

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



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

том 20  
**1** 2010

## Содержание

<i>УТЯШЕВ Ф.З.</i> Наноструктурирование металлических материалов методами интенсивной пластической деформации .....	7
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е.</i> Простой сдвиг и турбулентность в металлах .....	26
<i>ГАБЕЛКОВ С.В., ТАРАСОВ Р.В., МИРОНОВА А.Г., ОДЕЙЧУК М.А.</i> Эволюция структурной организации наноразмерного порошка магний-алюминиевой шпинели при размоле и прессовании .....	33
<i>ХОХЛОВ В.А.</i> Влияние подложки на электрические и магнитные свойства пленок NdSrMnO <sub>3</sub> -системы с дефицитом ионов марганца .....	47
<i>ШАПОВАЛОВ В.А.</i> Спин-волновой резонанс и его поверхностная мода в пленке манганита .....	56
<i>МАСЛОВ В.В., ТКАЧ В.И., НОСЕНКО В.К., РАССОЛОВ С.Г., МОИСЕЕВА Т.Н.</i> Термически обусловленное охрупчивание аморфных сплавов Fe–Si–B–Cu–Nb .....	62

СИЛЬЧЕВА А.Г., ПАЩЕНКО А.В., ПАЩЕНКО В.П., ПРОКОПЕНКО В.К., РЕВЕНКО Ю.Ф., <u>ШЕМЯКОВ А.А.</u> , ТУРЧЕНКО В.А., ГУФАН Ю.М. Структура, фазовые переходы, магнитные и транспортные свойства манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .....	71
ВАРЮХИН В.Н., МОРОЗ Т.Т., АБРАМОВ В.С. Влияние предварительной обработки гидростатическим давлением на электрическое сопротивление и структуру аморфного сплава $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ .....	82
<u>ВОЛОШИН В.А.</u> , КУЗНЕЦОВА В.В., ШЕВЦОВА Т.Н. Периодические изменения в состоянии $4f$ -металлического соединения под давлением .....	90
ФИЛОНЕНКО Н.Ю., ФЕДОРЕНКОВА Л.И., СПИРИДОНОВА И.М. Влияние деформационного воздействия на диффузию бора в среднеуглеродистом сплаве .....	102
ОРЛОВ А.И., ХВОСТАНЦЕВ Л.Г. Влияние высокого гидростатического давления на кинетические свойства индия .....	109
СПУСКАНЮК В.З., ДАВИДЕНКО А.А., ГАНГАЛО А.Н., СЕННИКОВА Л.Ф., ТИХОНОВСКИЙ М.А., СПИРИДОНОВ Д.В. Достижение рекордного уровня свойств медной проволоки методами ИПД ...	114
БРЮХАНОВ А.А., ВОЛЧОК Н.А., СОВКОВА Т.С. Текстура и анизотропия модуля Юнга холоднокатаных листов титанового сплава ПТЗ-В .....	123
ПОСТОЛ П.Н., БЕРЕЖНАЯ Л.В., ТЕРЕХОВ С.А., ЛЕВЧЕНКО Г.Г. Гелиевый криостат для мёссбауэровских измерений под давлением ....	133

## Contents

<i>UTYASHEV F.Z.</i> Nanostructurization of metallic materials by methods of severe plastic deformation .....	7
<i>BEYGELZIMER Y.</i> Simple shear and turbulence in the metals .....	26
<i>GABELKOV S.V., TARASOV R.V., MIRONOVA A.G., ODEYCHUK M.A.</i> Structural organization evolution of nanosize magnesium-aluminate spinel powder at milling and compaction .....	33
<i>KHOKHLOV V.A.</i> Influence of substrate on electrical and magnetic properties of the films of NdSrMnO <sub>3</sub> system with manganese ion deficiency .....	47
<i>SHAPOVALOV V.A.</i> Spin-wave resonance and surface mode in manganite film .....	56
<i>MASLOV V.V., TKATCH V.I., NOSENKO V.K., RASSOLOV S.G., MOISEEVA T.N.</i> Thermally induced embrittlement of Fe–Si–B–Cu–Nb amorphous alloys .....	62

<i>SILCHEVA A.G., PASHCHENKO A.V., PASHCHENKO V.P., PROKOPENKO V.K., REVENKO Yu.F., <u>SHEMYAKOV A.A.</u>, TURCHENKO V.A., GUFAN YU.M.</i> Structure, phase transitions, magnetic and transport properties of manganite-lanthanum perovskites $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .....	71
<i>VARYUKHIN V.N., MOROZ T.T., ABRAMOV V.S.</i> Influence of preliminary hydrostatic pressure treatment on the electrical resistance and structure of amorphous $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ alloy .....	82
<i><u>VOLOSHIN V.A.</u>, KUZNETSOVA V.V., SHEVTSOVA T.N.</i> Periodic changes in the state of a 4f metal compound under pressure .....	90
<i>FILONENKO N.Y., FEDORENKOVA L.I., SPIRIDONOVA I.M.</i> Deformation effect on boron diffusion in medium-carbon alloy .....	102
<i>ORLOV A.I., KHVOSTANTSEV L.G.</i> Influence of high hydrostatic pressure on kinetic properties of indium .....	109
<i>SPUSKANYUK V.Z., DAVYDENKO O.A., GANGALO O.M., SENNIKOVA L.F., TIKHONOVSKY M.A., SPIRIDONOV V.</i> Attaining a record level of copper-wire properties by using SPD methods .....	114
<i>BRJUKHANOV A.A., VOLCHOK N.A., SOVKOVA T.S.</i> Texture and anisotropy of Young's modulus of the cold rolled sheets of titanium alloy PT3-V .....	123
<i>POSTOL P.N., BEREZHNYAYA L.V., TEREKHOV S.A., LEVCHENKO G.G.</i> Helium cryostat for Mössbauer measurements under pressure .....	133

## Зміст

<i>УТЯШЕВ Ф.З.</i> Наноструктурування металевих матеріалів методами інтенсивної пластичної деформації .....	7
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Ю.</i> Простий зсув та турбулентність в металах .....	26
<i>ГАБСЛКОВ С.В., ТАРАСОВ Р.В., МИРОНОВА А.Г., ОДЕЙЧУК М.О.</i> Еволюція структурної організації нанорозмірного порошку магній-алюмінієвої шпінелі при розмелі та пресуванні .....	33
<i>ХОХЛОВ В.О.</i> Вплив підкладки на електричні і магнітні властивості плівок $\text{NdSrMnO}_3$ системи з дефіцитом іонів марганцю .....	47
<i>ШАПОВАЛОВ В.А.</i> Спин-хвильовий резонанс і його поверхнева мода в плівці манганіту .....	56
<i>МАСЛОВ В.В., ТКАЧ В.І., НОСЕНКО В.К., РАССОЛОВ С.Г., МОІСЕЄВА Т.Н.</i> Термічно обумовлене окрихчування аморфних сплавів Fe–Si–B–Cu–Nb .....	62

<i>СІЛЬЧЕВА Г.Г., ПАЩЕНКО О.В., ПАЩЕНКО В.П., ПРОКОПЕНКО В.К., РЕВЕНКО Ю.Ф., <u>ШЕМЯКОВ О.О.</u>, ТУРЧЕНКО В.О., ГУ- ФАН Ю.М.</i> Структура, фазові переходи, магнітні та транспортні вла- стивості манганіт-лантанових перовскитів $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .....	71
<i>ВАРЮХІН В.М., МОРОЗ Т.Т., АБРАМОВ В.С.</i> Вплив попередньої обробки гідростатичним тиском на електричний опір та структуру аморфного сплаву $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ .....	82
<i><u>ВОЛОШИН В.А.</u>, КУЗНЕЦОВА В.В., ШЕВЦОВА Т.М.</i> Періодичні змінення в стані 4f-металічної сполуки під тиском .....	90
<i>ФІЛОНЕНКО Н.Ю., ФЕДОРЕНКОВА Л.І., СПИРИДОНОВА І.М.</i> Вплив деформаційної дії на дифузію бора в середньовуглецевому сплаві .....	102
<i>ОРЛОВ А.І., ХВОСТАНЦЕВ Л.Г.</i> Вплив високого гідростатичного тиску на кінетичні властивості індія .....	109
<i>СПУСКАНЮК В.З., ДАВИДЕНКО О.А., ГАНГАЛО О.М., СЕН- НІКОВА Л.Ф., ТІХОНОВСЬКИЙ М.А., СПІРІДОНОВ Д.В.</i> Досяг- нення рекордного рівня властивостей мідного дроту методами ПД ....	114
<i>БРЮХАНОВ А.О., ВОЛЧОК Н.А., СОВКОВА Т.С.</i> Текстура і анізо- тропія м-одуля Юнга холоднокатаних листів титанового сплаву ПТЗ-В .....	123
<i>ПОСТОЛ П.М., БЕРЕЖНА Л.В., СКРИПАРЬ А.І., ХОВ'ЯКОВ В.Ф., ТЕРЄХОВ С.О., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Гелієвий кріостат для мессбау- єрівських вимірювань під тиском .....	133

PACS: 62.20.Fe

Ф.З. Утяшев

## НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН  
ул. С. Халтурина, 39, г. Уфа, Россия

Статья поступила в редакцию 1 марта 2010 года

*Ультрамелкозернистые (УМЗ) металлы и сплавы с размером зерен от субмикронного ( $1\text{--}0.1\text{ }\mu\text{m}$ ) до нанометрического (меньше  $100\text{ nm}$ ) диапазона отличаются необычайно высокими и полезными физико-механическими свойствами [1]. Такие материалы успешно получают, используя равноканальное угловое (РКУ) и винтовое прессование, всестороннюю ковку и другие методы интенсивной пластической деформации (ИПД). В данной работе рассматриваются основные особенности строения и механических свойств деформационных наноматериалов. Обсуждаются возможные пути повышения их конструкционной прочности, «механизм» формирования нанозерен и необходимые для этого условия деформирования. Сравниваются возможности методов ИПД с традиционными методами обработки металлов давлением (ОМД). Приводятся примеры получения, обработки и применения наноматериалов конструкционного назначения.*

**Ключевые слова:** ультрамелкозернистые металлы, интенсивная пластическая деформация, равноканальное угловое прессование, наноматериалы

### Введение

В последние годы физики и механики, занимающиеся задачей повышения конструкционных свойств металлических материалов, особое внимание уделяют изучению возможностей ее решения посредством больших пластических деформаций. Необходимо отметить, что такие деформации издавна применяли при изготовлении украшений, одежды из драгоценных металлов, тонких покрытий (сусального золота), рыцарских доспехов и холодного оружия из прочных сплавов, в частности из булатной стали. Однако механизмы большой деформации металлических материалов и происходящие в них изменения структуры и свойств прояснились сравнительно недавно [2,3], причем лишь в отношении прокатки, экструзии, волочения и других традиционных методов ОМД, в которых степень деформации заготовок обычно ограничивается значением  $\epsilon = 4\text{--}5$ . В отличие от традиционных методов деформации методы ИПД позволяют накапливать указанные и боль-

шие деформации не только в тонкостенных, но и в объемных заготовках, обеспечивая им вследствие этого рекордно высокие механические свойства.

Показательны исторические предпосылки развития методов ИПД, направленные на определение условий, повышающих деформационную способность материалов и приводящих к формированию в них УМЗ-структуры, в том числе с нанометрическими ( $< 100 \text{ nm}$ ) зернами.

Известно, что в естественных условиях деформации (при комнатной температуре и атмосферном давлении окружающей среды) металлические материалы под воздействием растягивающих напряжений разрушаются при степенях деформации  $\sim (0.2-0.5)$ . Деформационная способность материалов существенно повышается при воздействии на них высокого гидростатического или квазигидростатического давления сжатия. По-видимому, первым, кто на большом количестве экспериментов (описанных в [4]) продемонстрировал способность разных твердых тел к большим пластическим деформациям под воздействием давления сжатия, был известный французский инженер-механик А. Треска (1814–1885). Позднее, в середине прошлого столетия, значительный вклад в изучение закономерностей влияния высоких давлений на физико-механические свойства материалов внес американский ученый Р. Бриджмен [5]. К тому времени было установлено, что к пластической деформации металлических материалов приводит рождение и перемещение дислокаций, а к разрушению – возникающие в зонах их скопления несплошности – трещины и поры. Оказалось, что при давлении  $p \approx \sigma$  (где  $\sigma$  – напряжение течения) образование новых и развитие прежде существовавших несплошностей не происходит, а при  $p \geq 10\sigma$  наблюдается залечивание последних.

В 50–70-е гг. прошлого столетия дальнейшее изучение влияния давления на свойства материалов развивалось в основном в Англии (Национальная инженерная лаборатория, Шотландия) и в СССР (Институт физики высоких давлений, Москва) [6]. Практически одновременно и независимо были созданы установки для сдвига (кручения) материалов под давлением вплоть до 50 GPa, что позволяло пластически деформировать различные материалы со сверхвысокими степенями  $e \geq 10$ .

В этой связи в 1991 г. принципиальной стала работа уфимских исследователей [7], впервые показавших возможность получения УМЗ-металлов и сплавов методом кручения под большим давлением. Немногом позднее (в 1992 г.) также впервые была продемонстрирована возможность получения УМЗ-материалов методом многопроходного равноканального углового прессования (РКУП)<sup>1</sup> прутков [8]. Важной особенностью этого метода является то, что повышение деформируемости металлических материалов в нем достигается не столько в результате наложения квазигидростатического давления, значение которого сравнительно небольшое –  $p \approx \sigma \leq 2 \text{ GPa}$ ,

<sup>1</sup> Схема РКУП была разработана в 1972 г. минскими учеными во главе с В.М. Сегалом.



сколько благодаря пространственно-равномерному распределению деформации в заготовке вследствие реализации схемы простого сдвига в разных направлениях.

Использованный в этом методе подход к ОМД стал основой для разработки в течение последних 10–15 лет многих новых методов [1,9], получивших обобщающее название – методы интенсивной пластической деформации.

В данной статье рассматриваются условия деформирования, обеспечивающие формирование в металлах множества большеугловых границ при ИПД, что, собственно, и приводит к получению в них УМЗ-структуры. Обсуждаются особенности строения и механических свойств таких материалов, в том числе с нанометрическими размерами зерен. В заключение приводятся примеры практического использования ИПД для получения наноматериалов.

### 1. Особенности строения и механических свойств наноматериалов

**Границы зерен.** Производимые металлургическими предприятиями деформированные полуфабрикаты в основном имеют крупнозернистое строение. Средний размер зерен в них, как правило, составляет десятки, сотни, а иногда и тысячи микрометров. Обычно такие зерна рассматривают как равноосные монокристаллы-полиэдры с 12–14 гранями в виде 4–6-угольников. В таком представлении примерно половина граней всех зерен-полиэдров, содержащихся в материале, и почти одна треть их ребер образуют границы, так как каждая грань разделяет два, а по ребру стыкуются три полиэдра. В реальности границы зерен имеют более сложную форму – на атомном уровне на ее плоскостях и ребрах возникают ступеньки и террасы. Вместе с тем, поскольку основные механические свойства материала представляют собой усредненные макроскопические характеристики прочности и пластичности, детальное атомное строение границ зерен не учитывают, более того, форму границ зерен описывают как сферическую с диаметром  $d$ , равным среднему значению для всей совокупности зерен. Очевидно, что чем меньше диаметр таких зерен, тем больше кривизна их границ  $k = 1/2d$ , число непосредственных соседей и угловые разориентировки между ними.

К большеугловым относят границы, на которых угол между выходящими на них сходными атомными плоскостями смежных зерен превышает 12–15°. Толщина таких границ  $\delta = (1-2)a \approx (0.25-0.5) \text{ nm}$ , где  $a$  – расстояние между соседними атомами в кристаллической решетке. Значительная часть атомов в большеугловых границах занимает позиции, почти совпадающие с их правильным расположением в кристаллической решетке лишь одного из соседствующих зерен, и заметно смещенные позиции по отношению к расположению в кристаллической решетке другого зерна. По этой причине межатомные расстояния зернограницных атомов в среднем больше, а их плотность меньше, чем в кристаллических решетках зерен. Вследствие этого упругие напряжения  $\sigma_e$  и энергия связи между атомами в границе выше, чем в бездефектной области кристаллической решетки зерен.

Вклад зернограницных атомов в упругие напряжения материала в целом зависит от их объемной доли  $f \approx \delta/d$ . В крупнозернистом металле с  $d = 100 \text{ }\mu\text{m}$  эта доля ничтожно мала –  $f \approx 0.5 \cdot 10^{-3} \%$ , а в нанометалле с  $d = 10 \text{ nm}$  она возрастает до 5%. Тем не менее даже при столь малом размере зерен число зернограницных атомов остается небольшим, что не позволяет лишь за счет увеличения энергии связи между ними объяснить 3–4-кратное повышение прочности наноматериалов в сравнении с крупнозернистым состоянием. Многочисленными исследованиями было установлено, что существенный вклад в повышение прочности наноматериалов вносят дальнедействующие напряжения в приграничной области зерен, создаваемые границами в неравновесном состоянии. В результате у наноматериалов общая доля упругосмещенных от равновесного положения атомов, расположенных в границах и их окрестностях, получивших название зернограницной фазы (ЗГФ) [10], значительно возрастает, в частности до 50% в нанометалле со средним размером зерен  $d = 10 \text{ nm}$ .

**Условия повышения конструкционной прочности.** В наноматериалах затруднено действие обычного механизма деформации – внутризеренного дислокационного сдвига. Причиной служат высокое напряжение, необходимое для генерации решеточных дислокаций, значение которого пропорционально большой кривизне границ зерен ( $\sigma \propto k = 1/2d$ ), а также множество препятствий, чинимых перемещению дислокаций со стороны чрезвычайно развитой сетки большеугловых границ и ЗГФ в целом. Вследствие этого наноматериалы, обладая высокой прочностью, обычно демонстрируют низкую пластичность, что во многих случаях ограничивает их использование в качестве конструкционных материалов.

Вместе с тем было выявлено [11], что ряд типичных наноструктурных материалов при растяжении демонстрируют не только прочность, в 3–4 раза большую по сравнению с обычным крупнозернистым состоянием, но и характерное для последнего высокое значение относительного удлинения до разрушения –  $\delta \sim 40\text{--}60\%$ .

Детальной ясности в причинах этого парадокса пока нет, подробно он обсуждался в работах [12,13]. Здесь лишь отметим, что к пластической деформации приводит не только внутризеренный, но и зернограницный сдвиг по так называемым полосам кооперативного зернограницного проскальзывания (КЗГП). Образование полос КЗГП происходит, если в материале имеется достаточное количество границ и для этого требуются меньшие напряжения, чем для сдвига внутри зерен. Для деформации с большими степенями посредством КЗГП важно также, чтобы процесс упрочнения находился в динамическом равновесии с процессом разупрочнения материала. Такие условия реализуются практически в полной мере при сверхпластической деформации (СПД) материалов с размером зерен  $1\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$  со скоростями  $(10^{-2}\text{--}10^{-3}) \text{ s}^{-1}$  при температуре свыше  $0.5T_m$  (где  $T_m$  – температура плавления материала). Материалы с меньшими размерами зерен такие сверхпластические

свойства проявляют и при более низкой температуре  $\sim 0.4T_m$ . Можно предположить, что феномен высоких прочности и пластичности наноматериалов при температурах, меньших  $0.4T_m$ , также обусловлен развитием КЗГП, которое происходит при более высоких, чем при СПД, напряжениях сдвига, но сопровождается не полной, а частичной релаксацией накапливаемых в материале напряжений.

Высокая конструкционная прочность может быть свойственна наноматериалам, обладающим:

- бимодальной структурой, состоящей из относительно крупных зерен, ответственных за пластичность, и мелких зерен, ответственных за прочность;
- зернограничным дизайном – определенным соотношением большеугловых и малоугловых границ, соответственно препятствующих и не препятствующих движению дислокации, а также специальных границ (например, двойниковых) и границ с дозированной сегрегацией примесей, замедляющих скорость динамического возврата;
- определенным уровнем неравновесности большеугловых границ, регулируемой частичным снижением концентрации зернограничных дислокаций при термообработке;
- оптимальным соотношением размеров и объемной доли фаз, в частности, за счет присутствия дисперсных частиц, создающих упругие напряжения в матрице и/или изменяющих направление перемещения дислокаций.

## 2. Формирование УМЗ-структуры

**Эволюция структуры.** На определенном этапе деформирования как традиционными методами, так и методами ИПД структурные изменения в металлических материалах во многом аналогичны. Как уже отмечалось, к пластическому сдвигу в крупнозернистых металлических материалах приводит дислокационное скольжение по плотноупакованным плоскостям кристаллической решетки. Большеугловые границы препятствуют переходу дислокаций из одного зерна в другое, что приводит к их накоплению в зернах. При деформации со степенью  $e \geq 0.2-0.3$  скопления дислокаций уплотняются, образуя сложнопереплетенную пространственную сетку несовершенных границ, разделяющую зерна на множество мелких ячеек. Особенностью ячеистой структуры являются относительно небольшая плотность дислокаций внутри ячеек по сравнению с их границами и небольшая разориентировка между ними, составляющая доли градуса. Столь малая разориентировка ячеек не препятствует дислокационному сдвигу, однако его развитие требует непрерывного повышения внешнего напряжения, так как поля напряжений, создаваемые несовершенными границами ячеек, противодействуют движению дислокаций. Кроме них к повышению напряжения сдвига приводит рост напряжений, необходимых для генерации решеточных дислокаций в мелких ячейках. С образованием последних дальнейшая эволюция структуры при обычной и интенсивной деформациях отличается.

**Структурообразование при обычных деформациях.** В таких процессах почти одновременно с образованием ячеек во многих металлах (Cu, Ni, Fe<sub>α</sub>) наблюдают появление продольных полос, ориентированных в направлении вытяжки материала заготовки [14]. Причина образования этих полос, известных как деформационные [15], обусловлена разной кинематикой течения внешних и внутренних областей материала в очаге деформации [16]. С увеличением степени деформации в проходах деформационные полосы уменьшаются в поперечном сечении и дробятся по длине, а их границы набирают большеугловые разориентировки. Границы ячеек, кроме совпадающих с границами полос, остаются малоугловыми, но при этом совершенствуются путем преобразования из составляющего их толстого ( $\sim 10a$ ) хаотического скопления дислокаций в тонкие ( $\sim 2a$ ) упорядоченные дислокационные стенки. Движущей силой совершенствования границ ячеек является снижение накопленной в материале упругой энергии.

Процесс формирования продольных деформационных полос завершается при  $e \sim 3-4$  [16,17]. При таких степенях поперечные размеры (толщина) полос и расположенных в них ячеек уменьшаются до десятых долей микрона ( $\sim 0.1-0.3 \mu\text{m}$ ). Вследствие этого напряжения, необходимые для генерации в них решеточных дислокаций, становятся больше напряжений, требуемых для продолжения деформации путем образования полос сдвига.

Полосы сдвига возникают под углом, близким к  $\pm 45^\circ$  относительно направления вытяжки материала. По мере развития деформации они, как деформационные полосы, утоняются до десятых долей микрометров, и их границы набирают большеугловые разориентировки. Пересечение микрополос сдвига с ранее возникшими продольными микрополосами приводит, в принципе, к образованию мелких зерен  $\sim 0.1 \mu\text{m}$ , однако это происходит при существенном утонении материала в целом (до размеров  $\sim 1 \text{ nm}$  и менее), что сильно ограничивает область полученных таким образом УМЗ-материалов. Если процесс деформирования обычными методами продолжить до утонения поперечного сечения металла до нескольких микрон, то в нем, как показано на примере волочения Fe, Ni [18], формируются чрезвычайно мелкие  $\sim (2-3) \text{ nm}$  фрагменты с аморфным строением.

**Структурообразование при ИПД.** В отличие от традиционных методов при ИПД после деформирования со степенью  $e \sim 3-4$  во многих материалах обычно выявляется не полосовая, а равноосная зеренно-субзеренная структура [1]. В отдельных зонах остаются также и мелкие ячейки. С дальнейшим нарастанием деформации последняя исчезает вовсе, а доля предельно измельченных зерен в смешанной структуре возрастает и становится преобладающей.

Отличается также и характер кривой  $\sigma(e)$ . Если при обычных методах деформации напряжение течения монотонно возрастает и после  $e > 3-4$ , то при ИПД, достигнув при указанных деформациях более высокого значения, далее  $\sigma$  с нарастанием  $e$  практически не изменяется.

**Механизмы формирования УМЗ-структуры.** Известно несколько представлений о механизме образования большеугловых границ, приводящих к формированию УМЗ-структуры при ИПД. Одно из них основано на прохождении процесса низкотемпературной рекристаллизации [19], которую называют также «холодной» [20] и рекристаллизацией на месте [3]. Учитывая диффузионную природу рекристаллизации, ее прохождение при больших холодных деформациях связывают с накоплением в металлах чрезвычайно высокой концентрации точечных дефектов и со значительным градиентом упругих напряжений, создаваемых дислокационными скоплениями. В пользу рекристаллизационного механизма образования большеугловых границ свидетельствует также известная закономерность снижения температуры начала рекристаллизации в металлах вплоть до температуры возврата с увеличением степени накопленной деформации.

Вместе с тем следует отметить, что под температурой возврата обычно понимают температуру, при которой дислокации в несовершенных границах ячеек перестраиваются, образуя совершенные малоугловые границы ячеек-блоков (субзерен). Подавить возврат полностью даже при низкой температуре деформации невозможно, поскольку на стадии формирования несовершенных границ ячеек он частично реализуется путем аннигиляции противоположных по знаку дислокаций. Поэтому в наблюдаемых скоплениях дислокаций сосредоточены сегменты их петель одного знака и одного типа, известные как зарядовые дислокации. Самопроизвольно без активации нагревом такие границы (скопления зарядовых дислокаций), по-видимому, не совершенствуются и тем более не становятся большеугловыми, что, собственно, и подтверждает присутствие в холоднодеформированном материале несовершенных ячеек. Необходимая тепловая активация при деформации обеспечивается повышением температуры в зонах локализации сдвига. При больших сдвигах это повышение, как отмечено в [21] по экспериментальным измерениям и по расчетным оценкам [22], может кратковременно достигать сотен градусов, что вполне достаточно для перестройки зернограницной структуры, особенно в чистых металлах, отличающихся высокой подвижностью дислокаций. Однако для тотального совершенствования границ необходим общий нагрев материала, по меньшей мере, до температуры возврата, а для формирования большеугловых границ при этом требуется также значительный приток решеточных дислокаций в границы ячеек.

Учитывая, что при ИПД, как будет показано ниже, деформация носит немонотонный (разнонаправленный) характер, для образования большеугловых границ согласно [23] даже не требуется накопление в деформированном материале чрезвычайно высокой концентрации точечных дефектов. Роль низкотемпературной диффузии в этом случае играет ротационная (турбулентная) мода деформации, возникающая под воздействием моментов внешних напряжений. С подобным представлением согласуется также условие возникновения ротационных неустойчивостей небольших групп атомов под воздействием моментных напряжений, величина которых при развитых

деформациях становится соизмеримой с моментами, создаваемыми внешними напряжениями [2].

В целом вышеотмеченные представления рассматривают стадию преобразования уже сформированных в ходе деформации несовершенных границ ячеек в большеугловые. К более поздней стадии формирования большеугловых границ мелких зерен следует отнести модель, основанную на процессе двойникования [24]. Этот процесс активизируется, когда возникающие при деформации области разориентации (ячейки, субзерна, зерна) приобретают настолько малые размеры, что по вышеотмеченным причинам генерация в них решеточных дислокаций становится невозможной. Отметим также, что двойниковые границы отличаются когерентным строением и хаотичным распределением в материале. Поэтому приводящие к их образованию специфичные кристаллографические сдвиги не вносят заметного вклада в активную деформацию материала. В этой связи двойникование, по-видимому, может быть лишь вспомогательным (аккомодационным) механизмом доизмельчения зерен.

Основная роль в формировании мелких зерен принадлежит тем или иным видам линейных дефектов, без участия которых невозможна ни собственно активная деформация материала, ни образование в нем произвольных большеугловых границ, в том числе путем преобразования в них двойниковых границ.

Можно выделить два представления о формировании мелких зерен, обусловленных эволюцией линейных дефектов в ходе деформации. Одно из них рассматривает процесс образования границ зерен и субзерен как результат большего или меньшего насыщения несовершенных границ ячеек решеточными дислокациями. Возникающий при этом избыток дислокаций одного знака приводит к повышению энергии границ ячеек, которая снижается путем релаксационной перестройки зернограницной структуры, так что границы ячеек совершенствуются и увеличивают угловые разориентировки до большеугловых. Более подробное описание такого преобразования границ ячеек в границы зерен приведено в работе [1].

Другое представление основано на образовании и движении уже на ранней стадии деформации при  $e \geq 0.2-0.3$  сильно взаимодействующих коллективных форм дислокаций – частичных дисклинаций (ЧД). В отличие от дислокаций ЧД перемещаются не по кристаллографическим плоскостям, а по плотным скоплениям дислокаций, каковыми и являются несовершенные границы ячеек. При этом результатом перемещения ЧД является образование большеугловых границ микрополос, или (по терминологии [2]) фрагментов. К формированию зерен, как показано в [25], приводят дробление продольных микрополос и их множественное пересечение с возникающими впоследствии поперечными полосами сдвига.

Не останавливаясь на анализе различий этих механизмов, отметим, что основным фактором, определяющим размеры формируемых зерен, являются минимальные размеры ячеек. К ним без большой ошибки можно приравнять

размеры зерен и субзерен, получаемых как при непосредственном насыщении границ ячеек дислокациями, так и вследствие прохождения по ним частичных дисклиний, поскольку в последнем случае размеры ячеек определяют расстояния между границами полос и периодичность их пересечений.

Сами же ячейки приобретают размеры в соответствии с принципом совместности деформации. Впервые такая закономерность была наглядно продемонстрирована Р. Каном на примере структурообразования при изгибе пластины цинка [26]. В этом эксперименте изгиб пластины с последующей термоактивацией в ней процесса возврата небольшим нагревом привел к образованию блоков (субзерен) с трапециевидной формой, у которой большее основание располагалось в зоне растяжения, а меньшее – в зоне сжатия пластины. Принцип совместности деформации здесь отразился не только в приобретении субзернами указанной формы, но и в том, что угловые разориентировки их боковых границ (сторон трапеций) в сумме соответствовали углу изгиба пластины.

При любых других схемах нагружения материал также неизбежно подвергается пластическому искривлению под воздействием моментов изгиба и кручения, переменных по величине и знаку. В частности, так происходит при испытании образца на растяжение [20], хотя возникающее при этом искривление внешне малозаметно ввиду того, что образец подвергается большому количеству незначительных и разнонаправленных изгибов. Как правило, не заметен также изгиб и у прокатанных заготовок, поскольку в очаге деформации между валками заготовку изгибают два обычно равных по абсолютной величине, но противоположно направленных момента. При РКУП кривизна образца очевидна по изменению его формы и продольных линий тока в очаге деформации. При этом с уменьшением расстояния (радиуса) от центра поворота (изгиба образца) кривизна этих линий возрастает, а размеры образующихся в материале ячеек и зерен в зоне их расположения уменьшаются [25].

**Оценка минимального размера ячеек.** Если использовать известное соотношение Д.Л. Холта [27], то средний размер ячеек  $d = C\rho^{-0.5}$  (где  $\rho$  – скалярная плотность дислокаций;  $C$  – постоянная, для чистых металлов  $C = 16$ ). При максимально достижимой в металлах скалярной плотности дислокаций  $\rho_{\max} \sim 3 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$  минимальный средний размер ячеек в металлах  $d_{\min} > 0.1 \text{ }\mu\text{м}$ . Между тем после волочения со степенью деформации 99.98% в тонкой железной проволоке наблюдали формирование ячеек размером 3 nm [18], а во многих металлических порошках, включая и Fe, после деформации в шаровой мельнице получали зерна с размерами  $\sim (3-7) \text{ nm}$  [28].

Значительное отличие расчетного значения минимально возможного размера ячеек от экспериментального связано с тем, что их размеры зависят не от скалярной, а от тензорной плотности дислокаций, характеризующей концентрацию зарядовых дислокаций одного знака и одного типа. Именно перестройка таких дислокаций в скоплениях приводит к образованию границ,

представляющих собой в простейшем виде дислокационные стенки. Особенность тензорной плотности дислокаций заключается в том, что она характеризует кривизну-кручение кристаллической решетки, вносимую зарядовыми дислокациями, которая при деформации увеличивается. Между тем скалярная плотность дислокаций, достигнув определенного предела – обычно  $\rho \leq (10^{14} - 10^{15}) \text{ м}^{-2}$ , далее с нарастанием деформации не только не возрастает, но даже снижается [2].

С достаточной для физической оценки точностью минимальные размеры малоугловых ячеек (прообразы предельно мелких зерен) можно определить по соотношению [16,25]:

$$d_{\min} \approx \frac{\Phi_{\min}}{\beta_{\max}} = \frac{\Phi_{\min}}{b\rho_{\max}}, \quad (1)$$

где  $\Phi_{\min}$  – минимальная угловая разориентировка между ячейками,  $\beta_{\max}$  – максимальная тензорная плотность. Экспериментально обнаруживаемые области разориентации (блоки и т.д.) имеют минимальные углы разориентировки, близкие к  $\Phi_{\min} \sim 1^\circ$  ( $\sim 0.02 \text{ rad}$ ). Для многих металлов  $b \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , тогда  $\beta_{\max} = b\rho_{\max} \sim 10^7 \text{ м}^{-1}$ . В результате получим значение  $d_{\min} \sim 2 \text{ нм}$ , отвечающее по порядку величины вышеприведенным экспериментальным результатам.

Оценим минимально возможный размер ячейки (или зерна) иначе: исходя из потери устойчивости кристаллической решетки (дальнего порядка). Известно, что при плавлении металла дальний порядок в расположении атомов исчезает и это приводит к увеличению его объема примерно на 3% [29]. Поскольку существует аналогичный фазовый переход от кристаллического к аморфному (жидкоподобному) строению металла, примем, что введение лишь одной дислокации в кристаллическую ячейку минимальных размеров вызовет в ней такое же изменение объема  $V$  и фазовое превращение. Приняв длину дислокационной трубки равной диаметру равноосной ячейки  $d_{\min}$ , получим объем трубки  $\pi b^2 d_{\min} = 0.03V \approx 0.015 d_{\min}^3$ . Отсюда находим то же значение минимального размера ячейки –  $d_{\min} \sim 2 \text{ нм}$ .

Таким образом, формирование мелких ячеек при ИПД в конечном счете зависит от накопленного в материале значения тензорной плотности дислокаций. В свою очередь,  $\beta$  и процесс преобразования ячеек в зерна зависят от природы и условий деформирования материала.

### 3. Влияние природы материала и условий деформирования на образование УМЗ-структуры

**Природа материала.** При прочих равных условиях осуществления ИПД большее измельчение наблюдается в материалах, в которых по тем или иным причинам подавлена скорость возврата. Этому способствует небольшая гомологическая температура деформации, определяемая несколькими



долями от температуры его плавления. Кроме того, прохождение возврата сдерживают низкая энергия дефектов упаковки, сложный химический и фазовый составы материала и меньшая симметрия кристаллической решетки, вследствие которой сокращается число плотноупакованных атомных плоскостей, необходимых для скольжения дислокаций. В ряде многофазных сплавов (например, в закаленных перлитных сталях, дисперсионно-твердеющих или дисперсионно-упрочненных сплавах) изначально структура характеризуется развитым множеством межфазных границ и большой долей выделений, у которых, по меньшей мере, один размер субмикро- или нанометрический. В таких материалах при прочих равных условиях деформирования получают более мелкие зерна, чем в однофазных сплавах, поскольку при деформации не только измельчаются зерна ферритной матрицы, но и дробятся на части тонкие пластины цементита. В итоге множество границ расширяется за счет увеличения протяженности как внутрифазных, так и межфазных границ, которые становятся некогерентными.

**Термомеханические режимы деформации.** Для формирования мелких зерен необходимо, чтобы температура деформации  $T_d$  была заведомо ниже температуры, приводящей к рекристаллизации (процессу образования мелких зерен путем миграции неравновесных участков большеугловых границ). В противном случае сформированные зерна в металлах и однофазных сплавах вырастают до размеров, сопоставимых с размерами исходных зерен и даже превышающих последние.

Более того, важно не допустить не только рекристаллизации, но и полного прохождения возврата, приводящего к образованию субзеренной структуры. Ограничение по температуре возврата важно также для получения неравновесных границ, содержащих избыточную плотность вошедших в них решеточных дислокаций, что обеспечивает УМЗ-материалам максимальное упрочнение. Конкретный выбор температуры деформации металлов и сплавов при ИПД производят на основе предварительных экспериментов с учетом исходных деформационных свойств материала: предельной пластичности и сопротивления деформированию. При РКУП температуру деформации обычно выбирают не выше  $0.2T_m$  для чистых металлов, и не выше  $0.4T_m$  для сплавов. Малопластичные сплавы, как правило, от перехода к переходу деформируют с последовательным понижением температуры, выбираемой с учетом изменения их прочности и запаса пластичности.

Влияние скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  на измельчение зерен неоднозначно. Ее повышение расширяет дислокационные моды деформации, «включает» двойникование и в целом интенсифицирует эволюцию дислокационной структуры. Вместе с тем повышение  $\dot{\epsilon}$  приводит к росту сопротивления деформированию и к заметному деформационному разогреву материала. Поэтому при ИПД обычно применяют небольшие скорости деформации –  $\dot{\epsilon} \sim (10^{-1} - 10^{-2}) \text{ s}^{-1}$ .

Непременным условием ИПД, как уже отмечалось, является создание в очаге деформации *квазигидростатического давления (КГД)*, по меньшей мере, достаточного для сохранения сплошности материала. В разных методах ИПД величина КГД заметно отличается: при РКУП она не превышает 2 GPa, а при кручении под давлением обычно составляет 6–8 GPa, но может быть и большей ( $\sim 20$  GPa). Высокое давление не только повышает деформируемость материалов, но и активизирует генерацию дислокаций, снижает скорости диффузии атомов и процесса возврата. Тем самым КГД способствует формированию более плотных дислокационных скоплений и, в конечном счете, приводит к образованию более мелких зерен.

Требуемую для формирования УМЗ-структуры *степень деформации* обычно оценивают значением  $e \geq 6-8$ . Вместе с тем величина  $e$  зависит от схемы деформации и размеров образца. В этой связи рассмотрим два последних фактора подробнее.

**Схема деформации.** Различают схемы простого и чистого сдвига. Наглядным представлением последнего является преобразование такой реперной фигуры, как квадрат, в ромб. При таком преобразовании одна диагональ фигуры непрерывно удлиняется, другая укорачивается, а углы пересечения диагоналей в ромбе остаются такими же прямыми, как в квадрате. Этой схеме деформации во многом отвечают прокатка, волочение, прямое прессование. Поскольку направление вытяжки материала в них не меняется, их относят к квазимонотонным процессам, в которых возникает ламинарное (струйное) течение металла, приводящее к образованию в нем продольных деформационных полос. Такое полосообразование продолжается до тех пор, пока полосы не утоняются до микрометрических размеров и по вышеотмеченным причинам не сменяются другими полосами – сброса и сдвига, ориентированными в направлении действия максимальных касательных напряжений, т.е. под углом примерно  $\pm 45^\circ$  по отношению к микрополосам. Пересечение полос сдвига между собой и с микрополосами, в принципе, приводит к формированию областей, обособленных большеугловыми границами, однако доля зерен, образующихся в таких процессах, не столь велика, как при ИПД. Кроме того, поскольку это происходит при значительной редукции поперечного сечения заготовки, область практического применения получаемых такими методами тонкостенных материалов с УМЗ-структурой сильно ограничена.

Ранее отмечалось, что при РКУП после накопления большой деформации  $e \sim (3-4)$  образование деформационных полос в металлах не наблюдается, но это не означает, что полосы не возникают вовсе. Их формирование после одного прохода прессования со степенью деформации  $e \approx 1$  происходит в алюминии [30,31], меди [32] и во многих других металлах. Образуются полосы и в металлических дисках при кручении под давлением [33]. Не останавливаясь на причине возникновения полос, подробно рассмотренной в работах [16,25], отметим, что их отсутствие, точнее демаскирующее «размы-

тие» при РКУП с большими степенями, связано с тем, что в этом процессе реализуется схема деформирования, близкая к схеме простого сдвига. Ее особенностью является немонотонный характер деформации, наглядно демонстрируемый изменением длин и угла пересечения диагоналей квадрата при преобразовании его в равновеликий параллелограмм. Одна из диагоналей с увеличением угла сдвига  $\gamma$  непрерывно удлиняется, а другая – до достижения  $\gamma = 45^\circ$  укорачивается, а затем при  $\gamma > 45^\circ$  удлиняется. Существенно, что при простом сдвиге направление наибольшего удлинения (вытяжки) материала меняется, как и положение непрерывно удлиняющейся диагонали<sup>2</sup>. Соответственно в каждый момент в направлении ее вытяжки образуются деформационные полосы, а поскольку это направление изменяется с ростом угла сдвига  $\gamma$ , возникают новые полосы, которые пересекаются полосами, образовавшимися прежде.

Кроме того, при РКУП к немонотонности, свойственной простому сдвигу, дополнительно добавляется активная немонотонность, создаваемая путем поворота заготовки вокруг продольной оси на  $90^\circ$  между переходами. В результате характер деформации при таком пространственно-разнонаправленном сдвиге во многом становится подобным турбулентному течению. Это приводит к еще большему пересечению и размытию ранее образованных полосовых границ более поздними полосами, ориентация границ которых отличается от преждеобразованных. Аналогичная картина, маскирующая выявление полос, наблюдается и при сверхпластической деформации, в ходе которой в пересекающихся направлениях образуется, как известно [34], множество полос КЗГП.

Немонотонность свойственна и другим методам ИПД: винтовой экструзии, всесторонней ковке, «аккумулирующей» прокатке [35]. В частности, изменение направления осадки материала в процессековки приводит к образованию новой зоны локализации деформации сдвига, известной как «ковочный крест», который по мере изменения направления сжатия заготовки в переходах последовательно охватывает весь ее объем. При аккумуляющей прокатке сначала тонкостенную заготовку обжимают по толщине валками на 50%, затем ее разделяют на две части и накладывают их одну на другую. Далее полученную двухслойную заготовку вновь прокатывают с такой же степенью деформации. Многократное повторение этих операций до накопления суммарной деформации  $e \sim 6-8$  приводит к деформационной сварке слоев и формированию во всем сечении УМЗ-структуры. В сущности в этом методе прокатки слои представляют собой искусственно создаваемые достаточно тонкие ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) полосы, в которых в процессе прокатки образуются также и естественные деформационные микрополосы. Из-за малых поперечных размеров тех и других полос

<sup>2</sup> Точное изменение направления максимального удлинения соответствует изменению положения не диагонали параллелограмма, а большой оси вписанного в него эллипса.

деформация такой заготовки осуществляется путем образования полос сдвига, направленных по отношению к слоям под углом, близким к  $\pm 45^\circ$ . В результате многочисленных сдвигов происходит взаимное перемещение атомов из одного слоя в другой [23], что и приводит к деформационной сварке материала и образованию в нем мелких зерен.

Немонотонность деформации в методах ИПД вызывает более раннее формирование равноосных мелких зерен в сравнении с традиционными методами деформации. При одинаковом угле сдвига  $\gamma$  величина накопленной деформации существенно больше при простом сдвиге, чем при чистом [36]. По этой причине при РКУП уже после деформации образца с истинной степенью, равной 3–4, в нем формируется значительная доля предельно мелких зерен, между тем как в традиционных методах при таких степенях деформации формируется преимущественно субзеренная, а не зеренная структура.

**Масштабный фактор.** В работе [37] приведены данные, показывающие, что чем меньше очаг деформации при используемом методе ИПД, тем более глубокое измельчение достигается в металлической заготовке. Причина влияния масштабного фактора на размеры зерен связана со сменой механизма деформации от внутризеренного дислокационного сдвига (ВДС) к КЗГП [38]. До тех пор пока доминирующим механизмом деформации в ее очаге является ВДС, зерна измельчаются. Однако по мере уменьшения их размера возрастает напряжение, необходимое для генерации решеточных дислокаций и для развития дислокационного сдвига. Основным механизмом деформации в этой ситуации становится межзеренный сдвиг, который не влияет на размеры зерен. Поскольку во многих методах ИПД размеры очага деформации не изменяются или изменяются незначительно, то для них при заданных температурно-скоростных условиях деформирования существует определенный предел измельчения зерен.

В обычных методах вследствие редукации поперечного сечения материала размеры очага деформации уменьшаются. Если в таком очаге останется лишь несколько мелких зерен, а в пределе – лишь одно зерно, то из-за отсутствия достаточного множества границ, а в пределе – даже одной границы КЗГП станет невозможным. Единственным механизмом деформации останется ВДС. Этот механизм будет доминировать до тех пор, пока вследствие вышерассмотренной эволюции дислокационной структуры в очаге деформации вновь не возникнут зерна, но уже более мелкие, чем прежде, и множество их границ не станет достаточным для развития КЗГП. Необходимо отметить, что по мере уменьшения размеров очага деформации возрастают роль и количество (в нормировке на объем очага) поверхностных источников дислокаций, для работы которых требуются заметно меньшие напряжения, чем для работы внутризеренных [20].

При ИПД в многофазных сплавах формируются более мелкие зерна, чем в металлах. Масштабный фактор в таких сплавах определяется не размерами очага деформации, а расстоянием между стабильными дисперсными частицами или слабо растворяющимися в твердом растворе при деформации. В

пределах указанных расстояний сначала формируются ячейки, а затем – зерна, причем возможный рост тех и других блокируется частицами. Подобно внешней поверхности межфазные границы при ИПД играют роль источников дислокаций, необходимых для глубокого измельчения зерен.

В целом размер получаемых зерен зависит от комбинации и взаимовлияния вышерассмотренных факторов. В частности, ограничивающее влияние масштабного фактора в определенной мере может быть скомпенсировано применением криогенных температур деформации и/или легированием материала, приводящих к снижению скорости возврата. Для дисперсионно-твердеющих и дисперсионно-упрочненных сплавов не обязательно активно изменять направление деформирования, например, используя всестороннюю ковку. В таких материалах даже при неизменном направлении внешней нагрузки возникает внутренняя немонотонность, обусловленная тем, что неперерезающиеся движущимися дислокациями частицы изменяют направление сдвига.

#### **4. Некоторые примеры получения и применения наноматериалов**

Наряду с необходимостью выполнения вышерассмотренных условий деформирования важно, чтобы методы ИПД обеспечивали минимальные трудо-, материало- и энергозатраты при изготовлении УМЗ-полуфабрикатов и деталей. Выполнить такие требования возможно на основе новых подходов в производстве мелкозернистой металлопродукции, начиная с методов плавки, литья, обработки давлением и термообработки. В отношении последних металлургических переделов на первом этапе рационально применять методы первичной или динамической рекристаллизации, позволяющие при минимальных ресурсных затратах измельчать зерна до размеров 1–10  $\mu\text{m}$  [39]. Затем, используя повышенные пластические свойства таких УМЗ-материалов, целесообразно подвергать их ИПД с последовательным снижением температуры деформации в переходах, достигая тем самым формирование на каждом этапе все более мелких зерен, вплоть до наноразмерных.

Не останавливаясь на большом многообразии конкретных примеров обработки различных материалов с использованием такого подхода, приведенных во многих работах, отметим технологические возможности методов РКУП и всесторонней ковки, применяемых для получения объемных наноматериалов. Так, в настоящее время, варьируя температуру и степень деформации в проходах, методом РКУП получают УМЗ-прутки диаметром до 60 mm и длиной до 200 mm из различных металлов и сплавов, включая малопластичные и труднодеформируемые материалы [9]. Минимально достигаемый размер зерен в таких прутках в зависимости от природы материала и диаметра прутка обычно составляет 200–400 nm. Развитием этого метода является РКУП в параллельных каналах, повышающее коэффициент использования металла и вдвое сокращающее число проходов, необходимое для измельчения зерен.

Другая технологическая разновидность РКУП известна под названием «комформ» – процесс, посредством которого изготавливают длинномерные

(2–3 m) прутки диаметром обычно до 10 mm. Перспективным представляется также метод ротационно-сдвиговой деформации, при котором прутки с овальным поперечным сечением подвергается одновременно РКУП и кручению в очаге деформации, что позволяет уменьшить число проходов до одного, а нагрузку на инструмент – до минимума [40]. Эффективность применения процесса пластического кручения для измельчения зерен в объемных заготовках (прутках) убедительно продемонстрирована таким методом ИПД, как винтовая экструзия [41].

Используя обычные методы деформации (прямое прессование, протяжку, волочение, прокатку) УМЗ-прутков, полученных методом РКУП, изготавливают тонкостенные изделия с более глубоким измельчением зерен, что придает им дополнительное упрочненное состояние. В частности, так можно производить стальную и медно-стальную проволоку [42] со свойствами, превосходящими свойства, полученные по традиционной технологии (волочение с применением патентирования).

Для получения более массивных УМЗ-материалов используют всестороннюю ковку. Таким методом ИПД получают заготовки диаметром до 200 mm и длиной до 300 mm из титана и его сплавов с размерами зерен 300–400 nm [43]. Хотя такая ковка – трудоемкий процесс, тем не менее она оправдана при производстве уникальных деталей, а также крупногабаритных листов, которые изготавливают из крупногабаритных УМЗ-поковок [44].

Привлекательность применения конструкционных наноматериалов объясняется двумя обстоятельствами. Во-первых, возможностью изготавливать детали с более высоким уровнем конструкционной прочности, что позволяет снизить их вес и повысить ресурс эксплуатации. Во-вторых, их высокими технологическими свойствами: сверхпластичностью, формруемостью и свариваемостью при низких температурах  $\sim 0.4T_m$ .

В этой связи особый интерес вызывает применение наноструктурированных материалов для изготовления сложных дорогостоящих машин, например газотурбинных двигателей. Поскольку в таких двигателях и аналогичных устройствах используются особо ценные жаропрочные сплавы на основе железа, никеля и титана, следует отметить влияние наноструктурирования на их свойства. Жаропрочность в этих материалах обеспечивается наличием большого (свыше 50%) количества наноразмерных интерметаллидных частиц с когерентными границами или тонкопластинчатой ( $\sim 100$  nm) фазы. В противоположность такому состоянию скоагулированные или сфероидизированные выделения упрочняющих фаз с некогерентными межфазными границами придают этим сплавам при температурах свыше  $0.5T_m$  не жаропрочные, а сверхпластичные свойства, а при температурах ниже указанной – высокую прочность в сочетании с пластичностью. Поэтому на этапе формообразования таких деталей, как диски, лопатки, кольца, из этих сплавов целесообразно сначала использовать технологию, построенную на эффекте сверхпластичности, а затем (применяя на завершающем этапе термообра-

ботку) обеспечить им наилучший комплекс механических свойств за счет оптимального распределения зерен и нановыделений по размерам.

### Заключение

В работе рассмотрены теоретические и практические аспекты наноструктурирования материалов с целью повышения их свойств. Показано, что методы ИПД обеспечивают получение наноматериалов с высокой конструкционной прочностью, сочетающей высокое сопротивление деформированию и пластичность. Рассмотрены механизмы и основные этапы формирования нанозерен при ИПД, а также необходимые для этого условия деформирования. Существенным отличием методов ИПД от традиционных методов деформирования является немонотонный характер деформирования, обеспечивающий равномерное накопление деформации в ее очаге. Важными факторами при этом служат реализация в методах ИПД схемы простого сдвига и ужесточение размеров очага деформации. В качестве одного из примеров применения деформационных нанотехнологий показан рациональный подход при изготовлении деталей ответственного назначения из наноструктурированных жаропрочных сплавов.

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. *Рекристаллизация* металлических материалов, Ф. Хесснер (ред.), Металлургия, Москва (1982).
4. *Дж.Ф. Белл*, Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел, Наука, Москва (1984).
5. *П. Бриджмен*, Исследование больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во иностр. лит., Москва (1955).
6. *Механические свойства материалов под высоким давлением*, Х.Л. Пью (ред.), Мир, Москва (1973).
7. *R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev*, Mater. Sci. Eng. **A137**, 35 (1991).
8. *Р.З. Валиев, А.В. Корзников, Р.Р. Мулюков*, ФММ № 4, 70 (1992).
9. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
10. *H. Gleiter*, Prog. Mater. Sci. **33**, 223 (1989).
11. *R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, Y.T. Zhu*, J. Mater. Res. **17**, 5 (2002).
12. *Р.З. Валиев*, Российские нанотехнологии **1**, № 1–2, 208 (2006).
13. *Р.З. Валиев*, ФТВД **18**, № 4, 12 (2008).
14. *D.A. Hughes, N. Hansen*, Acta Mater. **48**, 2985 (2000).
15. *И.И. Новиков*, Теория термической обработки металлов, Металлургия, Москва (1986).
16. *F.Z. Utyashev, G.I. Raab*, Rev. Adv. Mater. Sci. № 11, 137 (2006).
17. *В.В. Рыбин*, Вопросы материаловедения № 1 (29), 11 (2002).
18. *В.А. Павлов*, ФММ **59**, 632 (1985).

19. А.М. Глезер, Л.С. Метлов, ФТВД **18**, № 4, 21 (2008).
20. М.А. Штремель, Прочность сплавов. Ч. 1, МИСИС, Москва (1997).
21. М.А. Штремель, МиТОМ № 8, 10 (2002).
22. Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб, Металлы № 2, 57 (2004).
23. Я.Е. Бейгельзимер, ФТВД **18**, № 4, 77 (2008).
24. Л.С. Васильев, ЖЭТФ **136**, вып. 2, 254 (2009).
25. Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб, ФММ **104**, 605 (2007).
26. Физическое металловедение, Р. Кан (ред.), Мир, Москва (1968).
27. Э.В. Козлов, Вопросы материаловедения № 1 (29), 50 (2002).
28. Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая и др., Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов, Наука, Новосибирск (2001).
29. Я.Е. Гегезин, Почему и как исчезает пустота, Наука, Москва (1976).
30. А.Р. Zhilyaev, S. Swaminathan, G.I. Raab, T.K. McNelly, Mat. Sci. Eng. 245 (2006).
31. Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, T.G. Langdon, Mater. Research soc. Sump, Proc. Vol 601. Superplasticity-Current Status and Future Potential, p. 311–322, Symposium held Nov. 29–Dec.1.1999, Boston, Massachusetts, USA.
32. А.Р. Zhilyaev, K. Oh-ishi, G.I. Raab, T.K. McNelly, Scr. Mater. **55**, 931 (2006).
33. А.Н. Тюменцев, Ю.П. Пижнин, А.Д. Коротаев и др., в сб.: Перспективные технологии физико-химической размерной обработки и формирования эксплуатационных свойств металлов и сплавов, Уфа (2001), с. 332.
34. В.В. Астанин, ФММ **79**, вып. 3, 166 (1995).
35. Y. Satio, H. Utsunomiya, N. Tsuji and T. Sakai, Acta Mater. **47**, 579 (1999).
36. Ф.З. Утяшев, Современные методы интенсивной пластической деформации, РИК УГАТУ, Уфа (2008), с. 313.
37. Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб, ФММ **101**, 311 (2006).
38. Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб, КШП № 11, 13 (2008).
39. О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев, Сверхпластичность, измельчение структуры зерен и обработка труднодеформируемых сплавов, Наука, Москва (2002).
40. Патент РФ № 2172350, Устройство для деформационной обработки заготовок, 20.08.2001.
41. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
42. Г.С. Гун, М.В. Чукин, Д.Г. Галиева, Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, ГОУ ВПО МГТУ, Магнитогорск № 3, 84 (2007).
43. Г.А. Салищев, О.Р. Валиахметов, Р.М. Галеев, С.П. Малышева, Изв. РАН. Металлы № 4, 86 (1996).
44. Р.Р. Мулюков, Российские нанотехнологии **2**, № 7–8, 38 (2007).

Ф.З. Утяшев

## НАНОСТРУКТУРУВАННЯ МЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ІНТЕНСИВНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Ультрадрібнозернисті (УДЗ) метали та сплави з розміром зерен від субмікретричного (1–0.1  $\mu\text{m}$ ) до нанометричного (менше 100 nm) діапазону відрізняються надзвичайно високими і корисними фізико-механічними властивостями. Такі ма-



теріали успішно отримують, використовуючи рівноканальне кутове (РКК) і гвинтове пресування, всебічне кування та інші методи інтенсивної пластичної деформації (ІПД). У даній роботі розглядаються основні особливості будови і механічних властивостей деформаційних наноматеріалів. Обговорюються можливі шляхи підвищення їх конструкційної міцності, «механізм» формування нанозерен і необхідні для цього умови деформування. Порівнюються можливості методів ІПД з традиційними методами обробки металів тиском (ОМТ). Наводяться приклади отримання, обробки та застосування наноматеріалів конструкційного призначення.

**Ключові слова:** ультрадрібнозернисті метали, інтенсивна пластична деформація, рівноканальне кутове пресування, наноматеріали

*F.Z. Utyashev*

## NANOSTRUCTURIZATION OF METALLIC MATERIALS BY METHODS OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION

The ultrafine-grained (UFG) metals and alloys with submicro (1–0.1  $\mu\text{m}$ ) to nanometer (less than 100 nm) grain size are notable for high and efficient physical and mechanical properties [1]. Such materials are successfully produced by the equal-channel angular (ECA) and twist extrusion, uniform forging and another methods of severe plastic deformation (SPD). The paper treats the specific features of structure and mechanical properties of deformation nanomaterials. Possible ways of increasing structure strength, the «mechanism» of nanograin formation and deformation conditions are discussed. Potentialities of the SPD methods are compared with those of conventional methods of metal working by pressure. Examples of production, processing and application of structural-purpose nanomaterials are given.

**Keywords:** ultrafine-grained metals, severe plastic deformation, equal-channel angular extrusion, nanomaterials

PACS: 62.20.Fe

Y. Beygelzimer

## SIMPLE SHEAR AND TURBULENCE IN THE METALS

Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin of the NASU  
72 R. Luxemburg St., Donetsk, 83114, Ukraine

Received November 25, 2009

*The paper shows that metal in microvolumes behaves as turbulent flow during large plastic deformation under simple shear scheme. This gives a unified explanation of the following effects: saturation of strain hardening; abnormally fast diffusion in the metals under large plastic deformation; specimen lengthening in free end torsion test (known as the Swift effect); equalization of metal properties in different directions after sufficiently many passes of Twist Extrusion.*

**Keywords:** Simple shear, Severe plastic deformation, Swift effect, Turbulence, mixing

### Introduction

Simple shear test are done by twisting cylindrical specimen and are widely used for determining metal flow lines. There are two problems with transferring the results of these experiments to other types of deformation. The first problem is choosing a measure for equivalent strain that would let one combine the results of shear and tension experiments into a single «unified flow curve». There is no unequivocal solution in the literature. A short but comprehensive survey of this subject appears in [1].

The second, more serious problem was revealed by Bridgeman [2] in his high pressure experiments. He discovered that in large deformations, the stress-strain curves for tension and shear diverge sharply: the first one continually increases while the second one saturates. The same saturation effect in metal strengthening during deformation according to simple shear scheme was also observed in High Pressure Torsion (HPT) [3], Equal Channel Angular Pressing (ECAP) [4] and Twist Extrusion (TE) [5].

In this work, we give an explanation of this effect based on a hypothesis that metal in microvolumes behaves as turbulent flow [6,7]. This concept allows us to give a unified explanation of the following effects related to deformation according to simple shear scheme: saturation of strain hardening [2]; abnormally fast diffusion in the metals under large plastic deformation [5,8]; specimen lengthening

in free end torsion test (known as the Swift effect) [9]; equalization of metal properties in different directions after sufficiently many passes of TE [10].

Note that we consider cold deformation, i.e., we assume that once loading stops all processes in the metal stop as well.

### 1. External and internal vorticity

Simple shear is defined using the following velocity field  $\mathbf{V}$ :

$$V_x = \dot{\gamma}y, \quad V_y = V_z = 0, \quad (1)$$

where  $\dot{\gamma}$  is the shear strain rate, the axis  $x$  is the shear direction, the axis  $y$  is normal to the shear plane  $xz$ . Every material point of this field has a non-zero vorticity with absolute value  $\dot{\gamma}$ . A non-zero vorticity can be either due to the curvature of the point's trajectory (we called external vorticity), or due to a vortex motion inside the material point (we called internal vorticity). In order to picture internal vorticity, recall that each material point is the representative volume element (RVE) of a polycrystal, which contains a great number of structural elements [11]. There are regions of polycrystal where dislocations get plugged during plastic deformation. Such regions cause bending of the crystalline lattice. Its relaxation implies rotation, grains refinement and growth of the misorientation angle [12,13]. The transformations above can be described using a random vortex velocity field  $\mathbf{v}$ , existing inside a representative volume element. As a quantitative measure of this internal vorticity we take the average value of the velocity curl inside the RVE:

$$\langle |\text{curl} \mathbf{v}| \rangle = \frac{1}{S} \left| \iint_S \text{curl} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS \right|.$$

Here angle brackets denote the average with respect to the RVE, integration is done along the cross-section of the RVE,  $\mathbf{n}$  is the unit normal vector of the cross-section, and  $S$  is the area of the cross-section.

In [6,7], we establish an analogy between velocity field  $\mathbf{v}$  and a velocity field of a turbulent liquid flow. The two velocity fields have the same structure since they are formed via gradual self-similar fragmentation of larger curls into increasingly smaller curls. Furthermore, both fields have a limiting curl size when fragmentation stops. In metals, this phenomenon is caused by grain boundary sliding, while in liquids it is caused by viscous friction [14].

Under simple shear, according to Eq. (1), trajectories of material points are rectilinear. This leads to two important conclusions: (a) under simple shear, vorticity is only internal; (b) to realize simple shear, a material must be able to support an internal vorticity equal to shear strain rate. We argue that under internal vorticity constraints, solid bodies cannot be deformed via simple shear. Internal vortex is replaced with external vortex. This curves the trajectory of material points. As a result, deformation becomes complex and non-homogenous. Thus we will distinguish between «simple shear» and «deformation according to the simple shear scheme».

We believe that the length changes during free end torsion test (Swift effect) [9] is caused by annealed metals not being able to realize simple shear. As a result, twisting the material produces a velocity field with an axial component, which changes the length of the specimen.

## 2. The main idea

We are making the following hypothesis. Under «deformation according to the simple shear scheme», metals successively go through two stages: (a) Development of Turbulence when there are constraints on the internal vorticity,  $\langle |\text{curl} \mathbf{v}| \rangle = k\dot{\gamma}\sqrt{2}$ ,  $k < 1$ ; (b) Fully Developed Turbulence when internal vorticity is unconstrained,  $\langle |\text{curl} \mathbf{v}| \rangle = \dot{\gamma}$ ,  $k = 1$ .

Parameter  $k$  is a coefficient characterizing the degree of rotational freedom in the RVE. The value of  $k$  is determined by defects enabling rotations of the crystalline lattice (e.g., disclinations or non-equilibrium grain boundaries). Before grain refinement starts, there are no such defects and thus  $k = 0$ . Once grain refinement starts, such defects start to appear, and their number grows as strain increases. When  $k$  reaches 1, grain refinement stops, turbulence reaches the second stage, initiating simple shear.

In liquids, the fully developed turbulence stage is stationary [14]. By analogy, the velocity field of simple shear Eq. (1) and the random vortex velocity field  $\mathbf{v}$  are independent of strain during this stage, where strain acts as an analog of time. This means that under constant axial pressure  $P$ , metals do not harden under simple shear, since flow stress should also be independent of strain [6].

Strain rate hardening is possible, as in viscous liquid. Moreover, if there is no strain rate hardening, the material loses its stability under simple shear, and the deformation gets localized in a thin layer [15].

The hypothesis about the two stages of deformation naturally explain results of classical experiments of Henri Tresca about hole punching [16]. The first stage corresponds to the hardening phase, while the second stage – to the liquid-like flow of metals without strain hardening. The fate of the two stages discovered by Tresca about 150 years ago turned out to be very different. The first stage is scrupulously studied to this day, while the second stage was immediately overlooked and was rediscovered only relatively recently, when studying severe plastic deformation (SPD) processes.

## 3. The two stages of deformation under the simple shear scheme

Strain hardening was investigated for different loading processes. Paul Ludvik was the first to propose and experimentally justify a hypothesis about the equivalence of hardening via pure and simple shear. This is how the notion of equivalent strain came into existence. We give a different explanation for the experimental results observed by Henri Tresca and Paul Ludvik. When deforming a metal specimen according to the simple shear scheme, there are two consecutive stages:

(a) a complex, inhomogeneous strained state that is not simple shear, and (b) simple shear. Stage (a) exists due to constraints on internal vorticity. A given total curl is composed of internal vorticity plus external vorticity, which curves the trajectory of material points making deformation complex and non-uniform. These ideas explain the emergence of macroswirls during the early stages of HPT, an interesting effect recently observed in [17]. Deformation during stage (a) creates additional degrees of rotational freedom, causing a gradual transition from pure to simple shear. This explanation is in agreement with the experiments in [17], which show that as the number of HPT revolutions increases, macroswirls gradually disappear and a uniform simple shear strain pattern settles throughout the disk.

The appearance of this «gradually disappearing» pure shear is mistakenly taken as experimental evidence that simple and pure shear affect metals in the same way. In fact, they do not. Therefore, such notions as «single stress-strain curve» and «the equivalent strain» make sense only when strain is relatively small. Since the seeming equivalence of different loading schemes is explained by the gradually disappearing pure shear, a good candidate for the role of equivalent strain during stage (a) are Eichinger's relations based on nonlinear mechanics [1]. They take into account the lengthening and rotations of material fibers. When the shear strain is in the range  $0 \leq \gamma \leq 2$ , we can substitute Eichinger's relations for  $\varepsilon = \gamma/\sqrt{3}$ , obtained via integrating strain rate  $\dot{\gamma}/\sqrt{3}$  over time. Since the obtained results are very similar, this relation can also be used to compute the equivalent strain in this interval. During simple shear (b), its strain  $\gamma$  is analogous to time in the theory of turbulence in liquids.

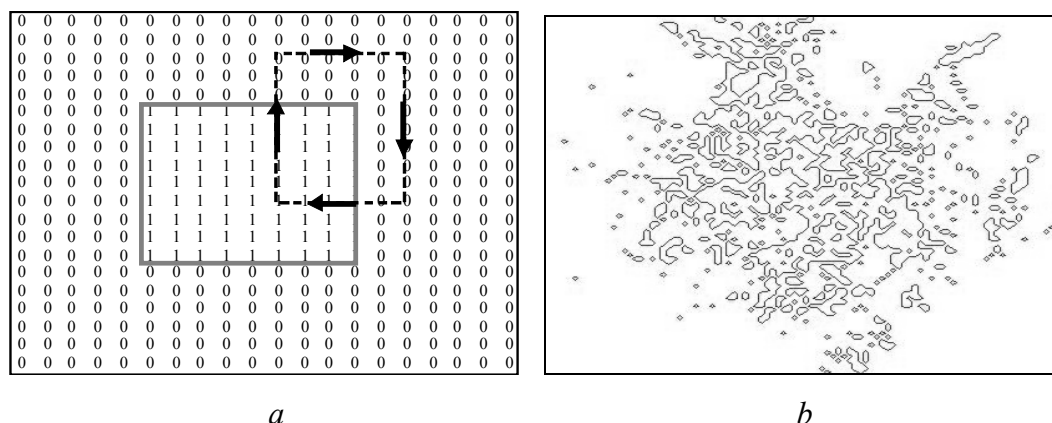
#### 4. Deformation-induced intermixing

Strong evidence in support of the analogy is the deformation-induced intermixing of different phases and inclusions [5,8]. This effect is one of the most important manifestations of a turbulent flow and is explained by active mixing [14]. We hypothesize that it is turbulent motion, rather than a large increase in the diffusion coefficient, that causes rapid mixing during large plastic deformation.

We propose a simple computer model for investigating turbulent mixing. Suppose that we have a polycrystal with an inclusion. We will represent the polycrystal by a matrix of zeros, with the inclusion corresponding to the set of ones in the matrix (Fig. 1,a). Turbulent velocity field is represented as a sequence of random curls superimposed on this figure. Each curl rotates the region under it by a random angle. The Fig. 1,b shows how the matrix looks after 100 steps. It's easy to see that such motion mixes the material quite rapidly.

#### 5. Several implications of the proposed model related to SPD processes

Let's analyze several implications of the proposed model related to SPD processes based on simple shear (HPT, ECAP, TE). It's well known that strain hardening has a limit in these processes. Here is why. Deformation according to the



**Fig. 1.** A two-dimensional model for investigating turbulent mixing in the metals: *a* – polycrystal with an inclusion (shown as a block of 1s) and a curl (the boundary of a curl shown as dashed line with arrows); *b* – inclusion after 100 successive curls

simple shear scheme gradually creates a turbulent motion inside the RVE. Rotational freedom increases and the material gradually transitions from the first stage to the stage of Fully Developed Turbulence. The deformation gradually transforms into simple shear, under which there is no strain hardening.

If the answer is correct then the ultrafine grained (UFG) materials obtained with SPD processes should showcase two interesting effects.

Effect 1: Materials with a structure corresponding to the Fully Developed Turbulence stage must be isotropic.

It has been convincingly shown that the velocity field of the Fully Developed Turbulence stage must be locally isotropic [12]. If the proposed analogy is valid, metals under SPD will eventually become isotropic (under very large strain). We noted the isotropy tendencies on Al in [10]. Fig. 2 shows how the hardness of CP titanium specimen in two orthogonal directions experimentally depends on number of TE passes. Fig. 2 shows the flattening of hardness in the two directions, strongly supporting the hypothesis we made above.

Effect 2: The Swift effect should disappear in UFG materials

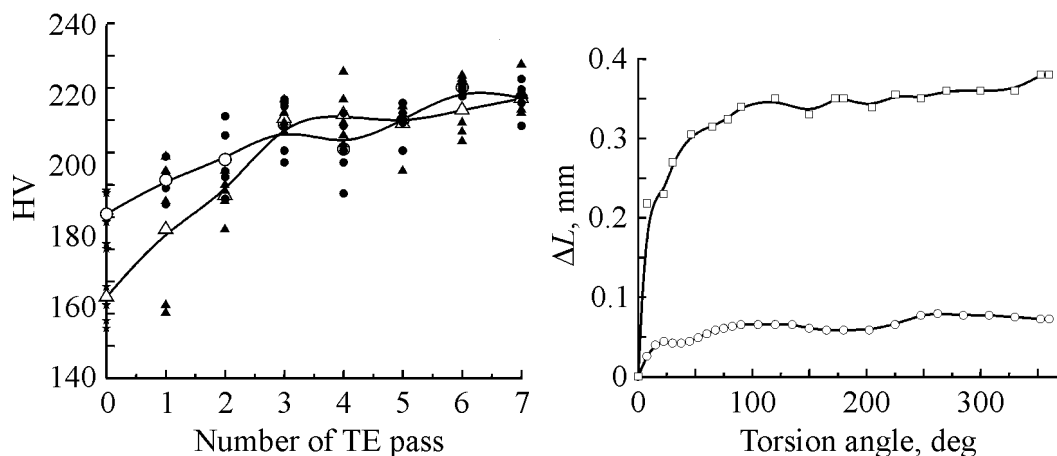
Indeed, by gaining a UFG structure via deformation according to the simple shear scheme, metals transition into the stage of Fully Developed Turbulence. Rotations are localized inside the material points, streamlines straighten during free end torsion test, and the swift effect should disappear.

Fig. 3 shows free end torsion test results for Al alloy specimen after two passes of twist extrusion. As we can see, the increase in gauge length  $\Delta L$  is much weaker here than in control, annealed specimen.

The arguments above lead to the following conclusion.

### Conclusion

Due to constraints on internal vorticity, a complex stress-strain state is realized in the specimen volume during early stages of deformation according to the simple shear scheme; this is not simple shear. A given total curl is composed of internal



**Fig. 2.** A hardness of CP titanium specimen in two orthogonal directions depends on number of TE passes: ★ – initial state, ● – axis direction, ▲ – cross-section direction. Twist extrusion temperature – 100°C

**Fig. 3.** Free end torsion test results for Al–3 wt.% Mg–0.3 wt.% Sc alloy: –□– – initial, –○– – after TE. Twist extrusion temperature – 100°C. Gauge length – 38 mm, diameter – 5 mm

vorticity plus external vorticity, which curves the trajectory of material points making deformation complex and non-uniform. Increasing strain when deforming according to the simple shear scheme creates new degrees of rotational freedom. This creates a flow in the material, a process similar to the development of turbulence in liquids. When strain is sufficiently large, constraints on internal vorticity disappear, leading to simple shear and the formation of a stationary UFG structure. Deformation hardening disappears, and the movement of metal in the RVE becomes analogous to fully developed turbulence. UFG structures thus represent «turbulence snapshots» of solid bodies. A turbulent motion can quickly transfer a substance inside a solid body, much more efficiently than diffusion. This is of both practical and theoretical interest.

The author thanks O. Prokof'eva, R. Kulagin, V. Bakhmatsky and M. Orlov for the help in experiments.

1. S.C. Shrivastava, J.J. Jonas, G. Canova, J. Mech. Phys. Solids **30**, No 1/2, 75 (1982).
2. P.W. Bridgman, Studies in Large Plastic Flow and Fracture with Special Emphasis on the Effects of Hydrostatic Pressure, McGraw-Hill, New York–Toronto–London (1952).
3. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **53**, 893 (2008).
4. R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).
5. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov, Mater. Sci. Eng. **A503**, 14 (2009).
6. Y. Beygelzimer, Fiz. Tekh. Vys. Davl. **18**, No 4, 77 (2008) [in Russian].
7. Y. Beygelzimer, Mechanics of Materials **37**, 753 (2005).
8. X. Sauvage, R. Pippan, Mater. Sci. Eng. **A410–411**, 345 (2005).
9. L. Ducheˆne, F.E. Houdaigui, A.M. Habraken, Int. J. Plasticity **23**, 1417 (2007).

10. D. Orlov, Y. Beygelzimer, S. Synkov, V. Varyukhin, N. Tsuji and Z. Horita, Mater. Sci. Eng. **A519**, 105 (2009).
11. S. Nemat-Nasser, M. Hori, Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials, Elsevier, Amsterdam (1999).
12. V.V. Rybin, High plastic deformation and fracture of metals, Metallurgia, Moscow (1986) [in Russian].
13. N. Hansen and D. Jensen, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **A357**, 1447 (1999).
14. A.S. Monin, A.M. Yaglom, Mechanics of Turbulence, Vol. 1, Dover Publications (2007).
15. Y. Beygelzimer, B. Efros, V. Varyukhin, A. Khokhlov, Engng. Fract. Mech. **48**, 629 (1994).
16. D.F. Bell, The Encyclopedia of Physics VI a (1). In: Mechanics of Solids 1, C. Trusdell (Ed.), Springer-Verlag, Berlin (1973).
17. Y. Cao, Y.B. Wang, S.N. Alhajari, X.Z. Liao, W.L. Zheng, S.P. Ringer, T.G. Langdon and Y.T. Zhu, J. Mater. Sci., DOI:10.1007/s10853-009-3998-2

*Я.Ю. Бейгельзимер*

## ПРОСТЫЙ ЗСУВ ТА ТУРБУЛЕНТНІСТЬ В МЕТАЛАХ

Висунуто гіпотезу про вихрову течію металів при великій пластичній деформації за схемою простого зсуву. На її основі з єдиної точки зору подано трактування наступних ефектів: межі деформаційного зміцнення в процесах інтенсивної пластичної деформації; так званої аномально швидкої дифузії при пластичній деформації; подовження зразків при крученні з вільними кінцями (Swift effect); вирівнювання властивостей металів за різними напрямками при великій кількості проходів методом гвинтової екструзії. Наведено результати експериментів, що свідчать на користь висунутої гіпотези.

**Ключові слова:** простий зсув, інтенсивна пластична деформація, свіфт-ефект, турбулентність, перемішування

*Я.Е. Бейгельзимер*

## ПРОСТОЙ СДВИГ И ТУРБУЛЕНТНОСТЬ В МЕТАЛЛАХ

Изложена гипотеза о вихревом течении металлов при большой пластической деформации по схеме простого сдвига. На ее основе с единой точки зрения дана трактовка следующих эффектов: предела деформационного упрочнения в процессах интенсивной пластической деформации; так называемой аномально быстрой диффузии в пластически деформируемых металлах; удлинения образцов при кручении со свободными концами (Swift effect); выравнивания свойств металлов по различным направлениям при большом числе проходв методом винтовой экструзии. Приведены результаты экспериментов, свидетельствующие в пользу выдвинутой гипотезы.

**Ключевые слова:** простой сдвиг, интенсивная пластическая деформация, свифт-эффект, турбулентность, перемешивание



PACS: 61.43.Hv, 61.43.Gt, 61.46.Df

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ПРИ РАЗМОЛЕ И ПРЕССОВАНИИ

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

Статья поступила в редакцию 21 апреля 2009 года

*Исследована эволюция структурной организации в ряду материалов: ксерогель гидроксидов магния и алюминия → наноразмерный порошок магний-алюминиевой шпинели → пористый объект, полученный прессованием порошка шпинели. При размоле и прессовании порошка происходит разрушение 75.8% агломератов. Объем поровых каналов между агломератами в пористом объекте сократился в 2.7 раза, а между агрегатами в агломератах – в 4 раза. Объем поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах существенно не изменился, разрушение агрегатов практически не происходит. В результате прессования порошка суммарный объем уменьшается практически только за счет сокращения объема поровых каналов между агломератами, т.е. уменьшения диаметров их широких сечений. Однако диаметры их узких сечений не изменяются. При этом фрагменты разрушившихся агломератов заполняют часть объема широких сечений поровых каналов между агломератами. При прессовании порошка шпинели наблюдаются две стадии: 1) перегруппировка и проскальзывание агломератов и 2) разрушение агломератов.*

**Ключевые слова:** агломерат, агрегат, гидроксиды магния и алюминия, магний-алюминиевая шпинель, наноразмерный ксерогель, порошок, поровые каналы, «первичные частицы», прессование, размол, спрессованный пористый объект, структурная организация

### Введение

Необычное сочетание физико-химических свойств обеспечило оксидной керамике из магний-алюминиевой шпинели широкое применение при создании каталитически активных, термостойких, электротехнических, оптически прозрачных, коррозионно-, химически и радиационно-стойких изделий. Она успешно используется для изготовления окон химических реакторов, катализаторов и основ для них, сенсоров, мембран, иллюминаторов космических аппаратов, конструкционных материалов электрохимических топ-

ливных ячеек, огнеупорных тиглей, лодочек, электроизоляторов и т.д. [1–3]. Высокая коррозионная и радиационная стойкость вызывает интерес к магний-алюминиевой шпинели при решении экологических проблем атомной энергетики и повышении надежности ядерных реакторов. Интенсивно ведутся исследования по ее применению при создании ядерного топлива с инертной матрицей [4], мишеней для трансмутации актиноидов [5] и матриц для изоляции радиоактивных отходов [6].

Повышенную реакционную активность наноразмерных порошков целесообразно использовать для успешного решения указанных задач. Но образование агломератов, склонность к появлению которых возрастает с уменьшением размера индивидуальных частиц, не позволяет в полной мере реализовать возможности наноразмерных порошков. При создании материалов с заданными структурой и свойствами необходимо понимание влияния агломерации порошков на физико-механические характеристики полученной керамики.

Изучение эволюции морфологии порошков в результате размол и прессования позволит существенно углубить представления о закономерностях поведения порошков и пористых объектов из них при изготовлении керамических материалов. Предыстория получения наноразмерных порошков, т.е. условия совместного осаждения из растворов труднорастворимых соединений, их термического разложения и последующего синтеза необходимого соединения, определяет их структурную организацию [1,7–9]. А это и есть размеры и форма агломератов, агрегатов, «первичных частиц» и поровых каналов между ними.

На формирование поровой структуры пористого объекта решающим образом влияют размол порошков и прессование из них заготовок в силу того, что эти операции являются одними из важнейших стадий технологии изготовления керамики, поскольку необходимые режимы спекания и, в конечном итоге, свойства полученного керамического материала в значительной степени определяются параметрами поровой структуры объекта.

Целью данной работы было исследование эволюции структурной организации наноразмерных порошков магний-алюминиевой шпинели при размол и прессовании.

### Методика эксперимента

Гель гидроксидов магния и алюминия получали методом совместного осаждения из смеси водных растворов их азотнокислых солей гидроксидом аммония, используя обратный порядок смешения реагентов. Ксерогель гидроксидов сформировали при сушке геля в течение 20–25 h при температуре 30–40°C. Синтез наноразмерных порошков магний-алюминиевой шпинели проводили путем термообработки ксерогеля на воздухе при температуре 500°C в течение 0.5 h [9].

Размол полученных порошков осуществляли в шаровой мельнице стальными шарами в течение 10 h при отношении массы материала к массе ша-

ров, равном 1:10. Пористые порошковые объекты в виде таблеток диаметром 14.5 mm и высотой 5–6 mm готовили из порошков магний-алюминиевой шпинели прессованием при комнатной температуре на воздухе в стальной пресс-форме при удельных давлениях от 64 до 2560 kg/cm<sup>2</sup>.

Объем поровых каналов в ксерогеле гидроксидов магния и алюминия, порошке магний-алюминиевой шпинели после размолта и в пористых образцах, полученных прессованием из этого порошка, определяли по удалению воды из них при ее испарении согласно методике [10], которая является более доступной по сравнению с ртутной порометрией [11] и не приводит к разрушению исследуемых объектов во время измерений.

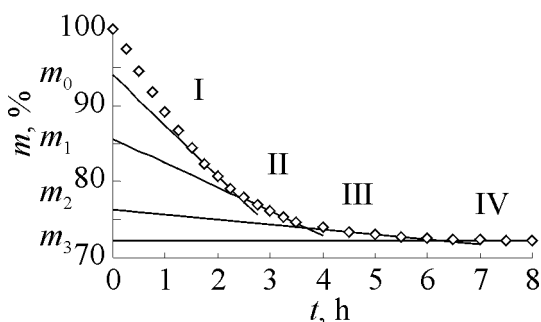
Методом водной пикнометрии определяли плотность порошков магний-алюминиевой шпинели для последующего расчета закрытой пористости.

### Экспериментальные результаты

При проведении исследований изучали немолотый ксерогель, молотый порошок магний-алюминиевой шпинели и полученные из него прессованием пористые порошковые объекты. Молотый порошок магний-алюминиевой шпинели получали размолотом ксерогеля гидроксидов, синтезом при 500°C и размолотом синтезированного продукта. Насыпная плотность порошка составляла  $0.45 \pm 0.01$  g/cm<sup>3</sup>. Пористые порошковые объекты прессовались при удельном давлении 1440 kg/cm<sup>2</sup> и имели кажущуюся плотность, равную 1.43 g/cm<sup>3</sup>. Согласно методике [10] навески ксерогеля гидроксидов магния и алюминия, порошка магний-алюминиевой шпинели или пористые объекты из этого порошка помещали в лоток, откачивали на вакуум и пропитывали дистилли-

рованной водой. Зависимости масс данных систем от времени получения в течение их сушки при постоянной температуре.

Зависимость массы системы «пористый объект из порошка магний-алюминиевой шпинели–вода» от времени приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, масса системы с течением времени убывает и через определенный промежуток достигает постоянной величины. Зависимость имеет три линейных участка. Прямые, продолжающие линейные участки до пересечения с осью ординат, отсекают на последней величины масс, разности которых  $(m_0 - m_1)$  и  $(m_1 - m_2)$  численно равны объемам поровых каналов



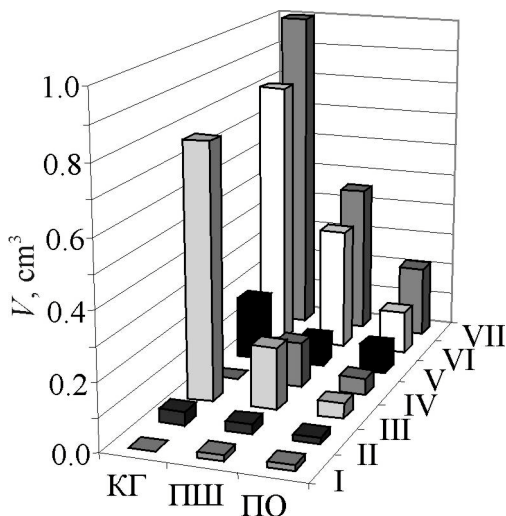
**Рис. 1.** Зависимость массы системы «пористый объект из порошка магний-алюминиевой шпинели–вода» от времени сушки при температуре  $35 \pm 3^\circ\text{C}$ ;  $m_0$  — начальная масса системы;  $(m_0 - m_1)$ ,  $(m_1 - m_2)$  и  $(m_2 - m_3)$  — разности масс, численно равные объемам поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между «первичными частицами»; I, II, III и IV — первый, второй, третий и четвертый участки соответственно

соответственно между агломератами и между агрегатами. Абсциссы точек пересечения этих прямых друг с другом дают значения продолжительностей стадий испарения воды из каждой совокупности поровых каналов близких диаметров.

Для анализа полученных результатов рассмотрим образец немолотого ксерогеля гидроксидов магния и алюминия объемом  $1 \text{ cm}^3$ . Этот объем представляет собой сумму объемов твердой фазы и всех совокупностей поровых каналов. В результате термической обработки ксерогеля объем твердой фазы сокращается за счет снижения массы гидроксидов на 33.6% при их разложении с учетом большей плотности синтезированной магний-алюминиевой шпинели ( $3.58 \text{ g/cm}^3$ ) по сравнению с гидроксидами магния и алюминия ( $2.4 \text{ g/cm}^3$ ).

Ориентируясь по объему твердой фазы, мы получаем возможность провести сравнение как суммарных объемов немолотого ксерогеля, молотого порошка и сформованных из порошка пористых объектов, так и, что более важно, объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов и закрытых пор. Учтем также, что в результате размола и прессования объем твердой фазы не меняется, поскольку масса остается постоянной, хотя изменяются объемы поровых каналов и суммарный объем. Значения объемов поровых каналов, закрытых пор, твердой фазы и суммарные объемы ксерогеля, наноразмерного порошка магний-алюминиевой шпинели и пористых объектов из порошка шпинели приведены на рис. 2. Пикнометрическая плотность порошка магний-алюминиевой шпинели составила  $2.61 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ . Ксерогель не имеет закрытой пористости. Закрытая пористость порошка магний-алюминиевой шпинели равна  $3.7 \pm 0.9\%$ .

Ксерогель гидроксидов магния и алюминия (рис. 2, КГ) в  $1 \text{ cm}^3$  содержит  $0.188 \text{ cm}^3$  твердой фазы и  $0.812 \text{ cm}^3$  порового пространства. Последнее состоит из  $0.771 \text{ cm}^3$  поровых каналов между агрегатами внутри агломератов и  $0.041 \text{ cm}^3$  – между «первичными частицами» внутри агрегатов. Закрытая



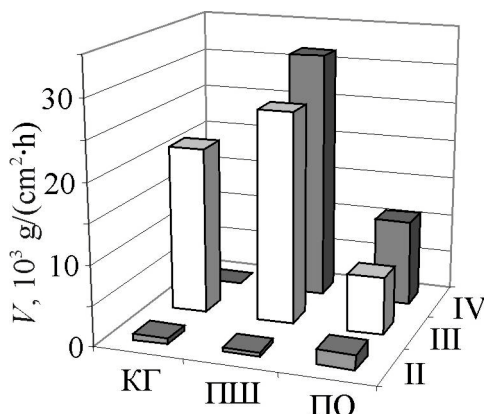
**Рис. 2.** Объемы поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы наноразмерных ксерогеля гидроксидов (КГ) магния и алюминия, порошка магниево-алюминиевой шпинели (ПШ) и пористого объекта (ПО) из порошка: I – закрытые поры; II – каналы между «первичными частицами» в агрегатах; III – каналы между агрегатами в агломератах; IV – каналы между агломератами; V – твердая фаза; VI – все каналы и закрытые поры; VII – суммарный объем (объем твердой фазы, всех поровых каналов и закрытых пор)

пористость отсутствует. Ксерогель представляет собой прозрачные и частично матовые чешуйки [9]. Эти данные позволяют рассчитать кажущуюся плотность и пористость структурных элементов ксерогеля. С учетом его пикнометрической плотности кажущаяся плотность ( $\text{g/cm}^3$ ) «первичных частиц», агрегатов и чешуек составляет соответственно 2.4, 1.97 и 0.45, а пористость (%) – 0, 17.9 и 81.2. Самую низкую плотность и самую высокую пористость имеют чешуйки.

После термообработки ксерогеля и размола синтезированной магний-алюминиевой шпинели суммарный объем порошка (рис. 2, ПШ) сократился в 2.2 раза (до  $0.454 \text{ cm}^3$ ). При этом так же в 2.2 раза снизился объем и порового пространства (до  $0.371 \text{ cm}^3$ ), и твердой фазы (до  $0.084 \text{ cm}^3$ ). В результате размола сформировались поровые каналы между агломератами с объемом  $0.135 \text{ cm}^3$ . Объем поровых каналов между агрегатами сократился в 4.1 раза (до  $0.187 \text{ cm}^3$ ). Объем поровых каналов между «первичными частицами» практически не изменился ( $0.032 \text{ cm}^3$ ). При этом появились закрытые поры, объем которых составил  $0.017 \text{ cm}^3$ . С учетом данных по рентгеновской плотности [9] и пикнометрической плотности порошка шпинели кажущаяся плотность ( $\text{g/cm}^3$ ) «первичных частиц», агрегатов и агломератов составляет соответственно 2.98, 2.26 и 0.94, а пористость (%) – 16.7, 36.8 и 73.8. Наименьшую плотность и, соответственно, наибольшую пористость имеют агломераты.

Насыпная плотность порошка магний-алюминиевой шпинели после пропитки водой и ее испарения составляла  $0.66 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ . Учитывая, что насыпная плотность порошка до пропитки водой была  $0.45 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ , он имел объем, равный  $0.668 \text{ cm}^3$ , т.е. объем был больше на  $0.668 \text{ cm}^3 - 0.454 \text{ cm}^3 = 0.214 \text{ cm}^3$ . После пропитки водой и ее испарения порошок занимал меньший объем за счет лучшей укладки агломератов, т.е. объем поровых каналов между агломератами до пропитки составлял  $0.135 \text{ cm}^3 + 0.214 \text{ cm}^3 = 0.349 \text{ cm}^3$ , а объем порового пространства –  $0.371 \text{ cm}^3 + 0.214 \text{ cm}^3 = 0.585 \text{ cm}^3$ .

Суммарный объем пористого объекта из порошка магний-алюминиевой шпинели (рис. 2, ПО) по сравнению с порошком сократился в 2.1 раза (до  $0.216 \text{ cm}^3$ ). При этом значительно (в 2.8 раза) снизился объем порового пространства (до  $0.132 \text{ cm}^3$ ). Объем твердой фазы не изменился. Объем поровых каналов между агломератами сократился в 2.7 раза (до  $0.050 \text{ cm}^3$ ), между агрегатами – в 4.06 раза (до  $0.046 \text{ cm}^3$ ), а между «первичными частицами» практически не изменился ( $0.019 \text{ cm}^3$ ). Объем закрытых пор сохранился. Кажущаяся плотность пористого объекта из немолотого порошка равнялась  $1.43 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ . Таким образом, в результате прессования суммарный объем сократился за счет уменьшения объема порового пространства. При этом наибольший вклад в уменьшение порового пространства внесло сокращение объема поровых каналов между агрегатами в агломератах. Погрешность измерений объемов поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы составила  $0.005\text{--}0.01 \text{ cm}^3$ .



**Рис. 3.** Скорость испарения воды из поровых каналов в наноразмерных ксерогеле гидроксидов магния и алюминия, порошке магний-алюминиевой шпинели и пористом объекте из порошка. Обозначения те же, что и на рис. 2

Значения скоростей испарения воды из различных совокупностей поровых каналов с  $1 \text{ cm}^2$  открытой поверхности лотков, в которых находились навески пропитанных водой ксерогеля, молотого наноразмерного порошка магний-алюминиевой шпинели и пористых объектов из порошка, представлены на рис. 3. Скорости испарения воды из поровых каналов между агрегатами и между «первичными частицами» у ксерогеля и порошка магний-алюминиевой шпинели практически равны и составляют соответственно (в  $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ) 0.021 и 0.00067, 0.026 и 0.00058. У порошка магний-алюминиевой шпинели скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами составляет  $0.032 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ . После прессования для пористых объектов из порошка скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами значительно снизилась (до  $0.011 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ), из поровых каналов между агрегатами также снизилась (до  $0.0073 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ), а из поровых каналов между «первичными частицами» – повысилась (до  $0.0019 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ). Погрешность измерений скорости испарения воды из поровых каналов составляла  $\pm 0.00005 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ . Скорости испарения воды из поровых каналов между агломератами и между агрегатами в агломератах в пористых объектах из порошка по сравнению с таковыми для порошков понижаются соответственно в 2.9 и 3.65 раза за счет значительного уменьшения поперечных сечений поровых каналов, вызванного разрушением большей части агломератов при прессовании.

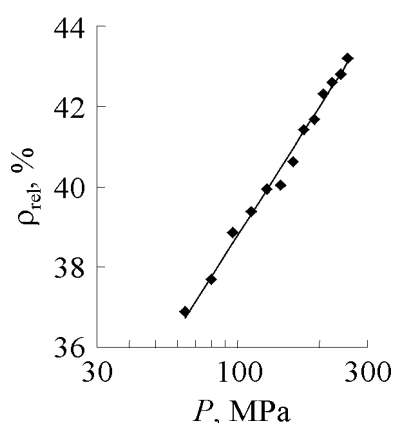
Продолжительности испарения воды из поровых каналов порошков и пористых объектов, нормированные на толщину слоя порошка в лотке или пористого объекта, приведены в таблице. У ксерогеля, порошка и пористых объектов из порошка нормированные продолжительности испарения воды увеличиваются в ряду поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между «первичными частицами». Это указывает на то, что в данном ряду диаметры каналов уменьшаются. Нормированные продолжительности испарения воды из поровых каналов между агрегатами и между «первичными частицами» у порошка магний-алюминиевой шпинели в 1.5–2 раза меньше, чем у ксерогеля гидроксидов. Продолжительности испарения воды из поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между

Таблица

**Продолжительность испарения воды из поровых каналов, нормированная на толщину слоя ксерогеля гидроксидов магния и алюминия, порошка магний-алюминиевой шпинели и спрессованного пористого объекта из этого порошка**

Материал	Продолжительность испарения воды, нормированная на толщину $t_n$ , h/cm		
	между агломератами	между агрегатами	между «первичными частицами»
КГ	–	22.6	41.2
ППШ	9.1	14.5	22.5
ПО	10.9	17.0	27.9
$\Delta t_n/t_n$	$\pm 3.5$	$\pm 3.0$	$\pm 4.0$

*Примечание.*  $\Delta t_n/t_n$  – относительная погрешность нормированной продолжительности, %.



**Рис. 4.** Зависимость кажущейся плотности пористых объектов из порошка магний-алюминиевой шпинели от давления прессования

«первичными частицами» в пористых объектах увеличились по сравнению с таковыми для этих порошков.

Одной из важных характеристик порошков, определяющих их практическое использование, является уплотняемость. На рис. 4 приведена зависимость относительной плотности пористых объектов из порошка магний-алюминиевой шпинели от давления осевого холодного прессования. С увеличением давления прессования от 64 до 256 МПа относительная плотность возрастает от 36.9 до 43.2%. Зависимость достаточно хорошо описывается уравнением [12]:

$$\rho_{\text{rel}} = m \ln P + \rho_0, \quad (1)$$

где  $\rho_{\text{rel}}$  – относительная плотность, %;  $P$  – давление осевого холодного прессования, МПа;  $m$  и  $\rho_0$  – константы, равные 4.6 и 17.6% соответственно.

При увеличении давления прессования от 64 до 256 МПа общая и открытая пористости пористых объектов из порошка магний-алюминиевой шпинели понижаются соответственно от 63.1 до 56.8% и от 50.6 до 44.6%. Закрытая пористость практически не изменяется и составляет  $11.9 \pm 2.1\%$ . С повышением давления увеличивается критерий разрушения агломератов при прессовании для пористых объектов от 67 до 88%.

### Обсуждение

Морфология порошка магний-алюминиевой шпинели была исследована нами ранее методом просвечивающей электронной микроскопии [9]. Основная

часть порошка представлена большими агломератами сферической формы с размерами 1.2–2  $\mu\text{m}$  и развитой внешней поверхностью. Меньшая часть материала представлена агломератами средних размеров 300–700 nm как эллипсоидальной, так и неправильной формы. Агломераты состоят из агрегатов с размерами 100–150 nm, образованных «первичными частицами» неправильной формы с размерами 30–60 nm. Средний размер областей когерентного рассеяния, рассчитанный по ширине рентгеновских линий на их полувысоте, равен  $4 \pm 1$  nm. Диаметры поровых каналов между агломератами равны 400–660 nm, между агрегатами – 35–50 nm и между первичными частицами – 10–20 nm.

Объем поровых каналов между агломератами порошка магний-алюминиевой шпинели до пропитки водой составлял  $0.349 \text{ cm}^3$  при суммарном объеме  $0.668 \text{ cm}^3$ , а объем агломератов был равен разности суммарного объема и объема поровых каналов между агломератами, т.е.  $0.668 \text{ cm}^3 - 0.349 \text{ cm}^3 = 0.319 \text{ cm}^3$ , что составляет 47.8% суммарного объема. Объем поровых каналов между агломератами порошка магний-алюминиевой шпинели, пропитанного водой, составил  $0.135 \text{ cm}^3$  (см. рис. 2), а объем агломератов остался прежним ( $0.319 \text{ cm}^3$ ) и составляет 70.3% суммарного объема.

Известно, что совокупность гранул с заметной несферичностью одного и двух узких интервалов диаметров (одно- и двухфракционные системы) при их плотной укладке занимает соответственно 62–64 и 85% суммарного объема [13]. Исходя из этого, можно считать, что порошок магний-алюминиевой шпинели представляет собой, как минимум, двухфракционную систему: первая фракция – агломераты, вторая и последующие – их фрагменты. Учитывая, что объем агломератов и их фрагментов после пропитки порошка водой составляет 70.3%, можно утверждать, что доля второй фракции (фрагментов агломератов) не оптимальна, а форма далека от сферической. Доля фрагментов агломератов составляет  $70.3\% - 63\% = 7.3\%$ . Агломераты неправильной формы получены при разрушении целых агломератов во время размола порошка.

Необходимо отметить, что в результате термического разложения ксерогеля гидроксидов, синтеза магний-алюминиевой шпинели и ее размола суммарный объем порошка (рис. 2, КГ и ПШ), объем твердой фазы и объем порового пространства сократились в 2.2 раза, а объем поровых каналов между агрегатами уменьшился в 4.1 раза при практически не изменившемся объеме поровых каналов между «первичными частицами» и сформировавшимися закрытыми пора́ми.

В результате прессования порошка объем поровых каналов между агломератами значительно понизился (см. рис. 2, ПО) и составил  $0.050 \text{ cm}^3 / 0.216 \text{ cm}^3 = 0.231$ , т.е. 23.1% суммарного объема. А объем агломератов и их фрагментов в пористом объекте равен  $100\% - 23.1\% = 76.9\%$ . Исходя из этого видно, что пористые объекты, так же как и порошок, представляют собой, как минимум, двухфракционные системы. Однако доля фрагментов агломератов теперь существенно больше ( $76.9\% - 63\% = 13.9\%$ ), чем у порошка.



Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах в результате прессования порошка существенно снизился (см. рис. 2, ПШ и ПО) и составил  $0.046 \text{ см}^3 / 0.187 \text{ см}^3 = 0.246$ , т.е. 24.6% от объема агрегатов в порошке. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах сократился на 75.8% (практически в 4 раза). Критерий степени разрушения агломератов при прессовании, введенный нами в работе [14] как величина отношения разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах в пористом объекте и в порошке к таковому объему в порошке, для порошка магний-алюминиевой шпинели равен 0.758. Таким образом, 75.8% агломератов порошка разрушены в результате прессования.

Скорости испарения воды в поровых каналах между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах в ксерогеле гидроксидов и в порошке магний-алюминиевой шпинели (см. рис. 3, КГ и ПШ) имеют равные значения. Это свидетельствует о том, что сечения соответствующих поровых каналов данных материалов равны. Если объем порошка шпинели в 2.2 раза меньше, чем ксерогеля гидроксидов, то размер взятого нами  $1 \text{ см}^3$  ксерогеля уменьшился в 1.3 раза, а площадь его грани – в 1.69 раза. Зная, что при синтезе шпинели объем поровых каналов между агрегатами в агломератах понизился в 4.1 раза, получим, что при увеличении количества поровых каналов в сечении  $1 \text{ см}^2$  средний диаметр поровых каналов между агрегатами в агломератах порошка шпинели стал в  $(4.1/1.69)^{1/3} = 1.34$  раза меньше, чем у ксерогеля.

Значения скоростей испарения воды в поровых каналах между агломератами в пористых объектах (см. рис. 3) составляют  $0.011 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ , что в 2.86 раза меньше, чем между агломератами в порошке. Это подтверждает сокращение объема поровых каналов между агломератами. Уменьшение скорости испарения воды в поровых каналах между агрегатами в агломератах при прессовании подтверждает разрушение части агломератов порошка.

Поскольку в результате прессования часть агломератов не была разрушена, диаметры поровых каналов между агрегатами в уцелевших агломератах остались прежними, и нормированные продолжительности испарения воды из них не должны измениться. Однако из анализа данных таблицы видно, что отношение нормированных продолжительностей испарения воды из поровых каналов между агломератами, между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах пористых объектов к соответствующим значениям для порошков равно 1.17–1.24 (в среднем – 1.2). Это вызвано изменениями условий испарения воды из поровых каналов пористых объектов по сравнению с порошком, причиной чего послужила различная теплопроводность пористых объектов и порошка из-за изменившегося соотношения объема порового пространства к объему твердой фазы. Поэтому для корректного сравнения нормированных продолжительностей испарения воды для пористых объектов с таковыми для порошка первые необходимо разделить на 1.2. Их значения с точностью измерений совпадают не только

для поровых каналов между агломератами, между агрегатами в агломератах, но и для поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах. Это свидетельствует о том, что диаметры наиболее узких сечений в поровых каналах пористых объектов и соответствующих каналов порошка в результате прессования практически не изменились.

Из приведенных рассуждений следует, что в начальный момент прессования объем агломератов порошка магний-алюминиевой шпинели и их фрагментов увеличивается от 47.8 до 70.3%. Происходит плотная укладка агломератов и их фрагментов до максимального числа контактов для описанной выше неоптимальной двухфракционной системы. В последующий момент прессования происходит разрушение существенной части агломератов. При этом диаметры узких сечений поровых каналов между агломератами практически не изменяются. Сокращение объема поровых каналов происходит практически полностью за счет уменьшения объема и соответственно диаметров их широких сечений. Это уменьшение обеспечивается за счет заполнения части объема широких сечений поровых каналов фрагментами разрушившихся агломератов. Диаметры поровых каналов между агрегатами в уцелевших агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах не изменяются, т.е. разрушение агрегатов при прессовании порошка магний-алюминиевой шпинели практически не происходит.

Средний диаметр поровых каналов между агломератами порошка магний-алюминиевой шпинели равен 530 nm. Близкие значения диаметров поровых каналов между агломератами (600 nm) имеет порошок магний-алюминиевой шпинели, полученный авторами [1] комбинированием методов золь-гель и совместного осаждения.

В работах [2,3] пористые объекты, изготовленные из наноразмерных порошков магний-алюминиевой шпинели методом изостатического прессования при давлении 200 МПа, имели относительную плотность 42%. Порошки получали методом совместного осаждения гидроксидом аммония из азотнокислых растворов с последующим синтезом при температуре 900°C. Относительная плотность пористых объектов, спрессованных из нашего порошка методом осевого прессования при такой же величине давления, имела практически те же значения (41.7%).

Известно, что рассмотрение прессования агломерированных порошков при комнатной температуре в идеальном случае позволяет выделить три стадии процесса: I – перегруппировка и проскальзывание агломератов, II – разрушение агломератов и III – перегруппировка агрегатов [15]. Однако в большинстве случаев не все стадии удается наблюдать в экспериментальных исследованиях. Так, при изучении порошков оксида циркония авторами [7,16,17] экспериментально подтверждена стадия перегруппировки, а исследователями [7,8,16,18] – стадия разрушения агломератов.

При изучении эволюции структурной организации наноразмерного порошка оксида циркония при размоле и прессовании ранее в нашей работе [15] наблюдались две стадии: 1) перегруппировка и проскальзывание,

2) разрушение агломератов. В данной работе стадия перегруппировки и проскальзывания агломератов в порошке магний-алюминиевой шпинели происходит в начальный момент прессования до обеспечения максимального числа контактов между агломератами и их фрагментами. Стадия разрушения агломератов наступает в последующий момент прессования пористого объекта и регистрируется по сокращению объема поровых каналов между агрегатами в агломератах.

### Выводы

Исследована эволюция структурной организации в ряду материалов: ксерогель гидроксидов магния и алюминия → синтезированный наноразмерный порошок магний-алюминиевой шпинели → пористый объект, полученный прессованием порошка, с использованием методики определения объема поровых каналов по удалению воды при ее испарении.

Показано, что размол ксерогеля и последующий синтез магний-алюминиевой шпинели привел к формированию агломератов. В результате размола и прессования порошка магний-алюминиевой шпинели происходит разрушение части агломератов и размещение их фрагментов между целыми агломератами. Объем поровых каналов между агломератами в пористом объекте снизился на 63% (в 2.7 раза) по сравнению с объемом аналогичных поровых каналов в порошке, а объем поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшился на 75.2% (в 4 раза). При этом объем поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах существенно не изменился, а это значит, что разрушение агрегатов практически не происходит.

В результате прессования порошка магний-алюминиевой шпинели суммарный объем сокращается практически только за счет уменьшения объема поровых каналов между агломератами, т.е. уменьшения диаметров их широких сечений. Однако диаметры их узких сечений практически не изменяются. При этом фрагменты разрушившихся агломератов заполняют часть объема широких сечений поровых каналов между агломератами.

Уплотняемость полученного порошка магний-алюминиевой шпинели сопоставима с результатами зарубежных специалистов. С увеличением давления прессования от 64 до 256 МПа относительная плотность пористых объектов и критерий разрушения агломератов при прессовании возрастают соответственно от 36.9 до 43.2% и от 0.67 до 0.88%, а общая и открытая пористости понижаются соответственно от 63.1 до 56.8% и от 50.6 до 44.6%. Закрытая пористость не изменяется и составляет  $11.9 \pm 2.1\%$ .

Установлено, что при прессовании агломерированного порошка магний-алюминиевой шпинели отмечаются две стадии: 1) перегруппировка и проскальзывание агломератов и 2) разрушение агломератов. Третья стадия (перегруппировка агрегатов) не наблюдается, так как разрушение агрегатов не происходит.

1. G. Ye, G. Opre, T. Troczynski, J. Am. Ceram. Soc. **88**, 3241 (2005).
2. J.G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mory, Y. Yajima, Ceramics Intern. **27**, 481 (2001).
3. J.G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mory, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 2866 (2000).
4. H. Akie, H. Takano, J. Nucl. Mater. **352**, 256 (2006).
5. J. Noiro, L. Desgranges, N. Chauvin, V. Georgenthum, J. Nucl. Mater. **320**, 117 (2003).
6. H. Matzke, V.V. Rondinella, T. Wiss, J. Nucl. Mater. **274**, 47 (1999).
7. Е.В. Дудник, А.В. Шевченко, А.К. Рубан, З.А. Зайцева, В.М. Верещака, В.П. Редько, А.А. Чеховский, Порошковая металлургия № 7/8, 45 (2007).
8. R. Ge, Z. Liu, H. Chen, D. Zhang, T. Zhao, Ceramics Intern. **22**, 123 (1996).
9. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, Ю.П. Курило, М.П. Старолат, Н.Ф. Андриевская, А.Г. Миронова, Е.Г. Ледовская, Л.М. Литвиненко, Ф.В. Белкин, Неорганические материалы **43**, 462 (2007).
10. С.В. Габелков, В.В. Макаренко, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Р.В. Тарасов, А.Г. Шепелев, Огнеупоры и техническая керамика № 12, 41 (2006).
11. А.Г. Косторнов, Материаловедение дисперсных и пористых материалов, Т. 2, Наукова думка, Киев (2002).
12. C.D. Sagel-Ransijn, A.J.A. Winnubst, B. Kerkwijk, A.K. Burggraaf, H. Verweij, J. Europ. Ceram. Soc. **17**, 831 (1997).
13. R.K. Mc Geary, J. Am. Ceram. Soc. **44**, 513 (1961).
14. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко, ФТВД **18**, № 2, 98 (2008).
15. J.M. Heintz, F. Weill, J.C. Bernier, Mater. Sci. Eng. **109**, 271 (1989).
16. M. Taha, J. Paletto, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Samdi, M. Jebrouni, B. Durand, J. Europ. Ceram. Soc. **15**, 759 (1995).
17. Т.Е. Константинова, О.А. Горбань, А.С. Дорошкевич, В.В. Токий, И.А. Даниленко, В.А. Глазунова, Г.К. Волкова, Межд. конф. «Современное материаловедение: достижения и проблемы. MMS-2005», 26 фев.–1 мар. 2005 г., Киев, Украина, т. II, с. 667.
18. А.В. Галахов, И.В. Вязов, В.Я. Шевченко, Огнеупоры и техническая керамика № 9, 12 (1989).

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.О. Одейчук

## ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРНОЇ ОРГАНІЗАЦІЇ НАНОРОЗМІРНОГО ПОРОШКУ МАГНІЙ-АЛЮМІНІЄВОЇ ШПІНЕЛІ ПРИ РОЗМЕЛІ ТА ПРЕСУВАННІ

Досліджено еволюцію структурної організації в ряду матеріалів: ксерогель гідроксидів магнію та алюмінію → нанорозмірний порошок магній-алюмінієвої шпінелі → пористий об'єкт, одержаний пресуванням порошку. При розме́лі та пресуванні порошку шпінелі відбувається руйнування 75.8% агломератів. Об'єм порових каналів між агломератами у пористому об'єкті скоротився у 2.7 рази, а між агрегатами в агломератах – у 4 рази. Об'єм порових каналів між «первинними частками» в агрегатах суттєво не змінився, руйнування агрегатів практично не відбувається. В результаті пресування порошку зменшення сумарного об'єму про-

ходить повністю за рахунок скорочення об'єму порових каналів між агломератами, тобто зменшення діаметрів їх широких перетинів. Однак діаметри їх вузьких перетинів не змінюються. При цьому фрагменти зруйнованих агломератів заповнюють частину об'єму широких перетинів порових каналів між агломератами. При пресуванні порошку шпінелі реєструється дві стадії: 1) перегрупування й прослизання агломератів та 2) руйнування агломератів.

**Ключові слова:** агломерат, агрегат, гідроксиди магнію та алюмінію, магній-алюмінієва шпінель, нанорозмірний ксерогель, порошок, порові канали, «первинні частки», пресування, розмел, спресований пористий об'єкт, структурна організація

*S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, A.G. Mironova, M.A. Odeychuk*

## STRUCTURAL ORGANIZATION EVOLUTION OF NANOSIZE MAGNESIUM-ALUMINATE SPINEL POWDER AT MILLING AND COMPACTION

Evolution of structural organization in series of materials: xerogel of magnesium and aluminium hydroxides → nanosized powder of magnesium-aluminate spinel → porous objects, which were produced by compaction of spinel powder, has been investigated. Milling and compaction of spinel powder results in destruction of 75.8% agglomerates. There was a 2.7 times decrease in the volume of pore channels between agglomerates in porous object, and a 4 times decrease between aggregates in agglomerates. Volume of pore channels between «initial particles» in aggregates didn't considerably change; destruction of aggregates was practically absent. At powder compaction the total volume decreased through decrease of volume of pore channels between agglomerates, i.e. the decrease of diameters of their broad cross-sections. However, diameters of narrow cross-sections didn't change. Thus, fragments of destroyed agglomerates fill a part of volume of broad cross-sections of pore channels between agglomerates. Compaction of powder of magnesium-aluminate spinel has two stages: 1) reconfiguration and slipping of agglomerates and 2) destruction of agglomerates.

**Keywords:** agglomerate, aggregate, magnesium and aluminium hydroxide, magnesium-aluminate spinel, nanosize xerogel, powder, pore channels, «initial particles», compaction, milling, pressed porous object, structural organisation

**Fig. 1.** Dependence of mass of system «porous object from magnesium-aluminate spinel powder–water» on drying time at temperature  $35 \pm 3^\circ\text{C}$ ;  $m_0$  – initial mass of the system;  $(m_0 - m_1)$ ,  $(m_1 - m_2)$  and  $(m_2 - m_3)$  – differences of masses numerically equal to magnitude of volumes of pore channels between agglomerates, between aggregates and between ‘initial particles’; I, II, III and IV – the first, second, third and fourth sections, accordingly

**Fig. 2.** Volumes of pore channels, closed pores and solid phase in nanosize xerogel of magnesium and aluminium hydroxides, powder of magnesium-aluminate spinel and in porous object from powder. I – closed pores; II – channels between ‘initial particles’ in aggregates; III – channels between aggregates in agglomerates; IV – channels between agglomerates; V – solid phase; VI – all channels and closed pores; VII – total volume (volume of solid phase, all channels and closed pores)

**Fig. 3.** Rate of water evaporation from pore channels in nanosize xerogel of magnesium and aluminium hydroxides, powder of magnesium-aluminate spinel and in porous object from powder. The designation is the same as in Fig. 2

**Fig. 4.** Dependence of apparent density of porous objects from magnesium-aluminate spinel powder on pressure of compaction

PACS: 73.61.At, 75.20.En

В.А. Хохлов

## ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{NdSrMnO}_3$ -СИСТЕМЫ С ДЕФИЦИТОМ ИОНОВ МАРГАНЦА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: ayur@levch.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 3 августа 2009 года

*Изучены магнитные и электропроводящие свойства пленок  $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  где  $\delta$  точно не определено. Пленки напылены на подложки  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{LaAlO}_3$ , которые создают различные по знаку напряжения в пленках на интерфейсе. Показано, что при температуре 300 К обе пленки обладают довольно высокой проводимостью и не являются парамагнитным изолятором, как должно быть по фазовой диаграмме этого соединения. Температурный ход сопротивления с уменьшением температуры носит полупроводниковый характер и имеет максимум  $R_{\text{max}}$  при температуре  $T_{\text{max}}$ , значительно отличающейся от температуры Кюри. В исследованных пленках при высоких температурах наблюдался отрицательный магнитный момент. Обсуждаются возможные причины этого явления.*

**Ключевые слова:** манганиты, тонкие пленки, электросопротивление

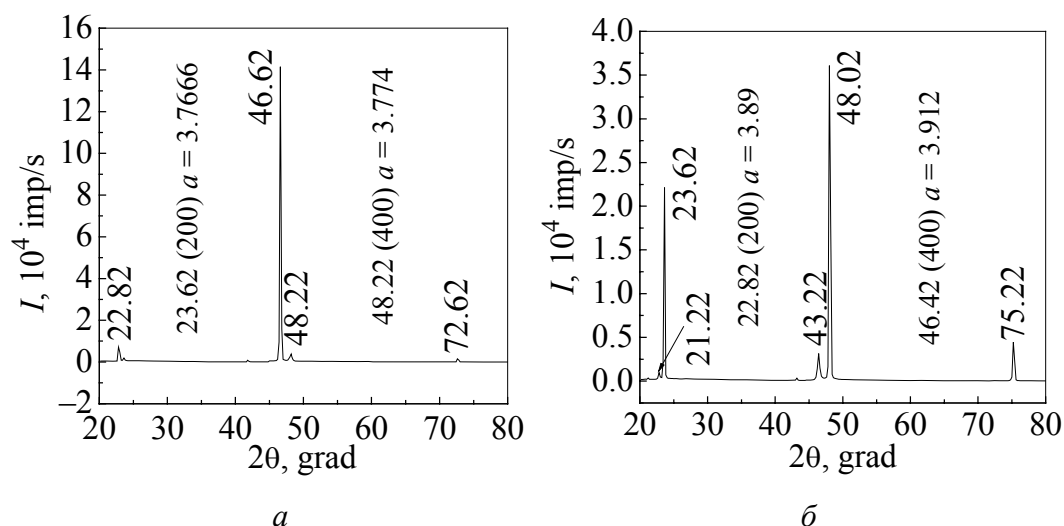
В манганитах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  существует различие в ионных радиусах  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  (около 0.15 Å), что приводит к уширению зоны с увеличением концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . С изменением концентрации неодима от  $x = 0$  до  $x = 1$  возникают различные спиновые, зарядовые и орбитальные фазы – от ферромагнитного металла (ФММ) до антиферромагнитного изолятора [1]. Наиболее интересен состав с  $x = 0.5$ , в котором наблюдается зарядово-упорядоченная (СЕ) фаза. Разница энергий между ФММ-, СЕ-фазами и фазой антиферромагнитного металла (АФМ) невелика, т.е. основное состояние является неустойчивым и весьма чувствительным к степени деформации решетки, химической однородности, кластеризованности структуры и т.д. Особый интерес вызывают пленки манганитов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ввиду их возможного практического применения. Поэтому, несмотря на большое количество публикаций, посвященных изучению таких пленок [1–5], интерес к ним остается значительным.

В данной работе представлены экспериментальные результаты исследований магнитного момента и сопротивления пленок, полученных на подложках  $\text{SrTiO}_3$  (STO) и  $\text{LaAlO}_3$  (LAO), которые создают различные по знаку напряжения на интерфейсе пленки (граница пленка–подложка).

Пленки были получены с помощью магнетронного распыления постоянного тока из керамической мишени. Мишень изготавливали по обычной керамической технологии с небольшим дефицитом марганца. Предполагаемая химическая формула мишени (по закладке компонентов)  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-y}$  ( $x < 0.1$ ). Рентгенографические исследования мишени показали, что она имеет орторомбическую симметрию с параметрами решетки  $a = 5.4302$ ,  $b = 7.6177$  и  $c = 5.4860$  Å.

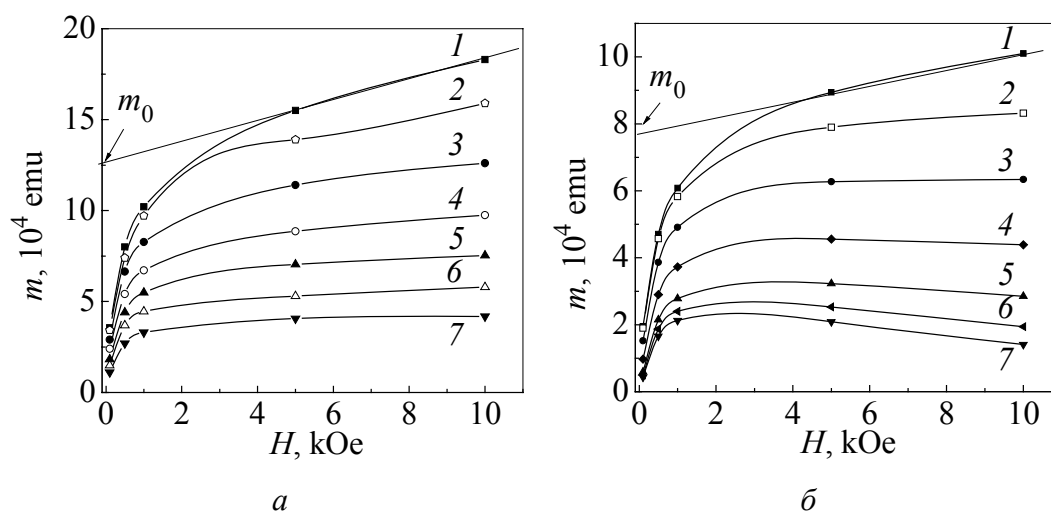
Дополнительные исследования мишени на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением рентгеновского микроанализатора показали, что ее химический состав ближе к формуле  $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{1-y}$  ( $x \leq 0.1$ ). Пленки НС-7 (на подложке STO) и НС-8 (на подложке LAO) напыляли одновременно. Температура подложек составляла  $650^\circ\text{C}$ . Отжиг пленок проводили на воздухе при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Толщина пленок составляла  $120 \pm 20$  nm. По данным рентгеновской дифракции (рис. 1), пленки были однофазными с эпитаксиальным ростом «куб на куб». У пленки НС-7 параметр  $a = 3.774$  Å (у подложки STO  $a = 3.897$  Å), у пленки НС-8  $a = 3.912$  Å (у подложки LAO  $a = 3.789$  Å). Таким образом, на интерфейсе пленки на подложке STO формируются растягивающие напряжения, а на подложке LAO – сжимающие.

Исследования магнитного момента пленок проводили на магнитометре SQUID, а сопротивление измеряли обычным четырехзондовым методом. Рентгенограммы получали на установке ДРОН-3.



**Рис. 1.** Рентгенограммы пленок НС-7 (а) и НС-8 (б). Интенсивные линии – сигналы от подложки, малоинтенсивные – от пленки. Для НС-7 сигнал от пленки находится в области углов  $2\theta$ , больших, чем для подложки, а для НС-8 – наоборот

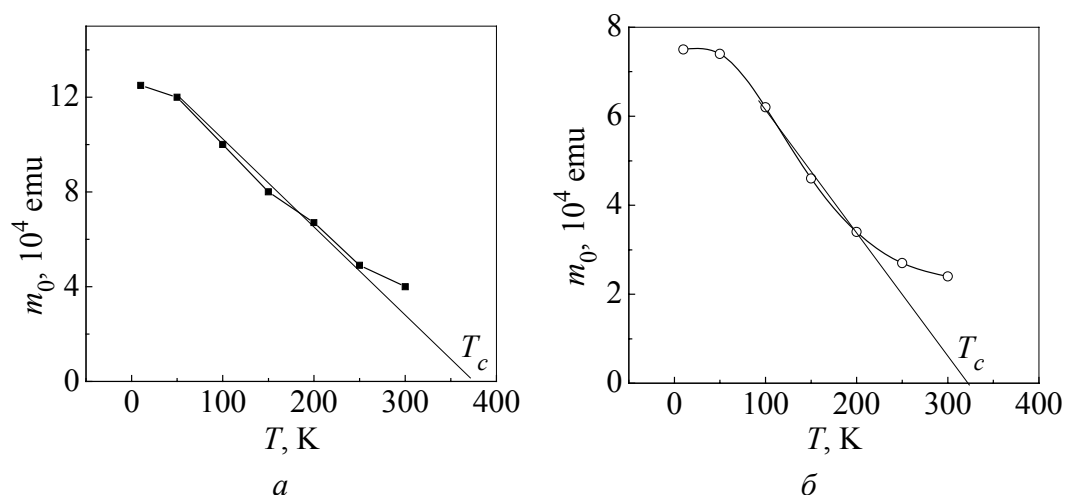




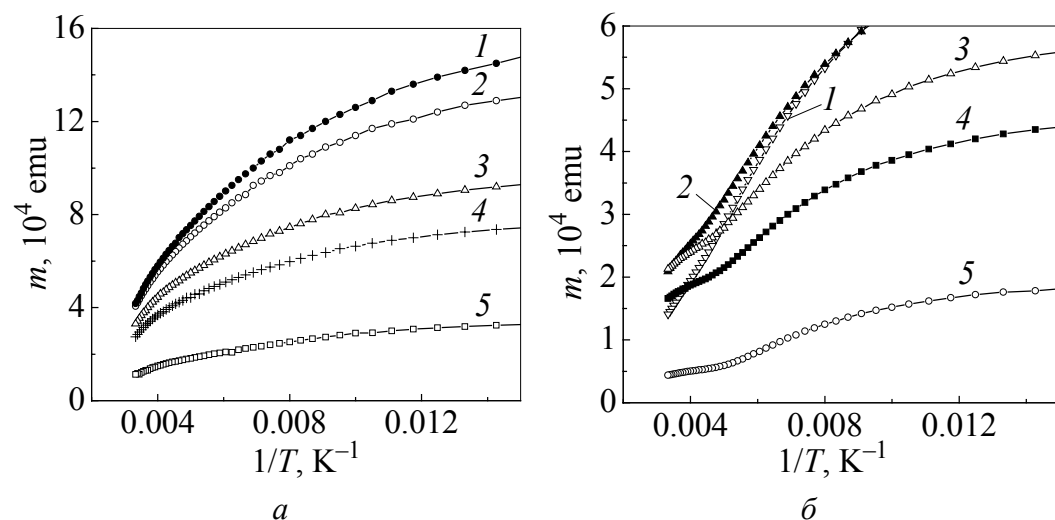
**Рис. 2.** Зависимости магнитного момента пленок НС-7 (а) и НС-8 (б) от величины внешнего поля, полученные при различных температурах, К: 1 – 10, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 300

На рис. 2 представлены полевые зависимости магнитного момента, измеренные при различных температурах, для образцов НС-7 и НС-8. Внешнее магнитное поле было направлено вдоль плоскости пленок. Из рис. 2 видно, что во всем диапазоне исследованных температур кривые  $m(H)$  представляют собой сумму некоторой спонтанной величины магнитного момента и практически линейной по полю (в больших полях) зависимости  $m(H)$ , характерной для антиферромагнетика или для парамагнетика. Экстраполяция зависимости  $m(H)$  из больших полей к нулевому полю дает величину спонтанного магнитного момента  $m_0$ . Эти значения при 10 К для пленки НС-7 оказались равными  $2.42 \mu_B/\text{f.u.}$ , а для НС-8 –  $1.17 \mu_B/\text{f.u.}$  Теоретическое значение магнитного момента в случае ферромагнитного упорядочения ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  равно  $3.5 \mu_B/\text{f.u.}$  Из этих данных можно сделать вывод, что при низких температурах состояние пленок является магнитно-двухфазным (МДФ). В антиферромагнитной или парамагнитной матрице существуют ферромагнитные (ФМ) кластеры, причем размер последних с понижением температуры увеличивается.

На рис. 3 показаны температурные зависимости  $m_0$  для обеих пленок. Точку Кюри  $T_C$  определяли путем экстраполяции наиболее крутой части  $m_0(T)$  к нулевому значению магнитного момента. В пленке НС-7  $T_C \sim 370^\circ\text{C}$ , а в НС-8  $T_C \sim 320^\circ\text{C}$ . Отметим, что значение  $T_C$ , определенное по такой методике, для НС-8 явно занижено из-за присутствия сильного диамагнитного момента, который не позволяет определить истинное значение  $m_0$ . Кроме того, при высоких температурах ( $T = 250$  К для НС-7 и 150 К для НС-8) падение спонтанного магнитного момента с повышением температуры заметно снижается. Во всяком случае, можно отметить, что в пленках при 300 К существует ферромагнитный момент.

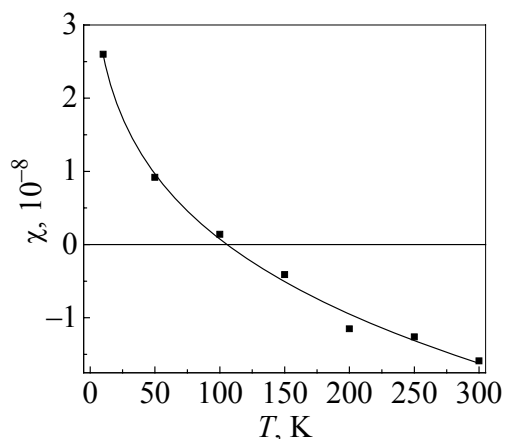


**Рис. 3.** Зависимости спонтанного магнитного момента пленок НС-7 (а) и НС-8 (б) от температуры. Экстраполяция крутой части зависимости к нулевому значению  $m_0$  принята за точку Кюри  $T_C$



**Рис. 4.** Зависимости  $m(1/T)$  пленок НС-7 (а) и НС-8 (б), полученные при высоких температурах в различных магнитных полях  $H$ , Ое: 1 – 10000, 2 – 5000, 3 – 1000, 4 – 500, 5 – 100

Особый интерес представляет поведение магнитного момента исследованных пленок при высоких температурах (рис. 4). В образце НС-7 при 300 К магнитный момент растет с увеличением поля до 5 кОе, а в поле 10 кОе имеет то же значение, что и при 5 кОе. В образце НС-8 поведение магнитного момента носит сложный характер. Так, в полях 100, 500 и 1000 Ое зависимость  $m(1/T)$  имеет излом в районе 200 К. Величины магнитного момента при 300 К совпадают при  $H = 1$  и 5 кОе, а в поле 10 кОе он становится меньше, чем при  $H = 0.5$  кОе. Таким образом, на основании данных, представленных на рис. 2 и 4, можно сделать вывод, что в пленке НС-8 при высоких температурах появляется диамагнитный момент. Восприимчивость  $\chi$



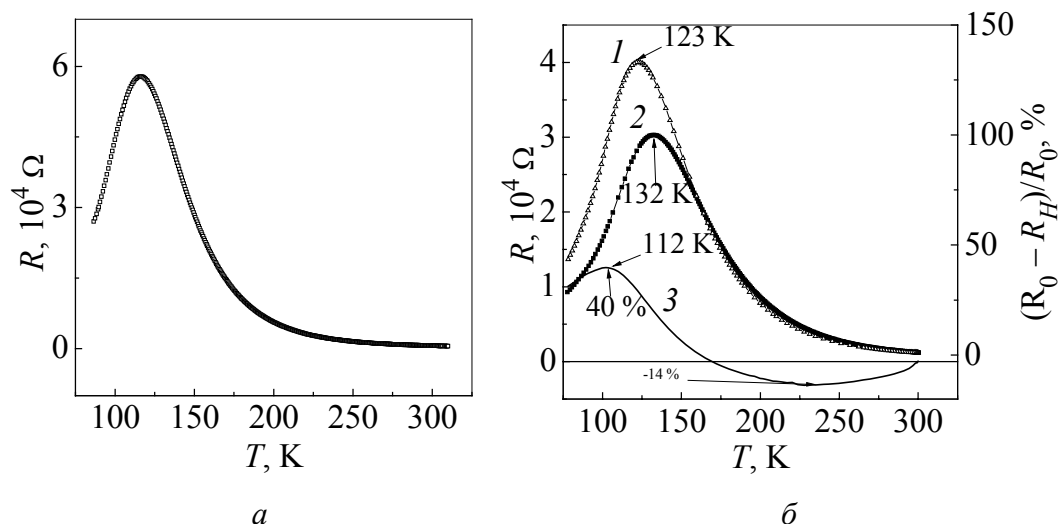
**Рис. 5.** Температурная зависимость восприимчивости пленки НС-8.  $\chi = \Delta m(\text{emu})/H(\text{Oe})$

этого образца в функции температуры представлена на рис. 5. Величина  $\chi(300 \text{ K}) = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ emu/Oe} = 6.3 \cdot 10^{-2}$  (против  $6.6\text{--}0.82 \cdot 10^{-7}$  для меди).

На рис. 6 показаны зависимости  $R(T)$ , полученные для обоих образцов без внешнего поля и в поле 5 кОе для пленки НС-8. Видно, что с понижением температуры сопротивление растет, носит полупроводниковый характер и достигает максимума при температуре  $T_{\text{max}}$ . Для обеих пленок эти температуры близки и составляют в отсутствие внешнего поля 116 К для НС-7 и 123 К для НС-8. При дальнейшем понижении температуры сопротивление для обоих образцов падает по закону, характерному для металлической проводимости. Отношение  $R_{\text{max}}/R_{300\text{K}} = 109$  для НС-7 и 34 – для НС-8. Интересно отметить, что для пленки НС-8 величина магнитосопротивления носит знакопеременный характер, который ранее не наблюдался в этих манганитах.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено:

1. Во всем изученном диапазоне температур существует ферромагнитная компонента магнитного момента, причем абсолютная величина ее в пленке НС-7 почти в 2 раза больше, чем в пленке НС-8, в которой рассогласование параметров решетки пленка–подложка значительно больше и носит противоположный знак по сравнению с НС-7.



**Рис. 6.** Температурные зависимости сопротивления пленок НС-7 (а) и НС-8 (б): 1 –  $R_H$ ,  $H = 5 \text{ kOe}$ ; 2 –  $R_0$ ,  $H = 0$ ; 3 –  $(R_0 - R_H)/R_0$

2. При высоких температурах в обеих пленках наблюдается снижение скорости изменения зависимости  $m_0(T)$ . Из анализа графиков можно предположить, что существование ферромагнитной фазы должно наблюдаться и при температуре выше  $T_C$ . Это возможно в случае образования магнитных кластеров на дефектах [6].

3. В обеих пленках при высоких температурах наблюдается диамагнитная составляющая магнитного момента, которая очень мала для пленки НС-7 по сравнению с НС-8. Причину появления диамагнетизма в наших пленках, вероятно, можно объяснить, если предположить, что вблизи интерфейса существует некоторый промежуточный слой, толщина и свойства которого зависят от степени рассогласования параметров решетки пленки и подложки. Такой слой наблюдался в [5], правда, там он носил ферромагнитный характер.

Диамагнетизм при высоких температурах наблюдался в металлическом стекле [7], где было показано, что особая связь между ФМ-частицами и аморфной матрицей может приводить к гигантскому диамагнитному отклику. В нанокристаллическом образце манганита [8] также наблюдался диамагнетизм при температуре выше  $T_C$ . Авторы предположили, что он может быть вызван метастабильной нанокристаллической конфигурацией, приводящей к локализации волновых функций электронов с большим радиусом орбит, и возникает в сильно неоднородном напряженном образце. Тогда формирование локализованных электронных орбит радиусом порядка десятков нанометров и ограниченных дислокационной сеткой вполне возможно.

Т.А. Онищенко [9] показал, что макроскопическая неоднородность кристаллов, связанная, например, с деформациями или другими причинами, приводит к зависимости электронного спектра от пространственных координат. Если глубина пространственной модуляции энергии намного превышает ширину зоны  $E_0$  и если запрещенные энергетические зоны  $e_g$  достаточно широки (что в нашем узкозонном материале вполне возможно), то волновые функции электронов должны быть локализованы и могут порождать диамагнетизм, на несколько порядков больший, чем диамагнетизм Ландау.

Из вышесказанного следует, что необходимым условием существования диамагнетизма является локализация волновых функций электронов, по крайней мере в отдельных, малого объема участках исследованного образца. Для этого нужна макроскопическая неоднородность образца (или слоя), вызванная напряжениями с образованием сетки дислокаций или другими причинами.

В наших образцах на интерфейсе за счет рассогласования размеров элементарных ячеек пленки и подложки возникают напряжения, образуя сетку дислокаций. Известно, что в манганитах движение носителей тока осуществляется по внутрислойным цепочкам Mn–O–Mn. Из-за дефицита ионов марганца и кислорода эти цепочки будут рваться гораздо чаще, чем в бездефицитных образцах, образуя отдельные хорошо проводящие области. Совокупность областей, ограниченных дислокационной сеткой с хорошей прово-

димостью, может создать необходимую пространственную модуляцию энергии в отдельных областях для локализации электронов. Орбитальный момент таких локализованных электронов, возможно, и является источником диамагнетизма в тонком слое образцов вблизи интерфейса.

4. Поведение  $R(T)$  в наших пленках характерно для магнитных полупроводников. Наличие максимума на этих кривых указывает на существование в них МДФ-состояния, вызванного сильным  $s$ – $d$ -обменом [10]. Так как при высоких температурах сопротивление образцов низкое, можно предположить, что в проводящей ферромагнитной матрице расположены АФМ-кластеры, лишенные носителей заряда – дырок. Рассеяние носителей заряда, уменьшающее их подвижность и образование хвоста их зоны, состоящего из локализованных состояний, определяет температурный ход сопротивления манганитов. Под действием магнитного поля происходит делокализация носителей заряда из хвоста зоны и увеличение их подвижности, что и приводит к колоссальному магнитосопротивлению.

Обычно магнитосопротивление отрицательно и не меняет свой знак во всем интервале температур. В нашем случае для пленки НС-8 смена знака магнитосопротивления происходит в районе 160 К, т.е. там, где зависимость  $m_0(T)$  начинает выполаживаться и происходит конкуренция между ферромагнитным и диамагнитным моментами. Вероятно, именно наличие диамагнитного момента приводит при высоких температурах не к делокализации электронов проводимости в поле, а к еще большей их локализации, чем в отсутствие поля.

В заключение автор благодарит В.П. Пащенко за предоставление мишеней, а Ю.М. Николаенко за выполнение напыления пленок.

1. H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yashizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
2. Y. Tokura, Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999).
3. R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, M. Ohashi, Phys. Rev. **B60**, 9506 (1999).
4. C. Cui, T.A. Tyson, Zh. Chen, Zh. Zhong, Phys. Rev. **B68**, 214417 (2003).
5. V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, V.A. Komashko, Y.P. Lee, S.Y. Park, Y.H. Hyun, J.B. Kim, J.S. Park, V.L. Svetchnikov, V.P. Pashchenko, V.A. Khokhlov, Fiz. Nizk. Temp. **33**, 889 (2007).
6. Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Г.И. Арбузова, Н.И. Солин, А.М. Балбашов, Н.В. Костромитина, ФММ **103**, 261 (2007).
7. Y.T. Wang, M.X. Pan, D.Q. Zhao, W.H. Wang, W.L. Wang, Appl. Phys. Lett. **85**, 2881 (2004).
8. V. Marcovich, I. Fita, R. Ruznak, C. Martin, K. Kikoin, A. Wisniewski, S. Hebert, A. Maegnan, G. Gorodetsky, Phys. Rev. **B74**, 174408 (2006).
9. Т.А. Онищенко, Письма в ЖЭТФ **33**, 93 (1981).
10. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).

*В.О. Хохлов*

## ВПЛИВ ПІДКЛАДКИ НА ЕЛЕКТРИЧНІ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК $\text{NdSrMnO}_3$ СИСТЕМИ З ДЕФІЦИТОМ ІОНІВ МАРГАНЦЮ

Вивчено магнітні і електропровідні властивості плівок  $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ , де  $\delta$  точно не визначене. Плівки були напилені на підкладки  $\text{SrTiO}_3$  і  $\text{LaAlO}_3$ , які створюють різні за знаком напруги в плівках на інтерфейсі. Показано, що при температурі 300 К обидві плівки володіють досить високою провідністю і не є парамагнітним ізолятором, як повинно бути за фазовою діаграмою цього з'єднання. Температурний хід опору зі зменшенням температури носить напівпровідниковий характер і має максимум  $R_{\text{max}}$  при температурі  $T_{\text{max}}$ , значно відмінній від температури Кюрі. У досліджених плівках при високих температурах спостерігався негативний магнітний момент. Обговорюються можливі причини цього явища.

**Ключові слова:** манганіти, тонкі плівки, електроопір

*V.A. Khokhlov*

## INFLUENCE OF SUBSTRATE ON ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE FILMS OF $\text{NdSrMnO}_3$ SYSTEM WITH MANGANESE ION DEFICIENCY

Magnetic and electrical properties of  $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  films, where  $\delta$  is not defined, have been studied. The films were sputtered on  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$  substrates which form stresses of opposite sign in the film interface. It is shown that the both films display rather high conductivity at 300 K and are not paramagnetic insulator as it must be from its phase diagram. Temperature dependence of the resistance shows semiconductor behavior with temperature fall and has a maximum  $R_{\text{max}}$  at temperature  $T_{\text{max}}$  which differs significantly from the Curie temperature. A negative magnetic moment is revealed in the films at high temperatures. Possible origins of this phenomenon are discussed.

**Keywords:** manganites, thin films, electrical resistance

**Fig. 1.** X-ray pattern for the films HC-7 (a) and HC-8 (b). Intensive lines correspond to signals from substrate, and weak lines are signals from the film. Signal for the film HC-7 lies in the field of angles  $2\theta$  higher than those for the substrate, and for the film HC-8 it lies in the field below substrate

**Fig. 2.** Magnetic field dependences of magnetic moment for the films HC-7 (a) and HC-8 (b) at different temperatures, K: 1 – 10, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 300

**Fig. 3.** Temperature dependences of spontaneous magnetic moment for the films HC-7 (a) and HC-8 (b). Extrapolation from steep part of this dependence to zero value of  $m_0$  gives the Curie temperature  $T_C$

**Fig. 4.** Dependences  $m(1/T)$  for the films HC-7 (a) and HC-8 (b) at high temperatures for different magnetic fields  $H$ , Oe: 1 – 10000, 2 – 5000, 3 – 1000, 4 – 500, 5 – 100

**Fig. 5.** Temperature dependence of the susceptibility of the film HC-8

**Fig. 6.** Temperature dependences of resistance for the films HC-7 (*a*) and HC-8 (*б*): 1 –  $R_H$ ,  $H = 5$  kOe; 2 –  $R_0$ ,  $H = 0$ ; 3 –  $(R_0 - R_H)/R_0$

PACS: 73.20.-г

В.А. Шаповалов

## СПИН-ВОЛНОВОЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДА В ПЛЕНКЕ МАНГАНИТА

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

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2009 года

*Обнаружено, что спектр спин-волнового резонанса (СВР), как правило, содержит поверхностную моду, которая не зависит от проводимости материала пленки. Показано, что положение, интенсивность и форма этой моды трансформируются относительно однородной моды при изменении напряженного состояния пленки. По смещению резонансных полей под действием механического напряжения определены константы магнитострикции пленки и ее поверхностного слоя. Последний является более магниточувствительным по сравнению с объемом пленки, так как его константа магнитострикции  $\lambda_s$  больше константы магнитострикции пленки  $\lambda_f$ .*

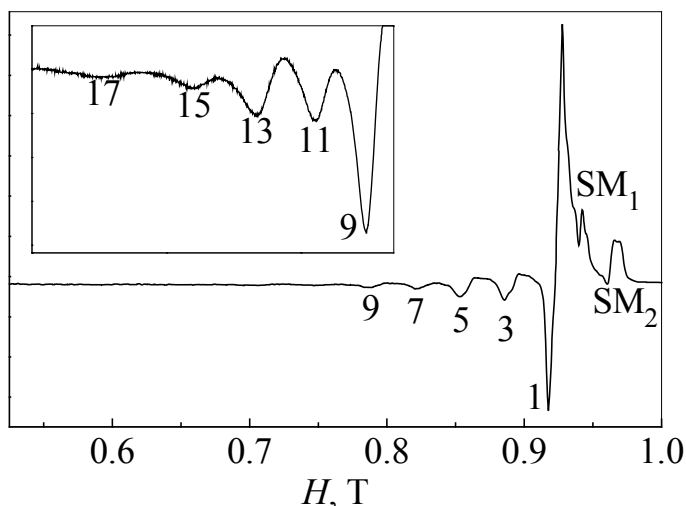
**Ключевые слова:** спин-волновой резонанс, поверхностная мода, механическое напряжение, поверхностный слой, константа магнитострикции

Спектр спин-волнового резонанса является характеристикой магнитной пленки. Вид и форма линий этого спектра зависят от параметров пленки. Если пленка является монокристаллической и обладает высоким сопротивлением, количество линий спектра СВР может достигать нескольких десятков (рис. 1). Линии спектра СВР в этом случае хорошо разрешены и имеют большую величину отношения сигнал-шум. Если исследуемые пленки манганитов обладают малым сопротивлением, линии спектра СВР весьма широки и их амплитуда довольно мала.

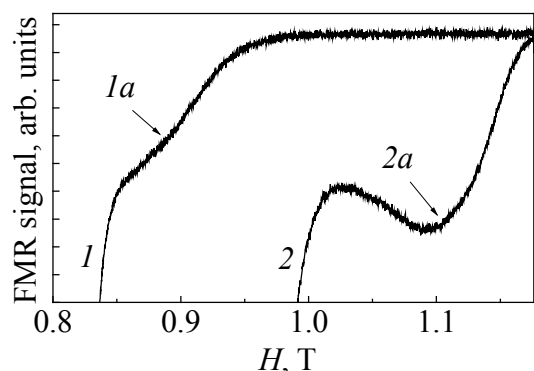
Спектры СВР в тонких монокристаллических магнитных пленках  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  были исследованы в интервале температур 4.2–300 К в магнитном поле от параллельной до перпендикулярной ориентации.

Как видно из рис. 1 [1], в случае перпендикулярной ориентации наблюдается СВР-спектр, состоящий из одиннадцати хорошо разрешенных линий. Две из них (на высокополевой стороне)  $\text{SM}_1$  и  $\text{SM}_2$  являются поверхностными модами, линия  $I$  – однородной модой, а все остальные линии – неоднородными модами. Поверхностные моды в спектрах СВР, теоретическое предсказание которых представлено в работах Н. Puzkarski [3–5], впервые экспериментально были обнаружены в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [1].





**Рис. 1.** Спектр СВР в перпендикулярной ориентации в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  с высоким сопротивлением,  $T = 100$  К. На вставке показаны моды 9–17, увеличенные в 5 раз



**Рис. 2.** Влияние изгибных деформаций на спектр СВР в перпендикулярной ориентации в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  с низким сопротивлением при различных механических напряжениях: 1 – минимальное, радиус изгиба образца  $R_1 = 700$  мм, 2 – максимальное,  $R_2 = 200$  мм; 1, 2 – однородные моды, 1а, 2а – поверхностные;  $T = 141$  К

Поверхностный характер мод  $\text{SM}_1$  и  $\text{SM}_2$  доказывают следующие экспериментальные факты:

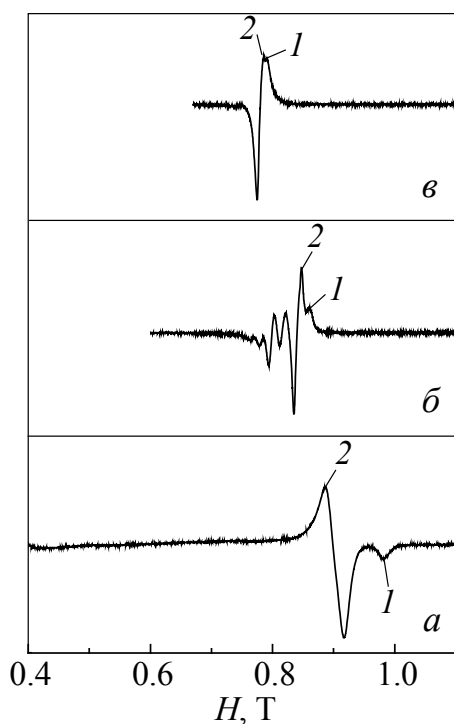
- их резонансные поля выше поля однородной моды;
- интенсивность их меньше, чем низкополевой моды с  $n = 1$ ;
- их угловая зависимость согласуется с предсказаниями модели для поверхностных мод [3–5].

В работе [2] показано влияние изгибных деформаций на поверхностную моду. Поведение однородной и поверхностной мод в зависимости от изгибной деформации для экстремальных случаев изгиба при  $T = 141$  К представлено на рис. 2. Параметры поверхностной

моды резко меняются при увеличении механического напряжения от минимального значения при радиусе изгиба образца  $R_1 = 700$  мм (линия 2) до максимального при  $R_2 = 200$  мм. Как видим, линия поверхностной моды при  $R_1 = 700$  мм практически не разрешена, а при  $R_2 = 200$  мм наблюдается многократное увеличение ее интенсивности из-за нелинейной формы градиента напряжений.

Исследованы спектры СВР в эпитаксиальных пленках  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенных на подложках ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ , алюмината лантана  $\text{LaAlO}_3$  и титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$ , имеющих разные параметры решетки.

Монокристаллические перовскитовые подложки  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  имеют кубическую структуру с параметром элементарной ячейки  $a$ , равным соответственно 3.788 и 3.903 Å. Параметры элементарных ячеек пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ,



**Рис. 3.** Влияние линейных деформаций на спектры СВР в пленках  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенных на подложках  $\text{LiNbO}_3$  (а),  $\text{SrTiO}_3$  (б) и  $\text{LaAlO}_3$  (в), при перпендикулярной ориентации магнитного поля к пленке

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенных на подложках  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{LaAlO}_3$ . Как видно из рисунка, в спектрах СВР наблюдаются однородная мода (линия 2) и поверхностная (линия 1). Пленка, выращенная на подложке  $\text{LiNbO}_3$ , не напряжена, и расстояние между линиями 1 и 2 является максимальным (82 мТ). В случае подложки  $\text{SrTiO}_3$  пленка напряжена и это расстояние уменьшается до величины 41 мТ, а в более напряженной пленке на подложке  $\text{LaAlO}_3$  оно уменьшается настолько, что линии 1 и 2 практически совпадают.

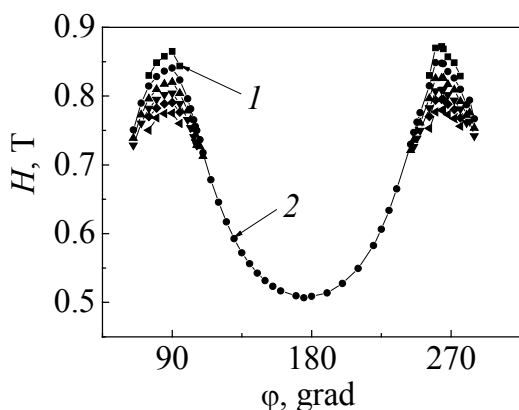
Таким образом, в пленках, выращенных на различных подложках, поверхностные моды находятся на различном расстоянии от линии однородного резонанса спектра СВР. Это расстояние уменьшается в результате увеличения напряженного состояния пленок.

На рис. 4 показана угловая зависимость положения резонансных линий спектра СВР в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ . Как видно из рис. 3, б и 4, для перпендикулярной ориентации магнитного поля ( $\varphi = 90^\circ$ ) спектр СВР состоит из 6 линий. При отклонении пленки от перпендикулярной ориентации на угол более  $6^\circ$  линия однородного резонанса и поверхностная мода сливаются. Следует отметить, что различие спектров (см. рис. 3) в пленках на разных подложках обусловлено

нанесенных на подложки  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  составляют соответственно, Å:  $a = b = 3.862$ ;  $c = 3.872$  и  $a = b = 3.868$ ;  $c = 3.859$ . Поэтому в пленке, выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ , возникают напряжения сжатия, а на  $\text{LaAlO}_3$  – напряжения растяжения. Распределение напряжений по толщине в полученных пленках носит линейный градиентный характер и обусловлен тем, что, с одной стороны, пленка примыкает к подложке, а с другой – ее поверхность свободна.

Исследования проводили в условиях упругой деформации пленок. Упругий характер напряжений обеспечивается тем, что различие параметров кристаллических решеток пленок и подложек невелико. Для подложек  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  эта разность составляет соответственно 0.084 и 0.044 Å.

Изучены особенности поверхностной моды, обусловленные различием параметров элементарных кристаллических ячеек подложек и пленок. На рис. 3 представлен спектр СВР в пленках



**Рис. 4.** Угловая зависимость положения резонансных линий спектра СВР в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$

различием величины проводимости, которая максимальна в случае  $\text{LiNbO}_3$ . Поэтому спектр СВР в пленке, выращенной на подложке  $\text{LiNbO}_3$ , визуальнo отсутствует, а в пленке на подложке  $\text{SrTiO}_3$  хорошо разрешен.

Величину напряжения  $\sigma$  в пленке рассчитывали по разности параметров элементарных ячеек подложки и пленки в направлении, перпендикулярном плоскости пленки [7]:

$$\sigma = \frac{E(a_0 - a)}{2\nu a_0} = 6.17 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль Юнга [6] подложки  $3.03 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ ;  $a_0 = 3.903 \text{ \AA}$  и  $a = 3.859 \text{ \AA}$  – постоянные решетки соответственно для подложки и пленки;  $\nu = 0.276$  – коэффициент Пуассона.

Для определения константы магнитострикции пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ , использовали величину смещения линии 2 под действием напряжений. В результате магнитострикции напряжение  $\sigma = 0.0617 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$  приводило к смещению резонансного поля пленки  $H_f$  на величину  $\Delta H_1 = 60 \text{ mT}$ . Используя  $\Delta H_1$ , оценивали величину константы магнитострикции пленки  $\lambda_f$ :

$$\lambda_f = \Delta H_1 M_s / 3\sigma = -0.956 \cdot 10^{-6}, \quad (2)$$

где  $M_s = 300 \text{ Gs}$  – намагниченность насыщения.

Константу магнитострикции поверхностного слоя  $\lambda_s$  пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ , определяли по величине смещения резонансного поля поверхностной моды относительно линии однородного резонанса  $\Delta H_2 = 101 \text{ mT}$  под действием напряжений:  $\lambda_s = -1.64 \cdot 10^{-6}$ .

Таким образом, константа  $\lambda_s$  больше константы  $\lambda_f$  в 1.7 раза.

Результаты наших исследований свидетельствуют о том, что форма, интенсивность и положение поверхностной моды СВР относительно однородной моды зависят от напряженного состояния поверхностного слоя пленки. Характер этого состояния обусловлен напряжениями, возникающими на границе пленка–подложка, и градиентом напряжений по толщине пленки.

Величина механического напряжения пленки определяется разностью параметров элементарных ячеек подложки и пленки. В случае подложки  $\text{SrTiO}_3$  в переходном слое возникают напряжения растяжения. В результате присутствия такого напряжения в плоскости пленки появляется напряжение сжатия, перпендикулярное к ее поверхности. Величина напряжения макси-

мальна в переходному шарі і зменшується по напрямленню до поверхності, де стає мінімальною.

Константа магнітострикції плівки  $\lambda_f$  менше константи магнітострикції її поверхнового шару  $\lambda_s$ , по-видимому, тому, що кристалічна структура поверхнового шару плівки відрізняється від кристалічної структури всього об'єму плівки, так як, з однієї сторони, поверхновий шар примикає до об'єму плівки, а з іншої – він є межею матеріалу. Іншими словами, поверхновий шар плівки по порівнянню з її об'ємом є більш магніточутливим.

В залежності від величини і характеру напруженого стану поверхнового шару плівки поверхнова мода СВР трансформуватиметься відносно однорідною. Результати досліджень свідчать про те, що спектр СВР містить поверхнову моду. На її положення, інтенсивність і форму відносно однорідної моди СВР не впливає провідність матеріалу плівки. Інтенсивність поверхгової моди суттєво залежить від форми градієнта напружень і величини закріплення спінів в поверхновому шарі (див. рис. 2 і 3).

1. V.P. Dyakonov, A. Prokhorov, V. Shapovalov, V. Krivoruchko, V. Pashchenko, E. Zubov, V. Mikhajlov, P. Aleshkevich, M. Berkowski, S. Piechota, H. Szymczak, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 4049 (2001).
2. H. Puzkarski, Prog. Surf. Sci. **9**, 191 (1979).
3. H. Puzkarski, Acta Phys. Pol. **A38**, 217 (1970).
4. H. Puzkarski, Acta Phys. Pol. **A38**, 899 (1970).
5. Ю.С. Кузьминов, Ниобат і танталат литія, Наука, Москва (1975).
6. Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарєва, Е.А. Ганьшина, А.П. Кауль, О.Ю. Горбенко, Е.В. Мостовицкова, А.В. Телегин, А.Н. Виноградов, И.К. Родин, ФТТ **46**, 1203 (2004).
7. A. Kinbara, H. Haraki, J. Appl. Phys. Jpn. **4**, 243 (1965).
8. А.М. Гришин, В.Ф. Дроботько, Н.Н. Усов, В.А. Шаповалов, ЖТФ **8**, 97 (1989).

В.А. Шаповалов

## СПИН-ХВИЛЬОВИЙ РЕЗОНАНС І ЙОГО ПОВЕРХНЕВА МОДА В ПЛІВЦІ МАНГАНІТУ

Виявлено, що спектр спин-хвильового резонансу (СХР), як правило, містить поверхневу моду, що не залежить від провідності матеріалу плівки. Показано, що положення, інтенсивність і форма цієї моди трансформуються щодо однорідної моди при зміні напруженого стану плівки. По зсуву резонансних полів під дією механічної напруги визначено константи магнітострикції плівки і поверхневого шару. Останній є більш магніточутливим у порівнянні з об'ємом плівки, тому що його константа магнітострикції  $\lambda_s$  більше константи магнітострикції плівки  $\lambda_f$ .

**Ключові слова:** спин-хвильовий резонанс, поверхнева мода, механічна напруга, поверхневий шар, константа магнітострикції

*V.A. Shapovalov*

## SPIN-WAVE RESONANCE AND SURFACE MODE IN MANGANITE FILM

It has been determined that the spin-wave resonance (SWR) spectrum contains, as a rule, the surface mode which does not depend on conduction of film material. It is shown that the position, the intensity and the shape of this mode are transformed with respect to the uniform mode due to changes in the stressed state of the film. Constants of the film and surface layer magnetostriction have been determined by the displacement of resonance fields under the action of mechanical stress. The surface layer is more sensitive to magnetism than volume of the film since its magnetostriction constant  $\lambda_s$  is larger than that of the film  $\lambda_f$ .

**Keywords:** spin-wave resonance, surface mode, mechanical stress, surface layer, magnetostriction constant

**Fig. 1.** SWR spectrum in perpendicular orientation for film  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  with high resistance,  $T = 100$  K. The insert shows modes 9–17,  $\times 5$

**Fig. 2.** Influence of bending deformation on SWR spectrum in perpendicular orientation for film  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  with low resistance for different mechanical stresses: 1 – minimal, radius of sample bending  $R_1 = 700$  mm, 2 – maximal,  $R_2 = 200$  mm; 1, 2 – uniform modes, 1a, 2a – surface;  $T = 141$  K

**Fig. 3.** Influence of linear deformation on SWR spectra in films  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  grown on  $\text{LiNbO}_3$  (a),  $\text{SrTiO}_3$  (b) and  $\text{LaAlO}_3$  (c) substrates under the magnetic-field perpendicular orientation to the film

**Fig. 4.** Angular dependence of SWR spectral lines position in film  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  grown on  $\text{SrTiO}_3$  substrate

PACS: 81.40.Lm, 62.40.+i, 68.60.Dv

В.В. Маслов<sup>1</sup>, В.И. Ткач<sup>2</sup>, В.К. Носенко<sup>1</sup>, С.Г. Рассолов<sup>2</sup>, Т.Н. Моисеева<sup>2</sup>

## ТЕРМИЧЕСКИ ОБУСЛОВЛЕННОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Fe–Si–B–Cu–Nb

<sup>1</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины  
б. Вернадского, 36, ГСП, г. Киев-142, 03680, Украина

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 17 сентября 2009 года

*Методами рентгенографического анализа, измерения микротвердости и испытаний на изгиб исследовано влияние изохронных отжигов на структуру и механические свойства аморфных сплавов типа Finemet  $Fe_{73}Si_{15.8}B_{7.2}Cu_1Nb_3$  и  $Fe_{73.6}Si_{15.8}B_{7.2}Cu_1Nb_{2.4}$ . Установлено, что отжиг в диапазоне температур 260–270 °C приводит к практически полной потере пластичности, что обусловлено релаксационными процессами. На основании анализа экспериментальных результатов и литературных данных высказано предположение, что наиболее вероятной причиной охрупчивания исследованных сплавов является необратимая релаксация закалочных напряжений, которая происходит путем восходящей диффузии атомов металлоидов в поверхностные слои лент, снижающей их пластичность.*

**Ключевые слова:** аморфные сплавы, структурная релаксация, охрупчивание, закалочные напряжения, диффузия

### 1. Введение

Благодаря высокой магнитной проницаемости, низкой коэрцитивной силе и практически нулевой магнитострикции в сочетании с малыми потерями на перемагничивание нанокристаллические сплавы типа Finemet [1] на основе системы Fe–Si–B–Cu–Nb уже продолжительное время являются объектом пристального внимания исследователей и технологов. В этих сплавах, получаемых обычно в виде лент путем спиннингования расплава, оптимальный уровень магнитных свойств достигается после отжига при температурах, при которых в сплавах происходят процессы нанокристаллизации с образованием в аморфной матрице ~ 75–80 vol.% нанокристаллической фазы  $\alpha$ -Fe(Si)-состава, близкого к  $Fe_3Si$  [2]. В то же время наряду с улучшением магнитных характеристик уже низкотемпературная термообработка приводит к резкому снижению пластичности (охрупчиванию), что значительно

осложняет последующие операции по изготовлению ленточных магнитопроводов.

Необходимо отметить, что для металлических стекол типично термическое охрупчивание, сущность которого заключается в том, что вследствие инициированных отжигом структурных изменений энергия активации пластического течения становится меньше энергии образования трещины. В ряде сплавов переход в хрупкое состояние связан с формированием кристаллических фаз [3,4], однако в большинстве стекол металл–металлоид повышение температуры вязкохрупкого перехода до комнатной обусловлено релаксационными изменениями структуры аморфных фаз. Существует две основных точки зрения относительно природы релаксационных процессов, приводящих к потере пластичности. Согласно первой охрупчивание металлических стекол является следствием образования обогащенных атомами металлоида концентрационных неоднородностей [5–7], которые имеют пониженную пластичность. Согласно другой, более распространенной точке зрения потеря пластичности аморфными сплавами связана с уменьшением концентрации [8,9] или перераспределением (с образованием микропор) [10] избыточного свободного объема, который фиксируется в процессе быстрого охлаждения расплава.

Каждая из упомянутых гипотез подтверждается экспериментальными данными, не согласующимися с результатами, полученными на других аморфных сплавах. Это означает, что переход стекол в хрупкое состояние может быть обусловлен различными структурными изменениями, конкретная реализация которых определяется химическим составом сплава. Следовательно, для более углубленного анализа причин потери пластичности необходимы дальнейшие экспериментальные исследования, в частности расширение круга аморфных сплавов. Ввиду практической важности аморфных сплавов типа Finemet в настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния термической обработки на структуру и механические свойства (твердость и пластичность) двух сплавов этого типа:  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  и  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$ .

## 2. Методика эксперимента

Исходные сплавы готовили в индукционной печи в атмосфере Ar из восстановленного в водороде железа чистотой не менее 99.96 wt%, монокристаллического кремния (99.999), аморфного бора (99.9), Cu и Nb (99.9). Аморфные сплавы в виде пластичных лент сечением  $20\text{--}25\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ mm}$  были получены сверхбыстрой закалкой расплава по методу литья плоской струи на установке открытого типа в ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины. Эжектирование расплава осуществляли сквозь узкое (0.35–0.6 mm) сопло шириной 5–25 mm с расстояния 0.15–0.3 mm, которое поддерживали постоянным на протяжении каждого цикла разливки. Температура перегрева расплава перед закалкой составляла ~ 100 K, давление эжектирования ~ 25 kPa, линейная скорость вращения закалочного диска ~ 20–25 m/s.

Термическую обработку лент (изохронные отжиги 60 min) проводили в печи сопротивления ( $\pm 1$  K) в атмосфере Ar.

Структуру быстрозакаленных и термообработанных лент исследовали рентгенографически на автоматизированном стандартном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном  $\text{Co } K_\alpha$ -излучении. По данным этих исследований оценивали кратчайшие средние межатомные расстояния  $r_A$  и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)  $L_d$ , которые рассчитывали из соотношений соответственно Эренфеста ( $r_A = 0.615\lambda/\sin\theta$ ) и Селякова–Шерера ( $L_d = \lambda/w\cos\theta$ ) [11], где  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\theta$  – брэгговский угол рассеяния,  $w$  – полуширина первого дифракционного максимума.

Микротвердость лент  $H_\mu$  измеряли на свободной (противоположной закалочному диску) поверхности лент на стандартном приборе ПМТ-3 под нагрузкой 0.7 N, время выдержки 10 с. Значения  $H_\mu$  для каждого образца определяли усреднением 10 измерений отпечатков правильной формы, что обеспечивало среднеквадратичную погрешность  $\leq 1.5\%$ .

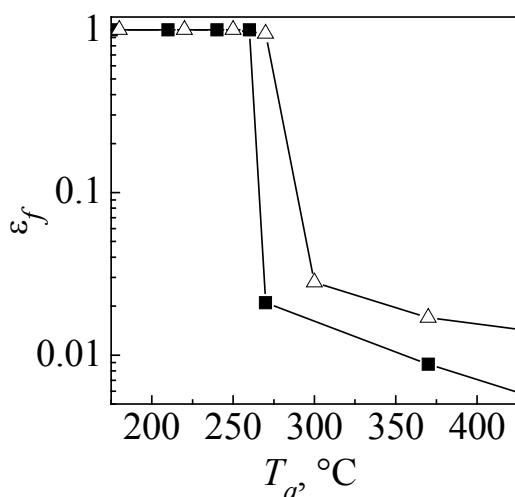
Пластичность ленточных образцов оценивали с использованием методики изгиба ленты между двумя параллельными пластинами с оценкой величины деформации разрушения  $\epsilon = h/(D - h)$ , где  $h$  – толщина ленты,  $D$  – расстояние между поверхностями в момент разрушения [5].

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рентгенографические исследования полученных лент сплавов  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  и  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$  в исходном состоянии показали, что все они имеют аморфную структуру без признаков наличия кристаллических фаз. Усредненные значения микротвердости лент  $H_\mu$  для исследованных сплавов оказались примерно

одинаковыми и составили соответственно  $9800 \pm 200$  и  $9900 \pm 250$  МПа. Из результатов испытаний термообработанных лент на изгиб (рис. 1) следует, что высокая пластичность, характерная для свежеприготовленных образцов, сохраняется до температур отжига  $T_a \sim 260\text{--}270^\circ\text{C}$ , а при более высоких значениях  $T_a$  происходит их охрупчивание в узком температурном интервале.

Отметим, что аналогичный характер изменения пластичности в зависимости от температуры отжига наблюдается во всех изученных к настоящему времени металлических



**Рис. 1.** Зависимость деформации разрушения аморфных лент  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  (Δ) и  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$  (■) от температур изохронных (60 min) отжигов



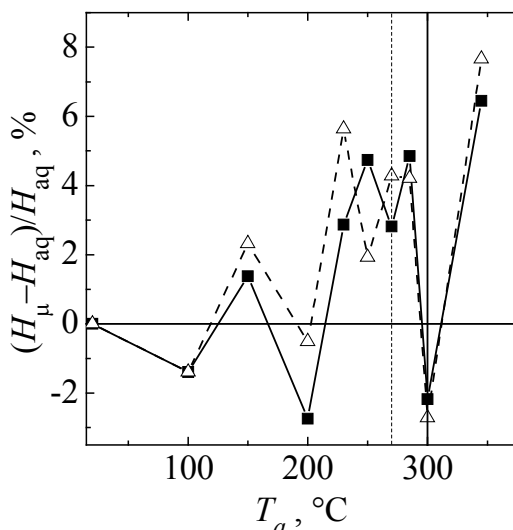
стеклах [3–5,10], что свидетельствует о наличии критических значений структурных параметров, определяющих переход образцов в хрупкое состояние. Тот факт, что указанный температурный интервал охрупчивания существенно ниже температур, при которых в исследованных сплавах начинается процесс нанокристаллизации (500–550°C) [12], однозначно позволяет связать эффект охрупчивания с процессами структурной релаксации.

Характерная особенность релаксационных процессов в металлических стеклах заключается в том, что протекающие в них структурные перестройки, в результате которых существенно изменяются физические свойства, лежат в пределах погрешностей прямых структурных методов исследования [13]. Поэтому для выяснения физической природы релаксационных процессов необходима комбинация структурных методик с измерениями физических свойств. Проведенный таким образом анализ для аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  показал [14], что структурная релаксация представляет собой совокупность нескольких элементарных обратимых и необратимых процессов, включающих изменения локального атомного упорядочения, отжиг закалочных напряжений, уменьшение концентрации избыточного свободного объема, а также рост концентрационных флуктуаций мезоскопического масштаба (фазовое расслоение).

Как обсуждалось выше, большинство из перечисленных процессов может приводить к снижению пластичности, поэтому целью последующего анализа было выяснение наиболее вероятной причины охрупчивания аморфных сплавов  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  и  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$ . Для этого были проведены измерения изменений микротвердости и рентгенодифракционные структурные исследования аморфных лент, отожженных в течение 60 min при температурах 100–350°C. Измерения показали, что изменения микротвердости  $H_\mu$  каждого образца ленты длиной ~ 20 mm не превышали 1–1.5%, в то время как разброс значений  $H_\mu$  разных образцов в отдельных случаях достигал 4%. По этой причине для выяснения влияния собственно термической обработки значения  $H_\mu$  каждого образца после отжига сравнивали с его микротвердостью в исходном состоянии.

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что повышение температур изохронных отжигов приводит к немонотонным изменениям микротвердости обоих сплавов. Аналогичное поведение микротвердости отожженных аморфных сплавов  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$  отмечалось и в работе [15], т.е. наблюдаемый нами характер изменений  $H_\mu$  является не случайным и отражает сложный характер структурных перестроек в многокомпонентных аморфных сплавах.

Следует отметить, что проведенный ранее [12] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей анализ структурных изменений в исследуемых сплавах показал, что первые признаки фазового расслоения проявляются при температурах отжига, существенно более высоких ( $\geq 400^\circ\text{C}$ ), чем температуры, обуславливающие охрупчивание. Это означает, что потеря пластичности в сплавах  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  и  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$  не связана с образованием обогащенных атомами металлоидов концентрационных неоднородностей.



**Рис. 2.** Относительные изменения микротвердости аморфных лент сплавов  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  ( $\Delta$ ) и  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$  ( $\blacksquare$ ) в зависимости от температур изохронных (60 min) отжигов. Пунктирной и сплошной вертикальными линиями отмечены температуры отжига, выше которых теряют пластичность ленты первого и второго сплавов соответственно

Маловероятным также представляется, что охрупчивание изучаемых сплавов обусловлено уменьшением концентрации избыточного свободного объема, поскольку согласно результатам исследований с использованием метода электрон-позитронной аннигиляции [17] это явление происходит при достаточно высоких температурах, близких к температуре стеклообразного перехода. Кроме того, следовало бы ожидать, что повышение плотности аморфного сплава должно сопровождаться ростом его твердости, в то время как в диапазоне температур 250–300°C одновременно с охрупчиванием лент исследуемых сплавов происходит и заметное снижение их микротвердости (рис. 1, 2).

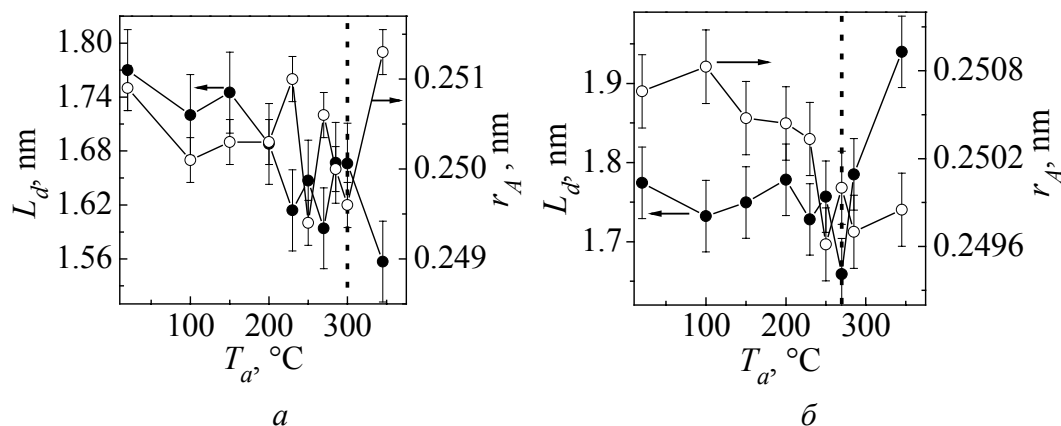
Из проведенного анализа следует, что процессы, которые определяют потерю пластичности в аморфных сплавах  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  и  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$ , имеют, скорее всего, иную природу. Сопоставление известных опубликованных экспериментальных результатов с приведенными выше данными позволяет сделать некоторые предположения относительно механизма охрупчивания аморфных сплавов, в том числе и типа Finemet. В частности, как установлено в работе [17], наиболее существенное снижение пластичности металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  происходит при отжиге в диапазоне температур 200–300°C. На термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при этих температурах наблюдается размытый максимум тепловыделения, что свидетельствует о наличии необратимого процесса с относительно низкой (0.94 eV) энергией активации. По мнению авторов [17], этим процессом, приводящим к низкотемпературному охрупчиванию аморфного сплава, является локальное атомное упорядочение, хотя прямое экспериментальное подтверждение данного предположения в работе отсутствует. Следует заметить, что на кривых ДСК аморфных лент сплава  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ , близкого по составу к исследуемым в данной работе, в температурном диапазоне 200–300°C также присутствует размытый максимум тепловыделения [18], который исчезает при повторных нагревах.

Подробный анализ релаксационных процессов в металлическом стекле  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  [14], проведенный с использованием структурных методов исследования, ДСК и измерений электрического сопротивления, позволил авторам предположить, что необратимым процессом, происходящим при относительно низких температурах, является отжиг закалочных напряжений, которые непременно присутствуют в лентах, полученных методом спиннингования расплава. К сожалению, данные относительно характера распределения закалочных напряжений в металлических стеклах и их релаксации весьма ограничены. Тем не менее, как экспериментально установлено в работе [19], оба поверхностных слоя ( $\sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ ) быстрозакаленных аморфных лент  $\text{Fe}_{79}\text{B}_{16}\text{Si}_5$  общей толщиной  $20 \text{ }\mu\text{m}$  находятся под воздействием сжимающих напряжений (приблизительно 20 МПа), в то время как в центральной их части присутствуют растягивающие напряжения (до 18 МПа). По мере повышения температуры отжига уровень напряжений снижается, и при температуре  $400^\circ\text{C}$  ленты становятся полностью свободными от напряжений.

Исходя из рассмотренных выше данных, можно предположить, что основным процессом, который определяет охрупчивание исследованных аморфных лент при температурах  $250\text{--}300^\circ\text{C}$ , является релаксация закалочных напряжений. Этот процесс происходит путем диффузии наиболее подвижных атомов меньших размеров (металлоидов) в зоны сжимающих напряжений (в поверхностные слои ленты), снижая таким образом их уровень. Принципиальная возможность механизма релаксации неоднородных механических напряжений за счет восходящей диффузии была показана, в частности, в работе [19]. Более того, как установлено методами оже-спектроскопии [20,21], низкотемпературный отжиг аморфных лент из сплавов металл–металлоид приводит к повышению концентрации металлоидов на поверхности лент. При этом характерные пути диффузии составляют около десятка атомных диаметров, поскольку обогащение поверхностного слоя толщиной в несколько атомных слоев происходит из зоны, непосредственно прилегающей к поверхности [21]. Это означает, что такой процесс может происходить при относительно низких температурах отжига. Ввиду того, что пластичность аморфных сплавов снижается с повышением концентрации металлоидов [22], рассмотренные в настоящей работе структурные изменения вполне могут быть причиной охрупчивания изученных аморфных сплавов.

К сожалению, методы исследования, которые использовались в данной работе, не позволяют получить прямые экспериментальные подтверждения реализации предложенного механизма охрупчивания. Тем не менее, как показывает анализ, среднее кратчайшее межатомное расстояние в диапазоне температур отжига  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  имеет тенденцию к снижению (рис. 3), которая более четко прослеживается в аморфном сплаве  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$ . Поскольку рентгенодифракционные картины отображают преимущественно характер структуры поверхностных слоев лент, снижение межатомных расстояний может быть следствием повышения концентрации атомов меньших

размеров, что можно рассматривать в качестве косвенного подтверждения корректности предложенного выше качественного механизма причин потери пластичности в аморфных сплавах типа Finemet.



**Рис. 3.** Изменения размеров областей когерентного рассеяния  $L_d$  (●) и среднего кратчайшего межатомного расстояния  $r_A$  (○) аморфных сплавов  $Fe_{73}Si_{15.8}B_{7.2}Cu_1Nb_3$  (а) и  $Fe_{73.6}Si_{15.8}B_{7.2}Cu_1Nb_{2.4}$  (б) в зависимости от температур изохронных (60 min) отжигов

В то же время немонотонный характер изменений структурных параметров  $r_A$  и  $L_d$  (ОКР), как и микротвердости (рис. 2), свидетельствует о наличии дополнительных релаксационных процессов, протекающих при отжиге аморфных образцов исследуемых сплавов при температурах ниже начала кристаллизации. Их более детальный анализ нуждается, однако, в привлечении дополнительных экспериментальных методов, а также в использовании других видов термической обработки, в частности нагревов с постоянной скоростью, что даст возможность оценить энергетические параметры релаксационных процессов и тем самым сделать более обоснованные заключения относительно возможных механизмов структурной релаксации, исследованных в аморфных сплавах.

В заключение отметим, что как диапазон температур отжига, в котором происходит релаксация закалочных напряжений в быстроохлажденных лентах с аморфной структурой, так и характер такого процесса зависят от химического состава сплавов. Вследствие этого в различных стеклах охрупчивание может быть обусловлено и иными релаксационными процессами (снижением концентрации свободного объема и фазовым расслоением), а при отсутствии условий для их реализации металлические стекла теряют пластичность на начальных стадиях кристаллизации [22].

## 5. Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что:

- отжиг аморфных лент сплавов  $Fe_{73}Si_{15.8}B_{7.2}Cu_1Nb_3$  и  $Fe_{73.6}Si_{15.8}B_{7.2}Cu_1Nb_{2.4}$  типа Finemet при температурах выше 260–270°C приводит к их резкому охрупчиванию, которое связывается с процессами структурной релаксации;

– изменения микротвердости и структурных характеристик (наиболее вероятного межатомного расстояния, размера областей когерентного рассеяния) аморфных лент имеют немонотонный характер в зависимости от температур отжига в интервале температур 50–350°C.

Высказано предположение, что наиболее вероятным процессом, обуславливающим потерю пластичности исследованных аморфных лент в диапазоне температур 250–300°C, является необратимая релаксация закалочных напряжений, которая происходит путем восходящей диффузии атомов металлоидов в поверхностные слои лент, снижая их пластичность.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума НАН Украины (проект № 26/09-Н).

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
2. Y. Yoshizawa, Scr. Mater. **44**, 1321 (2001).
3. M.A. Munoz-Morris, S. Surinach, L.K. Varga, M.D. Baro, D.G. Morris, Scr. Mater. **47**, 31 (2002).
4. Y.C. Niu, X.F. Bian, W.M. Wang, J. Non-Cryst. Sol. **341**, 40 (2004).
5. J.L. Walter, F.E. Luborsky, Mater. Sci. Eng. **33**, 91 (1978).
6. J.L. Walter, D.G. Legrand, F.E. Luborsky, Mater. Sci. Eng. **29**, 161 (1977).
7. A.R. Yavari, J. Mater. Res. **1**, 746 (1986).
8. E.P. Barth, F.S. Spaepen, R.L. Bye, K. Das, Acta Mater. **45**, 423 (1997).
9. P. Murali, U. Ramamurty, Acta Mater. **53**, 1467 (2005).
10. А.М. Глезер, Б.В. Молотилов, О.Л. Утевская, ФММ **58**, 991 (1984).
11. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Рассторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
12. А.Г. Ильинский, А.П. Бровко, В.В. Маслов, В.К. Носенко, И.К. Евлаш, Металлофиз. новейшие технол. **21**, 38 (1999).
13. A.L. Greer, in: Rapidly Solidified Alloys, H.H. Liebermann (ed.), Marcel Decker, N.Y. (1993), p. 269.
14. V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.I. Krysov, V.V. Popov, V.Yu. Kameneva, Sol. State Phenom. **115**, 133 (2006).
15. E. Zelder, G. Lehmann, in: Rapidly Quenched Metals, S. Steeb, H. Warlimont (eds.), North-Holland, Amsterdam (1985), p. 743.
16. C. Nagel, K. Ratzke, E. Schmidtke, F. Faupel, Phys. Rev. **B60**, 9212 (1999).
17. H. Kimura, D. Ast, Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, T. Masumoto, K. Suzuki (eds.), Jap. Inst. of Metals, Sendai (1982), p. 475.
18. B.V. Jalnin, S.D. Kaloshkin, E.V. Kaevitser, V.V. Tcherdyntsev, E.V. Obrucheva, in: Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors, B. Idzikowski, P. Svec, M. Miglierini (eds.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (2005), p. 59.
19. В.П. Набережных, О.Н. Белошов, Б.И. Селяков, В.М. Юрченко, Металлофизика **14**, № 3, 79 (1992).
20. Т.И. Братусь, М.А. Васильев, В.Т. Черепин, Металлофизика **5**, № 1, 71 (1983).
21. Zh. Qu, T. Xie, Mater. Sci. Eng. **A134**, 955 (1991).
22. A.R. Yavari, Mater. Sci. Eng. **98**, 491 (1988).

*В.В. Маслов, В.І. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, Т.Н. Моисеева*

## ТЕРМІЧНО ОБУМОВЛЕНЕ ОКРИХЧУВАННЯ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ Fe–Si–B–Cu–Nb

Методами рентгенографічного аналізу, вимірювань мікротвердості та іспитами на загин досліджено вплив ізохронних відпалів на структуру і механічні властивості аморфних сплавів типу Finemet  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  та  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$ . Встановлено, що відпал в діапазоні температур 260–270°C призводить до практично повної втрати пластичності, що обумовлено релаксаційними процесами. На підставі аналізу експериментальних результатів та літературних даних висловлено припущення, що найбільш вірогідною причиною окрихчування досліджених сплавів є необоротна релаксація гартівних напружень, яка відбувається шляхом висхідної дифузії атомів металоїдів у поверхневі шари стрічок, знижуючи їх пластичність.

**Ключові слова:** аморфні сплави, структурна релаксація, окрихчування, гартівні напруження, дифузія

*V.V. Maslov, V.I. Tkatch, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva*

## THERMALLY INDUCED EMBRITTLEMENT OF Fe–Si–B–Cu–Nb AMORPHOUS ALLOYS

The effect of isochronal annealing on structure and mechanical properties of amorphous Finemet-type  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  and  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$  alloys was studied by X-ray diffraction, microhardness measurements and bend testing. It was established that annealing at temperatures in the range 260–270°C resulted in the essential loss of ductility caused by the relaxation processes. On the base of analysis of the experimental results and the literature data it has been proposed that the most probable reason of embrittlement of the investigated alloys is irreversible relaxation of the quenched-in stresses due to ascending diffusion of metalloid atoms into surface layers of ribbons thus lowering their ductility.

**Keywords:** amorphous alloys, structural relaxation, embrittlement, quenched-in stresses, diffusion

**Fig. 1.** Dependence of the fracture strain of amorphous  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  ( $\Delta$ ) and  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$  ( $\blacksquare$ ) ribbons on temperature of isochronal (60 min) annealing

**Fig. 2.** Relative changes in microhardness of amorphous  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  ( $\Delta$ ) and  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$  ( $\blacksquare$ ) ribbons versus temperature of isochronal (60 min) annealing. The dotted and solid vertical lines show temperatures above which the former and latter alloy, respectively, lose their ductility

**Fig. 3.** Changes in the size of the coherent scattering range  $L_d$  ( $\bullet$ ) and the average nearest-neighbor distance  $r_A$  ( $\circ$ ) of  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  (a) and  $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$  (б) amorphous alloys as a function of temperature of isochronal (60 min) annealing

PACS: 75.47.Gk, 75.47.Lx, 75.75.+a

А.Г. Сильчева<sup>1</sup>, А.В. Пащенко<sup>2</sup>, В.П. Пащенко<sup>1,2</sup>, В.К. Прокопенко<sup>2</sup>,  
Ю.Ф. Ревенко<sup>2</sup>, А.А. Шемяков<sup>2</sup>, В.А. Турченко<sup>2</sup>, Ю.М. Гуфан<sup>3</sup>

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, МАГНИТНЫЕ  
И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ  
ПЕРОВСКИТОВ  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

<sup>1</sup>Луганский национальный университет им. Т. Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: alpush@mail.ru

<sup>3</sup>Южный федеральный университет, НИИ физики  
пр. Стачки, 194, г. Ростов-на-Дону, 344090, Россия  
E-mail: gufan\_gufan@mail.ru

Статья поступила в редакцию 29 декабря 2009 года

*Рентгеноструктурными, резистивными, магнитными ( $\chi$ , ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ ) и магниторезистивными (MR) исследованиями керамики  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0-0.20$ ), спеченной при  $t_{\text{анн}} = 1350^\circ\text{C}$ , установлены закономерности влияния величины  $x$  на структуру, фазовые переходы и MR-свойства. Широкие асимметричные спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  свидетельствуют о высокочастотном электронно-дырочном обмене между ионами  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  и неоднородности их окружения другими ионами и дефектами. Замещение сверхстехиометрического марганца приводит к частичной локализации ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Уменьшение  $T_c$ ,  $T_{ms}$  и увеличение энергии активации с ростом  $x$  связаны с нарушением ионами Fe высокочастотного электронного обмена между  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Аномальный гистерезис  $\chi$  объяснен однонаправленной обменной анизотропией между магнитными моментами ферромагнитной матрицы и антиферромагнитного наноструктурного кластера. MR-эффект вблизи фазовых переходов обусловлен рассеянием на внутрикристаллитных неоднородностях, а в низкотемпературной области – туннелированием на межкристаллитных мезоструктурных неоднородностях.*

**Ключевые слова:** манганит-лантановые перовскиты, дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезистивный эффект, аномальный гистерезис

## 1. Введение

Сложные марганецсодержащие оксиды со структурой перовскита в последнее время являются объектами интенсивных научных исследований. Неослабе-

вающий интерес к редкоземельным манганитам [1–4] связан с дискуссионностью природы колоссального магниторезистивного эффекта (CMR), наблюдаемого в этих металлооксидах при  $T_p$  вблизи фазовых переходов ферро–парамагнетик ( $T_c$ ) и металл–полупроводник ( $T_{ms}$ ). Проявление эффекта CMR в магнитных полупроводниках при комнатной температуре делает их перспективными функциональными материалами с точки зрения практического применения [5–7].

Многочисленные исследования манганит-лантановых перовскитов по влиянию замещения в  $A$ -подрешетке различными ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  [8–10] показали, что максимальными температурами фазовых переходов  $T_c$  и  $T_{ms}$  обладают указанные перовскиты, допированные ионами Sr. На температуры фазовых переходов и MR-эффект влияет допирование в  $A$ -подрешетке и замещения в  $B$ -подрешетке, в частности, сверхстехиометрическим марганцем [11], Cr [12] и Co [13]. Сверхстехиометрический марганец, растворяясь в матричной перовскитовой структуре и образуя наноструктурные кластеры, способствует повышению CMR и стабилизации  $T_p$  [11,14,15].

Поэтому комплексные исследования влияния замещения сверхстехиометрического марганца в  $B$ -подрешетке ионами переходных металлов, особенно  $\text{Fe}^{3+}$ , на структуру, резистивные, магнитные и магниторезистивные свойства лантан-стронциевых манганитоперовскитов представляются актуальными.

## 2. Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись керамические образцы, полученные из заданных порошковых смесей  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . После синтезирующего отжига при 900 (20 h) и 950°C (22 h) образцы были спечены в виде прессовок при оптимальной температуре 1350°C (3.5 h). Получены и исследованы керамические образцы  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  с  $x = 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ .

Исследования проводили следующими методами:

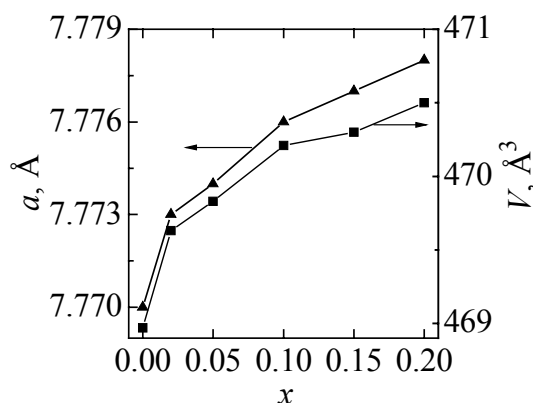
- рентгеноструктурным в Си-излучении на установке ДРОН-3 – для определения фазового состава, типа структуры и ее параметров;
- термогравиметрическим – для установления относительных изменений массы и содержания кислорода при спекании образцов;
- магнитным – для определения температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  в слабом поле ( $H = 0.1$  Oe) при  $f = 600$  Hz с пересчетом на абсолютную дифференциальную восприимчивость  $4\pi N\chi_d$ , определения  $T_c$  и построения диаграммы магнитного фазового состояния;
- ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  методом «спин-эхо» при 77 K – для установления локальных магнитных и валентных состояний ионов марганца и неэквивалентности их окружения другими ионами и вакансиями;
- четырехконтактным резистивным и магниторезистивным – для определения удельного сопротивления и магниторезистивного эффекта  $\text{MR} = \Delta R/R_0 = (R_0 - R_H)/R_0$  (сопротивление  $R_0$  – при  $H = 0$  и  $R_H$  – при  $H = 5$  kOe) в интервале температур 77–400 K.



### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Структурные исследования

Согласно рентгеноструктурным данным керамические образцы были близки к однофазным и содержали ромбоэдрически ( $R\bar{3}c$ ) искаженную перовскитовую структуру и следы ( $< 5\%$ ) тетрагональной фазы  $Mn_3O_4$ . Степень ромбоэдрического искажения, характеризуемая углом  $\alpha$ , практически не изменялась ( $\alpha = 90.43\text{--}90.45^\circ$ ).



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости параметра решетки  $a$  и объема  $V$  элементарной ячейки керамики  $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Fe_xO_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{анн}} = 1350^\circ\text{C}$ )

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости параметра перовскитовой структуры  $a$  и объема  $V$  элементарной ячейки. С ростом  $x$  параметр  $a$  слабо увеличивается от 7.770 ( $x = 0$ ) до 7.778 Å ( $x = 0.2$ ). Для объяснения таких структурных изменений использовали сопоставление относительных концентрационных изменений  $\Delta a/a_0$  и средних ионных радиусов  $\Delta r/r_0$  элементарной ячейки реальной перовскитовой структуры. Усредненный ионный радиус  $\bar{r}$  [16] рассчитывали из молярных формул реальной перовскитовой структуры, дефектность которой и молярные формулы определяли, учитывая механизм дефектообразования [11,17]. Этот механизм заключается в суперпозиции разновалентных ионов марганца  $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{3+} + Mn_{0.50}^{4+} + Mn_{0.50}^{2+}$  и циклических изменениях их валентности при нагреве ( $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ ) и охлаждении ( $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ ), когда при высоких температурах образуются анионные  $V^{(a)}$ , а при охлаждении – катионные  $V^{(c)}$  вакансии. Сверхстехиометрический марганец при этом формирует наноструктурные кластеры, содержащие  $Mn^{2+}$  в  $A$ -позициях с нарушением анионными вакансиями координационного числа ( $k = 8$ ). Молярные формулы реальной перовскитовой структуры приведены в таблице.

Хорошее согласование характера изменений  $\Delta a/a_0$  и  $\Delta r/r_0$  свидетельствует о правильности наших представлений о дефектности перовскитовой структуры, содержащей катионные  $V^{(c)}$  и анионные  $V^{(a)}$  вакансии и наноструктурные неоднородности кластерного типа.

Таблица

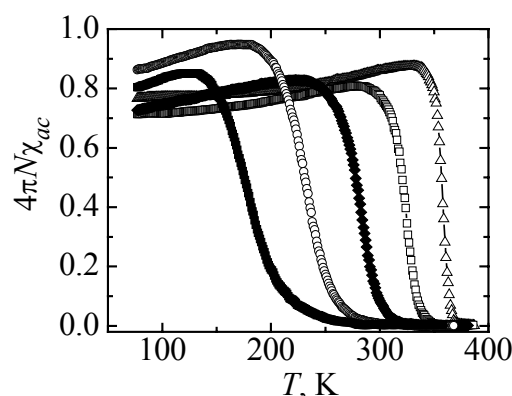
## Молярные формулы дефектной перовскитовой структуры керамики

$$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta} (t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C})$$

$x$	Молярные формулы перовскитоподобных твердых растворов	$\bar{r}$ , Å
0	$\left\{ \text{La}_{0.57}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.15}^{(c)} (\text{Mn}_{0.09}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.74}^{3+} \text{Mn}_{0.26}^{4+} \right]_B \text{O}_{2.75}^{2-} V_{0.25}^{(a)}$	1.198
0.05	$\left\{ \text{La}_{0.57}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.15}^{(c)} (\text{Mn}_{0.09}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.70}^{3+} \text{Mn}_{0.25}^{4+} \text{Fe}_{0.03}^{3+} \text{Fe}_{0.02}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.75}^{2-} V_{0.25}^{(a)}$	1.199
0.10	$\left\{ \text{La}_{0.57}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.15}^{(c)} (\text{Mn}_{0.09}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.64}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+} \text{Fe}_{0.05}^{3+} \text{Fe}_{0.04}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.75}^{2-} V_{0.25}^{(a)}$	1.200
0.15	$\left\{ \text{La}_{0.57}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.15}^{(c)} (\text{Mn}_{0.09}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.56}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \text{Fe}_{0.07}^{3+} \text{Fe}_{0.07}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.75}^{2-} V_{0.25}^{(a)}$	1.201
0.20	$\left\{ \text{La}_{0.57}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.15}^{(c)} (\text{Mn}_{0.09}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.45}^{3+} \text{Mn}_{0.36}^{4+} \text{Fe}_{0.06}^{3+} \text{Fe}_{0.13}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.75}^{2-} V_{0.25}^{(a)}$	1.201

## 3.2. Магнитные свойства

На рис. 2 приведены температурные зависимости абсолютных значений дифференциальной магнитной восприимчивости манганит-лантановой керамики.

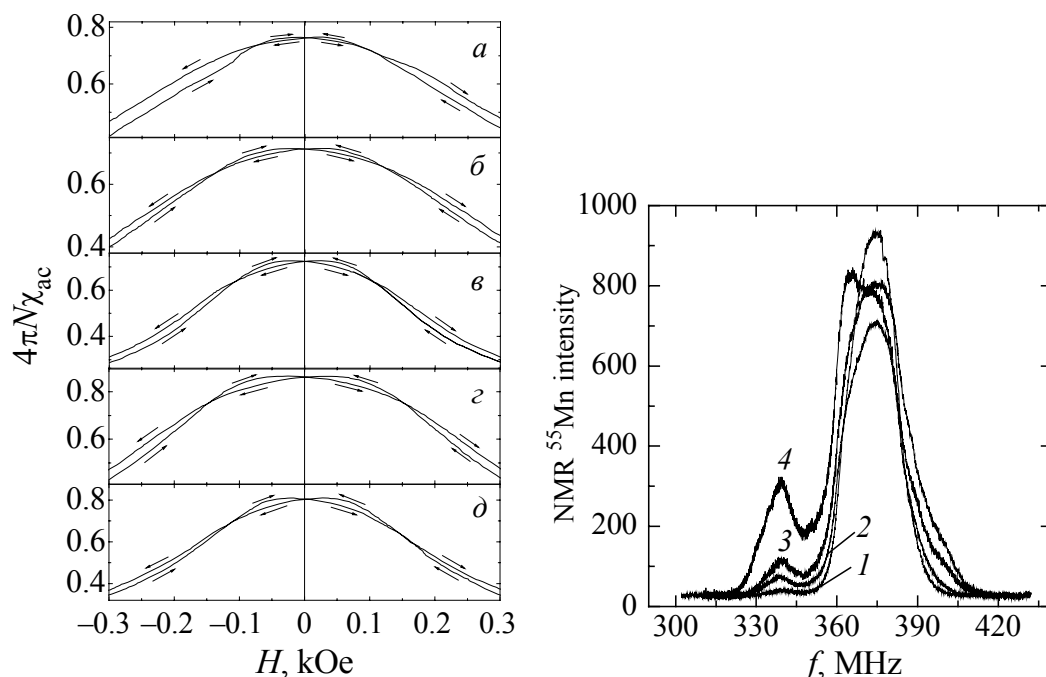


**Рис. 2.** Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $-\Delta-$  —  $x = 0$ ,  $-\square-$  —  $0.05$ ,  $-\blacklozenge-$  —  $0.10$ ,  $-\circ-$  —  $0.15$ ,  $-\bullet-$  —  $0.20$

Калибровку проводили с учетом размагничивающего фактора  $N$  образцов на ферромагнитном никеле. С увеличением  $x$  значительно понижается температура фазового перехода ферро–парамагнетик  $T_c$  от 356 ( $x = 0$ ) до 180 К ( $x = 0.2$ ) и повышается магнитная неоднородность  $\Delta T_c$  от 47 ( $x = 0$ ) до 136 К ( $x = 0.2$ ) вследствие ослабления ионами  $\text{Fe}^{3+}$  высокочастотного электронно-дырочного обмена между  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  и изменения их соотношения (таблица). При этом доля ферромагнитной фазы находится в интервале 80–95%, максимальные ее значения характерны для  $x = 0.15$ .

Особый интерес представляет аномальный гистерезис  $\chi_{\text{ac}}$ , наблюдаемый в слабых магнитных полях ( $H \sim 70$  Ое) (рис. 3), который связан с однонаправленной обменной анизотропией взаимодействия между магнитными моментами ферромагнитной матрицы и антиферромагнитного наноструктурного кластера [17–19].

Информацию о локальных магнитных и валентных состояниях ионов марганца, находящихся в высокочастотном электронно-дырочном обмене, характеризуют спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  (рис. 4). С повышением  $x$  уменьшается



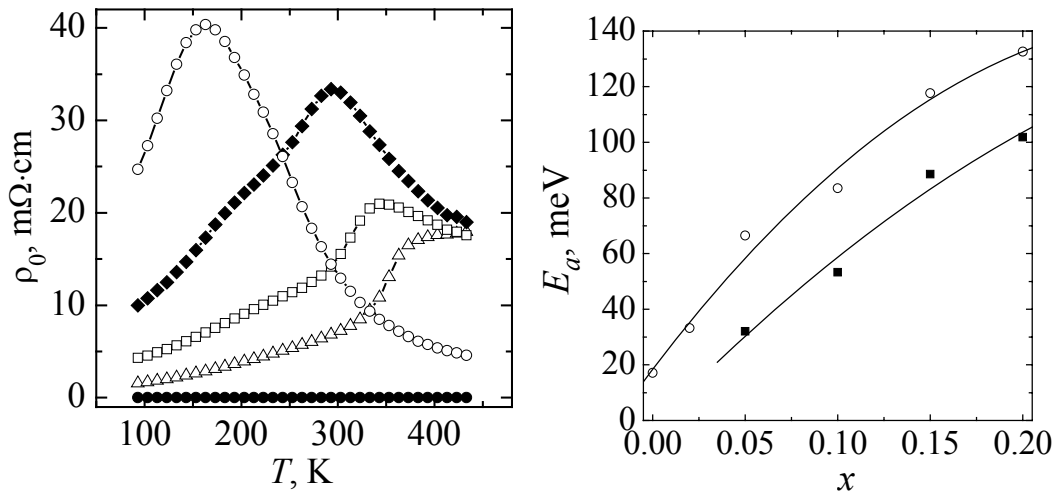
**Рис. 3.** Аномальный гистерезис магнитной восприимчивости при 77 К в слабых полях керамики  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $a - x = 0$ ,  $\text{б} - 0.05$ ,  $\text{в} - 0.10$ ,  $\text{г} - 0.15$ ,  $\text{д} - 0.20$

**Рис. 4.** Спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  при 77 К керамики  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $1 - x = 0.02$ ,  $2 - 0.07$ ,  $3 - 0.10$ ,  $4 - 0.15$

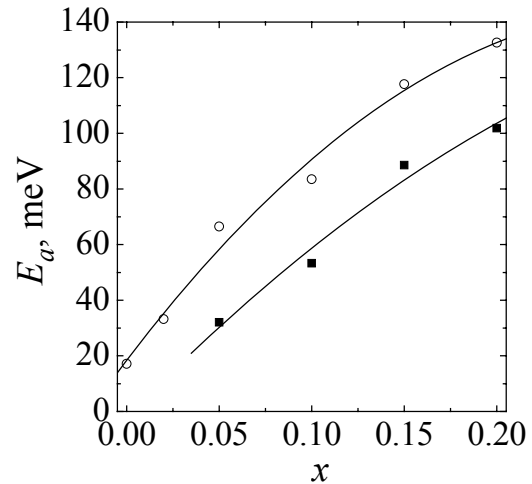
основная резонансная частота, увеличивается ширина спектра и его асимметрия, особенно в низкочастотную область. Широкие асимметричные спектры свидетельствуют о высокочастотном электронно-дырочном обмене в  $B$ -позициях между ионами  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  и неоднородности их окружения другими ионами и дефектами. Появление в области пониженных частот спутных уширений подтверждает частичную локализацию ионов  $\text{Mn}^{4+}$  вблизи которых из принципа электронейтральности должны находиться ионы  $\text{Sr}^{2+}$  и катионные вакансии.

### 3.3. Резистивные свойства

О наличии фазового перехода металл–полупроводник свидетельствует температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho_0$  керамических образцов (рис. 5), температура  $T_{ms}$  которого аналогично  $T_c$  понижается от 383 ( $x = 0.02$ ) до 163 К ( $x = 0.15$ ). Для  $x = 0$  полупроводниковая область сглажена, и падение  $\rho_0$  при росте температуры выше  $T_{ms}$  практически отсутствует. Это, возможно, связано с определенной концентрацией вакансий и соотношением  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Независимость  $\rho_0$  от температуры в этом интервале обусловлена, по-видимому, компенсирующим влиянием двух конкурирующих механизмов электропроводности – металлического и полупроводникового, что наблюдается при определенном соотношении  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , т.е. при определенном соотношении концентраций электронов и дырок, способных образовывать при взаимодействии поляроны.



**Рис. 5.** Температурная зависимость удельного сопротивления керамики  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $-\triangle-$   $x = 0$ ,  $-\square-$   $0.05$ ,  $-\blacklozenge-$   $0.10$ ,  $-\circ-$   $0.15$ ,  $-\bullet-$   $0.20$



**Рис. 6.** Концентрационные зависимости энергии активации для керамики  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $-\blacksquare-$  — активационный процесс,  $-\circ-$  — активационный процесс диффузионного типа

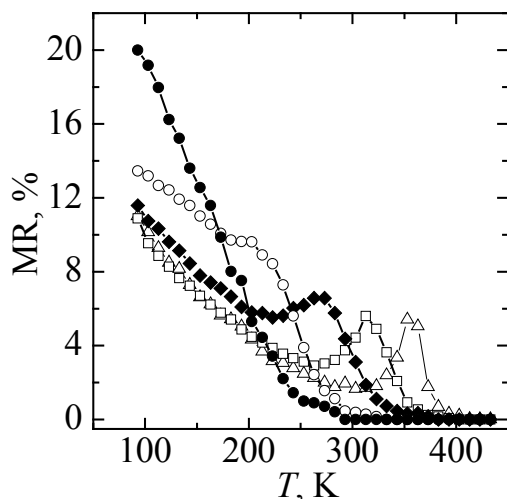
Повышение содержания  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающего  $\text{Mn}^{3+}$  (таблица), приводит к росту  $\rho_0$  при  $T_p$  в 10 раз вследствие как изменения соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , так и нарушения высокочастотного электронно-дырочного обмена между ними ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Ценную информацию для выяснения механизма электропроводности и дефектности структуры представляет энергия активации  $E_a$  [20,21], определенная для полупроводниковой области температур из уравнения обычного активационного процесса  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$  (кривая 1 на рис. 6) и для активационного процесса диффузионного типа  $\rho = (kT)/ne^2D \exp(E_a/kT)$ , где  $D = a^2\nu$  — коэффициент диффузии,  $e$  и  $n$  — заряд и его концентрация соответственно (кривая 2).

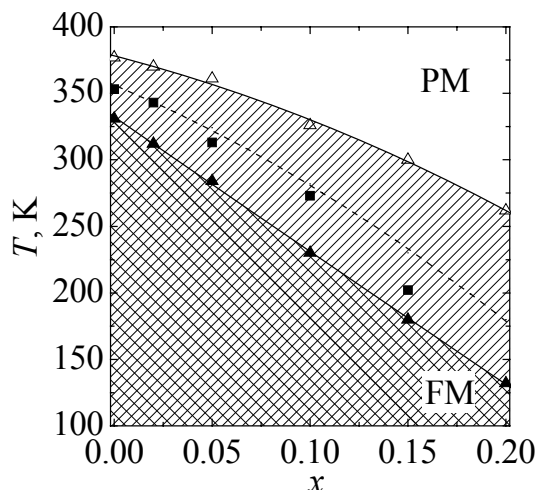
Увеличение энергии активации при замещении сверхстехиометрического марганца ионами железа (рис. 6) вызвано ослаблением ионами  $\text{Fe}^{3+}$  высокочастотного электронно-дырочного обмена  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  и повышением степени локализации носителей заряда, в частности для  $\text{Mn}^{4+}$ , что видно из ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  (см. рис. 4).

### 3.4. Магниторезистивные свойства

Поскольку манганит-лантановые перовскиты представляют непосредственный интерес как магниторезистивные материалы, на рис. 7 приведены температурные зависимости MR для образцов различных составов. Как и для большинства керамических манганитоперовскитов [22–24], наблюдается два типа MR-эффекта:



**Рис. 7.** Температурная зависимость магниторезистивного эффекта ( $H = 5$  kOe) керамики  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $-\triangle-$   $x = 0$ ,  $-\square-$   $0.05$ ,  $-\blacklozenge-$   $0.10$ ,  $-\circ-$   $0.15$ ,  $-\bullet-$   $0.20$



**Рис. 8.** Фазовая диаграмма  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ) (PM, FM – соответственно парамагнитное и ферромагнитное состояния)

1) вблизи температур фазовых переходов  $T_c$  и  $T_{ms}$  – это  $T_p$  (пик MR), связан с рассеянием носителей зарядов на внутрикристаллитных неоднородностях;

2) в низкотемпературной области (туннельного типа), обусловлен рассеянием на мезоструктурных межкристаллитных границах, величина которого значительно превышает первый.

В керамике величина MR-эффекта первого типа может превышать величину MR-эффекта второго типа.

Температура пика MR-эффекта, наблюдаемая вблизи фазовых переходов, аналогично температурам  $T_c$  и  $T_{ms}$  понижается с увеличением степени замещения сверхстехиометрического марганца ионами железа от 353 ( $x = 0$ ) до 202 K ( $x = 0.15$ ).

Отдельный интерес представляет магнитная фазовая диаграмма (рис. 8), которая построена на основе анализа температурной зависимости  $\chi_{ac}$ . Из этой диаграммы видно, что установление дальнего магнитного порядка происходит через область, в которой устанавливается ближний магнитный порядок. Максимальную скорость упорядочения магнитного момента (штриховая линия на фазовых диаграммах) характеризует точка перегиба внутри интервала  $\Delta T_c$ , который соответствует магнитной неоднородности. Следует отметить, что температура пика MR-эффекта  $T_p$  хорошо совпадает с температурой, соответствующей максимальной скорости магнитного упорядочения.

Расширение температурного интервала перехода из ферро- в парамагнитное состояние (магнитная неоднородность) связано, по-видимому, не

только со структурной неоднородностью (анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры), но и плоскостным магнитным расслоением перовскитовой решетки.

#### 4. Заключение

На основании комплексных исследований влияния замещений сверхстехиометрического марганца ионами железа в манганит-лантановой керамике  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0-0.20$ ), спеченной при  $1350^\circ\text{C}$ , сделаны следующие выводы.

Образцы содержат ромбоэдрическую  $R\bar{3}c$  перовскитовую фазу, параметры решетки которой слабо увеличиваются при повышении  $x$ , что связано с равенством ионных радиусов  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r = 0.785 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.785 \text{ \AA}$ ) и большим ионным радиусом  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.92 \text{ \AA}$ ). Согласование характера и величин относительных изменений  $\Delta a/a_0$  и  $\Delta r/r_0$  получено для дефектной перовскитовой структуры, содержащей анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры, образованные ионами  $\text{Mn}^{2+}$  в  $B$ -позициях и  $\text{Mn}^{4+}$  в  $A$ -позициях.

Замещение сверхстехиометрического марганца ионами Fe в  $B$ -позициях до  $x = 0.15$  приводит к увеличению удельного сопротивления  $\rho$  и значительному понижению температур фазовых переходов металл–полупроводник  $T_{ms}$ , ферро–парамагнетик  $T_c$  и пика магниторезистивного эффекта  $T_p$  вследствие нарушения обменного взаимодействия  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ . Резкое уменьшение  $\rho$  для  $x = 0.2$ , возможно, связано с повышением проводимости за счет высокочастотного обмена  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

Аномальный гистерезис  $\chi$  объяснен однонаправленной анизотропией обменного взаимодействия между магнитными моментами ослабленной дефектами ферромагнитной матрицы и антиферромагнитного наноструктурного кластера.

Широкие асимметричные спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  свидетельствуют о высокочастотном электронно-дырочном обмене в  $B$ -позициях между  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  и неоднородности их окружения другими ионами и дефектами. Замещение сверхстехиометрического марганца ионами железа приводит к частичной локализации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  вследствие повышения их концентрации и нарушения высокочастотного электронного обмена с  $\text{Mn}^{3+}$ .

Увеличение энергии активации вызвано ослаблением высокочастотного электронно-дырочного обмена  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  и повышением степени локализации носителей заряда.

Величина низкотемпературного MR-эффекта туннельного типа, обусловленного рассеянием на мезоструктурных межкристаллитных границах, превосходит величину MR-эффекта вблизи температур фазовых переходов, связанную с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры.

1. D.M. Edwards, Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).
2. E.L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
3. E. Dagotto, J. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
4. М.Ю. Казан, К.И. Кузель, УФН **171**, 577 (2001).
5. M. Machida, N. Hsuichi, Y. Yoneda et al., J. Magn. Magn. Mater. **226–230**, 2054 (2001).
6. В.П. Пащенко, М.І. Носанов, О.А. Шемяков и др., Патент на винахід, UA 45153A, Бюл. № 3 (2003).
7. S. Valencia, Li. Balcells, B. Martiner et al., J. Appl. Phys. **93**, 8059 (2003).
8. J.C. Loudon, S. Cox, A.J. Willims, J.P. Attfield, P.B. Littlewood, P.A. Midgley, N.D. Mathur, Phys. Rev. Lett. **94**, 097202 (2005).
9. P. Mandal, B. Ghosh, Phys. Rev. **B68**, 014422 (2003).
10. L.K. Leung, A.H. Morrish, Phys. Rev. **B15**, 2485 (1977).
11. В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев, Неорган. материалы **35**, 1509 (1999).
12. V. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, M. Arciszewska, Yu. Bukhantsev, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **246**, 40 (2002).
13. А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, ФТТ **50**, 1257 (2008).
14. В.П. Пащенко, А.В. Пащенко, А.Г. Сильчева, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.Я. Сычева, Н.Г. Кисель, В.В. Бурховецкий, В.П. Комаров, ФТВД **19**, № 3, 24 (2009).
15. В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Н. Варюхин, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, ФНТ **33**, 870 (2007).
16. R.D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
17. В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак, ФТТ **45**, 870 (2003).
18. К.Б. Власов, А.И. Мицек, ФММ **14**, 498 (1962).
19. К.П. Белов, УФН **169**, 797 (1999).
20. J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
21. N.F. Mott, Adv. Phys. **50**, 865 (2001).
22. V.D. Doroshev, V.A. Borodin, V.I. Kamenev, A.S. Mazur, T.N. Tarasenko, A.I. Tovstolytkin, S.V. Trukhanov, J. Appl. Phys. **104**, 93909 (2008).
23. А.В. Пащенко, А.А. Шемяков, В.П. Пащенко, В.А. Турченко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Ю.В. Медведев, Б.М. Эфрос, Г.Г. Левченко, ФТТ **51**, 1127 (2009).
24. N.H. Sinh, V.T. Mai, P.H. Quang, Adv. Natural Sci. **7**, 37 (2006).

Г.Г. Сильчева, О.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко,  
О.О. Шемяков, В.О. Турченко, Ю.М. Гуфан

## СТРУКТУРА, ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ, МАГНІТНІ ТА ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ МАНГАНІТ-ЛАНТАНОВИХ ПЕРОВСКІТІВ

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

Рентгеноструктурними, резистивними, магнітними ( $\chi$ , ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ ) та магніторезистивними дослідженнями кераміки  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0-0.20$ ), спеченої

при  $t_{\text{ann}} = 1350$  C, встановлено закономірності впливу  $x$  на структуру, фазові переходи та магніторезистивні властивості. Широки асиметричні спектри ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  свідчать про високочастотний електронно-дірковий обмін між іонами  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  та неоднорідність їхнього оточення іншими іонами і дефектами. Заміщення надстехіометричного марганцю призводить до часткової локалізації іонів  $\text{Mn}^{4+}$ . Зменшення  $T_c$ ,  $T_{ms}$  і зростання енергії активації з ростом  $x$  пов'язані з порушенням іонами Fe високочастотного електронного обміну між  $\text{Mn}^{3+}$  і  $\text{Mn}^{4+}$ . Аномальний гістерезис  $\chi$  розтлумачено однонаправленою обмінною анізотропією між магнітними моментами дефектної ферромагнітної матриці та антиферромагнітного наноструктурного кластера. Магніторезистивний ефект поблизу фазових переходів обумовлений розсіюванням на внутрікристалітних неоднорідностях, а в низькотемпературній області – тунелюванням на міжкристалітних мезоструктурних неоднорідностях.

**Ключові слова:** манганіт-лантанові перовскіти, дефектність структури, фазові переходи, магніторезистивний ефект, аномальний гістерезис

*A.G. Silcheva, A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko', V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, A.A. Shemyakov, V.A. Turchenko, Yu.M. Gufan*

## STRUCTURE, PHASE TRANSITIONS, MAGNETIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF MANGANITE-LANTHANUM PEROVSKITES

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

From the X-ray diffraction, resistive, magnetic ( $\chi$ ,  $^{55}\text{Mn}$  NMR) and magnetoresistive (MR) researches of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0-0.20$ ) ceramics sintered at  $t_{\text{ann}} = 1350$  C the regularities have been revealed for  $x$  effect on the structure, phase transitions and magnetoresistive properties. The broad asymmetric  $^{55}\text{Mn}$  NMR spectra point to the high-frequency electron-hole exchange between the  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  ions and to inhomogeneity of their surrounding by other ions and defects. The substitution of superstoichiometric manganese leads to a partial localization of ions  $\text{Mn}^{4+}$ .  $T_c$  and  $T_{ms}$  decrease and activation energy increase with  $x$  growth are explained by the disturbance of the high-frequency exchange interaction between  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  by Fe ions. The anomalous hysteresis of  $\chi$  is explained by unidirectional exchange anisotropy between magnetic moments of the defective ferromagnetic matrix and antiferromagnetic nanostructure cluster. The MR-effect in the vicinity of phase transitions is associated with the scattering from intracrystallite inhomogeneities, and the low-temperature MR-effect is governed by the tunneling at the intercrystallite mesostructural inhomogeneities.

**Keywords:** manganite-lanthanum perovskites, defective structures, phase transitions, magnetoresistance, anomalous hysteresis

**Fig. 1.** Concentration dependences of lattice parameter  $a$  and unit cell volume  $V$  for ceramics  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ )

**Fig. 2.** Temperature dependences of the absolute differential magnetic susceptibility for ceramics  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $-\Delta-$  –  $x = 0$ ,  $-\square-$  –  $0.05$ ,  $-\blacklozenge-$  –  $0.10$ ,  $-\circ-$  –  $0.15$ ,  $-\bullet-$  –  $0.20$



**Fig. 3.** Anomalous hysteresis of magnetic susceptibility at 77 K in weak fields for ceramics  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $a - x = 0$ ,  $b - 0.05$ ,  $c - 0.10$ ,  $d - 0.15$ ,  $e - 0.20$

**Fig. 4.**  $^{55}\text{Mn}$  NMR spectra at 77 K for ceramics  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $1 - x = 0.02$ ,  $2 - 0.07$ ,  $3 - 0.10$ ,  $4 - 0.15$

**Fig. 5.** Temperature dependence of resistivity for ceramics  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $-\Delta-$   $x = 0$ ,  $-\square-$   $0.05$ ,  $-\blacklozenge-$   $0.10$ ,  $-\circ-$   $0.15$ ,  $-\bullet-$   $0.20$

**Fig. 6.** Concentration dependences of activation energy for  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $-\blacksquare-$  activation process,  $-\circ-$  diffusion-type activation process

**Fig. 7.** Temperature dependence of magnetoresistance ( $H = 5$  kOe) for ceramics  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $-\Delta-$   $x = 0$ ,  $-\square-$   $0.05$ ,  $-\blacklozenge-$   $0.10$ ,  $-\circ-$   $0.15$ ,  $-\bullet-$   $0.20$

**Fig. 8.** Phase diagram of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ) (PM, FM – paramagnetic and ferromagnetic states, respectively)

PACS: 81.40.Vw

V.N. Varyukhin, T.T. Moroz, V.S. Abramov

## INFLUENCE OF PRELIMINARY HYDROSTATIC PRESSURE TREATMENT ON THE ELECTRICAL RESISTANCE AND STRUCTURE OF AMORPHOUS $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ ALLOY

Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine  
72 R. Luxemburg st., Donetsk, 83114, Ukraine

Received November 25, 2009

*The effect of preliminary pressure treatment (PT) on peculiarities of changes in electrical resistance  $R$  and structure of the amorphous  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  alloy during a constant-rate heating to temperatures under the crystallization onset temperature has been studied using the resistance measurement and X-ray diffraction (XRD) methods. Preliminary PT has been done at 300 K ( $P = 1$  GPa) in the repetitive static mode for different number  $N$  of loading cycles ( $N = 1, 3, 5$ ). The XRD data show that the amorphous state of the studied alloy is conserved but its fine structure has changed after PT, as observed by variation of halo parameters. It has been found that after PT with an increase in the number  $N$  of loading cycles, the ordering of the original amorphous structure is enhanced, while after heating from 828 to 843 K, the disordering growth is enhanced. Anomalies of  $R$  (a minimum at 497 K and a sharp rise in the range of 800–843 K) observed in the dependence  $R(T)$  of the original amorphous alloy are present after the PT too. They seem to be due to structural phase transitions of amorphous alloy during heating.*

**Keywords:** hydrostatic pressure, amorphous alloy, structure, halo, electrical resistance

### 1. Introduction

Amorphous metal alloys (AA) refer to thermodynamically nonequilibrium systems in which the structure relaxation and crystallization processes develop under an external influence, such as temperature, pressure, deformation, etc. High-pressure effect on AA crystallization process gives changes in the temperature  $T_s$  of crystallization onset and in the sequence of crystalline phase precipitation, thus favoring the formation of structures with a more close packing of atoms. Most literary data [1–3] show that there is an increase in  $T_s$  with pressure growth during heating the AA under pressure. The conventional explanation is as follows. As the diffusion-controlled process of AA crystallization proceeds by the nucleation and the growth mechanism, the pressure results in decreasing the diffusion mobility of atoms and, as a consequence, in a more difficult crystallization proc-

ess, i.e. in  $T_s$  increase. However, for a number of alloys ( $\text{Ti}_{80}\text{Si}_{20}$ ,  $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$ ) an opposite effect is observed, viz.  $T_s$  decreases with pressure increase. A thermodynamic model [4] has been proposed to describe the nucleation process during AA crystallization under pressure with a special attention paid to the formation (especially at early stages) of the amorphous–crystalline phase interface. Calculations done within the model explain both the increase (for amorphous Se and  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ ) and decrease (for  $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$ ) of AA thermal stability under pressure.

Of obvious interest is the behaviour of some AA of the Co–Fe–Cr–Si–B system in the process of crystallization. According to Cziraki et al. [5], the crystallization of Fe–M–B–Si (M = Co, Cr, Mn, Ni) amorphous alloys results in a specific microstructure which is presumably composed of nanocrystals 1–3 nm in diameter. In addition, the process is accompanied by a pronounced heat release and anomalous rise in the resistance  $R$  in the corresponding temperature range. The amorphous  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  alloy under study shows a similar behaviour of  $R$  during heating. We have studied the effect of preliminary pressure treatment (PT) on nanocrystallization process for this alloy [6]. It has been shown that after PT, the thermal stability of the alloy decreases. Nanocrystallization mechanism, sequence of the crystalline phase precipitation and the phase composition of the crystallization products do not change. And there is a tendency to reducing the crystal dimensions of the stable crystalline phase.

This paper is aimed at studying the influence of hydrostatic pressure treatment on peculiarities of changes in electrical resistance and structure of the amorphous  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  alloy during a constant-rate heating to temperatures under the crystallization onset temperature.

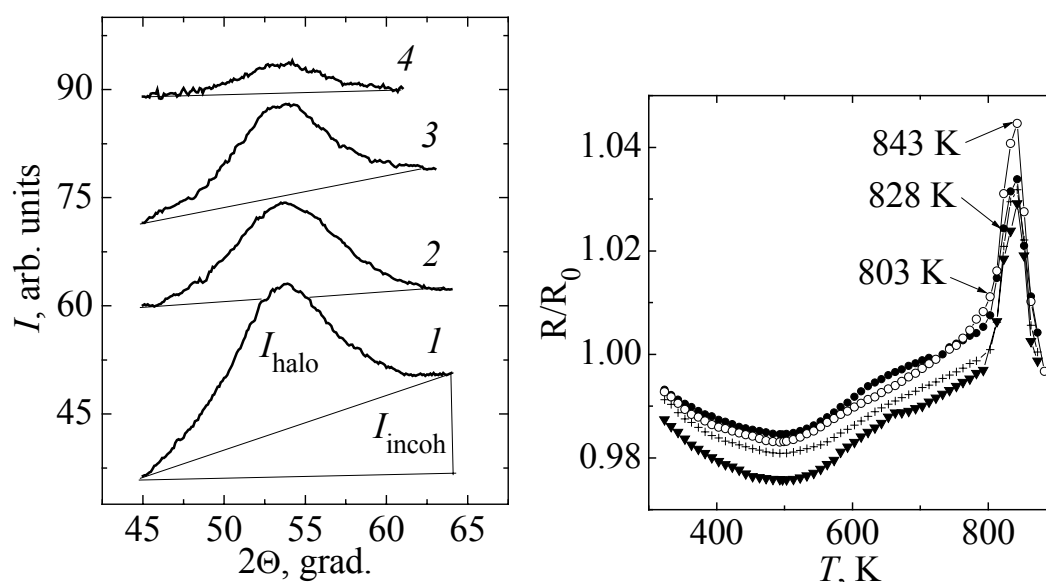
## 2. Experimental

The investigated was the amorphous  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  alloy prepared by melt spinning to have a 12 mm wide and 0.03 mm thick tape. Preliminary PT was done at 300 K in a repetitive static mode with the number  $N = 1, 3, 5$  of loading cycles and at  $P = 1$  GPa. The samples having the dimension  $0.03 \times 1.5 \times 25$  mm were placed along the axis of high-pressure chamber whose cavity was filled with a working fluid. The chamber was loaded by means of a hand-power press. The rate of pressure pick up – 15 MPa/s, the rate of unloading – 6 MPa/s, the pressure was maintained for 180 s, and nonhydrostaticity along liquid column –  $4 \cdot 10^{-3}$  GPa/mm for  $P = 1$  GPa.

The resistance measurement and XRD methods have been used in this work. The electrical resistance  $R$  of the samples was measured (the error of  $\pm 2 \cdot 10^{-5} \Omega$ ) by a standard four-probe dc method. The voltage at the sample (proportional to  $\Delta R$ ) and temperature  $T$  (accuracy  $\pm 1.5$  K) during the heating were recorded by a dc six-channel KSP-4 potentiometer. The heating rate was maintained constant at 0.25 K/s. The results were analyzed in the form of  $R(T)$  dependence normalized to value  $R_0$  measured at 300 K prior the sample heating. XRD photographs were taken from polished sections in an RKU-114 Debye–Scherrer powder camera (URS-55 X-ray generator, filtered cobalt radiation).

### 3. Results and discussion

The XRD data represented in Fig. 1 (curve 1) show the initial state of the alloy studied to be amorphous: microphotogram of the sample shows a broad diffuse halo; there are no peaks corresponding to crystal phases. After preliminary PT the amorphous state is conserved but its fine structure alters as shown by changes in halo parameters such as the integrated width  $\beta_1$  and the relative integrated intensity  $\xi$  ( $\xi = I_{\text{halo}}/(I_{\text{halo}} + I_{\text{incoh}})$ , where  $I_{\text{halo}}$  and  $I_{\text{incoh}}$  are integrated intensities of the halo and the incoherent scattering of X-rays from the studied sample). With an increase in the number  $N$  of PT loading cycles,  $\beta_1$  decreases while the degree of structure ordering  $\xi$  increases. The angle corresponding to the maximum of halo does not change and responds to that of coordination sphere of 0.1978 nm the most probable radius close to the position of the most intense line of  $\text{Co}_3\text{B}$  phase.



**Fig. 1.** Microphotograms from  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  alloy without the PT (curve 1 –  $\xi = 0.5$ ,  $\beta_1 = 7.8^\circ$ ) and after the PT: 2 –  $N = 1$ ,  $\xi = 0.8$ ,  $\beta_1 = 7.4^\circ$ ; 3 –  $N = 3$ ,  $\xi = 0.6$ ,  $\beta_1 = 7.2^\circ$ ; 4 –  $N = 5$ ,  $\xi = 0.8$ ,  $\beta_1 = 5.8^\circ$

**Fig. 2.** Temperature dependences of  $R/R_0$  for  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  alloy (the heating rate of 0.25 K/s) without (●) and after the PT for  $N = 1$  (○), 3 (+), 5 (▼)

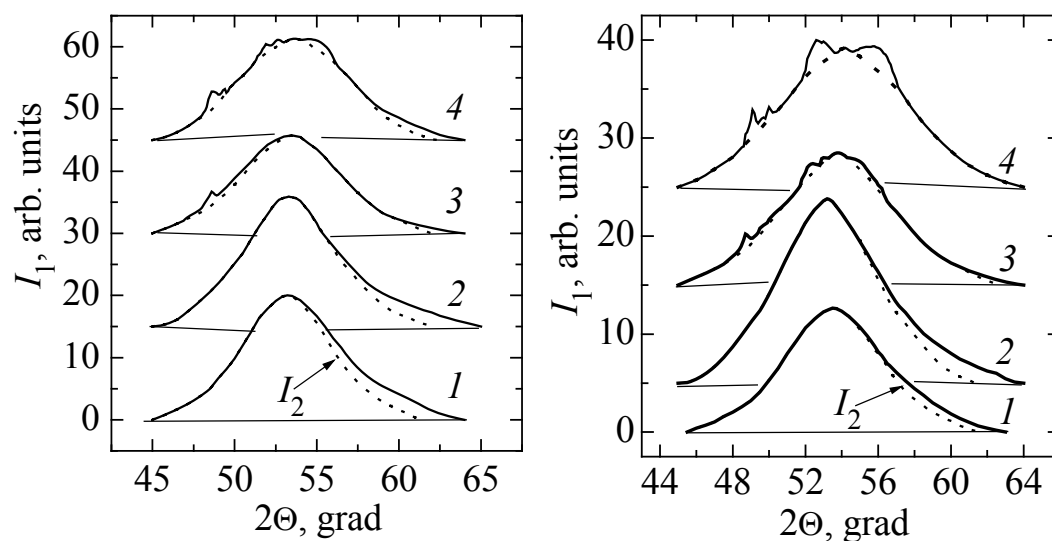
Fig. 2 illustrates the curves of changes in relative resistance  $R/R_0$  of alloy samples (without and past PT) for a constant rate heating to 873 K. The curves consist of two distinct parts (300–773, 773–873 K). At first part, the attention is turned to a smooth transition from negative to positive values of the temperature coefficient of resistance with the minimum  $R/R_0$  (for the alloy without PT) at  $T_m = 497$  K. For the second range,  $R/R_0$  shows a sharp maximum at  $T_s = 843$  K.

The temperature  $T_m$  is changed insignificantly for the samples after PT at  $N = 1$  and  $N = 3$ , whereas it transforms into the temperature plateau of 493–503 K for

that after PT at  $N = 5$ . The value  $T_s$  for all the samples (with no and past PT) remains constant and equals 843 K. And the larger the  $N$  of PT cycles the lower are corresponding  $R/R_0$  curves for the samples past a preliminary PT.

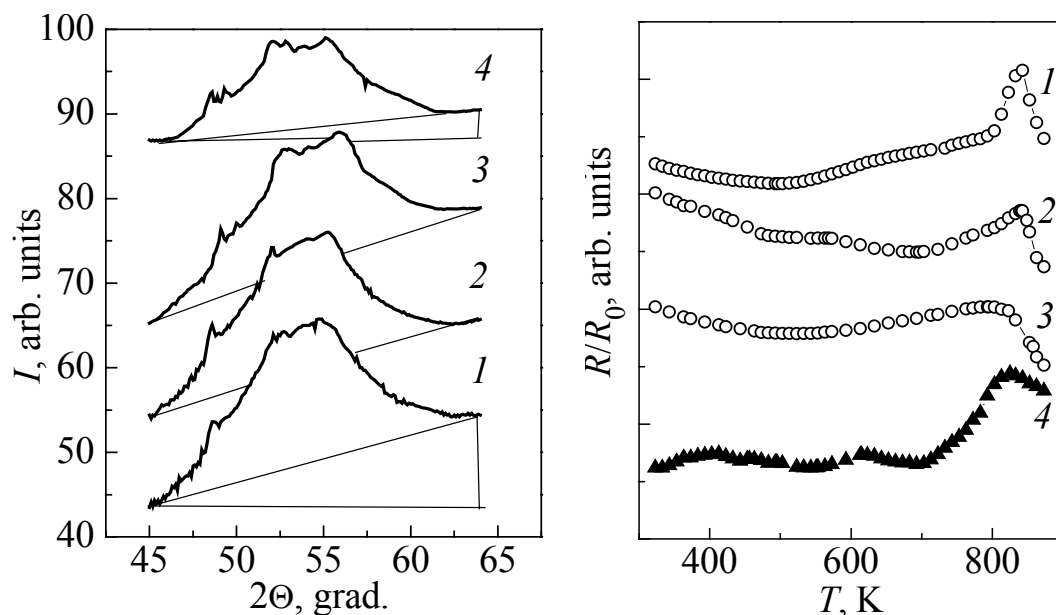
The method of quenching was used to follow the evolution of diffraction patterns from samples (without and past the PT) in the initial and heated states. The samples were heated at the same (0.25 K/s) rate to temperatures corresponding to the singled out points (Fig. 2, curve 1), water-quenched, then the XRD analysis was performed. The results are shown in Figs. 3–5. The samples were heated once more to 873 K, the resulting temperature dependences of  $R/R_0$  are illustrated in Fig. 6.

Within the cluster model and the representation on the presence of multimini-  
mum potential, the AA structure could be represented as an ensemble of clusters  
confined by more or less rigid bonds and of an intercluster layer. Then the dif-  
fraction pattern from the AA samples is a result of X-ray scattering superposition  
from those components of the structure. The intercluster layer is the main con-  
tributor to the incoherent X-ray scattering. With the above representations taken  
into consideration we have constructed curves  $I_1(2\theta)$  shown in Fig. 3 and 4 by  
subtraction from the X-ray scattering intensity  $I(2\theta)$ , the incoherent scattering  
intensity  $I_{\text{incoh}}(2\theta)$  for the same  $(2\theta)$  slip angle of a particular diffraction pattern. To  
follow changes in curve profiles depending on PT and heating temperature, we  
show the corresponding symmetric curves  $I_2(2\theta)$  by dotted lines. Under the figure,



**Fig. 3.** Microphotograms from  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  alloy without the PT in as-quenched amorphous state (curve 1 –  $2\theta_m = 53.8^\circ$ ,  $\beta_1 = 7.8^\circ$ ,  $\beta_2 = 6.9^\circ$ ,  $\eta = 0.63$ ) and after heating followed by water quenching: 2 – heating to 803 K,  $2\theta_m = 53.5^\circ$ ,  $\beta_1 = 7.7^\circ$ ,  $\beta_2 = 7.1^\circ$ ,  $\eta = 0.63$ ; 3 – 828 K,  $2\theta_m = 53.8^\circ$ ,  $\beta_1 = 8.0^\circ$ ,  $\beta_2 = 7.6^\circ$ ,  $\eta = 0.65$ ; 4 – 843 K,  $2\theta_m = 54.0^\circ$ ,  $\beta_1 = \beta_2 = 8.1^\circ$ ,  $\eta = 0.63$

**Fig. 4.** Microphotograms from  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  alloy after the PT ( $N = 3$ ) without (curve 1 –  $2\theta_m = 53.8^\circ$ ,  $\beta_1 = 7.2^\circ$ ,  $\beta_2 = 6.8^\circ$ ,  $\eta = 0.56$ ) and after heating followed by water quenching: 2 – heating to 803 K,  $2\theta_m = 53.5^\circ$ ,  $\beta_1 = 7.3^\circ$ ,  $\beta_2 = 6.8^\circ$ ,  $\eta = 0.66$ ; 3 – 828 K,  $2\theta_m = 53.8^\circ$ ,  $\beta_1 = 7.5^\circ$ ,  $\beta_2 = 7.3^\circ$ ,  $\eta = 0.70$ ; 4 – 843 K,  $2\theta_m = 54.0^\circ$ ,  $\beta_1 = \beta_2 = 8.4^\circ$ ,  $\eta = 0.95$



**Fig. 5.** Microphotograms from  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  alloy after heating to 843 K followed by water quenching: without the PT (curve 1 –  $\delta = 2.8\%$ ) and after the PT for  $N = 1$ ,  $\delta = 2.8\%$  (curve 2);  $N = 3$ ,  $\delta = 6.2\%$  (3);  $N = 5$ ,  $\delta = 6.7\%$  (4)

**Fig. 6.** Temperature dependences of  $R/R_0$  for  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  alloy (heating rate 0.25 K/s) without PT in as-quenched amorphous state (curve 1) and after heating followed by water quenching: 2 – heating to 828 K; 3 – 843 K; 4 – 843 K (after the PT,  $N = 5$ )

values  $2\theta_m$ , of the maximum intensity angles,  $\beta_1$  and  $\beta_2$  of curves  $I_1(2\theta)$  and  $I_2(2\theta)$  and values of  $\eta = H_{\text{incoh}}/H_{\text{coh}}$  ( $H_{\text{incoh}}$ ,  $H_{\text{coh}}$  – the maximum intensities of the incoherent and coherent (halo) X-ray scattering in the studied interval  $2\theta = 45\text{--}65^\circ$ ) are shown.

The amorphous state of metal alloys is unstable from thermodynamic point of view, that is why a preliminary PT, the same as any external influence, will, in our opinion, favour the development of structural relaxation process. The XRD results (Figs. 1, 3, 4) show that after PT there are irreversible changes in the as-prepared amorphous alloy structure: an increase in  $N$  of the PT cycles,  $\xi$  which is a measure of structure ordering, grows, while  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  and halo asymmetry decrease. It points to the fact that the processes of ordering and decreasing of the internal stress level are in progress in the original amorphous structure of studied alloy after the PT. We back up the opinion [7] that the irreversible structural relaxation is a process related mainly to a change in the topological short-range order of atoms in AA, it proceeds through the recombination or annihilation of the  $n$ - $p$  pairs of the structure defects. The  $n$ -type defects are similar to dispersed free volume elements, and the  $p$ -type defects are the centers of the positive local density fluctuations of structure and might be considered as the anti-free volume. Under heating the defects are redistributed, most probably they are split on a smaller and more stable ones. Being participants of atomic transfer they may influence the AA thermal stability.

As seen from Figs 3–4, the halo asymmetry decreases and finally it becomes negligible with an increase in the samples (without and after PT) heating temperature to 843 K. Then, magnitude  $\eta$ , a measure of structure disordering, does not change practically for samples without the PT, but it grows with an increase in  $N$  of the preliminary PT cycles. At the temperature of 843 K there is, on the one hand, the maximum of  $R$  on the  $R/R_0$  curves (Fig. 2) and, on the other hand, on the halo background there are clear indications of the crystal phases (Fig. 5). The volume fraction  $\delta$  of the crystal phases in the samples after the PT for  $N=3$  and  $N=5$  is twice as large as in that with no the PT and after it for  $N=1$  ( $\delta = I_{cr}/(I_{cr} + I_{halo})$ ;  $I_{cr}$ ,  $I_{halo}$  – integrated intensities of the X-ray scattering from the crystal and amorphous phases). The latter circumstance gives grounds to assume that after the preliminary PT ( $N=3$  and  $N=5$ ) the thermal stability of the alloy is decreased.

The sharp rise in  $R$  (Fig. 2) observed near  $T_s$  in some Co-, Ni-, and Zr-based AA [5,8,9] is mainly explained by two reasons. First, by the process of nanocrystallization which occurs, according to authors [5] simultaneously throughout the sample via composition fluctuations on a wavelength of 10–30 Å and leads to a rise in electrical resistance similar to that during the aging of crystalline alloys, which results from the formation of Guinier–Preston zones. However, the electron-microscope examination revealed no crystalline phase in the samples quenched from  $T_s$ , and their electron diffraction patterns showed only amorphous halo. In [9], it was assumed that the second reason is a change in the scattering mechanism of conduction electrons near  $T_s$ , where the amorphous alloys seem to be similar to overcooled liquids, rather than solid glasses.

Our results can confirm that the first explanation is true: after the heating followed by quenching from 843 K (Fig. 5) in AA structure a crystalline phase has been observed. On the other hand, value of electrical resistance growth  $R_{843}/R_{800} \approx 1.03$  (see Fig. 2) is close to the jump in  $R$  for Co solid–liquid transition [11]. Besides, the analysis of  $R/R_0$  curves (Fig. 6) shows that a 3% crystal phase presence has, during the reheating, resulted in disappearance of the sharp rise of  $R$ , in the samples (without the PT). However for the samples (after PT,  $N=5$ ) containing 6% crystal phase, (curve 4) the effect was observed. The shape of curve 4 is very different from that of the initial curve 4 in Fig. 2. As a whole, the behaviour of the  $R/R_0$  curves of Fig. 6 points to a complex character of the mechanism of charge-carrier scattering with their localization and delocalization at structure non-uniformities.

We relate the minimum of  $R$  on the  $R/R_0$  curves at temperature  $T_m$  (see Fig. 2) to a structural phase transition of the original amorphous state during alloy heating. Similar temperature dependences of  $R/R_0$  were reported for a number of amorphous alloys and were, as a rule, interpreted as those due to changes of the carrier scattering mechanism at structural fluctuations, which are accompanied by the Kondo effect or the Anderson tunneling. If structural units of the amorphous state are magnetic, the temperature of the phase transition may coincide with that of the magnetic transition [11]. For example, from the magnetic susceptibility data for the amorphous  $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.9}\text{Cr}_{6.9}\text{Si}_{7.6}\text{B}_{15}$  alloy of composition close to the pres-

ently discussed one, Degro et al. [12] obtained the magnetic phase transition temperature  $T_c = 493$  K, which is nearly close to the temperature of structural transition (497 K) in our alloy.

#### 4. Conclusion

The XRD data show that the amorphous state of the studied alloy is conserved but its fine structure has changed after PT. It has been found that after PT with an increase in the number  $N$  of PT loading cycles, the ordering of the original amorphous structure is enhanced, while after heating from 828 to 843 K, the disordering growth is observed.

Anomalies of the electrical resistance  $R$  (the minimum at 497 K and the sharp rise in the range of 800–843 K) in  $R/R_0$  curves for the as-quenched amorphous alloy are conserved after the preliminary PT and are evidently related to structural phase transitions. The behaviour of  $R$  for thermally treated samples points to a complex character of the mechanism of carrier scattering at structure defects.

1. *W.K. Wang, H. Iwasaki, C. Suryanarayana, T. Masumoto, K. Fukamichi, Y. Syono, T. Goto*, in: Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 663.
2. *Y. Ogama, K. Nunogaki, S. Endo, M. Kiritani, F.F. Fujita*, in: Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 675
3. *B. Varga, A. Lovas, F. Ye, X.J. Gu, K. Lu*, Mater. Sci. Eng. **A286**, 193 (2000).
4. *F. Ye, K. Lu*, Phys. Rev. **B 60**, 7018 (1999).
5. *A. Cziraki, B. Fogarassy, I. Szabo, B. Albert*, in: Proc. 4 th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 691.
6. *V.N. Varyukhin, T.T. Moroz, V.S. Abramov, V.G. Synkov, V.P. Kravchenko*, High-pressure Physics and Engineering **13**, № 2, 7 (2003) (in Russian).
7. *T. Egami, V. Vitek, D. Srolovitz*, in: Proc. 4 th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 517.
8. *K. Fukamihi, H.M. Kimura, T. Masumoto*, J. Appl. Phys. **52**, 2872 (1981)
9. *O. Haruyama, H.M. Kimura, A. Inoue*, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 209 (1997)
10. *K. Handrich and S Kobe*, Amorphe Ferro und Ferrimagnetika, Akademie, Berlin (1980). Translated under the title Amorfnye Ferro- i Ferrimagnetiki, Mir, Moscow (1982), p. 130–132.
11. *A. Ubbelode*, Melting and Crystal Structure, Calderon Press, Oxford (1965). Translated under the title Plavlenie i Kristallicheskaya Struktura, Mir, Moscow (1969), p. 231.
12. *J. Degro, P. Vojtanik, J. Filipensky, P. Duhaj*, J. Magn. Magn. Mater. **117**, 251 (1992).



*В.М. Варюхин, Т.Т. Мороз, В.С. Абрамов*

## ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ОБРОБКИ ГІДРОСТАТИЧНИМ ТИСКОМ НА ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР ТА СТРУКТУРУ АМОРФНОГО СПЛАВУ $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$

Методами резистометрії та рентгеноструктурного аналізу (РСА) вивчено вплив попередньої обробки тиском (ОТ) на особливості зміни електричного опору  $R$  та структуру аморфного сплаву при нагріванні з постійною швидкістю до температур, які не перевищують температуру початку кристалізації. ОТ проведено при кімнатній температурі у повторно-статичному режимі з різним числом  $N$  циклів навантаження ( $N = 1, 3, 5$ ) при тиску  $P = 1$  ГПа. За даними РСА, після ОТ аморфний стан сплаву, що вивчається, зберігається, але тонка структура гало змінюється. Показано, що зі зростанням  $N$  циклів ОТ зростає упорядкування, а при нагріванні в інтервалі 828–843 К – розупорядкування вихідної структури сплаву. Аномалії  $R$  (мінімум при 497 К та різке зростання в межах 800–843 К), які спостерігаються на залежності  $R(T)$  вихідного аморфного сплаву, після ОТ зберігаються та пов'язані, напевно, зі структурними фазовими перетвореннями аморфного сплаву у процесі нагрівання сплаву.

**Ключові слова:** гідростатичний тиск, аморфний сплав, структура, гало, електричний опір

*В.Н. Варюхин, Т.Т. Мороз, В.С. Абрамов*

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И СТРУКТУРУ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$

Методами резистометрии и рентгеноструктурного анализа (РСА) изучено влияние предварительной обработки давлением (ОД) на особенности изменения электрического сопротивления  $R$  и структуры аморфного сплава  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$  при нагреве с постоянной скоростью до температур не выше температуры начала кристаллизации. ОД проведено при комнатной температуре в повторно-статическом режиме с разным числом  $N$  циклов обработки ( $N = 1, 3, 5$ ) при давлении  $P = 1$  ГПа. По данным РСА, после ОД аморфное состояние изучаемого сплава сохраняется, но тонкая структура гало изменяется. Показано, что с ростом  $N$  циклов ОД растет упорядочение, а при нагреве в интервале 828–843 К – разупорядочение исходной аморфной структуры сплава. Аномалии  $R$  (минимум при 497 К и резкий рост в окрестности 800–843 К), наблюдаемые на зависимости  $R(T)$  исходного аморфного сплава, после ОД сохраняются и связаны, по-видимому, со структурными фазовыми переходами в процессе нагревания сплава.

**Ключевые слова:** гидростатическое давление, аморфное состояние, структура, гало, электрическое сопротивление

PACS: 74.25.Fy, 74.20.De, 74.72.Jt

V.A. Voloshin, V.V. Kuznetsova, T.N. Shevtsova

## PERIODIC CHANGES IN THE STATE OF A 4f METAL COMPOUND UNDER PRESSURE

Donetsk Institute for Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine  
72 R. Luxemburg St., Donetsk, 83114, Ukraine  
E-mail: vika@kiit.net

Received January 5, 2008

*The statement is proved that in the framework of experimentally achievable pressure the existing compounds containing rare-earths can be characterized as those belonging to one of the three states depending on distance RE-O: an electronic state, a vibronic state, in particular a state of electronic-vibronic equilibrium, and a semiconductor-metal state. The hypothesis is put forward that the mechanism of realization of superconducting state in  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  can be considered as a change in the ratio of semiconductor and metallic conductivities in the substance.*

**Keywords:** electronic-vibronic equilibrium, high-temperature superconductivity,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ , conductivity.

### 1. Introduction

In earlier work [1] the properties of 3d configuration of  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.54}\text{MnO}_{3+x}$  were considered and explained within the framework of a hypothesis of electronic-vibronic dynamic equilibrium.

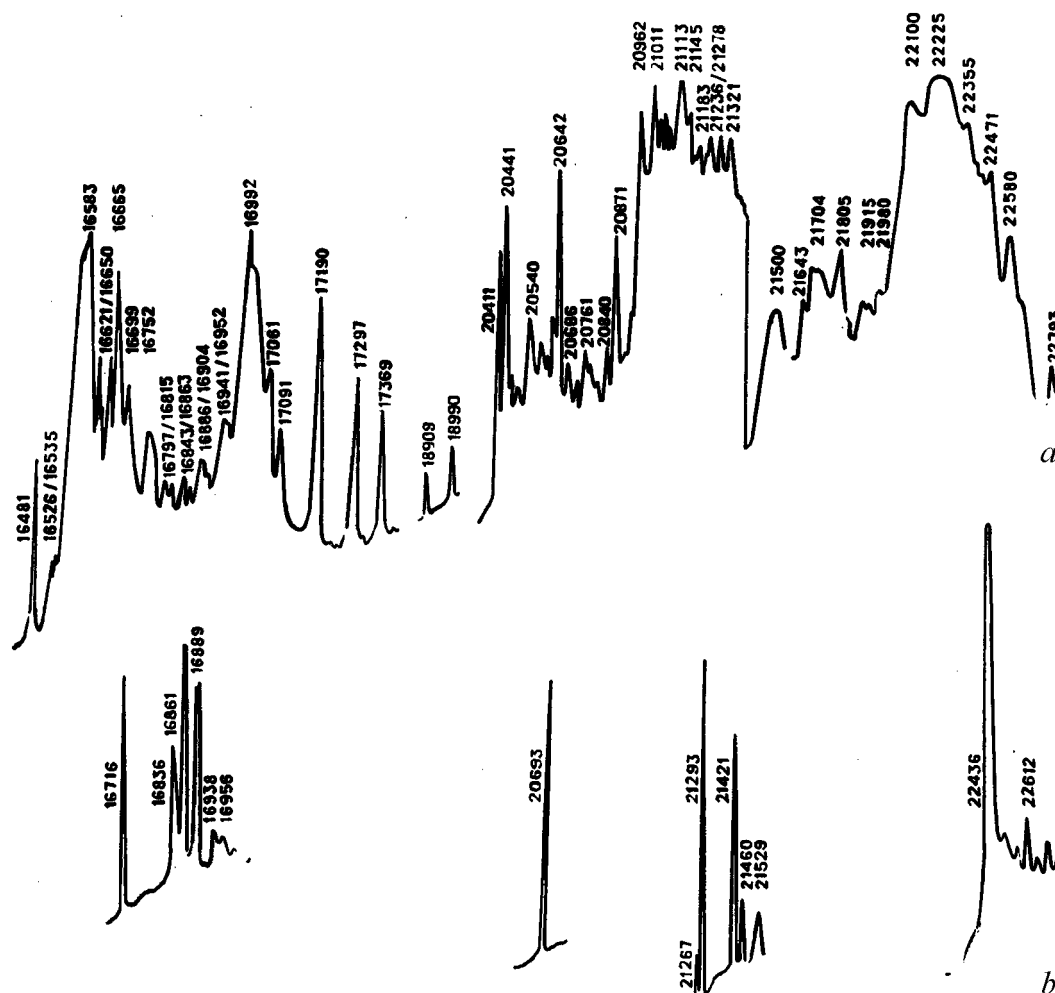
In the proposed work the same hypothesis is extended to 4f configuration by consideration of compounds with Pr. As noticed, the decrease of distance between rare-earth and oxygen renders very strong influence on properties of a substance, moving it from an electronic state through a vibronic to a semiconductor-metal state. Thus, the compound can get in a so-called electronic-vibronic state of dynamic equilibrium. When the RE–O bond length appears to be less than 2 Å, the substance begins to show semiconductor properties moving to metallic ones under pressure. For the compounds in a semiconducting-metal state, for example  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ , we shall try to explain the occurrence of high-temperature superconductivity, considering only the change of a kind of conductivity in the substance.

## 2. Three possible states of the electron system of a rare-earth compound

The properties of this system can be described in terms of three possible states.

### 2.1. Electronic state

The choice of this term stems from the term vibronic state. The spectra of the same rare-earth ion entering into the composition of various substances (or the same substance under different thermodynamic conditions) can differ strongly. The first group of spectra contains the spectra of rare-earth ethyl sulphates. They consist of faint narrow lines (Fig. 1, *b*). Some of the energy levels are degenerate. What is the cause of these specific features? The narrow lines correspond to the assumption of a near-adiabatic approximation, namely, fast electrons and a slow nucleus. This assumption leads to the only electronic state and, hence, to narrow lines.



**Fig. 1.** Spectra of the vibronic state of cesium molybdate with praseodymium impurity (*a*) (room temperature, the Pr–O1 bond length is 2.38 Å and the Pr–O2 bond length is 2.54 Å) and of the electronic state of lanthanum ethyl sulphates with a praseodymium impurity (*b*) (the Pr–O1 bond length is 2.47 Å and the Pr–O2 bond length is 2.65 Å) recorded at atmospheric pressure for  $T = 4.2$  K

The low intensities of these lines are explained by the fact that the  $4f^n$  configuration is almost isolated [2]. Transitions between the levels of this configuration are forbidden as rigorously as these electrons are isolated from the environment. Finally, the degeneracy of the levels is also related to the isolation of this configuration. Jahn and Teller [3] noted that, when considering the Jahn-Teller effect, one should exclude the orbitally degenerate states where the electrons are not involved in the formation of a chemical bond in a molecule. Indeed, displacements of the nuclei in this case do not disturb these states. This is the case for inner electron shells in the paramagnetic ionic salts of rare-earth elements [3].

In the case of the electronic state, the spectrum (Fig. 1,b) can be easily interpreted (Table 1) [4–7] and the local magnetic moment can be readily calculated [7].

Table 1  
Calculated spectrum of the  $4f^2$  configuration in the electronic state

$LSJ \pm \mu$	$E, \text{ cm}^{-1}$
$112 \pm 1$	22450.7
$112 \pm 2$	22447.5
$112 \pm 0$	22416.8
$111 \pm 0$	21295.4
$111 \pm 1$	21280.2
$110 \pm 0$	20690.5
$202 \pm 1$	16934.4
$202 \pm 2$	16862.9
$202 \pm 0$	16754.9

The energy of electrostatic interaction between two  $f$  electrons isolated from the environment can be described as

$$\langle LS | \frac{1}{r_{1,2}} | LS \rangle = \sum_k f_k(l, L) F^k, \quad k = 0, 2, 4, 6, \quad (1)$$

where the angular coefficient is

$$f_k(l, L) = (-1)^L \left[ (2L+1) (-1)^{\frac{(2l+k)}{2}} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right]^2 \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & l & k \end{Bmatrix}$$

and  $F^0, F^2, F^4$ , and  $F^6$  are radial Slater integrals.

In the case of spin-orbit interaction, the matrix element is equal to

$$\langle LSJ | H_{SO} | L'S'J \rangle = \chi(LS, L'S'J) \xi_{4f}, \quad (2)$$

where

$$\chi(LS, L'S'J) = (-1)^{L'+S+J} [l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \langle LS || V^{11} || L'S' \rangle \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}$$

and  $\xi_{4f}$  is a fitting parameter.

The interaction between  $4f^2$  electrons and the crystal field is described by [5]

$$\begin{aligned} \langle SLJM | H_{cf} | S'L'J'M' \rangle = & \sum_k \sum_q B_k^q (-1)^{J-M} \left\{ \begin{matrix} J & k & L' \\ M & q & M' \end{matrix} \right\} \times \\ & \times (-1)^{S'+L'+J+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} J & k & J' \\ L' & S & L \end{matrix} \right\} \times \\ & \times (-1)^k [(-1)^L + (-1)^{L'}] [(2L+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} L & k & L' \\ l & l & l \end{matrix} \right\} (-1)^l (2l+1) \left\{ \begin{matrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\} \delta_{SS'}. \end{aligned}$$

As follows from the properties of the  $3j$  and  $6j$  symbols,

$$M + q + M' = 0,$$

$$k \geq 2J, k \geq 2L \text{ and } k \geq 2l.$$

The crystal-field parameters are

$$B_k^q = \left( \frac{2k+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_i \frac{ee_i}{R^{k+1}} Y_k^q(\theta_i, \phi_i),$$

where subscripts  $k$  and  $q$  belong to the Legendry polynomials.

The magnetic moment of an isolated  $4f^n$  configuration is calculated and compared with experimental data in [8]:

$$M = g \sqrt{J(J+1)},$$

where

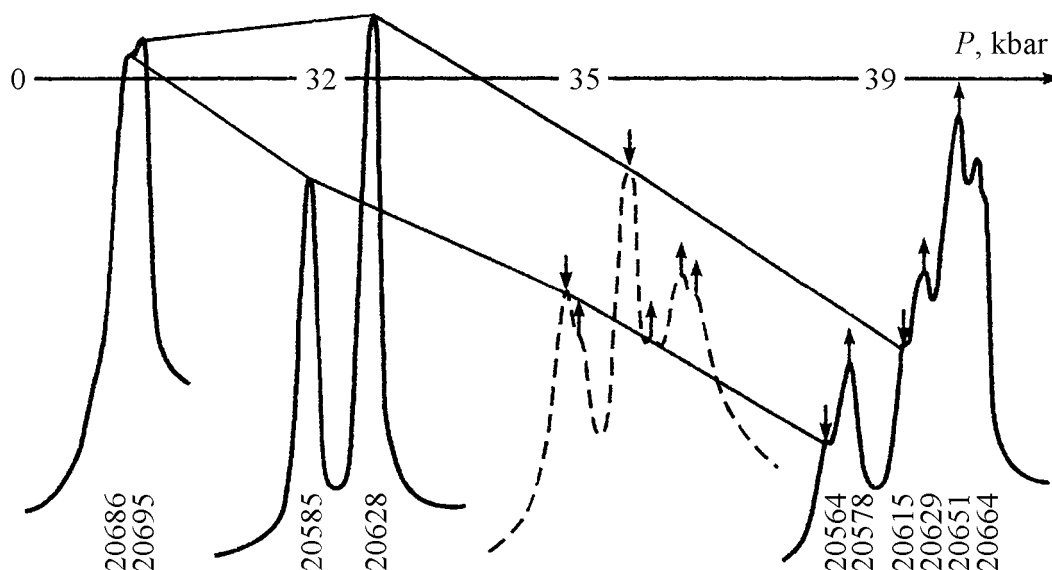
$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

## 2.2. Vibronic state

This term was proposed by the authors of the pioneering work [9]. This group of compounds contains rare-earth molybdates (Fig. 1,a). The spectra of these substances have strong broad lines, and all degeneracies are removed. The Kramer's doublets for odd  $n$  in a  $4f^n$  configuration are exceptions. In this case, a rare-earth ion is assumed to be so close to the surrounding ions that the bonds between them are specified not by the long bond of outer electrons but rather by the short bond determined by the inner  $4f^n$  configuration. A mixture of various electron configurations provides a high spectral intensity due to the absence of any forbiddenness. The participation of  $4f^n$  electrons in crystal bonds provides the absence of any degenerate levels. The authors of [10,11] noted that any symmetrical position of nuclei (except for those located in one straight line) is unstable for a degenerate electronic state. As a result of this instability, nuclei shift so that the symmetry of their configuration breaks to an extent that the degeneracy of the term is completely removed. In particular, the normal electronic term of a symmetric (nonlinear) molecule is considered to be only a nondegenerate term [10,11]. In this case, small intervals in an electronic spectrum indicate slow

electronic motion with a velocity comparable to the nuclear motion velocity. So, the nuclear motion cannot be separated from the electronic motion [12].

As a result, every state of a set of nuclei continuously changing in certain limits corresponds to all changing electronic states and the spectrum has broad bands. In [13], we were the first to show that a high pressure can transform the electronic state of a rare-earth compound into its vibronic state (Fig. 2) [14]. These states stand rather far from each other, and the boundary between them is controlled by the bond length between a rare-earth ion and the surrounding ions (Table 2) [15].



**Fig. 2.** Transformation of the spectrum of praseodymium ethyl sulphate at 78 K from the electronic type at atmospheric pressure into the vibronic type as the pressure increases to 39 kbar. With temperature gradual increase from 78 to 160 K at a pressure of 39 kbar, the vibronic state in this compound breaks and transforms into the electronic state [14]

Table 2

**Critical distance (Å) for the transition from electronic-vibronic state for various rare-earth ions and ligands**

RE	RE-O	RE-Cl	RE-F
Ce	2.40	2.81	2.33
Pr	2.38	2.79	2.31
Nd	2.36	2.77	2.29
Pm	2.34	2.75	2.27
Sm	2.33	2.74	2.26
Eu	2.32	2.73	2.25
Gd	2.31	2.72	2.24
Tb	2.30	2.71	2.23
Dy	2.29	2.70	2.22
Ho	2.28	2.69	2.21
Er	2.27	2.68	2.20
Tu	2.26	2.67	2.19
Yb	2.25	2.66	2.18

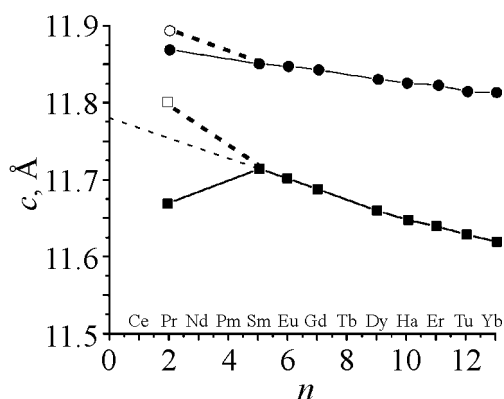
*State of dynamic electronic-vibronic equilibrium.* The hypothesis described above implies a jump-like transition from the electronic into the vibronic state. For praseodymium and oxygen, this occurs when the distance between them becomes smaller than 2.38 Å. However, the authors of [1,16,17] present experimental data that require a more complex concept. For example, the Pr–O distances in PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> determined by different methods are different. As determined by neutron diffraction, these distances are approximately 2.45 Å [18], whereas, as determined from the X-ray absorption fine structure (XAFS), some of these distances are still equal to 2.45 Å and the others are 2.27 Å [19]. The other structural relations determined by both methods remain the same. In other words, the differences concern only the position of the oxygen ion. It is important that the distance of 2.45 Å is larger and the distance of 2.27 Å is smaller than the critical distance.

When explaining these different praseodymium-oxygen distances in the YPrBa-CuO system, one has to take into account that the XAFS method can determine changes in a structure at a time resolution of  $10^{-16}$  s, whereas a diffraction method can do so at a resolution of only  $10^{-13}$  s. Therefore, the authors of [16,17] assumed that the praseodymium-oxygen distance changes from 2.27 to 2.63 Å and that the former method determines two limiting oxygen positions and the latter, the average position (2.45 Å). In other words, the lifetime of the short-lived state is shorter than  $10^{-13}$  s (which is the time resolution of neutron diffraction) and is longer than  $10^{-16}$  s (which is the time resolution of the XAFS method). Thus, there appears an intermediate stage, namely, the stage of dynamic electronic-vibronic equilibrium, where a substance alternately has the properties of the electronic and vibronic states. For example, a chemical bond is alternately long and short; the magnetic moment is alternately local or extended over the entire molecular complex; and the sample can alternately be either an insulator or a conductor. It is clear that this short-lived hard-to-detect state should substantially affect certain properties. For example, it was unclear for a long time why all (R)BaCuO compounds (R is a rare-earth element) having the same structure exhibit high-temperature superconductivity except for a praseodymium-containing compound. First, we would like to state that, for superconductivity to occur, the lifetime of this state must be longer than the lifetime of a Cooper pair. As shown in [16], the lifetime of an electronic-vibronic state in this case is shorter than the lifetime of a Cooper pair. Therefore, for superconductivity to be detected in such compounds, they must not form this short-lived electronic-vibronic state irrespective of the contribution (vibronic or electronic) determining this short time. These compounds should be transformed into the state of electronic-vibronic equilibrium with a sufficiently long lifetime, which will be possible if the distance between a rare-earth ion with a degenerate ground state and its neighbors decreases further. In this case, the lifetime of the vibronic state increases and the lifetime of the electronic state decreases.

As a result, the faint weak line spectrum should change into a strong broadband spectrum. As an example, we consider praseodymium ethyl sulphate. Its structure was studied comprehensively in [20] and is often used as a model for comparison.

Praseodymium is surrounded by nine neutral water molecules, which is one of the causes of a weak external influence on the state of the  $4f$  configuration. Each three molecules lie in one plane and form equilateral triangles. In two small triangles the Pr–O distance is 2.47 Å and in the medium triangle and the large triangle the Pr–O distance is 2.65 Å. At 25 kbar, these distances decrease to 2.38 and 2.56 Å, respectively [14]. Fig. 2 shows the transformation of the narrow-band «electronic» spectrum of praseodymium ethyl sulphate 77 K into a broadband «vibronic» spectrum as the pressure increases from atmospheric to 39 kbar. These pressure-induced changes are removed upon heating to 160 K. At this temperature, an increase in the praseodymium-oxygen distance breaks the vibronic state and the spectrum recorded at a pressure of 39 kbar returns almost exactly to its shape recorded for 77 K at 32 kbar.

As noted, superconductivity in the PrBaCuO system is suppressed because of the formation of a short-lived electronic-vibronic state. This state appears upon a fluctuation-assisted transition from the electronic into the vibronic state, while the predominant long-lived state is the electronic state. In other words, the short lifetime of the electronic-vibronic state is specified by the lifetime of the vibronic contribution. Therefore, if this time increases (it should increase as the Pr–O distance decreases as compared to the critical distance), the lifetime of the electronic-vibronic state becomes longer than the lifetime of the Cooper pair at a certain time; as a result, a superconducting state appears. These considerations are supported by the experimental data from [21,22]. Let us analyze the lattice parameters  $c$  of the  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (R is a rare-earth ion) superconducting compounds fabricated by a traditional method [18,23] (Fig. 3). The lattice parameters  $c$  of all compounds, except for a praseodymium-containing compound, are seen to lie in one curve, and the lattice parameter of the latter is well below them. This suggests



**Fig. 3.** Dependence of the lattice parameter  $c$  on the number of electrons  $n$  in  $f$ -shell for  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  ( $\circ$ ,  $\bullet$ ; R is a rare-earth ion) and  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ).  $\bullet$ ,  $\blacksquare$  – the data for traditionally grown crystals [18];  $\circ$ ,  $\square$  – the data for radiation-assisted growth of crystals with R = Pr [21,22]

that an increase in the lattice parameter  $c$  of the latter compound makes this compound superconducting. This result was achieved in [21,22], where this compound was synthesized by a new method: the parameter  $c$  increased, and the compound transformed into a superconducting state. The superconducting transition temperature  $T_c$  is 56 K, and the lattice parameter  $c$  is very large [23] and lies above its expected value in the general curve. It is reasonable to apply a high pressure to decrease this parameter, and the authors of [21,22] realized this idea. As the pressure grows to 93 kbar,  $T_c$  increases to 105 K. At a higher pressure,  $c$  is likely to become smaller than the optimum value and  $T_c$  begins to decrease.



Here, we do not consider any mechanism. Therefore, we return to the hypothesis of electronic-vibronic equilibrium, whose lifetime is shorter than the lifetime of the Cooper pair because of the short lifetime of the vibronic state. As the pressure increases, the life-time of the electronic state will decrease and the lifetime of the vibronic state will increase; so the lifetimes of both states will be longer than the Cooper-pair lifetime. Thus, the compound will transform into a superconducting state. As the pressure increases, the relation between the lifetimes continuously approaches an optimum relation. In this case,  $T_c$  will increase. However, there should be a time when this temperature begins to decrease due to a decrease in the electronic-state lifetime. As the pressure increases further, superconductivity should disappear.

### 2.3. Semiconductor-metal state

Received in 1998 experimental data on the temperature dependence of electrical resistivity [21,22] show that under pressure the properties of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  vary from semiconductor to metallic.

Let's assume that the compound, in which the R–O bond length (R is a rare-earth ion) is less than 2 Å, is in a specific semiconductor-metallic state. We introduce the concept of semiconducting and metal conductivities:

$$\begin{aligned}\sigma_1(T) &= \frac{1-n}{\rho_0 + \alpha T}, \\ \sigma_2(T) &= \frac{n}{(\rho_0 + \alpha T) \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right)},\end{aligned}\tag{3}$$

here the parameter  $n$  is the portion of semiconductor conductivity in the material,  $\rho_0$  is the residual resistivity,  $\alpha$  is a temperature coefficient, and  $\Delta E$  is the width of the energy gap. The parameter  $n$  can vary from 0 to 1. For  $n = 0$ ,  $\sigma_2(T) = 0$ , and the material possesses only metallic conductivity; when  $n = 1$ ,  $\sigma_1(T) = 0$ , and the material has only semiconductor conductivity. The metallic contribution is predominant at a high temperature, and the semiconducting contribution – at a low temperature.

From the analysis of the metallic and semiconductor properties of the compounds containing rare-earth ions, a fundamental trait of high-temperature superconductors is revealed: at a certain temperature  $T$ , the values of  $\sigma_1(T)$  and  $\sigma_2(T)$  are equal, i.e., their curves cross [23]. Semiconductor conductivity dominates at high temperatures, while metallic conductivity dominates at low ones. A special resonant interaction of these conductivities occurs in this case, with which the material's conductivity can be formally represented as the sum of these values.

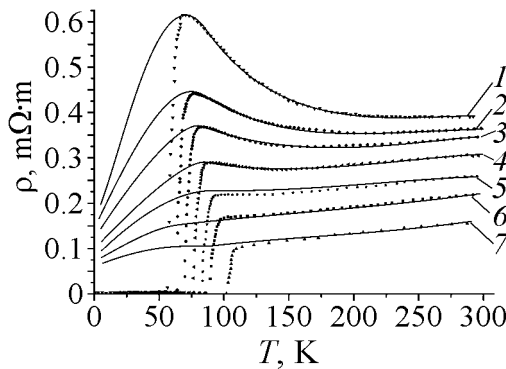
In view of this, the experimental temperature dependence of the resistance,  $\rho_{\text{exp}}(T)$ , can be described by the expression:

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma_1(T) + \sigma_2(T)} = \frac{\rho_0 + \alpha T}{(1-n) + n \exp\left(\frac{-\Delta E}{2kT}\right)}.\tag{4}$$

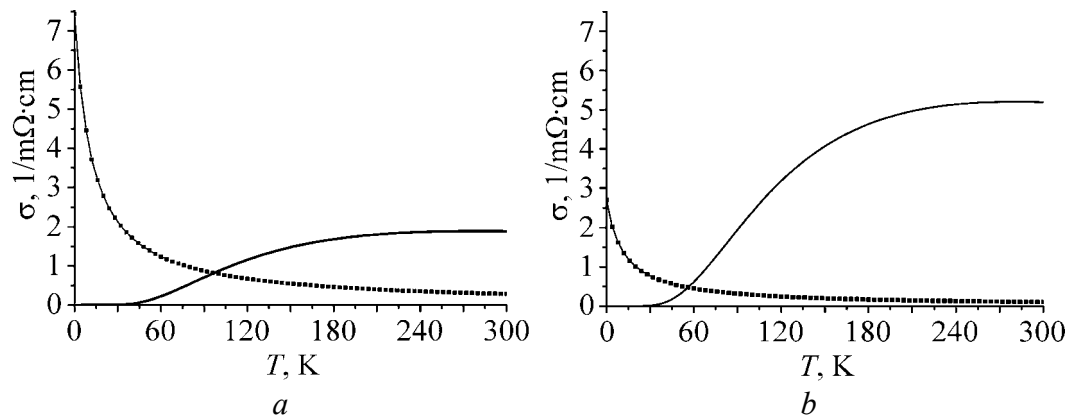
The values of the adjustable coefficients  $\rho_0$ ,  $\rho$ ,  $n$ , and  $\Delta E/2k$  were calculated by trial and error with a software program, on the assumption that with a specific set of these coefficients, the value provided by equation (4) coincides, to an accuracy, with the experimental value of  $\rho_{\text{exp}}(T)$  [21] at the corresponding temperature.

After analyzing the data obtained, we selected the coefficients with which equation (4) fairly accurately describes the experimental curve at  $P = 0$  as far as  $T_c$ :  $n = 0.942$ ,  $\rho_0 = 0.0078 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $\alpha = 0.00057 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm/K}$ , and  $\Delta E/2k = 270 \text{ K}$  [23]. However, below  $T_c$  the theoretical curve drops smoothly to 0 without displaying a transition to a superconducting state (Fig. 4).

If graphs of  $\sigma_1(T)$  and  $\sigma_2(T)$  (Fig. 5,a), calculated using the already selected coefficients, are constructed according to (3), we find that they intersect at  $T$  which does not coincide with  $T_c$  in the experiment. However, if  $\sigma_2(T)$  is multiplied and  $\sigma_1(T)$  is divided by the same factor, so that  $n$  remains in the region of the change, then the point of their intersection shifts. Thus, at  $P = 0$  with  $0.364\sigma_1(T)$  and  $2.75\sigma_2(T)$  we get an intersection of the curves at  $T_c = 56 \text{ K}$  (Fig. 5,b), that corresponds to the experimental results. The amendments for  $\sigma_1(T)$  and  $\sigma_2(T)$  are calculated similarly, they correspond to experimental curve under pressure [21,22]. The calculation has shown that these amendments decrease with increase of pressure and at about 9 GPa become equal to unity (Table 3).



**Fig. 4.** Temperature dependences of the electrical resistivity of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  at various pressures (1 –  $P = 0$ , 2 – 1.2, 3 – 2.0, 4 – 3.0, 5 – 4.0, 6 – 6.0, 7 – 9.3 GPa). Solid lines were calculated under the assumption of suppressed superconductivity [23], and points demonstrate the experimental results [21,22]



**Fig. 5.** Temperature dependences of metallic  $\sigma_1(T)$  (—■—) and semiconductor  $\sigma_2(T)$  (—) conductivities for  $P = 0$  without correction (a) and with correction  $0.364\sigma_1(T)$  for metallic and  $2.75\sigma_2(T)$  for semiconductor conductivities (b)

Table 3

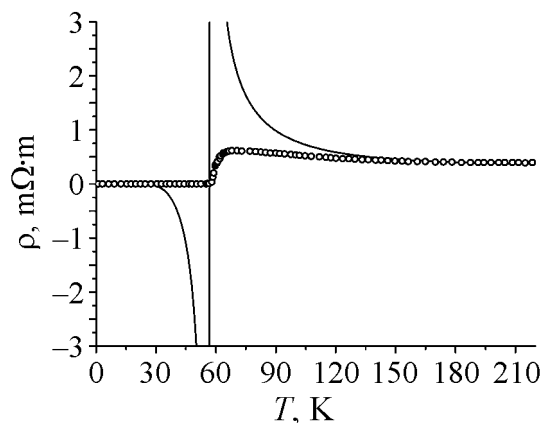
The amendments for  $\sigma_1(T)$  and  $\sigma_2(T)$ , that shift the point of intersection of these conductivities, under pressure [21,22]

$P$ , GPa	Amendment of $\sigma_1(T)$	Amendment of $\sigma_2(T)$
1.0	2.75	0.364
1.2	2.12	0.472
2.0	1.82	0.550
3.0	1.55	0.645
4.0	1.39	0.719
6.0	1.16	0.867
9.3	1.08	0.926

At the intersection,  $\sigma_1(T)$  and  $\sigma_2(T)$  are equal. This means that, at this point, the  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  crystal displays properties of both a semiconductor and a metal. The transition to a superconducting state occurs when the metallic conductivity  $\sigma_1(T)$  suppresses the semiconductor conductivity  $\sigma_2(T)$ . Then, taking into account the conditions for transition to a superconducting state, equation (4) with the correction for the conductivities can be written as follows:

$$\rho(T) = \frac{1}{0.364\sigma_1 + 2.75\sigma_2} - \frac{1}{0.364\sigma_1 - 2.75\sigma_2}. \quad (5)$$

Fig. 6 shows a graph of  $\rho(T)$  obtained using equation (5), which agrees with the experimental curve at  $P = 0$  [21,22].



**Fig. 6.** Temperature dependence of electrical resistance with the transition to a superconducting state for  $P = 0$ : — —  $\rho_{\text{theor}}(T)$  (Eq. (5)), —○—  $\rho_{\text{exp}}(T)$

For  $\rho(T)$  under pressure we have also a good agreement with the experiment [21,22].

### 3. Conclusion

We have shown that, as the pressure increases, a rare-earth compound transforms from the electronic into an electronic-vibronic state and undergoes substantial changes. For example, its spectrum changes from a faint narrow-line spectrum into a strong broadband spectrum. At the further decrease of the R–O bond length the substance is in a semiconductor-metallic state. Therefore, for  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  the

result of this study is a combination of values for the conductivities  $0.364\sigma_1(T)$  and  $2.75\sigma_2(T)$  (and only these conductivities), that describes the whole set of experimental values obtained, including the superconducting transition. Consequently, the material's transition to a superconducting state can be associated with a change in the ratio of conductivities in the crystal, which can be considered analogous to the occurrence of Cooper pairs in a low-temperature superconductor.

1. V.A. Voloshin, A.A. Gusev, I.A. Danilenko, L.I. Medvedeva, A.D. Prokhorov, S.I. Khartsev, *Phys. Lett.* **A271**, 121 (2000).
2. H.A. Bethe, F.H. Spedding, *Phys. Rev.* **52**, 454 (1937).
3. H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London* **A161**, 220 (1937).
4. M.A. El'yashevich, *Spectra of rare earths*, Gostekhizdat, Moscow (1953) [in Russian].
5. Wybourne, *Spectroscopic properties of rare earths*, Wiley and Sons, New York (1965).
6. P. Yutsis, A.Yu. Savukinas, *Mathematical principles of atomic theory*, Mintis, Vilnius (1973) [in Russian].
7. V.A. Voloshin, *Effect of pressure on the spectra of rare earths*, Naukova Dumka, Kiev (1979) [in Russian].
8. J. van Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford University Press, London (1932).
9. W. Maffit, W. Torson, *Phys. Rev.* **108**, 1251 (1957).
10. E. Teller, *Physica* **A114**, 14 (1982).
11. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Course of theoretical physics, Vol. 3. Quantum mechanics: non-relativistic theory*, Nauka, Moscow (1974); Pergamon, New York (1975).
12. I.B. Bersuker, V.Z. Polinger, *Vibronic interactions in molecules and crystals*, Nauka, Moscow (1983); Springer, Berlin (1989).
13. V.A. Voloshin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **90**, 1336 (1986) [*JETP* **63**, 782 (1986)].
14. V.A. Voloshin, L.A. Ivchenko, V.P. Kondratenko, Preprint DonFTI-82-42, Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, Ukraine (1982).
15. V.A. Voloshin, *Physica* **C168**, 506 (1990).
16. V.A. Voloshin, A.A. Gusev, A.Sh. D'yachenko, I.M. Reznik, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **110**, 2135 (1996) [*JETP* **83**, 1175 (1996)].
17. V.A. Voloshin, P.N. Mikheenko, A.A. Gusev, *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 1146 (1998).
18. M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, V. Trouno, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 7963 (1994).
19. C.H. Booth, F. Bridges, J.B. Boyce, T. Claeson, Z.X. Zhao, P. Cervantes, *Phys. Rev.* **B49**, 3432 (1994).
20. D.R. Fitzwater, R.E. Rundle, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **112**, 362 (1959).
21. Z. Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nashihara, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1074 (1998).
22. J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nashihara, *Phys. Rev.* **B58**, R619 (1998).
23. F.A. Boyko, G.V. Bukin, V.A. Voloshin, A.A. Gusev, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 138 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 95 (2002)].
24. V.A. Voloshin, I.S. Abalesheva, G.Yu. Bochkovaya, F.A. Boiko, N.A. Doroshenko, Ya.I. Yuzhelevski, *Fiz. Tverd. Tela* **38**, 1553 (1996) [*Phys. Solid State* **38**, 855 (1996)].

В.А. Волошин, В.В. Кузнецова, Т.М. Шевцова

## ПЕРІОДИЧНІ ЗМІНЕННЯ В СТАНІ 4f-МЕТАЛІЧНОЇ СПОЛУКИ ПІД ТИСКОМ

Обґрунтовується твердження, що в рамках тиску, який можна експериментально досягти, існуючі з'єднання, що містять рідкісні землі, можуть бути охарактеризовані належністю до одного з трьох станів залежно від відстані RE–O: електронного, вібронного (зокрема, стан електрон-вібронної рівноваги) та напівпровідниково-металічного. Висувається гіпотеза, що механізм реалізації надпровідного стану в  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  можна розглядати як зміну співвідношення напівпровідникової та металічної провідностей у речовині.

**Ключові слова:** електрон-вібронна рівновага, високотемпературна надпровідність,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ , провідність

В.А. Волошин, В.В. Кузнецова, Т.Н. Шевцова

## ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СОСТОЯНИИ 4f-МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Обосновывается утверждение, что в рамках экспериментально достижимого давления существующие соединения, содержащие редкие земли, могут быть охарактеризованы принадлежностью к одному из трех состояний в зависимости от расстояния RE–O: электронному, вибронному (в частности, состоянию электрон-вибронного равновесия) и полупроводниково-металлическому. Выдвигается гипотеза, что механизм реализации сверхпроводящего состояния в  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  можно рассматривать как изменение соотношения полупроводниковой и металлической проводимостей в веществе.

**Ключевые слова:** электрон-вибронное равновесие, высокотемпературная сверхпроводимость,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ , проводимость

PACS: 62.20.F, 63.30.-h

Н.Ю. Филоненко, Л.И. Федоренкова, И.М. Спиридонова

## ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ДИФфуЗИЮ БОРА В СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОМ СПЛАВЕ

Днепропетровский национальный университет  
ул. Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49050, Украина  
E-mail: lubaf@dars.dp.ua

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2009 года

*Изучено влияние предварительной статической и ударно-волновой пластической деформации на диффузию бора в среднелегированной стали. Показано, что ускорение диффузионных процессов зависит от интенсивности предварительного деформационного воздействия.*

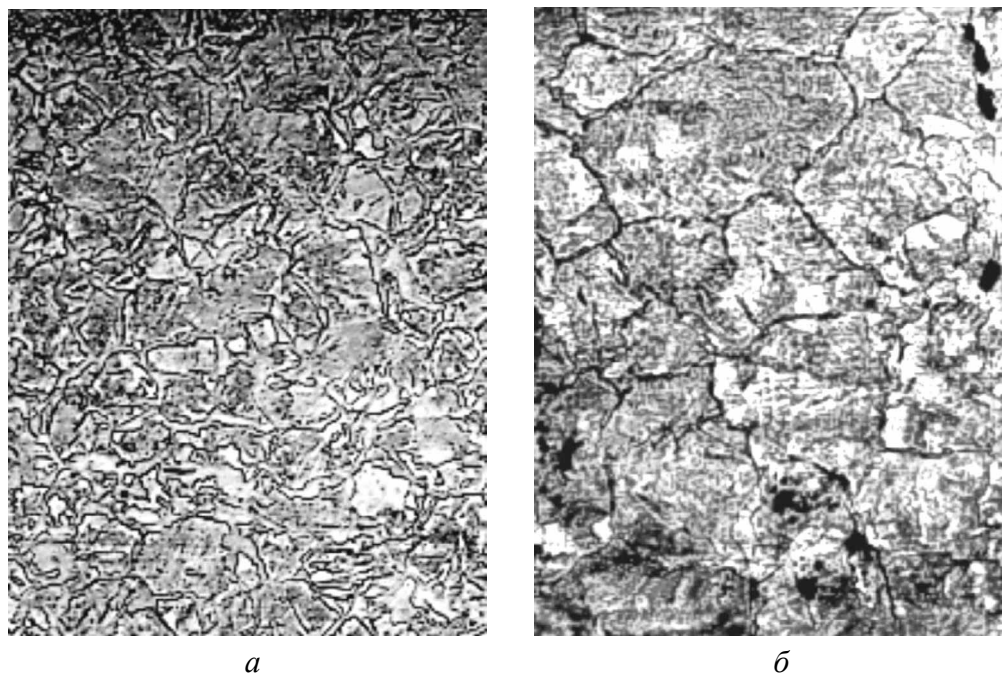
**Ключевые слова:** предварительная статическая деформация, ударно-волновая пластическая деформация, диффузия бора, среднелегированная сталь, зернограничная диффузия, объемная диффузия

В последние годы особый интерес вызывают работы, связанные с исследованием влияния деформационного воздействия [1–4], в частности высокоскоростной деформации на диффузионные процессы [5]. В одних из них указывается на уменьшение диффузионной подвижности насыщающего элемента после предварительной холодной деформации [1,2], в других – показывается ускоряющее действие деформации на формирование диффузионного слоя [3,4]. В обоих случаях бесспорным является то, что предварительная обработка металла влияет на параметры насыщения, ускоряя или замедляя их в зависимости от условий деформационного воздействия. Представляет интерес, каким образом условия деформации влияют на процесс диффузии некоторых элементов. В данной работе изучали влияние предварительной статической и ударно-волновой пластической деформации на диффузию бора в среднелегированной стали.

Исследование проводили на образцах из стали 45, которые предварительно:

- 1) отжигали при температуре 1173 К в течение 5 h;
- 2) подвергали деформации сжатия при температуре 298 К со степенями деформации 20 и 40%;
- 3) обрабатывали взрывом при скорости взрывной волны 353 m/s, времени прохождения ударной волны  $6.6 \cdot 10^{-6}$  s, давлении при взрыве 7.7 GPa.

Обработанные указанными способами образцы насыщали бором в твердом карбюризаторе с добавкой карбида бора в течение 4 h при температуре 1223 К.

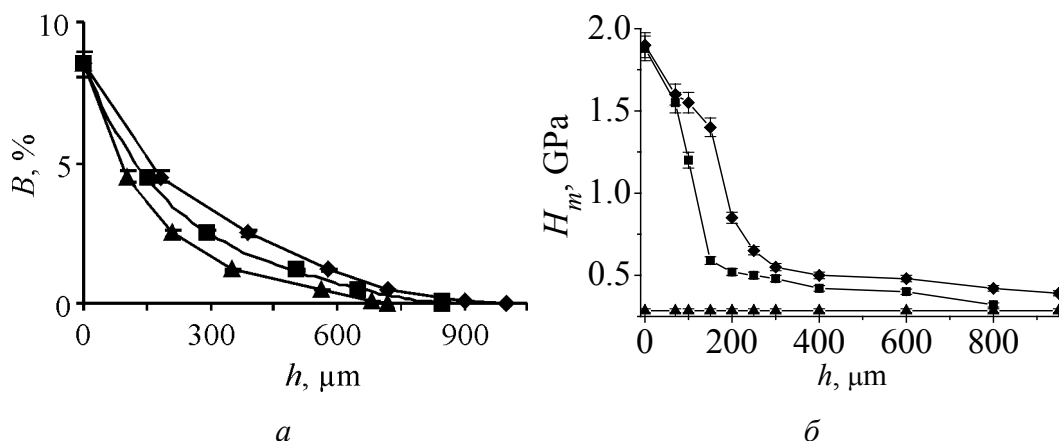


**Рис. 1.** Микроструктура поверхности стали 45: *а* – отожженной, *б* – после высокоскоростной деформации,  $\times 100$

Исследование структуры и свойств поверхности обработанных образцов проводили методами металлографического, послойного спектрального [6], дюраметрического и рентгеноструктурного анализов, а также с помощью электронного растрового микроанализатора РЭММА 102-02.

Как видно на рис. 1, *а*, микроструктура стали в отожженном состоянии представляет перлитно-ферритную смесь. После высокоскоростной обработки (рис. 1, *б*) микроструктура стали на глубине до 500–550  $\mu\text{m}$  от поверхности характеризуется дроблением зерен, разностерностью, утонением цементитной сетки по границам зерен, увеличением в микроструктуре ферритной составляющей. Кроме этого, на указанной глубине наблюдается изменение микротвердости от 450 до 285 МПа.

Предварительная холодная пластическая деформация приводит к измельчению зерна в поверхностной зоне и увеличению микротвердости. На рис. 2 показано изменение содержания бора и микротвердости по глубине диффузионной зоны при насыщении поверхности бором. Из графиков видно, что деформационное воздействие на сталь 45 увеличивает глубину диффузионного слоя и микротвердость, что положительно сказывается на прочностных свойствах стали. Причем при высокоскоростной деформации показатели по глубине и микротвердости больше, чем при холодной пластической деформации. То есть высокоскоростная деформация оказывает более интенсивное воздействие на поверхность металла, стимулируя ускорение диффузионных процессов за счет увеличения дефектов, напряжений в структуре, развития пластических сдвигов в микрообъемах. По данным работ [7,8], при воздействии высокоскоростной деформации происходит увеличение плотности дислокаций до  $10^{12}$ – $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .



**Рис. 2.** Изменение по глубине диффузионной зоны: *а* – содержания бора, *б* – микротвердости для борированных образцов из стали 45, предварительно подвергнутых: ▲ – отжигу, ■ – холодной пластической деформации, ◆ – обработке взрывом (прямое действие ударной волны)

Результаты влияния условий предварительной обработки на глубину диффузионной зоны приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что чем интенсивнее деформационное воздействие на сталь, тем больше глубина диффузионного слоя после борирования. Причем этот факт характерен как для высокоскоростной деформации, так и для холодной пластической деформации (величина деформации в %).

Таблица 1

**Зависимость глубины диффузионной зоны от условий предварительной обработки**

Предварительная обработка	Величина деформации, %	Глубина слоя, μm	
		боридного	диффузионного
Отжиг	–	136.4	761.5
Холодная пластическая деформация	20	176.3	950.2
	40	184.6	978.3
Высокоскоростная деформация	Прямое действие ударной волны	185.2	1050.5

В зоне влияния бора наблюдали образование бороцементитных включений. В сплаве, прошедшем предварительную пластическую деформацию, включения располагались преимущественно по границам ферритных зерен, а после предварительной высокоскоростной деформации – и в объеме зерна. Вероятно, в среднеуглеродистом сплаве после предварительного деформационного воздействия различной интенсивности диффузия бора осуществляется не только по границам зерен аустенита, но и по объему зерна.

Для понимания полученного эффекта ускорения диффузионного процесса при насыщении стали бором следует определить, какие механизмы диффузии могут быть задействованы в данном случае.



Как известно, диффузия может происходить по трем режимам:  $A$ ,  $B$ ,  $C$  [9]. Отток диффузанта от границы в объем зерна в режиме диффузии типа  $C$  отсутствует, основной диффузионный массоперенос осуществляется по границам зерен – объемная диффузия «заморожена» (диффузионный путь меньше 1 нм); в режиме типа  $B$  – минимален, в режиме  $A$  – максимален. В случае  $C$  глубина проникновения диффузанта по границе зерна в объем поликристалла будет определяться лишь параметрами зернограницной диффузии, а в случае  $B$  – параметрами как зернограницной, так и объемной диффузии, в случае  $A$  – параметрами объемной диффузии. В результате насыщения бором поверхности образцов, прошедших отжиг, предварительную холодную пластическую и высокоскоростную деформацию, бор диффундирует и по границам зерен, и по объему зерна, что соответствует кинетике режима диффузии типа  $B$ . Учитывая это, обозначим через  $\bar{c}$  усредненную концентрацию бора по глубине диффузионной зоны, которая является суммой концентраций объемной  $c_1$  и граничной  $c_2$  диффузии [10]:

$$\bar{c} = c_1 + c_2. \quad (1)$$

Для определения вклада объемной диффузии бора используем соотношение

$$c_1 = c_0 \operatorname{erf} c \frac{z}{2(Dt)^{1/2}}, \quad (2)$$

где  $z$  – глубина слоя,  $D$  – коэффициент объемной диффузии,  $t$  – время насыщения.

Тангенс угла наклона прямой, определенный из графика  $\ln B = f(h)$ , позволяет определить величину  $\delta D_b$  из выражения

$$\delta D_b = 2(D/t)^{1/2} \left( -\partial \ln \bar{c} / \partial z^n \right)^{-2/n} \left[ -\partial \ln c / \partial (\eta \bar{\beta}^{-1/2})^n \right]^{2/n}, \quad (3)$$

где  $\beta = \frac{\delta D_b}{2D^{3/2}t^{1/2}}$ ,  $\eta_0 = z/(Dt)^{1/2}$  – безразмерные переменные,  $\delta D_b$  – произведение коэффициента граничной диффузии на ширину границы.

Из-за отсутствия прямых экспериментальных данных по ширине границы обычно определяют не коэффициент зернограницной диффузии  $D_b$ , а произведение  $\delta D_b$ , входящее в уравнение диффузии. Для приближенной оценки величины  $D_b$  было принято наиболее часто встречающееся в литературе значение ширины границы  $\delta = 0.01 \mu\text{m}$  [11].

В табл. 2 представлены результаты расчета отношения  $D_b/D$ . Из таблицы видно, что по сравнению с предварительно отожженным состоянием среднеуглеродистого сплава отношение  $D_b/D$  при предварительной холодной пластической деформации уменьшается на порядок, а при высокоскоростной деформации – на 2–3 порядка. Последнее обстоятельство является следствием того, что при высокоскоростной деформации происходит дробление зерна, а следовательно, увеличение длины границ, что делает энергетически выгодной и объемную диффузию. В данном случае можно сказать, что степень дробления зерна определяет тип диффузии и величину отношения  $D_b/D$ .

Таблица 2

**Результаты расчета отношения коэффициента зернограницной диффузии к коэффициенту объемной диффузии бора**

Предварительная обработка	Величина деформации, %	$D_b/D$
Отжиг	—	$2.17 \cdot 10^4$
Холодная пластическая деформация	20	$4.36 \cdot 10^3$
	40	$4.87 \cdot 10^3$
Высокоскоростная деформация	Прямое действие ударной волны	$1.45 \cdot 10^2$

Предварительная холодная пластическая деформация способствует увеличению глубины диффузионного слоя при насыщении бором среднеуглеродистого сплава, особенно при степени деформации 40% (см. табл.1). Это связано прежде всего с увеличением дефектности структуры поверхностного слоя. Влияние пластической деформации на процесс диффузии бора можно объяснить взаимодействием атомов бора с дефектами, наследованными из исходной деформированной структуры. В микроструктуре образцов, предварительно подвергнутых пластической деформации, борцементитные включения располагаются не только по границам, но и в объеме зерна, что является результатом изменения диффузионного пути бора при насыщении поверхности. Следовательно, увеличение диффузии бора идет не только по границам зерен, но и по дислокациям, образовавшимся после предварительной деформации, что приводит к росту коэффициента объемной диффузии бора (табл. 2).

Таким образом, для предварительно отожженных образцов преобладает зернограницная диффузия, а для образцов, подвергнутых деформационному воздействию, доля объемной диффузии возрастает с увеличением интенсивности этого воздействия.

### Выводы

1. Деформационное воздействие на сталь 45 увеличивает глубину диффузионного слоя и микротвердость образца, что положительно сказывается на прочностных свойствах стали. Причем при высокоскоростной деформации показатели по глубине и микротвердости выше, чем при холодной пластической деформации.

2. В результате насыщения бором поверхности образца, прошедшего предварительную высокоскоростную деформацию, бор диффундирует и по границам зерен, и по объему зерна, что соответствует кинетике режима диффузии типа *B*.

3. Результаты расчета отношения коэффициента зернограницной диффузии к коэффициенту объемной диффузии бора показали, что наличие предварительной деформации увеличивает зернограницную и объемную диффузию бора. Причем предварительный отжиг способствует преобладанию зернограницной диффузии над объемной, холодная пластическая деформация

приводит к увеличению объемной диффузии, а высокоскоростная деформация – к росту как зернограницной, так и объемной диффузии.

1. М.А. Матосян, В.Т. Борисов, В.М. Голиков, ФММ 4, 824 (1970).
2. И.Н. Кидин, Г.В. Щербединский, В.И. Андриюшечкин, Металловедение и термическая обработка № 12, 26 (1981).
3. П.Л. Грузин, Ю.Г. Дорофеев, В.В. Мураль, К.К. Ламков, ФММ 3, 668 (1971).
4. Ю.М. Лахтин, В.Д. Кальнер, В.К. Седуков, Т.А. Смирнова, Металловедение и термическая обработка № 12, 22 (1971).
5. Р.П. Дидык, В.А. Безрукавая, Л.В. Грязнова, А.Г. Лисняк, Металлофиз. новейшие технол. 30, 1289 (2008).
6. С.В. Твердохлебова, И.М. Спиридонова, А.М. Бондаренко, Заводская лаборатория № 11, 46 (1990).
7. А.А. Дерibas, Физика упрочнения и сварки взрывом, Наука, Новосибирск (1980).
8. В.А. Симоненко, Н.А. Скоркин, В.В. Башуров, Физика горения и взрыва 27, № 4, 46 (1991).
9. И. Каур, В. Густ, Диффузия по границам зерен и фаз, Машиностроение, Москва (1991).
10. М.А. Криштал, Механизм диффузии в железных сплавах, Металлургия, Москва (1972).
11. Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо, Борсодержащие стали и сплавы, Металлургия, Москва (1986).

*Н.Ю. Філоненко, Л.І. Федоренкова, І.М. Спиридонова*

## ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЙНОЇ ДІЇ НА ДИФУЗІЮ БОРА В СЕРЕДНЬОВУГЛЕЦЕВОМУ СПЛАВІ

Вивчено вплив статичної та ударно-хвильової пластичної деформації на дифузію бора в середньолегованій сталі. Показано, що прискорення дифузійних процесів залежить від інтенсивної попередньої деформаційної дії.

**Ключові слова:** попередня статична деформація, ударно-хвильова пластична деформація, дифузія бора, середньолегована сталь, зернограницна дифузія, об'ємна дифузія

*N.Y. Filonenko, L.I. Fedorenkova, I.M. Spiridonova*

## DEFORMATION EFFECT ON BORON DIFFUSION IN MEDIUM-CARBON ALLOY

Effect of preliminary static and shock-wave plastic deformation on boron diffusion in medium-carbon steel is investigated. It is shown that diffusion acceleration depends on intensity of deformation.

**Keywords:** preliminary static deformation, shock-wave plastic deformation, boron diffusion, medium-carbon steel, grain boundary diffusion, volume diffusion

**Fig. 1.** Microstructure of steel 45 surface:  $a$  – annealed,  $b$  – after high-speed deformation,  $\times 100$

**Fig. 2.** Change of:  $a$  – boron content,  $b$  – microhardness along diffusion depth for borated specimens of steel 45 pretreatment:  $\blacktriangle$  – annealing,  $\blacksquare$  – cold plastic deformation,  $\blacklozenge$  – detonation treatment (direct impact of shock wave)

PACS: 62.50.+p, 64.70.Kb, 72.15.Jf

А.И. Орлов, Л.Г. Хвостанцев

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИЯ

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН  
г. Троицк, Московская обл., 142190, Россия  
E-mail: anatoly.orlov@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 26 января 2010 года

*Впервые проведены измерения термоэдс индия при высоком давлении до 8 GPa. Обнаружено, что индий сохраняет положительный знак термоэдс во всем диапазоне давлений. Проведены прецизионные измерения электросопротивления индия под давлением. Предполагается, что при давлениях 3 GPa происходит изменение топологии ферми-поверхности индия без изменения кристаллической структуры.*

**Ключевые слова:** высокие давления, термоэдс, электронный спектр, электросопротивление, индий

В настоящее время основное внимание исследователей посвящено изучению фазовых превращений в индии при сверхвысоких давлениях мегабарного диапазона [1,2].

Вместе с тем диапазон давлений до 10 GPa представляет самостоятельный интерес для исследований кинетических свойств индия. В работе [3] при сжатии чистого индия наблюдалась некоторая «нерегулярность» в поведении величин параметров решетки  $c/c_0$  вблизи давления 3 GPa. Авторы [4] измеряли зависимость температуры сверхпроводимости индия от давления и обнаружили заметное изменение величины температуры сверхпроводимости и повышение критического магнитного поля при давлениях от 3.2 до 4 GPa. Сделано предположение, что эти аномалии связаны с изменением топологии ферми-поверхности индия.

Измерения электросопротивления индия под давлением не обнаружили никаких аномалий на его зависимостях [5]. Термоэдс металлов является кинетическим коэффициентом, чувствительным к изменениям кристаллической структуры и электронного спектра. В настоящей работе впервые изучено поведение термоэдс индия при высоком давлении до 8 GPa и комнатной температуре.

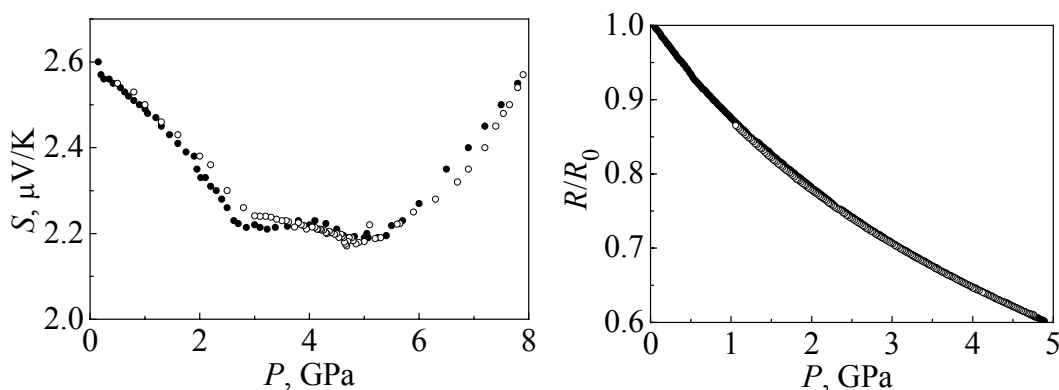
### Техника эксперимента

Измерения термоэдс индия проводили на аппаратуре высокого давления типа «тороид» [6] по методике, описанной ранее при изучении под давлени-

ем термоэдс металлов лития, цезия и галлия [7–9]. В качестве среды, передающей давление, использовали полиэтиленсилоксановую жидкость (ПЭС), которая гидростатична при давлениях до 1.5 GPa и плавно создает квазигидростатические условия при дальнейшем повышении давления.

Термопары медь–константан (диаметром 0.1 mm) припаивали к образцу индия размерами  $1 \times 1.5 \times 7$  mm. Градиент температуры образца был равен  $5^\circ\text{C}$ . Величину абсолютной термоэдс меди считали равной  $+1.8 \mu\text{V/K}$ . Незначительные изменения ее с повышением давления, а также влияние последнего на калибровку термопары медь–константан считали не существенными [10].

Зависимости термоэдс от давления были получены в нескольких экспериментах и показали качественную повторяемость как при увеличении, так и при уменьшении давления (рис. 1).



**Рис. 1.** Барические зависимости абсолютной термоэдс индия при увеличении (—●—) и уменьшении (—○—) давления

**Рис. 2.** Относительное электросопротивление индия при увеличении (—●—) и уменьшении (—○—) давления

Измерения электросопротивления индия под давлением проводили по четырехточечному методу на более длинном образце – проволочке длиной около 20 mm и диаметром 1 mm. В виде спирали ее располагали в ячейке высокого давления в гидростатической среде (смесь спиртов метанол–этанол). Давление при этом измеряли манганиновым датчиком (рис. 2).

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость термоэдс индия от давления при его увеличении до 8 GPa и уменьшении в условиях комнатной температуры. По нашим результатам, абсолютная термоэдс индия при нормальном давлении составляет  $+2.6 \mu\text{V/K}$ . Это соответствует табличным данным в пределах точности измерений [11], равным  $+2.4 \mu\text{V/K}$ .

При увеличении давления до 2.7 GPa термоэдс плавно уменьшается до величины  $+2.2 \mu\text{V/K}$ , в диапазоне  $P = 2.7\text{--}5$  GPa термоэдс практически не

изменяется, а при  $P > 5$  GPa наблюдается ее рост. При уменьшении давления кривая зависимости совпадает в пределах точности измерений, что подтверждает отсутствие фазовых переходов в индии в исследуемом диапазоне давлений.

Электросопротивление индия, как уже отмечалось, измеряли на более длинном образце, что позволило повысить точность измерений. Кроме того, гидростатические условия дали возможность более точно определять значение давления в каждой точке измерений и существенно увеличить количество точек измерения.

При повышении давления до 5 GPa электросопротивление индия плавно уменьшается до значений  $R/R_0 = 0.6$  (рис. 2). При уменьшении давления наблюдается полная обратимость зависимости электросопротивления от давления. Кроме того, поточечно строились зависимости производной электросопротивления от давления ( $dR/dp$ ). На них также не обнаружилось никаких аномалий в поведении электросопротивления индия.

В исследуемой области давлений до 10 GPa индий имеет гранецентрированную тетрагональную структуру. С увеличением давления возрастает анизотропия кристаллической решетки ( $c/a$ ) [12], а уменьшение анизотропии наблюдается при  $P > 10$  GPa.

В работе [3] при рентгеновских исследованиях индия под давлением наблюдалась некоторая «нерегулярность» параметра  $c/c_0$  кристаллической решетки вблизи значений относительного объема  $V/V_0 = 0.95$ . Эта величина сжимаемости соответствует давлениям около 3 GPa.

В работе [4] изучалось влияние квазигидростатического давления на критическую температуру сверхпроводящего перехода и критическое поле в индии до давлений 6 GPa. Была обнаружена некоторая нерегулярность в зависимости температуры сверхпроводимости при  $P = 3.2\text{--}4$  GPa. Измерения критического поля сверхпроводимости подтверждают эту аномалию в данном интервале давлений. Позднее проводились аналогичные исследования [13] под давлением по более совершенной методике. Но, к сожалению, в них очень мало точек измерений, и фактически не изучался интересующий нас интервал давлений.

Таким образом, область давлений около 3 GPa для индия является областью аномального поведения термоэдс, его кристаллической решетки [3] и сверхпроводящих свойств [4]. Термоэдс индия под давлением при комнатной температуре подтверждает нерегулярность в поведении электронных свойств, связанных с поведением параметра  $c$  кристаллической решетки.

На основании этого сделано предположение, что в индии при  $P = 3$  GPa происходит качественное изменение топологии ферми-поверхности. Но для окончательных выводов требуются более прямые методы исследования электронного спектра индия под давлением.

Индий является четвертым объектом после лития [7], цезия [8] и галлия [9] по изучению поведения термоэдс металлов, имеющих положительный

знак термоэдс при нормальных условиях. В отличие от других металлов индий не испытывает фазовых превращений при давлении до 10 GPa. Общим в поведении термоэдс всех четырех металлов при таком давлении является сохранение ее положительного знака.

Авторы признательны чл.-кор. РАН Е.Г. Максимова за проявленный интерес к данным экспериментальным работам, а также д.ф.-м.н. В.А. Венцелю за предоставление образцов индия.

Работа поддержана грантом РФФИ № 08-02-00241-а.

1. *K. Takemura, H. Fujihisa*, Phys. Rev. **B47**, 8465 (1993).
2. *A.S. Mikhaylushkin, U. Haussermann, B. Johansson, S.I. Simak*, Phys. Rev. Lett. **92**, 195501-1 (2004).
3. *R.W. Vaughan, H.G. Drickamer*, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1549 (1965).
4. *М.А. Ильина, Е.С. Ицкевич, А.В. Тумов*, ФТТ **16**, 2674 (1974).
5. *P.W. Bridgman*, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **81**, 165 (1952).
6. *L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, A.P. Novikov*, High Temp.–High Pressures **9**, 637 (1977).
7. *А.И. Орлов, Л.Г. Хвостанцев, Е.Л. Громницкая О.В. Стальгорова*, ЖЭТФ **120**, 445 (2001).
8. *А.И. Орлов, Л.Г. Хвостанцев, Е.Г. Максимов*, Письма в ЖЭТФ **84**, 165 (2006).
9. *А.И. Орлов, Л.Г. Хвостанцев*, Письма в ЖЭТФ **87**, 632 (2008).
10. *F.P. Bundy*, J. Appl. Phys. **32**, 483 (1961).
11. *М.Е. Дриц и др.*, Свойства элементов. Справочник, Наука, Москва (1997), т. 1.
12. *Л.Ф. Верещагин, С.С. Кабалкина, З.В. Троицкая*, Докл. АН СССР **158**, 1061 (1964).
13. *A. Eiling, J.S. Schilling*, J. Phys. F: Metal Phys. **11**, 623 (1981).

*А.И. Орлов, Л.Г. Хвостанцев*

## ВПЛИВ ВИСОКОГО ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНДІЯ

Вперше проведено вимірювання термоерс індія при високому тиску до 8 GPa. Виявлено, що індій зберігає позитивний знак термоерс у всьому діапазоні тиску. Проведено прецизійні вимірювання електроопору індія під тиском. Передбачається, що при тиску 3 GPa відбувається зміна топології фермі-поверхні індія без зміни кристалічної структури.

**Ключові слова:** гідростатичний тиск, термоерс, електронний спектр, електроопір, індій



*A.I. Orlov, L.G. Khvostantsev*

## INFLUENCE OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE ON KINETIC PROPERTIES OF INDIUM

Indium thermoemf has been for the first time measured under high pressure up to 8 GPa. It has been found that indium retains the positive value of thermoemf throughout the range of investigated pressure. Precise electroconductivity of indium has been measured under high hydrostatic pressure. It is assumed that at 3 GPa pressure indium topology of Fermi surface changes without its crystalline structure change.

**Keywords:** high pressures, thermoemf, electron spectrum, electroresistance, indium

**Fig. 1.** Pressure dependence of absolute thermoemf of indium: —●— — pressure increase, —○— — pressure decrease

**Fig. 2.** Pressure dependence of relative electroresistance of indium: —●— — pressure increase, —○— — pressure decrease

PACS: 62.20.-x, 81.40.-z

V.Z. Spuskanyuk<sup>1</sup>, O.A. Davydenko<sup>1</sup>, O.M. Gangalo<sup>1</sup>, L.F. Sennikova<sup>1</sup>,  
M.A. Tikhonovsky<sup>2</sup>, V. Spiridonov<sup>3</sup>

## ATTAINING A RECORD LEVEL OF COPPER-WIRE PROPERTIES BY USING SPD METHODS

<sup>1</sup>Donetsk Institute for Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine  
72 R. Luxemburg St., Donetsk, 83114, Ukraine

<sup>2</sup>National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technology»,  
National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Akademicheskaya St., Kharkov, 61108, Ukraine

<sup>3</sup>OJSC Artyomovsk non-ferrous metals processing plant  
42 Kirov St., Artyomovsk, 84500, Ukraine

Received January 26, 2010

*A new approach is proposed to control the processes of plastic deformation of materials by the methods of severe plastic deformation (SPD). High strength and plasticity have been attained for the processed copper billets after multiple repetitions of angular hydroextrusion (ECAH) and hydroextrusion (HE) methods and with ECAH and HE implementation in the fractional mode. The combined severe plastic deformation technology including ECAH, HE and drawing (D) provided the ultimate tensile strength  $\sigma = 686$  MPa, the elongation to failure  $\delta = 2\%$  and the electrical conductivity at a level of 86.4% IACS in the 0.5 mm diameter copper wire. Such a processing is efficient due to the alternating schemes of deformation and periodic creation of favorable conditions for relaxation and dynamic recrystallization processes in the material. An important condition for the attaining of the maximum processing effect is the fractional mode and the optimum degree of deformation by the both methods.*

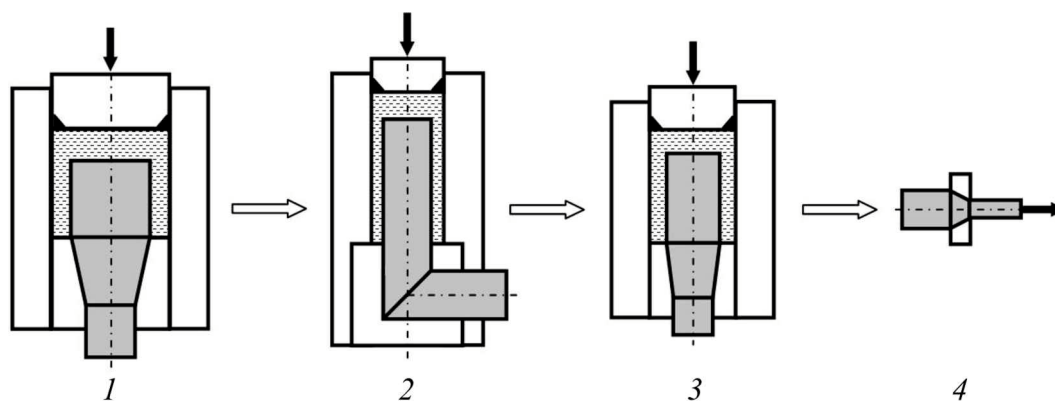
**Keywords:** equal-channel angular hydroextrusion, direct hydroextrusion, drawing, copper, physical and mechanical properties, nanocrystalline structure

### 1. Introduction

As demonstrated by Segal *et al.* [1], the equal-channel angular extrusion (ECAE) is a promising method for the formation of ultrafine grained (UFG) microstructures in metallic materials. Kulczyk *et al.* [2] have recently shown by the examples of copper and nickel that the combined ECAE + HE deformation greatly increases the homogeneity of the microstructure and considerably improves their mechanical properties as compared with a single technique (either HE or ECAE). In copper subjected to a combined ECAE + HE treatment at a true strain of 22.3, the ultimate tensile strength was 550 MPa.

However, the cold processing of lengthy billets by ECAE is difficult because of high operating pressures, potentially resulting in breaking the machine-tool attachments, the punch first of all. Usually the ECAE is used for billets having  $l/d = 4-6$ , where  $l$  – length,  $d$  – diameter. A new version of ECAE, called the equal-channel angular hydroextrusion (ECAH), has been proposed by Spuskanyuk *et al.* [3,4] for the processing of lengthy billets. Under ECAH a billet is extruded by high-pressure fluid through the angular die channel. The relative length of die-billet contact surface is considerably smaller than with ECAE. Therefore, longer billets can be deformed by ECAH at acceptable pressure levels making this method attractive for commercial use.

In this paper, the effect of combined technology including the ECAH, HE and D techniques (Fig. 1) for making wire is investigated. Apparently, a longer wire can be produced by using ECAH of longer billets ( $l/d \geq 10$ ) as compared to ECAE case. The main purpose of our investigation is to show that the combined technology including ECAH, HE and D techniques significantly improves wire properties. For the first time, it has been demonstrated by the copper samples that combining the ECAH, HE and D techniques provides higher properties of wire as compared to properties obtained without ECAH. It has been also demonstrated that the repetitive HE and ECAH (HE + ECAH + HE + ECAH + HE) results in a higher level of copper wire strength as compared to the result obtained with the single ECAH technique. For the first time, the ECAH of a rod through conical and angular dies is described.



**Fig. 1.** A new combined technology including the HE (1, 3), ECAH (2) and D (4) techniques for making wire

## 2. Materials and investigation procedure

Commercial Cu-FRTP (fire refined tough pitch copper) hot-pressed rods of 60 mm diameter were used. The chemical composition of this material is given in Table 1. Impurity analysis of copper was done by the atom-emission method using an optical-emission spectrometer ARL4460 Metals Analyzer.

Rods were processed by HE, ECAH and D followed by annealing of copper in some cases.

Table 1

The chemical composition of Cu-FRTP, %

Pb	Fe	Sn	Si	Sb	As	Mn	Al	Co	Zn
0.0060	0.0019	0.0062	0.0002	0.0012	0.0004	< 0.0002	< 0.0001	< 0.0001	0.0039
Bi	P	S	Ag	Cr	Ni	Se	Te	Cd	Cu
0.0002	0.0116	0.0039	0.0051	0.0006	0.0101	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	99.948

The experimental conditions, such as processing modes, sequence of processing steps, equivalent strain  $\varepsilon_{HE}$  of the samples by the hydroextrusion, temperature of annealing (for 1 h), the number of ECAH cycles  $n$ , ECAH route, total equivalent strain  $\varepsilon_{ECAH}$  accumulated during the ECAH, total equivalent strain  $\varepsilon_D$  accumulated during the drawing are summarized in Table 2. For the 7-th variant of processing modes the billets were machined after the first ECAH in order to provide the same diameter as that of billets after the second HE.

Table 2

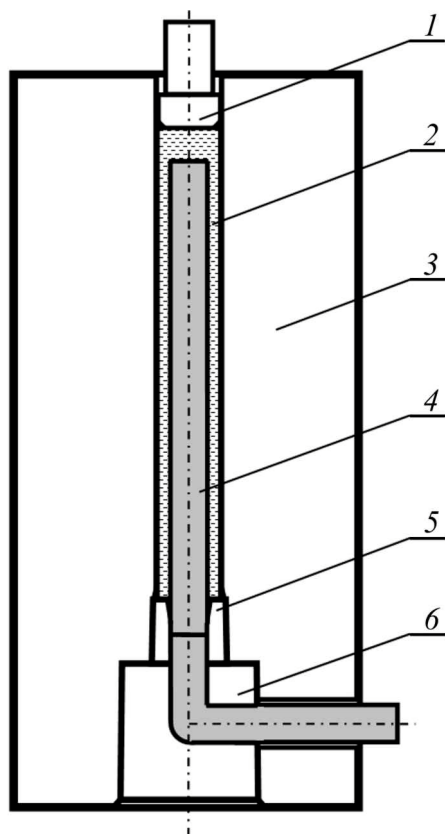
Experimental conditions

Processing mode	HE	A	ECAH			HE	ECAH			HE	D
	$\varepsilon_{HE}$	$t, ^\circ\text{C}$	$n$	route	$\varepsilon_{ECAH}$	$\varepsilon_{HE}$	$n$	route	$\varepsilon_{ECAH}$	$\varepsilon_{HE}$	$\varepsilon_D$
1	2.3	—	—	—	—	0.8	—	—	—	1.9	4.6
2	2.3	350	2	C	2.3	0.8	—	—	—	1.9	4.6
3	2.3	350	2	C	2.3	0.8	1	—	1.2	1.9	4.6
4	2.3	350	2	C	2.3	0.8	2	C	2.3	1.9	4.6
5	2.3	350	2	C	2.3	0.8	3	C	3.5	1.9	4.6
6	2.3	—	1	—	1.2	0.8	—	—	—	1.9	4.6
7	2.3	—	1	—	1.2	—	3	C	3.5	1.9	4.6
8	2.3	—	1	—	1.2	0.8	4	C	4.6	1.9	4.6

The original ECAH technology was applied with the purpose of refining structure of lengthy billets. The rods ( $l = 10d$ ) were extruded by ECAH through an angular die with  $2\Phi = 90^\circ$  using a hydraulic press of 1 MN force. The original ECAH facility is schematically shown in Fig. 2.

The main part of a facility was a high-pressure vessel with the operating pressure to 1.6 GPa. A conical die and an angular die are located in the lower part of the vessel channel. Conical die channel and input segment of the angular die channel were aligned with the high-pressure vessel channel. The diameters of the conical die calibrating bore and the input segment of the angular die channel were equal. The diameter of output segment of the angular die channel was made slightly larger than that of input segment for a repetitive ECAH without any additional operations of billet thickening before each pass through the conical die.

Prior to plastic deformation, the billet surface was coated with a soap-based solution. The initial billet with a small nose machined on one end was fitted into an entry of the conical die to seal the fluid. The high-pressure unit was then filled with the hydrostatic fluid (engine oil SAE 40) and the plunger was inserted and forced into the



**Fig. 2.** A schematic of the ECAH facility: 1 – plunger, 2 – fluid, 3 – high-pressure unit, 4 – billet, 5 – conical die, 6 – angular die

bore by means of the press. The appropriate fluid pressure initiated extrusion of the billet into the input segment of the angular die channel. Subsequently, when the pressure was increased, the fluid forced the billet through the angular die channel and the product emerged from the output channel segment. Multiple ECAH was implemented by the «billet after billet» technology. All the rods were deformed under the room-temperature conditions, the plunger travelled at a rate of 2 mm/s. HE of billets and D of wire were done by well-known methods. For instance, HE and D techniques were described by Blazynski [5].

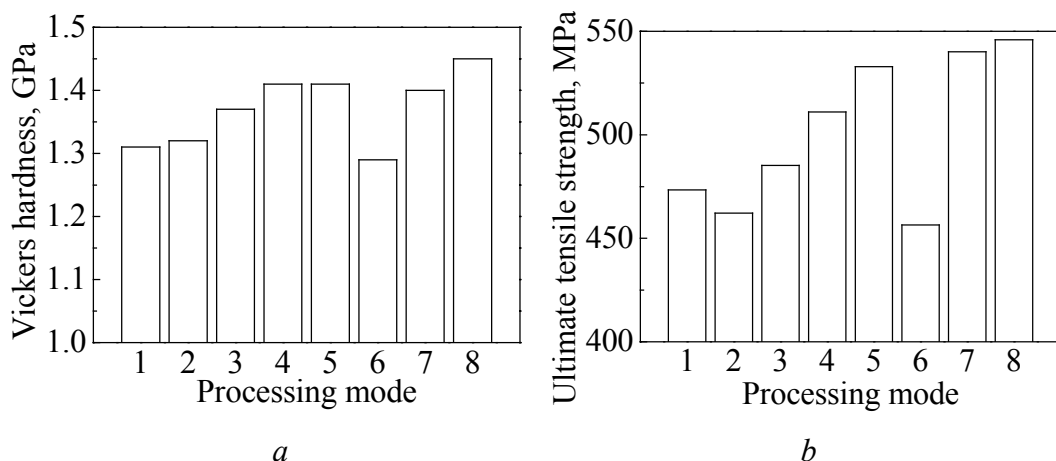
Microstructure of copper was studied by methods of optical and electron microscopy. Vickers hardness measurements were done using a HV-5 Low V.H. Tester manufactured by L.H. Testing Instruments Co, Ltd. Mechanical tensile tests for samples and wires were done using machines of 2167 R-50 type manufactured by «Tochpribor» Co and ZM 20 174.21 type manufactured by «Fritz Heckert» Co, respectively. Diameter of the working part of a tensile-tested sample was equal to 3 mm, the length of the base was 15 mm;

wire diameter was equal to 0.5 mm, the length of the base was 100 mm. Tensile tests were done at the room temperature, the cross-piece travelled at a rate of  $10^{-4}$  m/s. Electrical resistance of copper wire was measured by the standard four-probe method under the room temperature (293 K) and the liquid nitrogen boiling temperature (77.3 K). The resistivity was measured with a relative error under 0.5%.

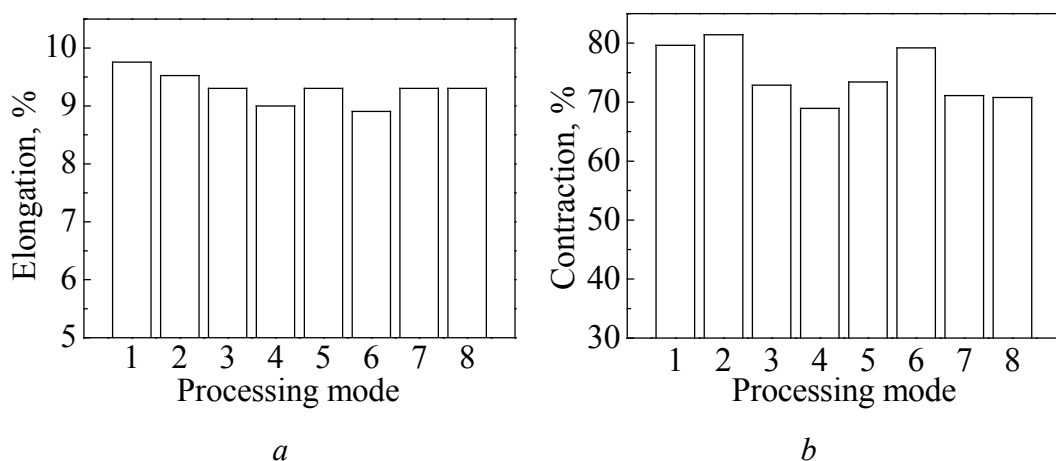
### 3. Results and discussion

By the combined processing of original billets by HE and ECAH techniques the high-strength rods for wire drawing have been produced. For the rods of 7 mm-diameter (the 8-th variant of processing mode of Table 2) the HV of copper was equal to 1450 MPa (Fig. 3,a), the ultimate tensile strength  $\sigma = 546$  MPa (Fig. 3,b). For the rods produced without ECAH (the 1-st variant of processing mode of Table 2), the HV of copper was equal to 1320 MPa (Fig. 3,a), the ultimate tensile strength  $\sigma = 473$  MPa (Fig. 3,b).

Figure 4 illustrates the plastic properties of copper in the rods. The highest level of plastic characteristics was achieved for the 2-nd variant of processing modes. Note that after different modes of processing, the difference in plastic characteristic is not so significant as in the strength properties of copper.

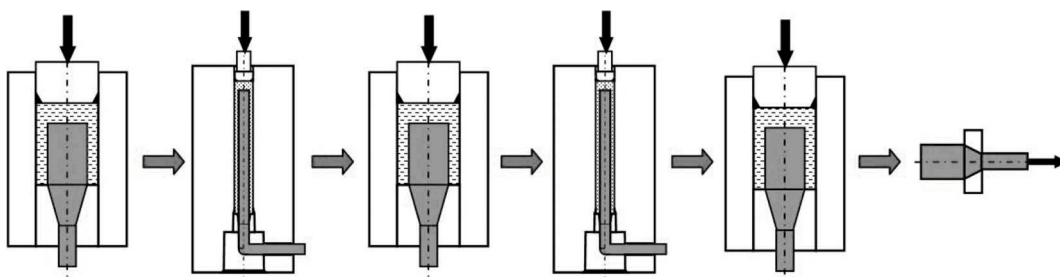


**Fig. 3.** HV (a) and ultimate tensile strength (b) of copper (Cu-FRTP) rods of 7 mm-diameter after different processing modes



**Fig.4.** The elongation to failure (a) and contraction at tension (b) for copper specimens

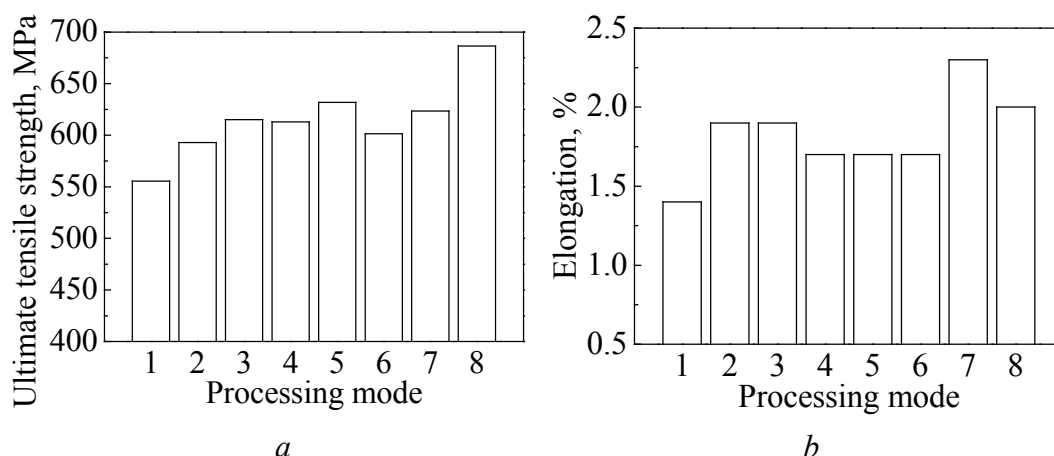
The high strength of 0.5 mm-diameter copper wire was achieved by drawing the strengthening rods. The multiple interchanging of HE and ECAH techniques (Fig. 5.), processing without annealing or using a low temperature of annealing have resulted in a higher level of copper wire strength (Fig. 6).



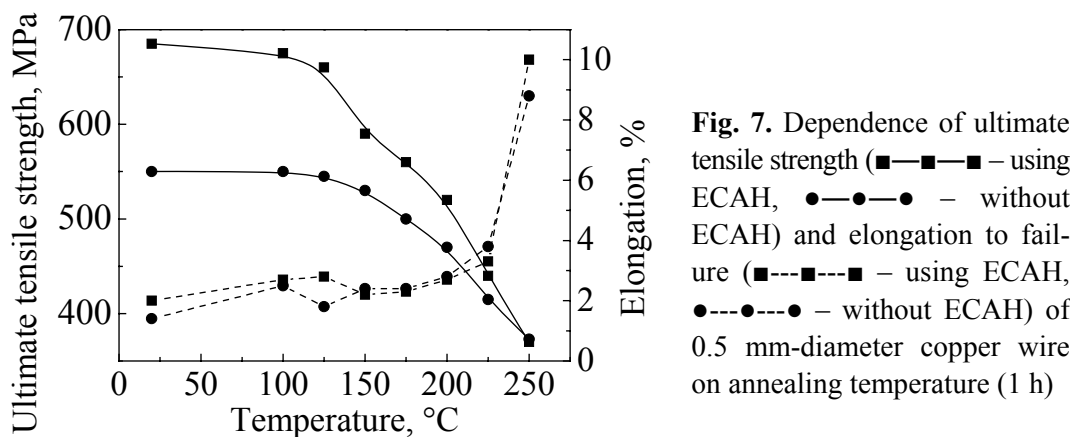
**Fig. 5.** The multiple interchanging of HE and ECAH techniques in combined technology including the HE, ECAH and D techniques for making wire

The best result (Fig. 6) was achieved for the 8-th variant of processing mode of Table. 2: the ultimate tensile strength  $\sigma = 686$  MPa, the elongation to failure  $\delta = 2\%$ . In the case of the processing mode without ECAH (the 1-st variant) the ultimate tensile strength  $\sigma = 556$  MPa, the elongation to failure  $\delta = 1.4\%$ .

The high-strength copper wire produced by combining HE, ECAH and D techniques preserves the highest strength characteristics to the annealing temperature  $T \leq 100^\circ\text{C}$ , and the plasticity increases insignificantly (Fig. 7).



**Fig. 6.** The ultimate tensile strength and elongation to failure of 0.5 mm-diameter copper wire (column numbers correspond to variants of processing modes of Table 2)



**Fig. 7.** Dependence of ultimate tensile strength (■—■—■ — using ECAH, ●—●—● — without ECAH) and elongation to failure (■---■---■ — using ECAH, ●---●---● — without ECAH) of 0.5 mm-diameter copper wire on annealing temperature (1 h)

The electrical resistance of the highest strength wire produced using ECAH (the 8-th variant of processing modes) and hardened wire produced without the ECAH the (1-st variant of processing modes) differ insignificantly (Table 3). Thus, electrical conductivity is low-dependent on processing mode and for high-strength copper wire it is equal to 86.4% IACS.

Figure 8 combines the characteristics of strength and electrical conductivity for different copper alloys. On the diagram, the region under the curve illustrates the properties of copper alloys highly strengthened by traditional methods of cold plastic deformation [6]. It is seen that, in the general case, the electrical conductivity of copper alloys drops abruptly with the growth of strength. The properties

Table 3

Electrical resistance of 0.5 mm-diameter high-strength copper wires

Processing mode	$\rho_{293}/\rho_{77}$	$\rho_{77}, \mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho_{293}, \mu\Omega\cdot\text{cm}$
1	3.785	0.512	1.972
8	3.714	0.537	1.995

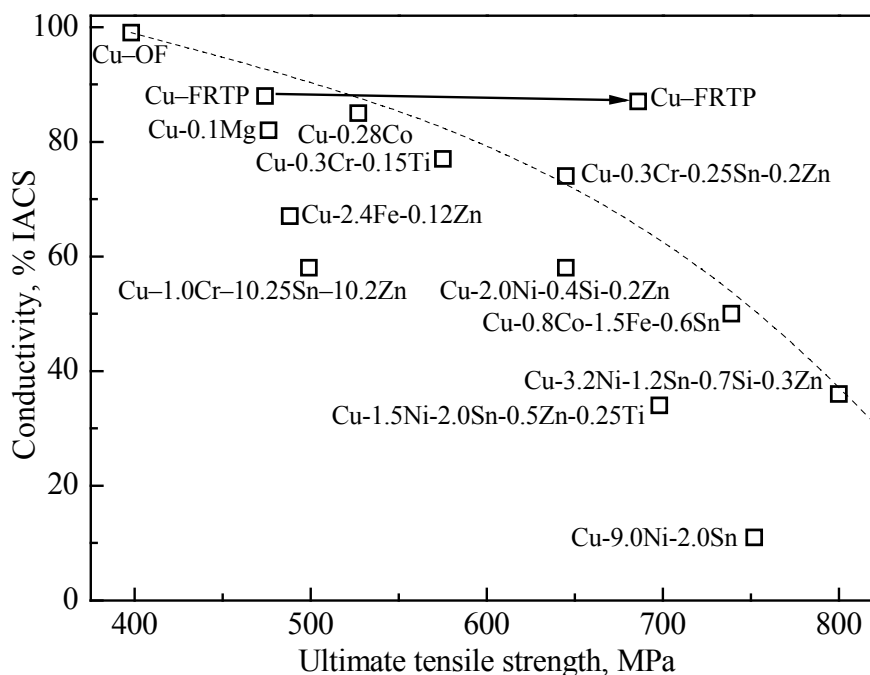


Fig. 8. Physical and mechanical properties of copper and copper alloys after cold deformation

of commercially pure copper (Cu-FRTP) produced by us using the combination of HE, ECAH and D methods are above the curve. The repetitive application of HE and ECAH methods in technological chain of processing the materials in fractional modes and with the optimal degrees of deformation results in the formation of a unique complex of physical and mechanical properties, such as strength  $\sigma = 686$  MPa and electrical conductivity at a level of 86.4% IACS, which is the record for the copper and copper alloys. Such strength is almost 1.5 times as much as that of copper subjected to monotonous deformation. Such a processing is efficient due to the alternating schemes of deformation and periodic creation of favorable conditions for relaxation and dynamic recrystallization processes in the material. A high plastic deformation by the simple shear scheme results in saturation of grain refinement and metal hardening. But with further processing of the billets, the method of HE provides a higher degree of material hardening, whereas ECAH – conditions for stress relaxation, healing of microdiscontinuities and smaller exhaustion of plastic resource.

#### 4. Summary

For the first time, it has been demonstrated by the example of copper that the combining of ECAH, HE and D techniques provides higher properties of wire as



compared to properties obtained without ECAH. It has been also demonstrated that the repetitive application of HE and ECAH methods in technological chain of copper processing in fractional modes and with the optimal degrees of deformation results in the formation of a unique complex of physical and mechanical properties.

The high ultimate tensile strength  $\sigma = 686$  MPa, the elongation to failure  $\delta = 2\%$  and the electrical conductivity at a level of 86.4% IACS have been reached for 0.5 mm-diameter copper (Cu-FRTP) wire. Such complex of strength and electrical conductivity is the record for the copper and copper alloys.

Such a processing is efficient due to the alternating schemes of deformation and periodic creation of favorable conditions for relaxation and dynamic recrystallization processes in the material. A high plastic deformation by the simple shear scheme results in saturation of grain refinement and metal hardening. But with further processing of the billets, the method of HE provides a higher degree of material hardening, whereas ECAH – conditions for stress relaxation, healing of microdiscontinuities and smaller exhaustion of plastic resource.

1. *V.M. Segal, V.I. Reznikov, A.E. Drobysheskiy, V.I. Kopylov*, Russ. Metall. **1**, 115 (1981).
2. *M. Kulczyk, W. Pachla, A. Mazur, M. Suś-Ryszkowska, N. Krasilnikov, K.J. Kurzydowski*, Mater. Sci. Poland. **25**, 991 (2007).
3. *V.Z. Spuskanyuk, O.A. Davydenko, I.M. Kovalenko*, Proc. Int. Conf. «Modern Materials Science: Achievements and Problems» MMS-2005, Kiev, Ukraine (2005), p. 224.
4. *V. Spuskanyuk, A. Spuskanyuk, V. Varyukhin*, J. Mater. Process. Tech. **203**, 305 (2008).
5. *T. Blazynski*, Metal forming. Tool profiles and flow, John Wiley & Sons, New York (1976).
6. *High Conductivity Coppers. For Electrical Engineering*, Copper Development Association – CDA Publication **122** (1998), p. 80.

*В.З. Спусканюк, О.А. Давиденко, О.М. Гангало, Л.Ф. Сеннікова, М.А. Тіхоновський, Д.В. Спірідонов*

## ДОСЯГНЕННЯ РЕКОРДНОГО РІВНЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МІДНОГО ДРОТУ МЕТОДАМИ ІПД

Запропоновано новий підхід до керування процесами пластичної деформації матеріалів при обробці заготовок методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД). Високий комплекс міцності й пластичності оброблених мідних заготовок отриманий після багаторазового чергування методів кутової гідроекструзії (КГЕ) і прямої гідроекструзії (ГЕ) з реалізацією КГЕ й ГЕ в дробовому режимі. Комбінована ІПД-технологія, що включає КГЕ, ГЕ й волочіння (В), забезпечує в мідному дроті діаметром 0.5 mm межу міцності  $\sigma = 686$  МПа, відносне подовження  $\delta = 2\%$  і електричну провідність на рівні 86.4% IACS. Ефект такої обробки обумовлений чергуванням схем деформацій і періодичним забезпеченням сприятливих умов для протікання в матеріалі процесів релаксації й динамічної рекристалізації. Важливою умовою досягнення максимального ефекту обробки є дробовий режим і оптимальні ступені деформації обома методами.

**Ключові слова:** кутова гідроекструзія, пряма гідроекструзія, волочіння, мідь, фізико-механічні властивості, нанокристалічна структура

*В.З. Спусканюк, А.А. Давиденко, А.Н. Гангало, Л.Ф. Сенникова, М.А. Тихоновский, Д.В. Спиридонов*

## ДОСТИЖЕНИЕ РЕКОРДНОГО УРОВНЯ СВОЙСТВ МЕДНОЙ ПРОВОЛОКИ МЕТОДАМИ ИПД

Предложен новый подход к управлению процессами пластической деформации материалов при обработке заготовок методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Высокий комплекс прочности и пластичности обработанных медных заготовок получен после многократного чередования методов угловой гидроэкструзии (УГЭ) и прямой гидроэкструзии (ГЭ) с реализацией УГЭ и ГЭ в дробном режиме. Комбинированная ИПД-технология, включающая УГЭ, ГЭ и волочение (В), обеспечивает в медной проволоке диаметром 0.5 mm предел прочности  $\sigma = 686$  МПа, относительное удлинение  $\delta = 2\%$  и электрическую проводимость на уровне 86.4% IACS. Эффект такой обработки обусловлен чередованием схем деформаций и периодическим обеспечением благоприятных условий для протекания в материале процессов релаксации и динамической рекристаллизации. Важным условием достижения максимального эффекта обработки являются дробный режим и оптимальные степени деформации обоими методами.

**Ключевые слова:** угловая гидроэкструзия, прямая гидроэкструзия, волочение, медь, физико-механические свойства, нанокристаллическая структура

PACS: 81.40.E, 77.84.D, 62.20.F

А.А. Брюханов, Н.А. Волчок, Т.С. Совкова

## ТЕКСТУРА И АНИЗОТРОПИЯ МОДУЛЯ ЮНГА ХОЛОДНОКАТАНЫХ ЛИСТОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПТЗ-В

Южноукраинский национальный педагогический университет им. К.Д. Ушинского  
ул. Старопортофранковская, 26, г. Одесса, 65020, Украина  
E-mail: aabr2007@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 30 октября 2009 года

*Изучена текстура и анизотропия модуля Юнга листов сплава ПТЗ-В в представлении интегральных характеристик текстуры (ИХТ). По данным фурье-анализа упругой анизотропии листов сплава и ИХТ рассчитаны константы податливости монокристалла сплава и значения модуля Юнга в нормальном к плоскости листов направлении для различных степеней деформации холодной прокаткой. Предложено сертифицировать плоские гексагональные текстуры при помощи ИХТ.*

**Ключевые слова:** текстура, модуль Юнга, анизотропия, полюсная фигура, интегральные характеристики, ряды Фурье, тензор, константы податливости

### Введение

Сплав ПТЗ-В системы титан–алюминий–ванадий (4.5% Al–2.2% V–остальное Ti) часто применяют в различного рода изделиях, работающих в условиях двухосного напряженно-деформированного состояния (сосуды высокого внутреннего давления, оболочки и пр.) в авиационной, космической, судостроительной промышленности и пр. [1–3]. Сплавы этой системы производятся главным образом в виде листового проката. Текстура как важная структурная составляющая сопровождает практически все этапы производства листа, является ответственной за анизотропию свойств полуфабрикатов и готовых изделий и может служить дополнительным резервом улучшения прочностных, весовых, габаритных и прочих параметров конструкций.

Текстура сплавов титана с содержанием 3–4% алюминия и 1.5–2.2% ванадия изучалась в приближении идеальных ориентировок (ИО) в работах [4,5]. Однако такой подход не дает возможности прогнозировать анизотропию свойств листа в целом и неудобен для сертификации объектов с плоскими текстурами.

Текстурованный лист металла, полученный прокаткой, можно рассматривать как квазимонокристалл орторомбической симметрии с осями, совпа-

дающими с направлением прокатки (НП), поперечным направлением (ПН) и нормальным к плоскости листа направлением (НН). Для него анизотропия упругих свойств в плоскости листа запишется [10]:

$$\frac{1}{E(\varphi)} = s_{1111}^T \cos^4 \varphi + s_{2222}^T \sin^4 \varphi + \left( s_{1212}^T + \frac{1}{2} s_{1122}^T \right) \sin^2 2\varphi,$$

где  $s_{ijkl}^T$  – компоненты тензора податливости орторомбического квазимонокристалла, индекс  $T$  означает принадлежность компонент тензора к текстурованному листу, угол  $\varphi$  отсчитывается от НП.

Пользуясь правилами теории вероятностей по усреднению функций [11], можно найти компоненты тензора податливости текстурованного квазимонокристалла  $s_{ijkl}^T$  из функции распределения кристаллов по ориентациям, представленной, например, в пространстве углов Эйлера [10]:

$$s_{ijkl}^T = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} s'_{ijkl}(\varphi_1, \phi, \varphi_2) f(\varphi_1, \phi, \varphi_2) \sin \phi d\varphi_1 d\varphi_2,$$

где  $s'_{ijkl}(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  – значения констант податливости кристалла в системе координат образца,  $\sin \phi d\varphi_1 d\varphi_2 = (dg)$  – элемент объема в пространстве углов Эйлера. Переход от системы координат кристалла к системе координат образца осуществляется по известному закону [12]:

$$s'_{ijkl} = \alpha_{ij} \alpha_{ik} \alpha_{kl} \alpha_{jl} s_{ijkl},$$

где  $s_{ijkl}$  – константы податливости монокристалла в системе координат кристалла,  $\alpha_{mn}$  – направляющие косинусы.

Тогда анизотропия модуля Юнга  $E$  текстурованных листов гексагональных металлов и сплавов выражается через комбинации констант податливости монокристаллов в виде [13,14]:

$$E^{-1}(\varphi) = s_{11} + 2 \left( s_{13} - s_{11} + \frac{1}{2} s_{44} \right) \psi_2^T(\varphi) + (s_{33} + s_{11} - 2s_{13} - s_{44}) \psi_4^T(\varphi), \quad (1)$$

где

$$I_1^{(h)} = \langle \alpha_{13}^2 \rangle, I_2^{(h)} = \langle \alpha_{23}^2 \rangle, I_3^{(h)} = \langle \alpha_{33}^2 \rangle, I_4^{(h)} = \langle \alpha_{13}^4 \rangle, I_5^{(h)} = \langle \alpha_{23}^4 \rangle, I_6^{(h)} = \langle \alpha_{13}^2 \alpha_{23}^2 \rangle$$

– ИХТ [13,14];  $s_{ij}$  – константы податливости гексагонального монокристалла;  $\alpha_{mn}$  – направляющие косинусы гексагональной оси относительно системы координат листа, которыми являются НП, ПН и НН;  $\langle \rangle$  – усреднение по всем ориентациям кристаллов; индекс  $h$  означает принадлежность  $I_k$  к гексагональной системе;

$$\psi_2^T(\varphi) = I_1^{(h)} \cos^4 \varphi + I_2^{(h)} \sin^4 \varphi + \frac{1}{4} (I_1^{(h)} + I_2^{(h)}) \sin^2 2\varphi$$

и

$$\psi_4^T(\varphi) = I_6^{(h)} \cos^4 \varphi + I_4^{(h)} \sin^4 \varphi + 1.5 I_5^{(h)} \sin^2 2\varphi$$

– функции анизотропии текстурованных листов; угол  $\varphi$  отсчитывается от НП.

Следует отметить, что для гексагонально-орторомбических поликристаллов число независимых ИХТ не шесть, а пять, так как  $(I_1^{(h)} + I_2^{(h)} + I_3^{(h)}) = 1$ .

Причем  $\sin^2 \alpha = |I_2^{(h)} - I_1^{(h)}|$ , где  $\alpha$  – статистический угол наклона гексагональной призмы к плоскости листа. Отсюда очевидно, что значение модуля Юнга в нормальном к листу направлении может быть найдено из выражения

$$(E_{\text{НН}})^{-1} = s_{11} \sin^4 \alpha + s_{33} \cos^4 \alpha + (2s_{13} + s_{44}) \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha$$

или

$$E_{\text{НН}}^{-1} = s_{11} + \left( s_{13} - s_{11} + \frac{1}{2} s_{44} \right) I_3^{(h)} + (s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}) \left( 1 - 2I_1^{(h)} - 2I_2^{(h)} + I_4^{(h)} + I_5^{(h)} + 2I_6^{(h)} \right). \quad (2)$$

В случае полюсной фигуры (0002) ввиду изотропности плоскости базиса в отношении свойств четвертой тензорной размерности задача нахождения ИХТ упрощается. Требуется провести лишь интегрирование соответствующих произведений зависимостей полюсной плотности ПФ (0002) на  $\alpha_{i3}^n$  по сферическим углам  $\alpha$  и  $\beta$  (где  $\alpha$  – угол наклона образца к оси гониометра,  $\beta$  – угол поворота образца вокруг нормали и одновременно – азимутальный и меридианный углы на сфере проекций соответственно), выразив предварительно направляющие косинусы в сферических координатах. В результате получим:

$$I_1^{(h)} = \frac{1}{4\pi\mathfrak{V}} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sin^3 \alpha \cos^2 \beta P_{(0002)}(\alpha, \beta) d\alpha d\beta, \quad (3)$$

$$I_2^{(h)} = \frac{1}{4\pi\mathfrak{V}} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sin^3 \alpha \sin^2 \beta P_{(0002)}(\alpha, \beta) d\alpha d\beta, \quad (4)$$

$$I_3^{(h)} = \frac{1}{4\pi\mathfrak{V}} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sin \alpha \cos^2 \alpha P_{(0002)}(\alpha, \beta) d\alpha d\beta, \quad (5)$$

$$I_4^{(h)} = \frac{1}{4\pi\mathfrak{V}} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sin^5 \alpha \cos^4 \beta P_{(0002)}(\alpha, \beta) d\alpha d\beta, \quad (6)$$

$$I_5^{(h)} = \frac{1}{4\pi\mathfrak{V}} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sin^5 \alpha \sin^4 \beta P_{(0002)}(\alpha, \beta) d\alpha d\beta, \quad (7)$$

$$I_6^{(h)} = \frac{1}{4\pi\mathfrak{V}} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sin^5 \alpha \sin^2 \beta \cos^2 \beta P_{(0002)}(\alpha, \beta) d\alpha d\beta, \quad (8)$$

где

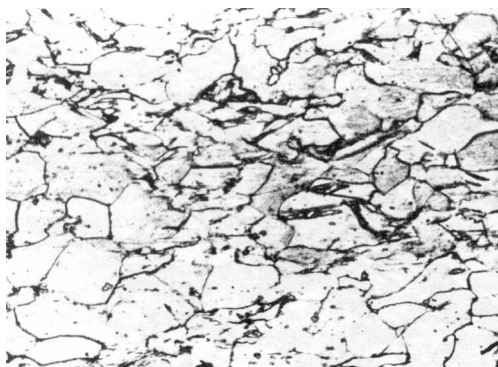
$$\mathfrak{I} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} P_{(0002)}(\alpha, \beta) \sin \alpha d\alpha d\beta. \quad (9)$$

Деление величин ИХТ на  $\mathfrak{I}$ , полученную по формуле (9), нормирует ПФ в уровнях средней полюсной плотности.

В данной работе изучали развитие текстуры, анизотропии упругих свойств листов сплава ПТЗ-В в процессе деформации холодной прокаткой.

### Исследования и результаты

Материалом для исследований служили трехмиллиметровые листы сплава ПТЗ-В с бимодальной структурой (рис. 1) в условиях поставки (окончательная обработка – теплая прокатка + вакуумный рекристаллизационный отжиг при  $\sim 820^\circ\text{C}$ ).



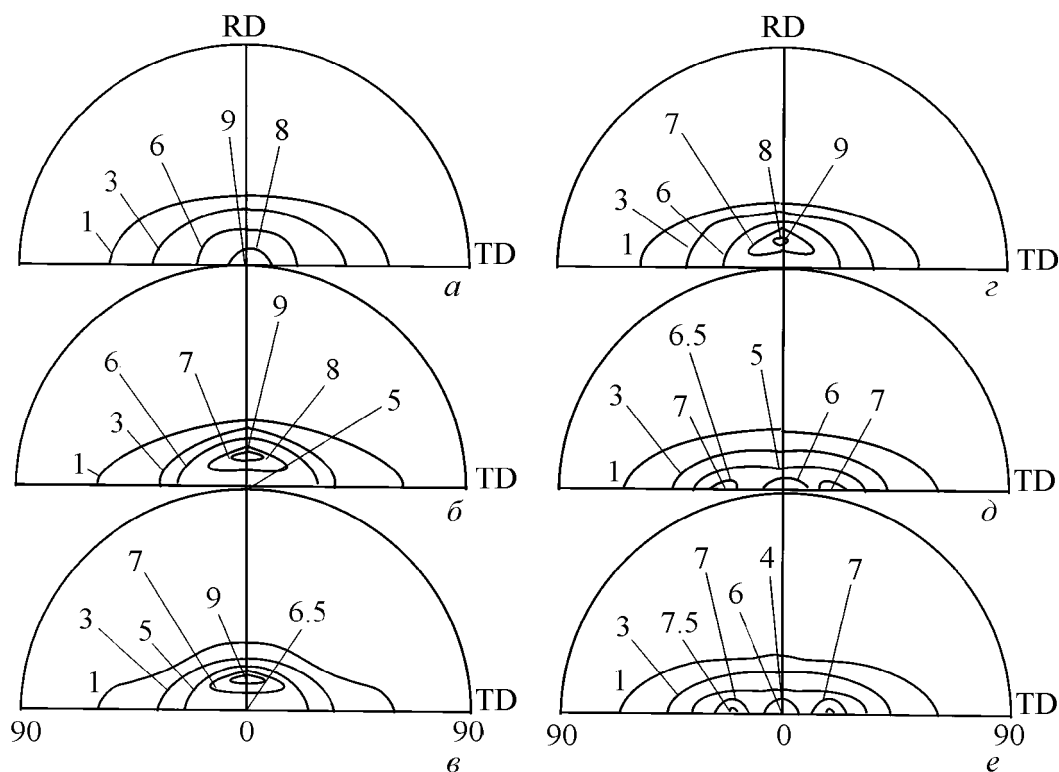
**Рис. 1.** Структура листов сплава ПТЗ-В после вакуумного отжига,  $\times 300$

В структуре присутствовали глобулярные зерна гексагональной  $\alpha$ -фазы и отдельные колонии этой фазы в виде пластин.

Далее полосы сплава прокатывали на стане с диаметром валков 150 mm без реверса до 20, 40, 60, 80 и 90% по толщине. Из полученных полос вырезали дискообразные образцы для рентгенодифрактометрических исследований и прямоугольные (длиной 100 mm, шириной 12 mm, под различными углами к НП через каждые  $15^\circ$ ) – для

измерения модуля Юнга. Модуль Юнга определяли динамическим методом по частоте собственных поперечных колебаний образца [10]. Постоянные решетки  $a$  и  $c$  сплава в исходном состоянии определили рентгеновским методом по стандартной методике [11]. Они составили:  $a = 4.6869 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.9431 \text{ \AA}$ . Отношение  $c/a = 1.5925$ , что отличается в сторону увеличения от йодидного титана [12] только в третьем знаке. Фазовый анализ выявил присутствие в сплаве кубической  $\beta$ -фазы, однако ее количество не превышает 4%, и поэтому ее влияние на текстурные характеристики сплава пренебрежимо мало.

Кривые полюсной плотности снимали по методу Шульца [13] «на отражение» в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М для плоскостей (0002). ПФ нормировали в уровнях средней полюсной плотности [14]. Дефокусировку при наклоне образца к оси гониометра учитывали аналитически по методу Сегмюллера [15]. Периферийную часть ПФ обнуляли. На рис. 2 приведены ПФ (0002) для листов сплава для различных степеней деформации холодной прокаткой.



**Рис. 2.** Прямые полюсные фигуры (0002) листов сплава ПТЗ-В: *a* – после теплой прокатки и вакуумного отжига (состояние поставки); *б, в, г, е* – после дальнейшей холодной прокатки со степенями обжатия по толщине (в %) соответственно 20, 40, 60, 80 и 90. RD – направление прокатки, TD – поперечное направление

Текстура исходных листов сплава ПТЗ-В характеризуется в основном базисной центральной типа ориентировкой с рассеянием в ПН. Холодная прокатка (20–60%) приводит к формированию группы зерен с текстурой отклоненного в НП-типа. При высоких степенях деформации развивается текстура с отклонением базисных плоскостей в ПН. Фактически холодная деформация приводит к образованию двух типов текстур, с отклонением базисных плоскостей в НП на некоторый угол  $\alpha_1$  и у ПН – на угол  $\alpha_2$ . Текстура первого типа характерна для плоских текстур кадмия и цинка, металлов с осевым соотношением больше 1.63. В металлах с осевым соотношением меньше идеального, таких как титан и цирконий, при холодной прокатке формируется текстура второго типа. Вероятно, обе текстуры присутствуют и в исходных листах. Однако они на ПФ поглощаются мощной базисной центральной типа ориентировкой, во всяком случае выделить какую-либо одну ориентировку, ответственную за анизотропию свойств листов сплава в приближении ИО, не представляется возможным.

В таблице приведены значения ИХТ листов сплава ПТЗ-В для различных степеней деформации холодной прокаткой, рассчитанные по формулам (3)–(9). Существенно, что для всех степеней деформации выполняется аналитическое условие  $(I_1^{(h)} + I_2^{(h)} + I_3^{(h)}) = 1$ , что свидетельствует об удовлетворительной точности экспериментальных и расчетных данных.

Таблица

**Значения параметров листов сплава ПТЗ-В  
для различных степеней деформации холодной прокаткой**

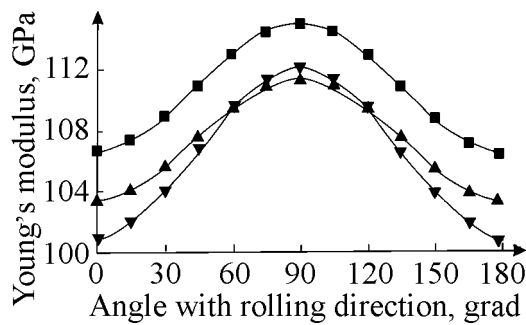
Параметры	Степень деформации прокаткой, %					
	исходное состояние	20	40	60	80	90
Интегральные характеристики текстуры $I_n^{(h)}$						
$I_1$	0.060787	0.06388	0.056707	0.066276982	0.052009	0.052906
$I_2$	0.17624	0.191622	0.1862	0.199140089	0.247415	0.251211
$I_3$	0.762973	0.744498	0.757092	0.734582929	0.700577	0.695883
$I_4$	0.009337	0.008813	0.007271	0.009554601	0.007122	0.007555
$I_5$	0.068773	0.081246	0.075716	0.082621875	0.11262	0.115883
$I_6$	0.023569	0.024624	0.025071	0.023434842	0.022547	0.020918
Амплитуды гармоник разложения в ряды Фурье $A_{ij} \cdot 10^{-11}$ экспериментальных зависимостей модуля Юнга от направления измерения, $\text{м}^2/\text{Н}$						
$A_0$	0.89978	0.93290	0.93592	0.931034	0.93653	0.93749
$A_2$	0.03408	0.05139	0.04216	0.038065	0.04754	0.04914
$A_4$	0.00028	0.00104	0.000414	0.000041	0.00180	0.00189
Константы податливости $s_{ij} \cdot 10^{-11}$ , $\text{м}^2/\text{Н}$						
$s_{11}$	1.137203	1.107374	1.172812	1.094696	1.007874	0.982844
$s_{33}$	0.752159	0.719767	0.774022	0.730048	0.649512	0.632539
$s_{44}$	2.274406	2.214749	2.345623	2.189392	2.015748	1.965688
$s_{13}$	-0.18953	-0.18456	-0.19547	-0.18245	-0.167979	-0.163807
Модуль Юнга, GPa						
$E$	101.1427	104.3454	98.0641	104.0773	113.9586	116.7932

По формуле  $\sin^2 \alpha = \left| I_2^{(h)} - I_1^{(h)} \right|$  рассчитали статистический угол наклона гексагональной призмы к плоскости листов сплава ПТЗ-В. Он составил: для исходных листов  $\alpha = 19.8^\circ$ , для листов, прокатанных до степеней обжатия 20, 40, 60, 80 и 90%, – соответственно  $\alpha = 20.9; 21.10; 21.3; 26.2$  и  $26.4^\circ$ . Таким образом, текстуру листов можно рассматривать в среднем как эллиптическую с полуосями в ПН, соответствующем приведенным углам.

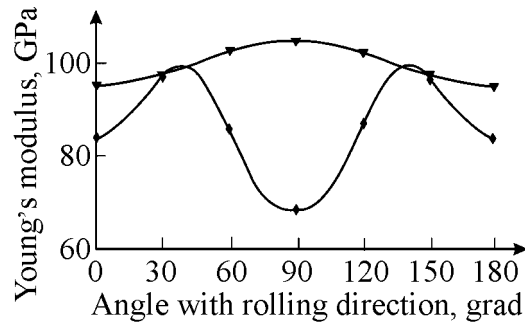
На рис. 3, 4 приведены кривые анизотропии модуля Юнга листов сплава в исходном состоянии и деформированных холодной прокаткой. Исходные листы обладают значительной анизотропией  $E$ , коэффициент анизотропии  $\eta = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_{\min}} \cdot 100\%$  составил 8%. Холодная прокатка повышает анизотропию листов,  $\eta$  растет до  $\sim 12\%$ .

По формуле (1) рассчитали анизотропию модуля в плоскости листов сплава в зависимости от степени деформации холодной прокаткой. В качестве монокристаллических характеристик использовали данные констант податливости для чистого титана (таблица) [16]. Результаты приведены на рис. 4.





**Рис. 3.** Экспериментальные кривые анизотропии модуля Юнга в плоскости листов сплава ПТЗ-В в исходном состоянии (—■—) и после деформации прокаткой до 60 (—▲—) и 90% (—▼—) обжатия



**Рис. 4.** Сравнительные экспериментальная (—▼—) и расчетная (—◆—) кривые анизотропии модуля Юнга листов сплава ПТЗ-В, деформированных до 90% обжатия

Теоретические кривые анизотропии модуля Юнга существенно отличаются от экспериментальных не только по абсолютным значениям модулей, но и по характеру анизотропии. Это свидетельствует о том, что монокристалльные характеристики сплава также отличны от таковых для чистого титана.

Прямым интегрированием выражения (1) получили формулы для амплитуд гармоник представления анизотропии модуля Юнга в виде рядов Фурье. Поскольку функция (1) является четной, в модели ортотропного поликристалла такие ряды содержат только вторые и четвертые гармоники ряда Фурье в виде

$$E^{-1}(\varphi) = A_0 + A_2 \cos 2\varphi + A_4 \cos 4\varphi,$$

$$A_0 = s_{11} + \left( s_{13} - s_{11} + \frac{1}{2} s_{44} \right) (I_1 + I_2) + \frac{3}{8} (s_{33} + s_{11} - 2s_{13} - s_{44}) (I_4 + 2I_5 + I_6),$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \left[ (2s_{13} - 2s_{11} + s_{44}) (I_1 - I_2) + (s_{33} + s_{11} - 2s_{13} - s_{44}) (I_6 - I_4) \right],$$

$$A_4 = \frac{1}{8} (s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}) (I_4 + I_6 - 6I_5).$$

Экспериментальные зависимости обратной величины модуля Юнга от направления измерения для листов сплава также представили в виде рядов Фурье (таблица).

Используя данные таблицы, рассчитали значения  $s_{11}$  и комбинации констант податливости  $s_{13} + \frac{1}{2} s_{44}$  для исходных листов сплава и после прокатки:

$$s_{11} = A_0 - \frac{A_2 (I_1 + I_2)}{I_1 - I_2} + 4 \frac{A_4 (I_6 - I_4) (I_1 + I_2)}{(I_1 - I_2) (I_4 + I_6 - 6I_5)} - 3 \frac{A_4 (I_4 + I_6 + 2I_5)}{(I_4 + I_6 - 6I_5)},$$

$$2s_{13} - 2s_{11} + s_{44} = \frac{2A_2}{I_1 - I_2} - 8A_4 \frac{I_6 - I_4}{(I_1 - I_2) (I_4 + I_6 - 6I_5)},$$

$$s_{33} + s_{11} - 2s_{13} - s_{44} = \frac{8A_4}{(I_4 + I_6 + 6I_5)}.$$

Учитывая тот факт, что для гексагональных металлов (с межосевым соотношением  $c/a$  меньше идеального) константа  $s_{44}$  примерно в 12 раз по абсолютной величине больше  $s_{13}$  [16], нашли значения констант податливости (таблица).

Константы податливости монокристаллов сплава  $s_{11}$  выше таковых для чистого титана. Деформация холодной прокаткой приводит вначале к уменьшению  $s_{11}$ , а затем к ее росту. Примерно также ведут себя и константы  $s_{33}$  и  $s_{44}$ . Величина  $s_{13}$  не меняется при малых и средних степенях деформаций холодной прокаткой, а затем уменьшается при высоких степенях.

По формуле (2) рассчитали значения модуля Юнга в НН. Результаты приведены в таблице.

Значение  $E_{\text{НН}}$  существенно растет при высоких степенях деформации холодной прокаткой, как и  $s_{33}$ . При малых и средних степенях деформации величина  $E_{\text{НН}}$  колеблется около некоторого среднего значения.

Минимальной анизотропией упругих свойств и достаточно высоким значением модуля Юнга в нормальном к плоскости листов направлении обладают листы в исходном состоянии (теплая прокатка + вакуумный отжиг). Такие листы предпочтительно использовать в задачах по созданию конструкций, работающих в условиях двухосного напряженно-деформированного состояния (сферические сосуды высокого внутреннего давления). При одноосных нагрузках предпочтительно использовать листы, деформированные холодной прокаткой в поперечном направлении до высоких степеней деформаций.

### Выводы

1. Интегральные характеристики текстуры содержат информацию об анизотропии свойств четвертой тензорной размерности листовых гексагональных металлов и сплавов и могут быть использованы для сертификации листовых материалов по текстурным параметрам.

2. По результатам гармонического анализа экспериментальной анизотропии модуля Юнга в плоскости листов сплава ПТЗ-В определили его монокристалльные характеристики и значения модуля Юнга в нормальном к плоскости листов направлении.

3. Минимальной анизотропией упругих свойств и высоким значением модуля Юнга в нормальном к листу направлении обладают листы сплава ПТЗ-В в условиях поставки (теплая прокатка + вакуумный рекристаллизационный отжиг при  $\sim 820^\circ\text{C}$ ). Использование таких листов предпочтительно для изделий, эксплуатируемых в условиях двухосного напряженно-деформированного состояния.

4. Холодная прокатка листов сплава ПТЗ-В приводит к образованию сложной текстуры двух типов с отклонением гексагональной оси в направ-

лении прокатки и в поперечном направлении, что приводит к росту анизотропии свойств до 12%. Для изделий, работающих в условиях одноосного нагружения, целесообразно использовать листы в поперечном направлении.

1. А.Н. Петрунько, Ю.Г. Олесов, В.А. Дрозденко, Титан в новой технике, Металлургия, Москва (1979).
2. С.Г. Глазунов, В.Н. Моисеев, Конструкционные титановые сплавы, Металлургия, Москва (1974).
3. В.А. Скородумов, Д.С. Абрамов, В.А. Александров, Основные тенденции развития зарубежной титановой промышленности, ЦНИИ экон. и инф. цв. металлургии, Обзор инф. Сер. экон. цв. металлургии № 4, 1 (1989).
4. А.А. Брюханов, Т.С. Совкова, В.В. Усов, ФММ **50**, 1108 (1980).
5. А.С. Шишмаков, Р.А. Адамеску, П.В. Гельд, Изв АН СССР, Металлы № 2, 123 (1972).
6. А.А. Брюханов, А.Р. Гохман, Изв. вузов. Физика № 9, 127 (1985).
7. А.А. Брюханов, Автореф. докторской диссертации, МИСиС, Москва (1988).
8. А.Д. Манита, Теория вероятностей и математическая статистика, Изд. УНЦ ДО МГУ, Москва (2001).
9. H.J. Bunge, Mathematische Methoden der Texturanalyse, Akademie-Verlag, Berlin (1969).
10. А.О. Брюханов, УФЖ **10**, 104 (1965).
11. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, Металлургия, Москва (1970).
12. Я.Д. Вишняков, А.А. Бабарэко, С.А. Владимиров, И.В. Эгиз, Теория образования текстур в металлах и сплавах, Наука, Москва (1979).
13. Г. Вассерман, И. Гревен, Текстуры металлических материалов, Металлургия, Москва (1959).
14. А.Р. Гохман, А.А. Брюханов, Заводская лаборатория **55**, № 6, 52 (1989).
15. А.А. Брюханов, А.Р. Гохман, Заводская лаборатория **51**, № 4, 47 (1985).
16. Г. Шульце, Металлофизика, Мир, Москва (1971).

А.О. Брюханов, Н.А. Волчок, Т.С. Совкова

## ТЕКСТУРА І АНІЗОТРОПІЯ МОДУЛЯ ЮНГА ХОЛОДНОКАТАНИХ ЛІСТІВ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ПТЗ-В

Вивчено текстуру і анізотропію модуля Юнга листів сплаву ПТЗ-В у представленні інтегральних характеристик текстури (ІХТ). За даними фур'є-аналізу пружної анізотропії листів сплаву та ІХТ розраховано константи податливості монокристала сплаву і значення модуля Юнга в нормальному до площини листа напрямку для різних ступенів деформації прокаткою. Пропонується сертифікувати плоскі гексагональні текстури за допомогою ІХТ.

**Ключові слова:** текстура, модуль Юнга, анізотропія, полюсна фігура, інтегральні характеристики, ряди Фур'є, тензор, константи податливості

*A.A. Brjukhanov, N.A. Volchok, T.S. Sovkova*

## TEXTURE AND ANISOTROPY OF YOUNG'S MODULUS OF THE COLD ROLLED SHEETS OF TITANIUM ALLOY PT3-V

Texture and anisotropy of the Young's modulus of the PT3-V alloy sheets have been studied within the texture integral characteristics (TIC) representation. By the data of Fourier analysis of the alloy sheet elastic anisotropy and from TIC representation, the compliance of alloy single crystal and values of the Young's modulus in direction normal to sheet plane have been calculated for different degrees of deformation by cold rolling. It is proposed to certify the flat hexagonal textures using the TIC.

**Keywords:** texture, Young's modulus, anisotropy, pole figure, integral characteristics, Fourier series, compliance constants

**Fig. 1.** Structure of alloy PT3-V sheets after vacuum annealing,  $\times 300$

**Fig. 2.** Direct pole figures (0002) of PT3-V alloy sheets after: *a* – warm rolling and vacuum annealing (the as-delivered state); *б, в, з, д, е* – further cold rolling with percent reduction in thickness of 20, 40, 60, 80, 90, respectively. RD – rolling direction, TD – transverse direction

**Fig. 3.** Experimental curves of Young's modulus anisotropy in the plane of PT3-V alloy sheets in initial state (—■—) and after deformation by rolling to 60 (—▲—) and 90% (—▼—) reduction

**Fig. 4.** Comparative experimental (—▼—) and calculated (—◆—) curves of Young's modulus anisotropy of PT3-V alloy sheets deformed to 90% reduction

PACS: 82.80.Ej

П.Н. Постол, Л.В. Бережная, С.А. Терехов, Г.Г. Левченко

## ГЕЛИЕВЫЙ КРИОСТАТ ДЛЯ МЁССБАУЭРОВСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: levch@levch.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 9 февраля 2009 года

*Разработан и изготовлен гелиевый криостат с вертикальными окнами для мёссбауэровских измерений в диапазоне температур 2.2–300 К и давлении до 10 kbar.*

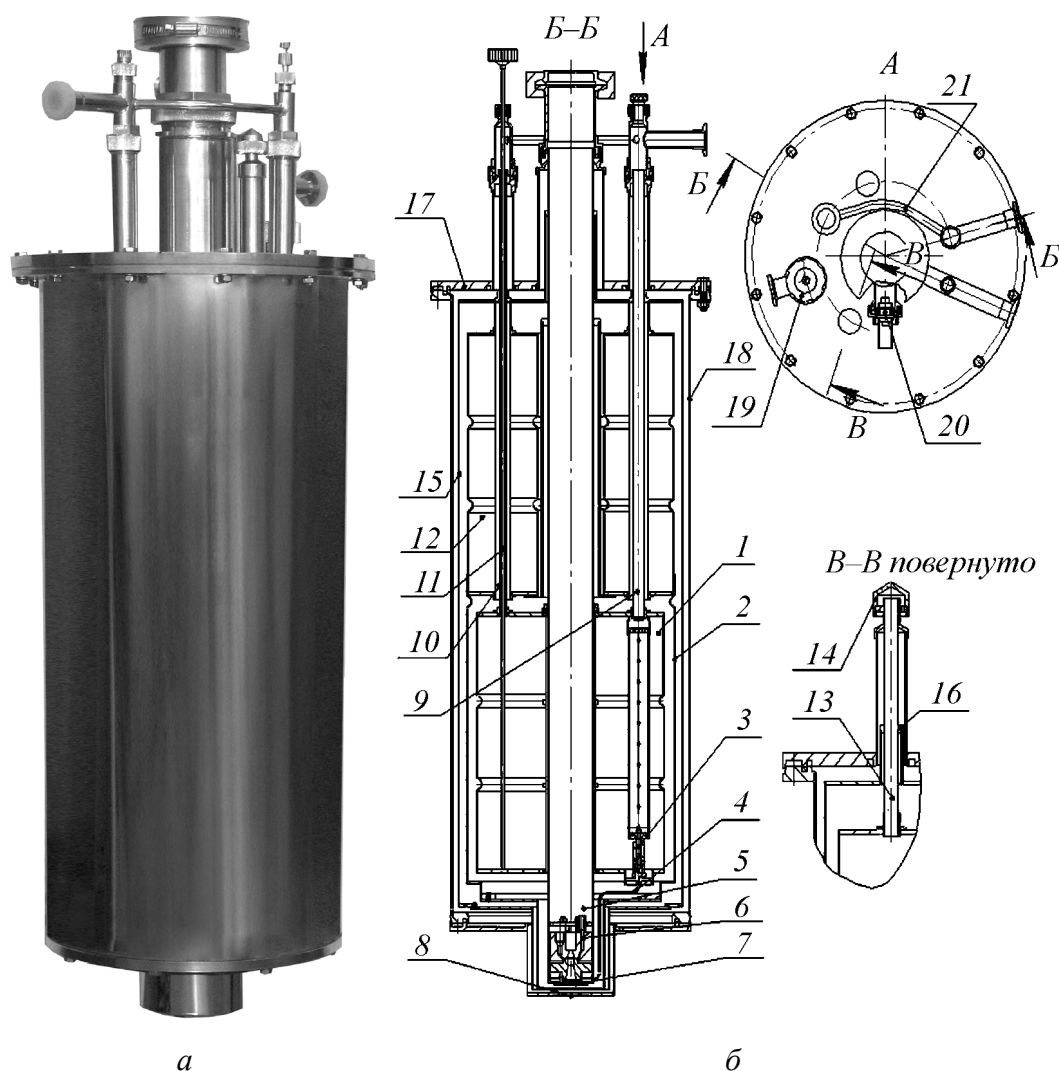
**Ключевые слова:** криостат, гелиевая емкость, азотная емкость, азотный резервуар, камера высокого давления (КВД), рабочая камера, радиационный экран, заливочная горловина, дренажная горловина, точка теплообмена

Мёссбауэровские измерения производят при различных состояниях и воздействиях на исследуемые образцы. Поэтому требуются универсальные криостаты, способные не только термостатировать в широком диапазоне низких температур, но и создавать высокие давления. Отличительной особенностью конструкции изготовленного гелиевого криостата является наличие: камеры высокого давления (КВД); капилляра с вентилем тонкой регулировки для подачи жидкого или газообразного гелия в рабочую камеру; термоизоляции камеры от гелиевой емкости вакуумным пространством, благодаря которой регулировка температуры и давления в рабочей камере практически не влияет на теплоприток в гелиевую емкость.

На рис. 1,б представлена конструкция криостата. Он состоит из гелиевой емкости 1, охваченной азотным экраном 2. В гелиевой емкости установлен вентиль 3 с капилляром 4, который соединен с рабочей камерой 5. В рабочей камере вдоль оси размещена КВД 6 на «холодном» окне 7 соосно с «теплым» окном 8 криостата. «Холодное» и «теплое» окна изготовлены из майлара.

Гелиевая емкость снабжена двумя горловинами: заливочной 9 и дренажной 10. Последняя позволяет устанавливать трубчатый ( $\varnothing$  3 mm) индикатор 11 или электронный датчик ( $\varnothing$  6 mm) уровня жидкого гелия.

Над гелиевой расположена азотная емкость 12 с азотным экраном 2, из которой выходят две одинаковые горловины 13 с крышками 14 (см. рис. 1,б, В–В). Крышки предотвращают попадание конденсата и сторонних предметов в азотную емкость при транспортировке, монтаже и в рабочем режиме криостата.



**Рис. 1.** Гелиевый криостат для мёссбауэровских измерений под давлением: *а* – внешний вид; *б* – конструкция

Азотная емкость охвачена промежуточным активным радиационным экраном 15, подвешенным на его горловины в точках эффективного теплообмена 16 [1, с. 144]. Гелиевая и азотная емкости своими горловинами закреплены на верхнем фланце 17 и помещены в вакуумный кожух 18.

На верхнем фланце установлен вакуумный вентиль 19 (рис. 1, б, А) для откачки воздуха из вакуумной емкости. Вывод электрических сигналов из рабочей камеры осуществляется с помощью токоввода 20, представляющего собой герметичный разъем РСГ10ТВ. Заливочная и дренажная горловины гелиевой емкости соединены коллектором 21. Последний выравнивает тепловые сопротивления горловин с различными сечениями, устраняет застойную зону в горловине с датчиком уровня жидкого гелия, осуществляя принудительное охлаждение обеих горловин, что, в свою очередь, уменьшает теплоподвод по горловине к жидкому гелию на 30%.

Особый интерес представляет вентиль игольчатого типа, установленный в гелиевой емкости. Он позволяет производить тонкую регулировку подачи гелия по капилляру в рабочую камеру для охлаждения установленной в ней КВД. Управление вентилем осуществляется с помощью ключа, который вводят в заливочную горловину криостата до стыковки с его маховиком. Маховик выполнен в виде перфорированного цилиндра, дно которого жестко закреплено на игле вентиля, а верхняя часть (с отверстием под ключ) крепится на крышке гелиевой емкости с возможностью вращения. Поэтому стыковка ключа и маховика осуществляется в районе входа в заливочную горловину, что позволяет уменьшить теплоподвод к жидкому гелию за счет охлаждения стыка уходящими парами. Отверстие под ключ используется также для ввода сифона при заливке жидкого гелия. Корпус вентиля своим опорным фланцем помещен в трубу (которая приварена к днищу гелиевой емкости) и закреплен в ней при помощи сварки. Опорный фланец изготовлен с удлиненной кромкой под сварку, что позволяет производить его срез и выполнять неоднократную сварку. Такая конструкция дает возможность при необходимости извлекать вентиль из криостата с минимальными затратами труда.

Рабочая камера представляет собой тонкостенную трубу (изготовленную из стали 12X18Н10Т), в нижней части которой смонтировано «холодное» окно с КВД. Верхняя часть камеры крепится на верхнем фланце криостата с выводом к насосу и газгольдеру. Рабочая камера не имеет теплопроводного контакта с гелиевой емкостью, а с азотной такой контакт осуществляется с помощью медного кольца, установленного на заданном расстоянии от КВД. Таким образом, рабочая камера с КВД представляет собой внутренний встроенный криостат, использующий азотную емкость основного криостата для уменьшения теплопритоков снаружи, а гелиевую – для заливки гелия. Поэтому повышение температурного режима в КВД не влияет на расход жидкого гелия из гелиевой емкости.

КВД – это самостоятельное устройство типа цилиндр–поршень, позволяющее создать на исследуемом образце давление 10 kbar. Корпус КВД изготовлен из бериллиевой бронзы, в нем установлены вертикально расположенные окна, выполненные из карбида бора.

Для осуществления контроля режимов исследования образца КВД снабжена датчиками давления и температуры, а также нагревателем, сигналы из которых выведены разъемным токовводом.

Установку КВД в рабочей камере и извлечение из нее осуществляют специальным приспособлением, которое прилагается к криостату.

Температурные режимы для образца создают подачей криоагента в рабочую камеру, нагревателем КВД и регулировкой скорости откачки паров криоагента. Для достижения температур ниже 4.2 К рабочую камеру наполняют жидким гелием по капилляру из гелиевой емкости при полностью открытом вентиле. Затем производят откачку паров гелия при закрытом вен-

тите до достижения требуемой температуры. Для создания температурного режима выше 4.2 К рабочую камеру используют как проточный криостат. При этом производят тонкую регулировку вентиля гелиевой емкости для подачи криоагента в рабочую камеру, осуществляют регулировку мощности нагревателя КВД и устанавливают заданную скорость откачки паров криоагента из рабочей камеры.

Азотная и гелиевая емкости выполнены цельносварными. Оболочки емкостей, с целью повышения прочности на устойчивость, подкреплены ребрами жесткости в виде накатанных кольцевых зигов. Это позволяет изготавливать оболочки из тонколистовой (1 mm) нержавеющей стали 12X18H10T. Вакуумный кожух по эстетическим соображениям изготовлен без накатки зигов (рис. 1,а), что по условиям прочности определило толщину его оболочки – 1.5 mm. Вакуумный кожух съемный и имеет разъем в нижней части для доступа к элементам крепления и центровки экранов и емкостей, а также к «холодному» окну и гелиевому вентилю. Экраны выполнены из теплопроводного материала – меди М1 с целью эффективного и равномерного охлаждения жидким азотом азотного экрана и выходящими парами – промежуточного экрана. Медь М1 обладает достаточной отражательной способностью, что уменьшает подвод лучистой тепловой энергии к криоагентам, а следовательно, уменьшает их потери. С этой же целью поверхности криогенных емкостей и экранов электрополированы.

В криостате реализованы такие основные конструкторские решения.

1. Установлен вентиль тонкой регулировки в гелиевой емкости, позволяющий производить подачу криоагента в рабочую камеру.
2. Управление вентилем осуществляется снаружи при минимальных потерях гелия, так как стыковка ключа управления и маховика вентиля происходит в верхней части гелиевой емкости (газовой подушке) и охлаждается выходящими парами жидкого гелия.
3. Маховик вентиля является приемником сифона для заливки жидкого гелия и ключа управления.
4. Изменения величины давления на исследуемом образце не влияют на термодинамические характеристики криостата.
5. Конструкция рабочей камеры позволяет повышать температуру исследуемого образца, не увеличивая потерь криоагента в гелиевой емкости.
6. На гелиевых горловинах установлен коллектор, устраняющий в них застойную зону выходящих паров и уменьшающий теплоподвод к жидкому гелию по горловине на 30%.
7. Установлен активный радиационный экран, позволяющий уменьшить расход жидкого азота за счет использования хладосодержания собственных выходящих паров.
8. Криостат позволяет устанавливать трубчатый индикатор уровня или электронный датчик уровня жидкого гелия (Ø 6 mm) без дополнительных доработок.



9. В конструкции криостата используются материалы, обладающие наилучшими технологическими показателями для эксплуатации и изготовления с учетом оптимальной стоимости.

На криостат разработан полный комплект конструкторской документации, по которой он изготовлен на опытном производстве Донецкого физико-технического института.

**Технические характеристики криостата:** объем гелиевой емкости 6.8 л; объем азотной емкости 8.4 л; время хранения жидкого гелия 2 д; время хранения жидкого азота 3 д; внутренний диаметр рабочей камеры 47.2 мм; диаметр «теплого» окна 18 мм; диаметр «холодного» окна 16 мм; наружный диаметр 255 мм; высота криостата 890 мм.

1. П.Н. Постол, Л.В. Бережная, А.И. Скрипаль, В.Ф. Ховяков, С.А. Терехов, Г.Г. Левченко, ФТВД **18**, № 2, 143 (2008).

*П.М. Постол, Л.В. Бережна, А.І. Скрипаль, В.Ф. Хов'яков, С.О. Терехов, Г.Г. Левченко*

## ГЕЛІЄВИЙ КРІОСТАТ ДЛЯ МЕССБАУЕРІВСЬКИХ ВИМІРЮВАНЬ ПІД ТИСКОМ

*Розроблено та виготовлено гелієвий кріостат з вертикальними вікнами для мессбауерівських вимірювань в діапазоні температур 2.2–300 К та тиску до 10 kbar.*

**Ключові слова:** кріостат, гелієвий резервуар, камера високого тиску (КВТ), робоча камера, радіаційний екран, заливна горловина, дренажна горловина, точка теплообміну

*P.N. Postol, L.V. Berezhnaya, S.A. Terekhov, G.G. Levchenko*

## HELIUM CRYOSTAT FOR MÖSSBAUER MEASUREMENTS UNDER PRESSURE

A helium cryostat with vertical windows intended for Mössbauer measurements in the 2.2–300 K temperature range at a pressure to 10 kbar has been designed and manufactured

**Keywords:** cryostat, helium reservoir, nitrogen reservoir, high pressure chamber (HPC), working chamber, radiation jacket, tubes for filling, tubes drainage, point of heat exchange

**Fig. 1.** Helium cryostat for Mössbauer measurements under pressure: *a* – exterior; *b* – structure

**ЖУРНАЛ  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»  
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ  
НА 2010 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 «exp», а не как «e» 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. Подписуточные подписи** так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющий рисунок текст.

**9. Сведения об авторах** необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные и домашние адреса и телефоны;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

*Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуточных 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 2010 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 0 (62) 311–22–02.

## ПЕРЕДПЛАТА - 2010

Передплату на наш журнал можна оформити через передплатне агентство «УКРІНФОРМНАУКА». Для оформлення передплати необхідно заповнити бланк-замовлення і відправити його поштою на адресу: вул. Володимирська, 54, кімн. 141, м. Київ-30, 01601, або електронною поштою: [innovation@nas.gov.ua](mailto:innovation@nas.gov.ua).

Під час заповнення бланку-замовлення просимо уважно заповнювати всі його пункти друкованими літерами.

### Бланк-замовлення на передплату

ПЕРЕДПЛАТА – 2010	
Платник:	
Свідоцтво платника податків:	
Поштова адреса доставки:	Поштовий індекс _____ Область, місто _____ Вул. _____, буд. _____, кв. _____ Тел. (з кодом міста) _____ E-mail: _____
Отримувач:	

Журнал	Кільк. примір.	2010 рік, перше півріччя					
		1	2	3	4	5	6