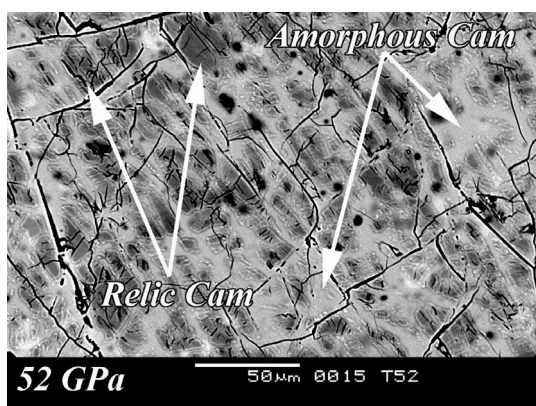


Рис. 4. Реликты трещиноватого амфибола (Cam) среди прожилков и линз аморфизованного амфибола (ударное давление 52 GPa)

При 52 GPa фиксируется аморфизация амфибола (количество аморфизованного амфибола оценивается в 50 wt.% и более). Аморфизация минерала начинается вдоль трещин. Они становятся похожи на тонкие прожилки, заполненные аморфизованным материалом. При движении к краям зерен трещины часто становятся более широкими, и от кристаллического амфибола остаются только реликты (рис. 4). Изменения параметров кристаллической решетки и диспергация кристаллитов амфибола в наших экспериментах не обнаружены.

В амфиболе и при 36, и при 52 GPa фиксируются вынос Fe^{2+} и привнос Mg^{2+} , более выраженный в трещиноватом амфиболе при 36 GPa. Кроме того, при исследованных нагрузках в амфиболе выявлен вынос Al^{3+} , интенсивность которого выше при 52 GPa.

Клинопироксен и скаполит. Ударно-метаморфические трансформации в клинопироксене и скаполите выражены слабее, чем в других породообразующих минералах. Для этих минералов в исследованном диапазоне ударных нагрузок ни аморфизация, ни миграция компонентов не зафиксированы – среди всех видов трансформаций в них отмечается только растрескивание.

Выводы

Ранее были изучены ударно-метаморфические трансформации породообразующих минералов этого же амфиболита в экспериментах со сферической сходящейся ударной волной [5]. При сравнении характера изменений поро-

дообразующих минералов, вызванных воздействием сферической сходящейся ударной волны и являющихся результатом ступенчатого ударно-волнового сжатия, были выявлены значимые различия. Так, в сферических сходящихся ударных волнах амфибол уже при 40 GPa испытывает ударно-термическое разложение с возникновением агрегата андезина, амфибола и рудного минерала, чего не происходит при ступенчатом ударно-волновом сжатии даже при 52 GPa. Подобная ситуация имеет место и для пироксена – в сферических ударных волнах в интервале 40–60 GPa он превращается в агрегат плагиоклаза, амфибола, клинопироксена и магнетита. Скаполит в сферических ударных волнах в этом же интервале давлений претерпевает химические преобразования (привнос Si^{4+} , Fe^{2+} , K^+ и вынос Al^{3+} и Na^+), чего не наблюдается при ступенчатом ударно-волновом сжатии. Различия в диаплектовых преобразованиях минералов, вероятно, вызваны тем, что в цикле ступенчатого ударно-волнового сжатия реализуется более низкая (по сравнению с нагружением сферической сходящейся волной) ударная температура.

Тем не менее наблюдаемая в данной работе последовательность нарастания изменений в минералах при нагружении пород плоской ударной волной (ступенчатое ударно-волновое сжатие) соответствует установленному ранее [6] ряду ударно-термического разложения: слоистые–ленточные–цепочечные силикаты и алюмосиликаты–силикаты с одиночными тетраэдрами.

Работа поддержана РФФИ (проект № 09-05-00211).

1. *V.I. Fel'dman, L.V. Sazonova, V.V. Milyavskii, T.I. Borodina, S.N. Sokolov, A.Z. Zhuk, Izvestiya, Physics of the Solid Earth* **42**, 477 (2006).
2. *L.V. Sazonova, V.V. Milyavskii, T.I. Borodina, S.N. Sokolov, A.Z. Zhuk, Izvestiya, Physics of the Solid Earth* **43**, 707 (2007).
3. *В.В. Милявский, Л.В. Сазонова, И.В. Белятинская, Т.И. Бородин, Д.М. Жерноклетов, С.Н. Соколов, А.З. Жук, ФТВД* **17**, № 1, 126 (2007).
4. *B.E. Leake, A.R. Wooley, C.E.S. Arps, W.D. Birch, M.C. Gilbert, J.D. Grice, F.C. Hawthorne, A. Kato, H.J. Kisch, V.G. Krivovichev, K. Linthout, J. Laird, J.A. Mandarino, W.V. Maresch, E.H. Nickel, N.M.S. Rock, J.C. Schumacher, D.C. Smith, N.C.N. Stephenson, L. Ungaretti, E.J.W. Whittaker, Y.Z. Guo, Canadian mineralogist* **35**, 219 (1997).
5. *V.I. Feldman, E.A. Kozlov, Yu.N. Zhugin*, in: Abstracts of 6th workshop of the ESF-Impact programme: Impact makers in the stratigraphic record, Spain, Granada, May 19–25 (2001), p. 29.
6. *Е.А. Козлов, Л.В. Сазонова, В.И. Фельдман, Н.А. Дубровинская, Л.С. Дубровинский*, в сб.: Тезисы докладов Российской конференции «Фазовые превращения при высоких давлениях», Россия, Московская обл., г. Черноголовка, 20–22 мая (2002), с. У13.

I.V. Білятинська, В.І. Фельдман, В.В. Мілявський, Т.І. Бородіна

УДАРНИЙ МЕТАМОРФІЗМ ПОРОДОУТВОРЮЮЧИХ МІНЕРАЛІВ СМУЖЧАТОГО АМФІБОЛІТУ

Проведено ударно-хвильове навантаження смужчатого амфіболіту з Південного Уралу в ампулах збереження плоскої геометрії (ступінчасте ударно-хвильове стиснення) з подальшим вивченням ударно-метаморфічних трансформацій породоутворюючих мінералів – плагіоклазу, амфіболу, клінопіроксену, скаполіту. Максимальний ударний тиск складав 26, 36 і 52 GPa. В ході досліджень виявлено механічні і хімічні перетворення породоутворюючих мінералів. Найбільш сильні зміни спостерігаються в плагіоклазі: при 36 GPa мінерал практично повністю аморфізований, фіксується винесення Na^+ , а при 52 GPa спостерігається винесення Ca^{2+} . Перетворення в амфіболіті виражені слабкіше: при 36 GPa він сильно тріщинуватий і практично не аморфізований, а при 52 GPa мінерал аморфізується лише наполовину. У клінопіроксені та скаполіті фіксуються лише слабкі діаплектові трансформації. Спостережувана послідовність наростання змін в мінералах при ступінчастому ударно-хвильовому стисненні відповідає встановленому раніше ряду ударно-термічного розкладання силікатів.

I.V. Belyatinskaya, V.I. Fel'dman, V.V. Milyavskiy, T.I. Borodina

SHOCK METAMORPHISM OF STREAKY AMPHIBOLITE ROCK-FORMING MINERALS

Shock-wave loading of Southern Ural's streaky amphibolite were carried out in recovery ampoules (step-like shock compression). Shock-induced transformations of rock-forming minerals (amphibole, plagioclase, clinopyroxene, scapolite) were studied. The maximal shock pressures were 26, 36 and 52 GPa. In the course of studying mechanical and chemical transformations of rock-forming minerals were observed. The strongest transformations were observed in plagioclase: at 36 GPa the mineral almost completely became amorphous, escape of Na^+ was fixed, and at 52 GPa Ca^{2+} started escaping too. Transformations of amphibole were less pronounced: at 36 GPa it was heavily cracked, but almost did not become amorphous, and at 52 GPa it became semiamorphous. Clinopyroxene and scapolite revealed just weak diaplectic transformations. The observed consistency of shock-induced changes of minerals under step-like shock compression corresponds to previously ascertained shock-thermal decomposition row of silicates.

Fig. 1. Composition of the pristine amphibole (grey area) in comparison with the systematics [4]

Fig. 2. Amorphous plagioclase (Pl) with crystalline plagioclase relics (shock pressure 36 GPa)

Fig. 3. Changing of Na concentration in Pl under shock wave influence

Fig. 4. Crystalline amphibole (Cam) relics among streaks and lenses of amorphous amphibole (shock pressure 52 GPa)

**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2009 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

Тематика журнала

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

**Правила оформления рукописей для авторов журнала
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 97-й версии шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете, компакт-диске либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Не допустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «exр», а не как «е» в степени.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском, украинском и английском языках (на отдельных страницах).

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском, украинском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

8. Подписуемые подписи так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющие рисунок подписи.

9. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- служебные и домашние адреса и телефоны авторов;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуемых подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.

**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2009 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц | на 3 месяца – 20 |
| | на 6 месяцев – 40 |
| | на 12 месяцев – 80 |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40 |
| | на 6 месяцев – 80 |
| | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

Адрес редакции журнала:

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (062) 311–22–02.

Индекс 74528

Свидетельство о государственной регистрации
Серия КВ № 1908 от 04.12.1995 г.

Рукописи статей проходят обязательное рецензирование

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*
Корректор *Е.И. Сапего*

Отпечатано в ООО «Цифровая типография»
г. Донецк, ул. Челюскинцев, 291а

Подп. в печать 12.03.2009 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 12.21.
Уч.-изд. л. 13.91. Тираж 170 экз.