

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

Физика и Техника Высоких Давлений

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

4 том 18
2008

Содержание

Х Международная конференция «Высокие давления – 2008. Фундаментальные и прикладные аспекты»	9
<i>ВАЛИЕВ Р.З.</i> Создание объемных наноструктурных материалов методами интенсивной пластической деформации для инновационных применений в технике и медицине	12
<i>ГЛЕЗЕР А.М., МЕТЛОВ Л.С.</i> Мегапластическая деформация твердых тел	21
<i>DOBATKIN S.V.</i> Nano- and submicrocrystalline steels processed by severe plastic deformation	36
<i>ВАРЮХИН В.Н., МЕЛЬНИК Т.Н., ПИЛЮГИН В.П., СТЕФАНОВИЧ Л.И., ЭФРОС Н.Б., ЭФРОС Б.М., ЮРЧЕНКО В.М.</i> Аномальный гистерезис ε -фазы высокого давления в нанокристаллических сплавах Fe–Mn, полученных методом интенсивной пластической деформации	51
<i>УТЯШЕВ Ф.З.</i> Роль масштабного фактора и механизмов деформации в измельчении структуры в металлах	60
<i>КАРПОВ М.И., КОРЖОВ В.П., ЗВЕРЕВ В.Н., ВНУКОВ В.И., ЖЕЛТЯКОВА И.С.</i> Микроструктура и критическая плотность тока лен-	

точных композитов с наноразмерными слоями из сверхпроводящих сплавов Nb–Ti	70
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е.</i> Некоторые соображения по поводу больших пластических деформаций, основанные на их аналогии с турбулентностью	77
<i>КОРШУНОВ А.И., СМОЛЯКОВ А.А., КРАВЧЕНКО Т.Н., ПОЛЯКОВ Л.В., КАГАНОВА И.И., КОРОТЧЕНКОВА И.В.</i> Качество механических свойств металлов и сплавов после равноканального углового прессования	87
<i>ТИХОНОВСКИЙ М.А., КИСЛЯК И.Ф., ВОЛЧОК О.И., РУДЫЧЕВА Т.Ю., ЯРОВОЙ В.Г., КУЗЬМИН А.В., КАМЫШАНЧЕНКО Н.В., НИКУЛИН И.С.</i> Физико-механические свойства титана после интенсивной пластической деформации волочением в криогенных (77 К) условиях	96
<i>ДАНИЛЕНКО Н.И.</i> Формирование градиентной наноструктуры при интенсивной поверхностной пластической деформации в материалах с повышенным содержанием углерода	100
<i>MISIUK A., BARCZ A., CHOW L., BAK-MISIUK J., ROMANOWSKI P., SHALIMOV A., WNUK A., SURMA B., VANFLEET R., PRUJSZCZYK M.</i> Pressure-induced structural transformations in Si:V and Si:V, Mn	105
<i>GRECHNEV G.E., PANFILOV A.S., FEDORCHENKO A.V., SVECHKAREV I.V., FILIPPOV V.B., LYASHCHENKO A.B., AND VASILIEV A.N.</i> Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of anisotropic metallic compounds	112
<i>ВАЛЬКОВ В.И., ВАРЮХИН Д.В., ГОЛОВЧАН А.В.</i> Особенности барической устойчивости низкотемпературных магнитоупорядоченных фаз в системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$	119
<i>ФИЛОНЕНКО В.П., ХАБАШЕСКУ В.Н., ДАВЫДОВ В.А., ЗИБРОВ И.П., АГАФОНОВ В.Н.</i> Перспективы синтеза новых алмазоподобных фаз в системе B–C–N	129
<i>СЕРГЕЕВА А.Е., СТОЛЯРОВ В.В., ПАШИНСКАЯ Е.Г., ГРИШАЕВ В.В.</i> Влияние электропластической прокатки на мартенситное превращение в сплаве TiNi с эффектом памяти формы	138
<i>ГУНДЕРОВ Д.В., ЛУКЬЯНОВ А.В., ПРОКОФЬЕВ Е.А.</i> Формирование структуры и свойств сплава TiNi при воздействии тепловой интенсивной пластической деформации кручением	143
<i>КАЗАНЦЕВА Н.В., МУШНИКОВ Н.В., ПОПОВ А.А., САЗОНОВА В.А., ТЕРЕНТЬЕВ П.Б.</i> Наноразмерные гидриды алюминидов титана	147
<i>СКВОРЦОВ А.И., КОНДРАТОВ В.М.</i> Влияние упругопластической деформации на магнитомеханическое затухание в сплавах железа	152
<i>ДОБРОВЫСЛОВ А.В., ТАЛУЦ Н.И., КОЗЛОВ Е.А.</i> Физико-химические превращения в смеси кварца с алюминием под действием сферически сходящихся ударных волн и внутреннее строение земной мантии	155
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2008 ГОД</i>	162

Contents

X International Conference «High Pressure – 2008. Fundamental and Applied Aspects»	9
<i>VALIEV R.Z.</i> Creation of bulk nanostructured materials by severe plastic deformation methods for innovative application in engineering and medicine	12
<i>GLEZER A.M., METLOV L.S.</i> Megaplastic deformation of solids	21
<i>DOBATKIN S.V.</i> Nano- and submicrocrystalline steels processed by severe plastic deformation	36
<i>VARYUKHIN V.N., MELNIK T.N., PILYUGIN V.P., STEFANOVICH L.I., EFROS N.B., EFROS B.M., YURCHENKO V.M.</i> Anomalous hysteresis of high-pressure ϵ -phase in nanocrystalline Fe–Mn alloys obtained by the method of severe plastic deformation	51
<i>UTYASHEV F.Z.</i> The role of scaling factor and deformation mechanisms in refinement of metal structure	60
<i>KARPOV M.I., KORZHOV V.P., ZVEREV V.N., VNUKOV V.I., ZHELTYAKOVA I.S.</i> Microstructure and critical current density of tape composites with nanosize layers out of superconducting alloys Nb–Ti	70

<i>BEYGELZIMER YA.E.</i> Reasoning on the analogy between high plastic deformations and turbulence	77
<i>KORSHUNOV A.I., SMOLYAKOV A.A., KRAVCHENKO T.N., POLYAKOV L.V., KAGANOVA I.I., KOROTCHENKOVA I.V.</i> Quality of mechanical properties of metals and alloys after the equal-channel angular pressing	87
<i>TIKHONOVSKY M.A., KISLYAK I.F., VOLCHOK O.I., RUDYCHEVA T.YU., YAROVOY V.G., KUZMIN A.V., KAMYSHANCHENKO N.V., NIKULIN I.S.</i> Physical and mechanical properties of titanium after severe plastic deformation through drawing in cryogenic (77 K) environment	96
<i>DANYLENKO N.I.</i> Gradient nanostructure formation under severe surface deformation in high-carbon materials	100
<i>MISIUK A., BARCZ A., CHOW L., BAK-MISIUK J., ROMANOWSKI P., SHALIMOV A., WNUK A., SURMA B., VANFLEET R., PRUJSZCZYK M.</i> Pressure-induced structural transformations in Si:V and Si:V, Mn	105
<i>GRECHNEV G.E., PANFILOV A.S., FEDORCHENKO A.V., SVECHKAREV I.V., FILIPPOV V.B., LYASHCHENKO A.B., AND VASILIEV A.N.</i> Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of anisotropic metallic compounds	112
<i>VALKOV V.I., VARYUKHIN D.V., GOLOVCHAN A.V.</i> Features of baric stability of the low-temperature magnetically ordered phases in system $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$	119
<i>FILONENKO V.P., KHABASHESKU V.N., DAVYDOV V.A., ZIBROV I.P., AGAFONOV V.N.</i> Prospects for synthesis of new diamond-like phases in the B–C–N system	129
<i>SERGEYEVA A.E., STOLYAROV V.V., PASHINSKAYA E.G., GRISHAYEV V.V.</i> Effect of electroplastic rolling on martensitic transformation in shape memory TiNi alloy	138
<i>GUNDEROV D.V., LUKYANOV A.V., PROKOFIEV E.A.</i> Formation of TiNi structure and properties by warm high-pressure torsion	143
<i>KAZANTSEVA N.V., MUSHNIKOV N.V., POPOV A.A., SAZONOVA V.A., TERENCEV P.B.</i> Nanodimensional hydrides of titanium aluminides	147
<i>SKVORTSOV A.I., KONDRATOV V.M.</i> Influence of elastoplastic deformation on magnetomechanical damping in iron alloys	152
<i>DOBROMYSLOV A.V., TALUTS N.I., KOZLOV E.A.</i> Physical and chemical transformations in quartz-aluminium mixture under the action of spherical converging shock waves and the internal structure of Earth mantle	155
<i>AUTHOR'S INDEX 2008</i>	162

Зміст

X Міжнародна конференція «Високий тиск – 2008. Фундаментальні та прикладні аспекти»	9
<i>ВАЛІСВ Р.З.</i> Створення об'ємних наноструктурних матеріалів методами інтенсивної пластичної деформації для інноваційних застосувань у техніці й медицині	12
<i>ГЛЕЗЕР А.М., МСТЛОВ Л.С.</i> Мегапластична деформація твердих тіл	21
<i>DOBATKIN S.V.</i> Nano- and submicrocrystalline steels processed by severe plastic deformation	36
<i>ВАРЮХІН В.М., МЕЛЬНИК Т.Н., ПІЛЮГІН В.П., СТЕФАНОВИЧ Л.І., ЭФРОС Н.Б., ЭФРОС Б.М., ЮРЧЕНКО В.М.</i> Аномальний гістерезис ϵ -фази високого тиску в нанокристалічних сплавах Fe–Mn, отриманих методом інтенсивної пластичної деформації	51
<i>УТЯШЕВ Ф.З.</i> Роль масштабного фактора й механізмів деформації в здрібнюванні структури в металах	60
<i>КАРПОВ М.І., КОРЖОВ В.П., ЗВЕРЄВ В.Н., ВНУКОВ В.І., ЖЕЛТЯКОВА І.С.</i> Мікроструктура й критична щільність струму стрічкових композитів з нанорозмірними шарами з надпровідних сплавів Nb–Ti	70

<i>БЕЙГЕЛЬЗІМЕР Я.Є.</i> Деякі міркування із приводу великих пластичних деформацій, засновані на їхній аналогії з турбулентністю	77
<i>КОРШУНОВ А.І., СМОЛЯКОВ А.А., КРАВЧЕНКО Т.Н., ПОЛЯКОВ Л.В., КАГАНОВА І.І., КОРОТЧЕНКОВА І.В.</i> Якість механічних властивостей металів і сплавів після рівноканального кутового пресування	87
<i>ТИХОНОВСЬКИЙ М.А., КИСЛЯК І.Ф., ВОЛЧОК О.І., РУДИЧЕВА Т.Ю., ЯРОВОЙ В.Г., КУЗЬМІН А.В., КАМИШАНЧЕНКО Н.В., НІКУЛІН І.С.</i> Фізико-механічні властивості титану після інтенсивної пластичної деформації волочінням у кріогенних (77 К) умовах	96
<i>ДАНИЛЕНКО Н.І.</i> Формування градієнтної наноструктури при інтенсивній поверхневій пластичній деформації в матеріалах з підвищеним вмістом вуглецю	100
<i>MISIUK A., BARCZ A., CHOW L., BAK-MISIUK J., ROMANOWSKI P., SHALIMOV A., WNUK A., SURMA B., VANFLEET R., PRUJSZCZYK M.</i> Pressure-induced structural transformations in Si:V and Si:V, Mn	105
<i>GRECHNEV G.E., PANFILOV A.S., FEDORCHENKO A.V., SVECHKAREV I.V., FILIPPOV V.B., LYASHCHENKO A.B., AND VASILIEV A.N.</i> Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of anisotropic metallic compounds	112
<i>ВАЛЬКОВ В.І., ВАРЮХІН Д.В., ГОЛОВЧАН О.В.</i> Особливості баричної стійкості низькотемпературних магнітоупорядкованих фаз у системі $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$	119
<i>ФІЛОНЕНКО В.П., ХАБАШЕСКУ В.Н., ДАВИДОВ В.А., ЗІБРОВ І.П., АГАФОНОВ В.Н.</i> Перспективи синтезу нових алмазоподібних фаз у системі B–C–N	129
<i>СЕРГЄЄВА А.Є., СТОЛЯРОВ В.В., ПАШИНСЬКА Є.Г., ГРИШАЄВ В.В.</i> Вплив електропластичної прокатки на мартенситне перетворення у сплаві TiNi з ефектом пам'яті форми	138
<i>ГУНДЕРОВ Д.В., ЛУК'ЯНОВ А.В., ПРОКОФ'ЄВ Є.А.</i> Формування структури й властивостей сплаву TiNi при впливі теплої інтенсивної пластичної деформації крутінням	143
<i>КАЗАНЦЕВА Н.В., МУШНИКОВ Н.В., ПОПОВ А.А., САЗОНОВА В.А., ТЕРЕНТЬЄВ П.Б.</i> Нанорозмірні гідриди алюмінідів титану	147
<i>СКВОРЦОВ А.І., КОНДРАТОВ В.М.</i> Вплив пружнопластичної деформації на магнітомеханічне загасання в сплавах заліза	152
<i>ДОБРОМИСЛОВ А.В., ТАЛУЦ Н.І., КОЗЛОВ Є.А.</i> Фізико-хімічні перетворення у суміші кварцу з алюмінієм під дією сферично збіжних ударних хвиль і внутрішня будова земної мантії	155
<i>АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК ЗА 2008 РІК</i>	162

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ВЫСОКИЕ ДАВЛЕНИЯ – 2008.
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ»**

С 16 по 20 сентября 2008 г. в г. Судаке АР Крым проходила X Международная конференция «Высокие давления – 2008. Фундаментальные и прикладные аспекты».

В конференции приняли участие 159 ученых из Украины, России, Беларуси и Польши. Было сделано 9 пленарных докладов, 45 секционных звуковых и 82 стендовых. Работа проходила в рамках двух секций:

- формирование структуры и физико-механических свойств материалов под давлением;
- физические свойства твердых тел под давлением.

Были представлены новые результаты по исследованию влияния высокого давления в сочетании с другими воздействиями: тепловыми, деформационными, электрическими, магнитными и ударно-волновыми – на структуру и физико-механические свойства материалов (металлов, сплавов, полимеров, керамики). Со времени предыдущей конференции существенно расширен круг изучаемых объектов. Достигнуты новые результаты в исследовании строения, физико-механических свойств материалов и их практическом применении. Получил развитие термодинамический подход к описанию процессов возникновения субмикро(нано)кристаллической структуры при интенсивной пластической деформации (ИПД). Представлены новые методы изготовления и обработки материалов с такой структурой. Активно развивались методы ИПД: равноканальное угловое прессование, винтовая экструзия, кручение под давлением, всесторонняя ковка, деформация в алмазных наковальнях, электропластическая деформация. В докладах нашло отражение дальнейшее развитие традиционных методов обработки материалов.

Показана высокая эффективность импульсных воздействий (электрических, магнитных, ударно-волновых) на формирование наноструктур с новыми физико-механическими свойствами. Большой интерес вызвали работы по ударно-волновому методу создания сверхвысоких давлений, которые позво-

ляют промоделировать состояние вещества в мантии Земли и появление новых фаз в тяжелой воде.

На конференции отмечалось, что происходит становление и активное развитие деформационных нанотехнологий как одного из направлений исследований и разработок в области нанотехнологий. Большое внимание было уделено коммерциализации научных исследований, особенно касающихся наноматериалов.

Отдельно обсуждались вопросы терминологии в активно изучаемых областях наноматериалов и нанотехнологий, связанных с методами пластической деформации под давлением.

Главный общий вывод, который сделан на конференции, состоит в том, что в настоящее время актуальность исследований в области физики и техники высоких давлений возрастает как в фундаментальном, так и прикладном направлениях.

Участники конференции пришли к следующему:

Учитывая мультимасштабный характер процессов, происходящих в твердых телах под давлением, к участию в конференции необходимо привлекать специалистов разного профиля: физиков, химиков, материаловедов, механиков и технологов. Это позволит глубже проникнуть в суть явлений, сделать глубокие обобщения и будет способствовать практическому использованию научных разработок.

Необходимо развивать фундаментальные исследования по выявлению механизмов процессов, происходящих при больших пластических деформациях, и их моделированию, в том числе и методами термодинамики.

Следует расширить спектр методов исследования изменений структуры и физико-механических свойств материалов, возникающих в результате ИПД.

Необходимо развивать фундаментальные исследования в области использования высоких давлений для получения нанокристаллических и композитных материалов из порошков.

С целью практической реализации следует продолжать и активизировать исследования как по созданию новых методов обработки и технологий, так и по развитию традиционных, позволяющих повысить их эффективность, уменьшить себестоимость продукции. Привлекать к участию в конференции конструкторов и разработчиков новой техники высоких давлений.

Учитывая, что по ряду направлений проводимые исследования достигли инновационного уровня (в первую очередь это относится к получению объемных нанокристаллических металлических и керамических материалов методами ИПД), следует организовать в рамках конференции специальную секцию прикладной направленности и привлечь к работе в ней представителей промышленности, малого бизнеса и распорядителей фондов.

Для расширения круга читателей журнала «Физика и техника высоких давлений», являющегося основным печатным органом конференции, а также

с целью сделать его доступным для иностранных специалистов обратиться в Президиум НАН Украины с просьбой содействовать изданию англоязычной версии журнала.

Учитывая важность вопросов терминологии в области получения объемных наноструктурных материалов методами пластического деформирования, предложить ведущим специалистам обсудить на страницах печати применяемую терминологию с целью обоснования ее трактовки и введения необходимых изменений.

Принимая во внимание исключительную важность проблемы внедрения объемных наноструктурных материалов, предложить ведущим специалистам проанализировать ее современное состояние и опубликовать обзорную статью о наиболее перспективных направлениях практического применения данных материалов.

Создать в Интернете сайт и форум для обсуждения проблем материаловедения и внедрения наноструктурных материалов.

Предложить ряд спецкурсов по наноструктурным материалам для изучения в ВУЗах с целью подготовки соответствующих специалистов.

PACS: 62.20.-x, 81.40.-z

Р.З. Валиев

СОЗДАНИЕ ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ИННОВАЦИОННЫХ ПРИМЕНЕНИЙ В ТЕХНИКЕ И МЕДИЦИНЕ

Уфимский государственный авиационный технический университет
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 45000, Россия

Представлены результаты исследований режимов интенсивных пластических деформаций (ИПД) для создания наноструктурных (НС) металлов и сплавов. Рассмотрены особенности наноструктуры материалов, прошедших ИПД-обработку, обеспечивающие оптимизацию их свойств.

Введение

Последние годы ознаменовались растущим интересом к развитию методов ИПД для получения НС-металлов и сплавов, обладающих уникальными свойствами [1–4]. Данный подход основан на использовании ИПД как способа обработки металлов в условиях высоких приложенных давлений для измельчения их микроструктуры до наноразмеров [4]. ИПД-обработка направлена на получение однородных наноструктур по всему объему образца. Наноструктуры могут быть сформированы как в чистых металлах, так и в сплавах (включая промышленные).

Известно, что ультрамелкозернистые (УМЗ) материалы могут быть определены как поликристаллы с очень малым размером зерна, где средний его размер составляет менее одного микрона, т.е. относится к субмикронному (100–1000 nm) или нанокристаллическому (< 100 nm) диапазонам. Кроме того, в ИПД-материалах внутри зерен, как правило, содержатся дислокационные субструктуры с размерами элементов в нанодиапазоне. Поэтому УМЗ-металлы и сплавы, полученные методами ИПД, обычно относят к классу объемных НС-материалов [1,4].

Первые работы по получению УМЗ-структуры при помощи методов ИПД были проведены в начале 90-х годов [5,6]. Тогда нами были применены два метода ИПД: кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование (РКУП), которые получили значительное развитие и международное признание [1,4]. Исследования проводились на чистых металлах (Cu,

Ni, Ti, Fe), а позднее и на сплавах (на основе Al, Mg, Ti и сталей). Полученные результаты позволяют выделить и обосновать несколько правил обработки методами ИПД, необходимых для формирования УМЗ-структуры в металлических материалах и обеспечивающих достижение их улучшенных свойств. Эти основные правила относятся как к выбору режимов и маршрутов обработки ИПД, так и к исследуемому материалу.

Данная работа рассматривает указанные направления обработки ИПД и представляет новые результаты ее развития.

Основные правила измельчения зерен методами ИПД

Для использования методов ИПД с целью получения УМЗ-металлов и сплавов с преимущественно большеугловыми границами зерен выделим пять правил обработки для измельчения зерен. Четыре из них связаны с требованиями к режимам и маршрутам ИПД-методов, а пятое относится к природе исследуемого материала. Кратко рассмотрим эти правила (более подробное описание режимов и маршрутов ИПД-обработки можно найти в последних книгах и обзорах по данной тематике [1,7,8]).

1. Весьма важным требованием к обработке методами ИПД является проведение деформирования при низких температурах (как правило, меньше $0.4T_m$). Только в этих условиях возможно достижение высокой плотности дислокаций 10^{14} м^{-2} и выше вплоть до предельных значений $10^{16}-10^{17} \text{ м}^{-2}$ [1,9], что необходимо для формирования УМЗ-структуры. Повышение температуры обработки ведет к резкому уменьшению плотности дислокаций и увеличению ($> 1 \text{ мкм}$) размера зерен.

2. Степень деформации при обработке (истинная деформация) должна превышать 6–8. Хотя сильное измельчение микроструктуры и достижение плотности дислокаций более 10^{14} м^{-2} происходят уже при деформации 1–2 [1], но формирование УМЗ-структуры с большеугловыми границами имеет место только при дальнейшем деформировании.

3. Для эффективной ИПД-обработки важны высокие ($> 1 \text{ ГПа}$) гидростатические давления, которые способствуют повышению деформируемости обрабатываемого материала и, следовательно, обеспечивают целостность заготовок даже после очень больших деформаций [4,7]. Кроме того, давление оказывает влияние на диффузию и таким образом сдерживает аннигиляцию дефектов кристаллической решетки при деформации [10].

4. Формирование равноосных ультрамелких зерен зависит от турбулентности течения металла. На макроуровне турбулентность связана с немонотонным характером деформации. Например, при РКУП маршрут *Вс*, при котором заготовка переворачивается на 90° , существенно более эффективен для измельчения зерен в сравнении с маршрутом *С*, при котором положение заготовки между проходами не меняется [7]. На микроуровне турбулентность выражена вращением и перемещением зерен [11].

5. Измельчение зерен также связано с атомной структурой материала. Упорядочение сплавов или снижение энергии дефекта упаковки (ЭДУ) при

прочих равных условиях способствует повышению плотности накопленных дислокаций и значительно снижает размер получаемых зерен [1]. Например, в сплаве Pd-20% Ag, имеющем ЭДУ = 125 mJ/m^2 , и в чистом Pd (ЭДУ = 190 mJ/m^2) после ИПД кручением 5 оборотов при давлении 6 GPa размер зерен получается соответственно 150 и 240 nm [12].

Предложенные правила, по нашему мнению, являются необходимым и достаточным условием для эффективного измельчения зерен во время ИПД-обработки.

3. Повышенные свойства наноматериалов, полученных методами ИПД

В течение последнего десятилетия был выполнен целый ряд работ, свидетельствующих, что измельчение зерен до наноразмеров приводит к значительному повышению прочности различных металлов и сплавов, однако данные материалы обычно демонстрируют низкие показатели пластичности при испытаниях на растяжение [1,13]. Как известно, похожая тенденция наблюдается также у металлов, подвергнутых большой холодной деформации, например, прокаткой, экструзией, вытяжкой. Прочность и пластичность – основные механические характеристики любого материала, но обычно их показатели находятся в обратной пропорциональной зависимости. Так, материалы могут быть либо прочными, либо пластичными, но редко демонстрируют одновременно высокие показатели обоих свойств.

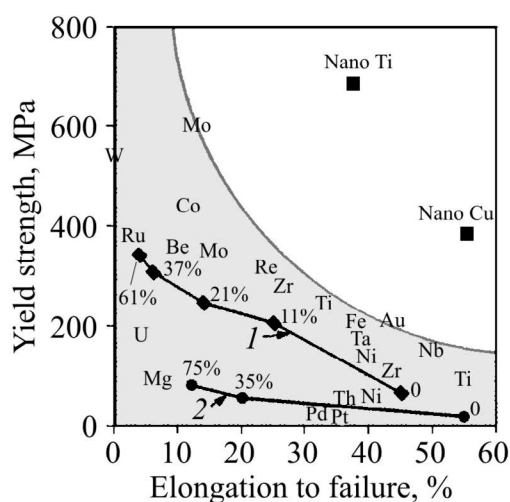


Рис. 1. Необычное сочетание прочности и пластичности в наноструктурных меди и титане (■) в сравнении с крупнозернистыми аналогами [16]. Линии 1 и 2 показывают тенденцию снижения пластичности и повышения предела текучести соответственно меди и алюминия при холодной прокатке на различные степени деформации (величины обжатия в % указаны у соответствующих точек)

Причина этого явления имеет фундаментальную природу. Как уже обсуждалось более подробно [13,14], механизмы пластической деформации, связанные с генерацией и движением дислокаций, могут не действовать в наноматериалах. Данная закономерность, как правило, справедлива и для материалов после ИПД-обработки. Так, большинство УМЗ-материалов обладает относительно низкой пластичностью при значительно более высоких показателях прочности, чем их крупнозернистые аналоги. Необходимо отметить, что обработка ИПД ведет к снижению пластичности, которая обычно бывает ниже, чем в этих же материалах после традиционных способов обработки, таких как прокатка, волочение и экструзия [15]. Недавние открытия необычайно высокой прочности и пластичности сразу в нескольких объемных НС-металлах представляют осо-

бый интерес (рис. 1) [14,16–19]. Поэтому далее будут рассмотрены более подробно подходы, которые были использованы в данных исследованиях.

В основе необычного повышения прочности и пластичности НС-металлов и сплавов, полученных ИПД, лежат выявленные деформационные механизмы, способствующие стабильности пластического течения и затрудняющие локализацию деформации [1,14,20].

Как известно, для подавления локализации деформации важными являются деформационное упрочнение и деформационно-скоростная чувствительность [21].

В работе [18] показано, что значительное деформационное упрочнение может быть получено при создании так называемых «бимодальных» структур. Например, в меди была сформирована «бимодальная» структура, состоящая из микронных зерен (с объемной фракцией примерно 25%), находящихся в нанокристаллической матрице. Материал продемонстрировал необычайно высокую пластичность, сохранив при этом высокую прочность. Причина такого поведения заключалась в том, что в то время как нанокристаллические зерна обеспечивали прочность, зерна большего размера были ответственны за проявления деформационной пластичности материала.

Другой подход к решению проблемы достижения высокой прочности и пластичности [13,17] основан на образовании дисперсных частиц вторичной фазы в металлической НС-матрице, которые видоизменяют распространение полосы скольжения в процессе деформации, увеличивая таким образом пластичность. Однако необходимы систематические исследования влияния природы вторичных фаз для оптимизации механических свойств.

Еще один подход связан с разработкой нового направления – управления структурой границ зерен в УМЗ-металлах (зернограничной инженерией) [14,22]. Одним из способов здесь является использование для упрочнения наноразмерных двойников вместо нанозерен [23,24]. Предполагается, что когерентные двойниковые границы служат эффективным барьером в блокировании дислокаций вследствие подавления динамического возврата, который обычно происходит в высокоугловых границах зерен или дислокационных ячейках.



Рис. 2. Микроструктура сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ после проведения 8 проходов РКУП при 450°C [30]

Похожее явление наблюдают при пластичности, обусловленной мартенситными превращениями, что достаточно хорошо изучено для обычных металлов и сплавов. Данный деформационный механизм осуществляется и в случае УМЗ-структуры, полученной РКУП, с размерами зерен в несколько сотен нанометров [25,26] (рис. 2). Согласно результатам наших исследований [27–30], деформационно-индуцированное мартенситное

превращение при испытаниях на растяжение может активно происходить в УМЗ-сплавах TiNi.

При сравнении с исходной крупнозернистой структурой ИПД-обработка приводит к значительным изменениям механических свойств никелида титана, включая повышение показателей деформационного упрочнения, пределов текучести и прочности. Например, исходная прочность сплава TiNi повышалась с увеличением числа РКУП-проходов при температуре 450°C, достигнув своего максимума в 1250 МПа после 8 проходов, в то время как предел текучести увеличился более чем в два раза, достигнув максимального показателя в 1150 МПа (рис. 3). Важно отметить, что максимальный предел прочности сплава TiNi на 30% выше, и предел текучести в два раза больше, чем у крупнозернистых аналогов [30].

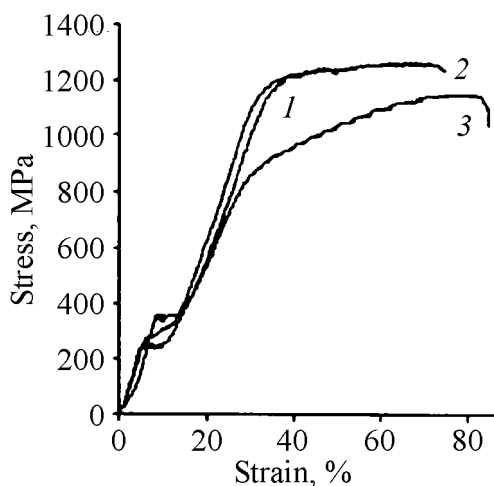


Рис. 3. Кривые растяжения и деформации образцов из сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ после РКУП (8 проходов) при 450°C (кривая 1) и после РКУП с последующим отжигом в течение 1 h при температурах 500 (кривая 2) и 600°C (кривая 3) [30]

РКУП с последующим отжигом при температуре 500°C в течение одного часа сопровождается незначительным возвратом микроструктуры без роста зерен, что приводит к повышению пластичности с удлинением (60%) до разрушения при несущественных изменениях показателей прочности (кривая 2 на рис. 3). Такие высокие показатели прочности и пластичности УМЗ-сплавов наблюдаются вследствие деформационно-индуцированного мартенситного превращения, которое происходит в начале деформации. Испытания на растяжение при повышенных температурах, где подавляется мартенситная трансформация, приводят к снижению пластичности.

Изучение скорости деформационного упрочнения является альтернативным подходом к улучшению пластичности. Например, было показано [14,16], что формирование УМЗ-структур с большеугловыми и неравновесными границами зерен может обеспечивать процессы зернограницного проскальзывания. Известно, что зернограницное проскальзывание, вызывающее повышение пластичности, обычно не развивается на малоугловых границах зерен. Важность структуры большеугловых границ зерен была также подтверждена в работе [16], где мы исследовали механическое поведение металлов, подвергнутых различной степени ИПД, которая обеспечила форми-

рование границ разного типа. Как уже отмечалось, проскальзывание происходит с большей вероятностью, когда в структуре есть неравновесные границы. Другим примером, обнаруженным недавно на образцах наноструктурного титана, подвергнутого обработке ИПД кручением, является необычное влияние температуры отжига на механическое поведение металла [19]. Так, кратковременный отжиг при температуре 300°C привел к заметному повышению прочности, при этом пластичность была выше, чем у аналогичного материала после ИПД кручением и отжига при более высокой температуре. Улучшение показателей прочности и пластичности в данном эксперименте связано с повышением скоростной чувствительности, отмеченным и в других работах, посвященных исследованию прочности и пластичности наноматериалов [1,16,31].

Как известно, повышенная скоростная чувствительность указывает на вязкое течение и играет ключевую роль в сверхпластичности НС-материалов [32]. С другой стороны, это также ассоциируется с развитием проскальзывания по границам зерен, которое находится в прямой зависимости от зернограницной структуры. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с недавними результатами компьютерного моделирования и исследованиями механизмов деформации в нанометаллах [33–35]. Для крупнокристаллических металлов дислокационное скольжение и образование двойников являются основными хорошо известными механизмами деформации. Но результаты компьютерного моделирования показывают, что ультрамелкие зерна вызывают развитие специфичных механизмов деформации, таких как зернограницное проскальзывание или зарождение частичных дислокаций [34–37]. Более того, сдвиг может иметь кооперативный (групповой) характер, сходный с тем, что был обнаружен в ранних исследованиях сверхпластичности материалов [38,39]. Необходимо отметить, что недавние исследования механизмов деформации в НС-материалах подтвердили ряд результатов компьютерного моделирования [19,40,41].

Однако существует вопрос: почему в НС-материалах происходит зернограницное проскальзывание при относительно низких температурах, особенно в материалах, полученных методами ИПД? Объяснением может являться то, что диффузия в УМЗ-материалах с неравновесными границами зерен происходит значительно быстрее. Эксперименты показали, что коэффициент диффузии в УМЗ-материалах, полученных ИПД, значительно (на 2–3 порядка) выше, и это связано именно с неравновесностью границ [42,43]. Поэтому зернограницное проскальзывание в УМЗ-металлах происходит легче в процессе деформирования даже при низких температурах, обуславливая большую пластичность. Как известно, активизация проскальзывания в НС-металлах может привести к сверхпластичности при относительно низких температурах [44].

Создание наноструктур в материалах с целью увеличения их прочности и пластичности имеет первостепенное значение для повышения их сопротив-

ления усталости и трещиностойкости [45–47]. В наноматериалах наблюдается необычное увеличение как мало-, так и многоциклового усталости. Существуют теоретические объяснения и первые экспериментальные доказательства этого интересного феномена [22,46,47].

Таким образом, повышенные деформационное упрочнение и скоростная чувствительность напряжения течения одинаково важны для реализации высокой прочности и пластичности УМЗ-металлов, полученных методами ИПД.

Выводы

На основании результатов наших недавних исследований особенностей микроструктуры и свойств УМЗ-металлов в данной статье рассмотрены новые направления получения объемных наноструктурных материалов методами ИПД. При изучении закономерностей измельчения зерен важный акцент делается на требования для маршрутов и режимов ИПД-обработки с целью получения перспективных свойств УМЗ-металлов. Более того, последние результаты показывают, что дизайн границ зерен посредством формирования мало- и большеугловых границ, а также создание специальных, произвольных или неравновесных границ зерен должны далее детально разрабатываться с целью получения объемных НС-материалов с улучшенными свойствами. Данное положение соответствует пионерской гипотезе профессора Гляйттера, утверждающей, что свойства наноматериалов определяются состоянием внутренних поверхностей раздела [48]. Поэтому исследования атомной структуры и свойств границ зерен должны явиться приоритетной исследовательской задачей при реализации уникального потенциала УМЗ-материалов.

Данная работа была проведена при поддержке программ Министерства образования и науки РФ, Российского фонда фундаментальных исследований, а также DOE NIS-IPP программы (США). Автор выражает глубокую признательность коллегам и сотрудникам, участвующим в данной работе и упомянутым в списке литературы.

1. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
2. *T.G. Langdon, M. Furukawa, M. Nemoto, Z. Horita*, JOM **52**, 30 (2000).
3. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков*, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
4. *R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu*, JOM **58**, 33 (2006).
5. *R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev*, Mater. Sci. Eng. **A137**, 35 (1991).
6. *R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov*, Mater. Sci. Eng. **A186**, 141 (1993).
7. *R.Z. Valiev, T.G. Langdon*, Prog. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).

8. *A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon*, Prog. Mater. Sci. **53**, 893 (2008).
9. *T. Ungár, L. Balogh, Y.T. Zhu, Z. Horita, C. Xu, T.G. Langdon*, Mater. Sci. Eng. **A444**, 153 (2007).
10. *Advanced Engineering Materials*, Special Issue on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (SPD), M.J. Zehetbauer (ed.), Vol. 5 (2003).
11. *M.Yu. Gutkin, I.A. Ovidko*, Appl. Phys. Lett. **87**, 251916-1 (2005).
12. *K. Yang, Yu. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, J. Markmann, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht*, to be submitted to Scripta Mater.
13. *C.C. Koch*, Scripta Mater. **49**, 657 (2003).
14. *R.Z. Valiev*, Nature Mater. **3**, 511 (2004).
15. *Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto, T.G. Langdon*, Metall. Mater. Trans. **A31**, 691 (2000).
16. *R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, Y.T. Zhu*, J. Mater. Res. **17**, 5 (2002).
17. *Z. Horita, K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneko, T.G. Langdon*, Adv. Mater. **17**, 1599 (2005).
18. *Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma*, Nature **419**, 912 (2002).
19. *R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee*, Scripta Mater. **49**, 669 (2003).
20. *Y.M. Wang, E. Ma*, Acta Mater. **52**, 1699 (2004).
21. *E. Ma*, JOM **58**, 49 (2006).
22. *R.Z. Valiev*, Mater. Sci. Forum **584–586**, 22 (2008).
23. *L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu*, Science **304**, 422 (2004).
24. *E. Ma, Y.M. Wang, Q.H. Lu, M.L. Sui, L. Lu, K. Lu*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4932 (2004).
25. *X. Wu, N. Tao, Y. Hong, J. Lu, K. Lu*, Scripta Mater. **52**, 547 (2005).
26. *Y. Ma, J.E. Jin, Y.K. Lee*, Scripta Mater. **52**, 1311 (2005).
27. *A.V. Sergueeva, C. Song, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee*, Mater. Sci. Eng. **A339**, 159 (2003).
28. *V.G. Pushin, R.Z. Valiev*, Solid State Phenom. **94**, 12 (2003).
29. *T. Waitz, V. Kazykhanov, H.P. Karnthaler*, Acta Mater. **52**, 137 (2004).
30. *R. Valiev, D. Gunderov, E. Prokofiev, V. Pushin, Y. Zhu*, Mater. Trans. **4**, 97 (2008).
31. *J. May, H.W. Höppel, M. Göken*, Scripta Mater. **53**, 189 (2005).
32. *T.G. Nieh, J. Wadsworth, O.D. Sherby*, Superplasticity in metals and ceramics, Cambridge University Press, Cambridge (1997).
33. *H. Van Swygenhoven*, Science **296**, 66 (2002).
34. *V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter*, Nature Mater. **1**, 1 (2002).
35. *J. Schiøtz, K.W. Jacobsen*, Science **301**, 1357 (2003).
36. *Z. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, P. Van Petegem, B. Schmitt*, Science **304**, 237 (2004).
37. *H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, A.G. Frøseth*, Nature Mater. **3**, 399 (2004).
38. *M.G. Zelin, N.A. Krasilnikov, R.Z. Valiev, M.W. Grabski, H.S. Yang, A.K. Mukherjee*, Acta Mater. **42**, 19 (1994).
39. *H. Hahn, K.A. Padmanabhan*, Phil. Mag. **B76**, 559 (1997).
40. *M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker, H. Sheng, Y. Wang, X. Cheng*, Science **300**, 1275 (2003).

41. X.Z. Liao, F. Zhou, E.J. Lavernia, D.W. He, Y.T. Zhu, Appl. Phys. Lett. **8**, 5062 (2003).
42. Yu.R. Kolobov, G.P. Grabovetskaya, M.B. Ivanov, A.P. Zhilyaev, R.Z. Valiev, Scripta Mater. **44**, 873 (2001).
43. R. Würschum, S. Herth, U. Brossmann, Adv. Eng. Mater. **5**, 365 (2003).
44. S.X. Mcfadden, R.S. Mishra, R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, A.K. Mukherjee, Nature **398**, 684 (1999).
45. H. Mughrabi, H.W. Höppel, Z. Metallkd. **94**, 1079 (2003).
46. H.W. Höppel, Z.M. Zhou, H. Mughrabi, R.Z. Valiev, Phil. Mag. **A82**, 1781 (2002).
47. A. Vinogradov, S. Hashimoto, Adv. Eng. Mater. **5**, 351 (2003).
48. H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. **33**, 223 (1989).

R.Z. Valiev

CREATION OF BULK NANOSTRUCTURED MATERIALS BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHODS FOR INNOVATIVE APPLICATION IN ENGINEERING AND MEDICINE

Results are given of investigations of severe plastic deformation (SPD) regimes for the creation of nanostructured (NS) metals and alloys. Features of the SPD-processed material nanostructure that provide the optimization of properties have been studied.

Fig. 1. Paradoxical combination of strength and plasticity in nanostructured copper and titanium (■) as compared to coarse-grained analogues [16]. Lines 1 and 2 show the tendency of plasticity decreasing and yield strength increasing of copper and aluminium, respectively, under cold rolling to different degrees of deformation (reduction ratios, in %, stand near respective points)

Fig. 2. Microstructure of the $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ alloy after 8 ECAP passes at 450°C [30]

Fig. 3. Stress-strain curves in tension for the $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ alloy after 8 ECAP passes at 450°C (curve 1) and after ECAP followed by annealing for 1 h at temperatures of 500 (curve 2) and 600°C (curve 3) [30]

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Ln, 61.43.Dg

А.М. Глезер¹, Л.С. Метлов²

МЕГАПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

¹Институт металловедения и физики металлов ГНЦ «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»
2-я Бауманская ул, 9/23, г. Москва, 105005, Россия

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: glezer@imph.msk.ru

Рассмотрены концепция мегапластических деформаций (МПД) металлов и связанные с ней структурные изменения дефектных подсистем. Показано, что существует некоторое критическое значение деформации, начиная с которого изменения в структуре материала при переходе к высокодеформированному состоянию происходят скачкообразно. При сверхбольших деформациях помимо обычного механизма релаксации в форме фрагментации или дробления зерен имеют место и другие ее виды – рекристаллизация за счет упругих напряжений при относительно низких температурах, фазовые переходы, аморфизация. Указанные явления и процессы, протекающие при МПД, адекватно описываются в рамках энергетического подхода.

В последние годы всевозрастающее внимание исследователей привлекает возможность существенного повышения физико-механических свойств металлических материалов путем использования сверхвысоких пластических деформаций [1]. Два наиболее распространенных способа создания гигантских степеней деформации – кручение под давлением в камере Бриджмена (КДКБ) и равноканальное угловое прессование (РКУП). Реализуемые при этом пластические деформации столь существенны, что теряют смысл обычные значения относительных степеней деформации, и следует переходить к истинным деформациям. Для КДКБ $e = (r/t)\varphi$, где r и t – соответственно радиус и толщина цилиндрического образца, φ – угол поворота подвижной наковальни, а для РКУП $e = \text{arsh}(n \text{ctg} \varphi)$, где n – число проходов, φ – угол поворота каналов.

Формирующиеся при столь гигантских деформациях структурные состояния весьма необычны и труднопредсказуемы. К сожалению, подавляющее большинство авторов, исследующих влияние сверхвысоких пластических деформаций, ограничиваются изучением конечных структур и соответ-

ствующих свойств материалов, не анализируя тех физических процессов, которые протекают непосредственно при гигантских степенях пластического течения. Классические дислокационные и дисклинационные подходы к пониманию структурных процессов при сверхвысоких пластических деформациях представляются недостаточно эффективными и требуют переосмысления.

Цель данной статьи – предложить единую физическую картину процессов при сверхвысоких пластических деформациях, способную непротиворечиво объяснить всю совокупность экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени в этой бурно развивающейся области физики прочности и пластичности.

В работе [2] для обозначения подобных величин деформации предложен термин *мегапластическая деформация*, что в большей степени, нежели другие, отвечает общей логике развития любого материального явления [3]. Граница между макро- и мегапластической деформациями остается физически неопределенной. Условно мы будем считать граничной областью относительную деформацию $\varepsilon \approx 100\%$ или истинную деформацию $e \approx 1$.

1. Мегапластическая деформация

Суммируя многочисленные исследования по изучению структуры материалов, подвергшихся МПД, можно констатировать, что наблюдается сложное сочетание дефектных структур различных уровней – точечные дефекты, дислокации, сетки дислокаций, мало- и высокоугловые границы зерен в различном процентном соотношении, микропоры и микротрещины. Популярная в литературе трехмерная статистическая оценка подобной зеренной структуры дает в лучшем случае соотношение между высоко- и малоугловыми границами в структуре материала, а также несущественную информацию о природе тех физических процессов, которые протекают при образовании границ. Кроме того, информация эта, к сожалению, довольно противоречива и неоднозначна, поскольку в различных экспериментах авторы наблюдают, как правило, различные структурные состояния на одних и тех же материалах при сходных, казалось бы, условиях деформирования. При этом наноструктурное состояние с размером зерна $d < 0.1 \mu\text{m}$ формируется сравнительно редко. В сталях и сплавах МПД часто сопровождается фазовыми переходами (выделение и растворение фаз, мартенситное превращение, аморфизация) [4,5]. Последние, как правило, происходят в интерметаллидах или многокомпонентных системах.

Наиболее стройная концепция больших пластических деформаций предложена В.В. Рыбиным [6]. В ее основе лежит понятие о дисклинационной моде. Автору удалось корректно описать явления, протекающие при степенях деформации, близких к $e = 1$. Согласно концепции [6] размер фрагментов – основных структурных элементов – по мере увеличения деформации уменьшается до минимального значения $0.2 \mu\text{m}$, после чего стабилизируется

(предельная или критическая фрагментированная структура). В работе С.А. Фирстова и др. [7] обращается внимание на тот факт, что при достижении некоторого критического значения ϵ_c изменения в структуре материала при переходе к высокодеформированному состоянию происходят скачкообразно.

Подробную систематизацию дефектных структур на основании концепции самоорганизации дислокаций в зависимости от степени пластической деформации провели Э.В. Козлов и Н.А. Конева [8]. Они показали, что в зависимости от природы материала на 1, 2 и 3-й стадиях деформирования при подходе к области МПД подобно структурным фазовым переходам происходит последовательная смена одних структурных состояний другими (ячеистые, полосовые, фрагментированные структуры и т.д.).

Чрезвычайно широкое распространение получила гипотеза о том, что в результате МПД образуются «особые» «неравновесные» границы зерен [9]. Эти границы, по мнению многих авторов, ответственны за аномальные явления проскальзывания, диффузии, взаимодействия с решеточными дефектами и, как следствие, могут отвечать за высокий уровень пластичности при относительно высокой прочности наноматериалов.

В работе В.А. Лихачева с сотрудниками [10], в которой подвергали МПД медную проволоку ($\epsilon = 1.6$ и 3.7), по мере приближения к устью трещины наблюдали пространственную цикличность в изменении структуры: фрагментированная структура ($r = 0.2 \text{ }\mu\text{m}$), рекристаллизованная ($r = 5 \text{ }\mu\text{m}$), далее снова фрагментированная ($d = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$), где d – средний размер фрагментов. Интересно отметить, что вторичная фрагментированная структура непосредственно у устья трещины в два раза дисперснее структуры первичной фрагментации в областях, удаленных от трещины.

2. Энергетические принципы механического воздействия на твердое тело

Полноценная теория МПД должна, с нашей точки зрения, быть способной однозначно ответить на следующие вопросы:

- какие структурные и фазовые превращения протекают в процессе МПД;
- каковы предпосылки реализации МПД по тому или иному сценарию;
- каковы условия образования при МПД истинного наноструктурного состояния с размером кристаллитов менее 100 nm , разделенных высокоугловыми границами или иной фазой [11];
- какими отличительными структурными признаками обладает процесс МПД и в чем различие между МПД и «обычной» пластической деформацией;
- чем определяется граничное значение величины деформации, начиная с которой мы можем говорить о том, что находимся в области МПД.

Рассмотрим энергетические аспекты поведения твердого тела под нагрузкой. При механическом и тепловом воздействии на твердое тело конечных размеров в него в общем случае закачивается определенная энергия du в форме работы δa и теплового потока δq :

$$du = \delta a + \delta q. \quad (1)$$

Внутри твердого тела часть энергии, полученной от работы, будет запасена в форме поля упругих напряжений $de = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e$ (где σ_{ij} – упругие напряжения, ε_{ij}^e – упругие деформации), вторая часть $\delta a'$ будет рассеяна (диссипирована) и перейдет в другие формы энергии, а именно в энергию теплового движения δq^{in} и на создание или модернизацию дефектной подсистемы:

$$\delta a = de + \delta q^{\text{in}} + \sum_{i=1}^N \delta g_i, \quad (2)$$

где g_i – суммарная энергия дефектов i -типа, N – число типов дефектов. Будем рассматривать только дефекты, образующие статистические множества (точечные дефекты, дислокации, дислокационные сетки, мало- и высокоугловые границы и др.), элементы которых равномерно распределены в пространстве. Уникальные дефекты (полосы скольжения и др.), которых мало в представительном объеме, могут быть также рассмотрены, но только как составные дефекты, удовлетворяющие предыдущему условию.

Отметим, что δq – это часть приращения тепловой энергии за счет внешних источников в форме тепловых потоков от термостатов, в то время как δq^{in} – это часть тепловой энергии, производимая внутри твердого тела вследствие необратимости. Она не является потоком, а имеет объемное происхождение от равномерно распределенных в пространстве источников энтропии, которые могут быть отождествлены с процессами, протекающими на структурных дефектах. Поскольку эта часть энтропии генерируется в форме квазимонохроматических фононов (акустическая эмиссия) в момент зарождения и движения дефектов, она находится в неравновесной форме. Обозначим через $\delta q'$ часть тепловой энергии от внутренних источников, успевшей за время акта внешнего воздействия релаксировать и перейти в равновесную форму, а через $\delta q''$ – ту ее часть, которая остается в неравновесной форме и которой предстоит релаксировать в последующие моменты времени. Объединив обе части равновесной тепловой энергии от внешних и внутренних источников, можно записать $\delta q + \delta q' \equiv Tds$. Тогда изменение внутренней энергии (1) можно представить в виде

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds + \tilde{T}d\tilde{s} + \sum_{i=1}^N \varphi_i \delta h_i. \quad (3)$$

Здесь изменения «остаточной» энергии неравновесной теплоты $\delta q''$ и суммарной энергии дефектов каждого типа δg_i выражены через произведения сопряженных термодинамических переменных и их приращений, где \tilde{T} и \tilde{s} – неравновесные температура и энтропия, а φ_i и h_i – средняя энергия и плотность дефектов соответствующего типа. Все параметры, входящие в (3), являются по определению измеримыми величинами. Через полные дифференциалы записаны приращения параметров, являющихся функциями состояния системы. Это те параметры, которые по определению равновесны. Остальные

параметры неравновесны, и в общем случае они не являются функциями состояния системы. По аналогии с параметром порядка эволюцию неравновесных параметров можно описать в виде системы эволюционных уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{s}}{\partial t} &= \gamma_{\tilde{s}} \left(\frac{\partial u}{\partial \tilde{s}} - \tilde{T} \right), \\ \frac{\partial h_l}{\partial t} &= \gamma_{h_l} \left(\frac{\partial u}{\partial h_l} - \varphi_l \right).\end{aligned}\quad (4)$$

где $\gamma_{\tilde{s}}$ и γ_{h_l} – кинетические коэффициенты.

В случае гигантских пластических деформаций основным видом дефектов являются высокоугловые границы зерен, образование которых определяет сущность измельчения последних в процессе МПД [12]. Плотности дислокаций и сеток дислокаций, основная эволюция которых завершилась на 1, 2 и 3-й стадиях деформирования, на стадии МПД меняются медленно и выступают как управляющие параметры по отношению к эволюции основного дефекта. Их влияние будет осуществляться через законы упрочнения. Одним из «каналов диссипации» упругой энергии является пластическая деформация, которая на разных стадиях деформирования осуществляется различными типами структурных дефектов. При исчерпании этого канала может быть реализован другой – механическое разрушение через накопление микротрещин и последующее их слияние. Однако при значительных величинах упругой энергии внутренних напряжений, связанных с неравновесным состоянием границ, могут быть инициированы иные «каналы диссипации»: динамическая рекристаллизация и фазовые превращения. В тех вариантах МПД, в которых велика компонента напряжений всестороннего сжатия, образование и рост раскалывающих трещин частично или полностью подавляется, а следовательно, существенно затрудняется реализация процесса разрушения.

Представим внутреннюю энергию в виде ряда по степеням равновесных и неравновесных параметров

$$u = u_0 + \varphi_0 h - \frac{1}{2} \varphi_1 h^2 + \frac{1}{3} \varphi_2 h^3 - \frac{1}{4} \varphi_3 h^4 + \dots, \quad (5)$$

где h – объемная плотность границ зерен; φ_0 , φ_1 , φ_2 и φ_3 – коэффициенты разложения, которые выражаются через управляющие параметры следующим образом:

$$\begin{aligned}u_0 &= \frac{1}{2} \lambda (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu (\varepsilon_{ij}^e)^2, \\ \varphi_0 &= \varphi_0^* + g \varepsilon_{ii}^e + \frac{1}{2} \bar{\lambda} (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2 + a C, \\ \varphi_1 &= \varphi_1^* + 2e \varepsilon_{ii}^e.\end{aligned}\quad (6)$$

Здесь λ , μ – упругие модули Ламе, $\bar{\lambda}$, $\bar{\mu}$ – их необратимые аналоги, φ_0^* , φ_1^* , g , a , e – остальные коэффициенты разложения, выражающие разные вариан-

ты зависимости от управляющих параметров – инвариантов тензора упругих деформаций ε_{ij}^e и $(\varepsilon_{ij}^e)^2 \equiv \varepsilon_{ij}^e \varepsilon_{ji}^e$ – концентрации компонентов C (в сплавах). Кинетическое уравнение эволюции границ зерен благодаря (15) можно записать в явном виде:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \gamma_h (\varphi_0 - \varphi_1 h + \varphi_2 h^2 - \varphi_3 h^3 + \dots). \quad (7)$$

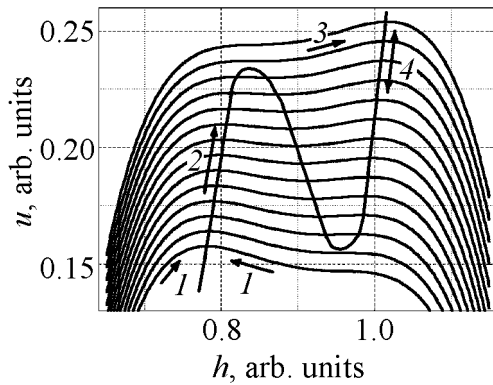


Рис. 1. Зависимость внутренней энергии от плотности границ зерен. Каждая кривая построена при постоянном значении управляющего параметра ε_{ij}^e

низкого значения плотности границ зерен h , т.е. в области крупнозернистого строения, правый – то же самое в области мелкозернистого строения.

В работе [13] было предложено три возможных сценария развития событий после формирования предельной фрагментированной структуры.

1. В случае, когда в материале облегчены процессы дислокационных (дисклинационных) перестроек (например, в чистых металлах), наряду с дроблением зерен осуществляется низкотемпературная динамическая рекристаллизация. Локальные области структуры «очищаются» от дефектов, и в новых рекристаллизованных зернах снова начинается процесс пластического течения с помощью дислокационных и дисклинационных мод. В этом случае динамическая рекристаллизация выступает в качестве мощного дополнительного канала диссипации упругой энергии.

Стационарное состояние системы в процессах МПД определяется нулями правой части (17). В квадратичном по энергии приближении (линейном по обобщенной термодинамической силе) это состояние задается условием:

$$\varphi_0 - \varphi_1 h = 0. \quad (8)$$

Это соотношение следует понимать как динамическое равновесие процессов образования и распада границ зерен, когда общее количество границ в процессе МПД не меняется.

Графики внутренней энергии при некоторых параметрах модели приведены на рис. 1. Каждый отдельный график построен при постоянном значении упругой деформации ε_{ij}^e , что позволяет осуществить классификацию основных сценариев развития МПД. В приближении полинома 4-й степени график внутренней энергии в общем случае имеет два максимума (устойчивые стационарные точки) и один минимум (неустойчивая стационарная точка). Левый максимум соответствует существованию устойчивого стационарного решения в области

2. В том случае, когда подвижность носителей пластической деформации относительно низка (например, в интерметаллидах), мощным дополнительным каналом диссипации упругой энергии служит фазовый переход. Чаще всего это переход кристалл \Rightarrow аморфное состояние. В результате пластическое течение локализуется в аморфной матрице без эффектов деформационного упрочнения и накопления больших внутренних напряжений.

3. Промежуточный случай, когда дополнительным каналом диссипации могут служить дисклинационные перестройки, что приводит к наблюдаемой в некоторых экспериментах стабилизации фрагментированной структуры по мере развития МПД.

Очевидно, переход от одного сценария структурных перестроек к другому зависит также от параметра $T_{\text{МРД}}/T_m$, где $T_{\text{МРД}}$ – температура МПД с учетом возможного эффекта выделения тепла, T_m – температура плавления.

С учетом сказанного концепция В.В. Рыбина [6] соответствует переходу материала от левого максимума к правому по направлению, указанному стрелкой 3 (рис. 1). С учетом влияния гидростатических давлений в рамках этой концепции вполне можно описать формирование структур и с более мелким зерном, вплоть до достижения истинного наноструктурного состояния 100 nm и ниже. Однако, если продолжать деформировать материал уже после достижения им критической или стационарной дефектной структуры, то в действие могут вступить другие механизмы релаксации, которые раньше не учитывались. При условии отсутствия больших гидростатических сжимающих напряжений – это будут формирование системы микротрещин и последующее разрушение; при наличии гидростатических сжимающих напряжений – это динамическая рекристаллизация и фазовые превращения, роль которых согласно (15) при больших h должна возрасти. Для сравнения на рис. 2 приведены кинетические кривые, построенные в соответствии с теорией Рыбина (кривая 1) [29] и с представленным энергетическим описанием (кривая 2).

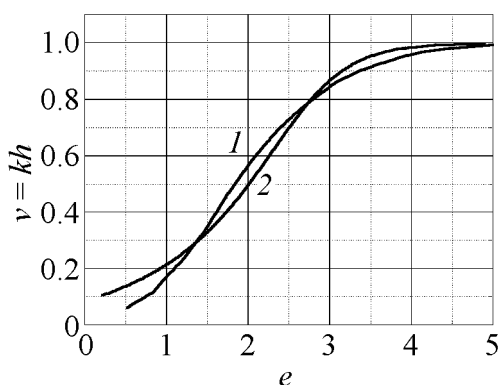


Рис. 2. Кинетические кривые фрагментации металла в процессе МПД: 1 – из работы [29], 2 – в рамках энергетического описания

При условии отсутствия больших гидростатических сжимающих напряжений – это будут формирование системы микротрещин и последующее разрушение; при наличии гидростатических сжимающих напряжений – это динамическая рекристаллизация и фазовые превращения, роль которых согласно (15) при больших h должна возрасти. Для сравнения на рис. 2 приведены кинетические кривые, построенные в соответствии с теорией Рыбина (кривая 1) [29] и с представленным энергетическим описанием (кривая 2).

3. Низкотемпературная динамическая рекристаллизация

Предлагая первый сценарий структурных изменений при МПД, мы тем самым *a priori* констатировали, что процесс рекристаллизации в ходе деформации может быть реализован даже при комнатной температуре. Согласно существующим представлениям процесс рекристаллизации (в том числе и динамической) является сугубо диффузионным [14]. Тем самым предполагается, что диффузия и самодиффузия атомов замещения, необхо-

димые для образования зародышей рекристаллизации и их последующего роста, могут быть успешно реализованы при относительно низких температурах в железе, никеле, алюминии, титане и других металлах, а также сплавах на их основе, для которых проводились МПД-эксперименты. На первый взгляд, подобное утверждение выглядит некорректным. Приведем, однако, ряд соображений, подтверждающих правоту нашей гипотезы.

1. Известно [14], что температура начала динамической рекристаллизации зависит от степени деформации при заданной температуре. Чем выше степень деформации, тем при более низкой температуре деформации начинается рекристаллизация. В области холодной деформации эта зависимость также реализуется, и нет никаких физических ограничений на то, чтобы распространить ее и на область комнатной и близких к ней температур. В этом случае динамической рекристаллизации должны соответствовать очень высокие степени деформации, а именно о таких деформациях (МПД) мы и ведем речь.

2. Многие исследователи, рассматривая возможность протекания тех или иных диффузионных процессов в условиях МПД, не учитывают существенного влияния на диффузионные потоки внутренних напряжений. Вместе с тем термин «диффузия под напряжением» давно и хорошо известен [15]. Поскольку процессам пластической деформации свойственна неоднородность, заметную роль приобретают градиенты упругих напряжений, в особой степени проявляющиеся при МПД. Возникающий как следствие этого градиент химического потенциала в соответствии с известным вторым постулатом Онзагера [16] должен приводить к возникновению диффузионных потоков. Вполне возможно, что диффузионные процессы еще более ускоряются за счет колоссального пересыщения материала, подвергнутого МПД, точечными дефектами [17]. Дополнительный вклад в ускорение диффузии может быть связан также с динамическим захватом атомов ансамблями индивидуально и коллективно движущихся дислокаций и дисклинаций.

3. Существует множество примеров, когда действующие напряжения смещают реализацию физических процессов в область более низких температур. В качестве примера рассмотрим механизм пластической деформации нанокристаллов, где дислокационная мода не может быть реализована вследствие размерного эффекта. В работе [18] был теоретически предсказан механизм низкотемпературного зернограничного микропроскальзывания как начальный этап пластического течения нанокристаллов при комнатных температурах. Зернограничное проскальзывание, как известно, является процессом, контролируемым диффузией, и в обычных условиях наблюдается при высоких температурах. Тем не менее эксперименты по компьютерному моделированию подтвердили правоту авторов [18] и показали возможность проскальзывания по границам зерен при комнатной температуре в условиях существования больших деформирующих напряжений [19]. В настоящее время механизм низкотемпературного зернограничного микропроскальзывания в нанокристаллах является общепризнанным.

Как показано в обзоре [20], после МПД чистой меди в ней фиксируются существенно более низкие, чем в обычном материале, значения энергии активации ряда диффузионных процессов: для зернограницной диффузии – 0.64–0.69 eV/at, для ползучести по механизму Кобле – 0.72 eV/at, для процесса роста зерен – 0.7 eV/at. Общая тенденция к заметному снижению температуры, при которой могут реализоваться диффузионные процессы, в условиях очень больших пластических деформаций четко проявляется, как будет показано в следующем разделе, и при МПД аморфных сплавов.

4. На рис. 3 представлены электронно-микроскопические изображения структуры чистого железа, прошедшего обработку при комнатной температуре методом КДКБ (4 полных оборота, $e = 5.6$). На фоне матрицы с высокой плотностью дефектов наблюдаются малые по размеру (100–200 nm) области, полностью свободные от дислокаций и представляющие собой, судя по всему, зародыши рекристаллизации. Получение подобных снимков, безусловно, редкая удача, поскольку процесс МПД был остановлен как раз в тот момент, когда зародыши рекристаллизации только появились и не успели вырасти и/или «обзавестись» дислокациями в результате непрекращающейся деформации. Проведенные нами исследования показали, что переход от чистого металла к твердому раствору на его основе затрудняет динамическую рекристаллизацию. Аналогичным образом влияет мартенситное превращение, инициированное деформацией. Оно же ведет к заметному диспергированию структуры, переводя ее в нанокристаллическое состояние (рис. 3, в).

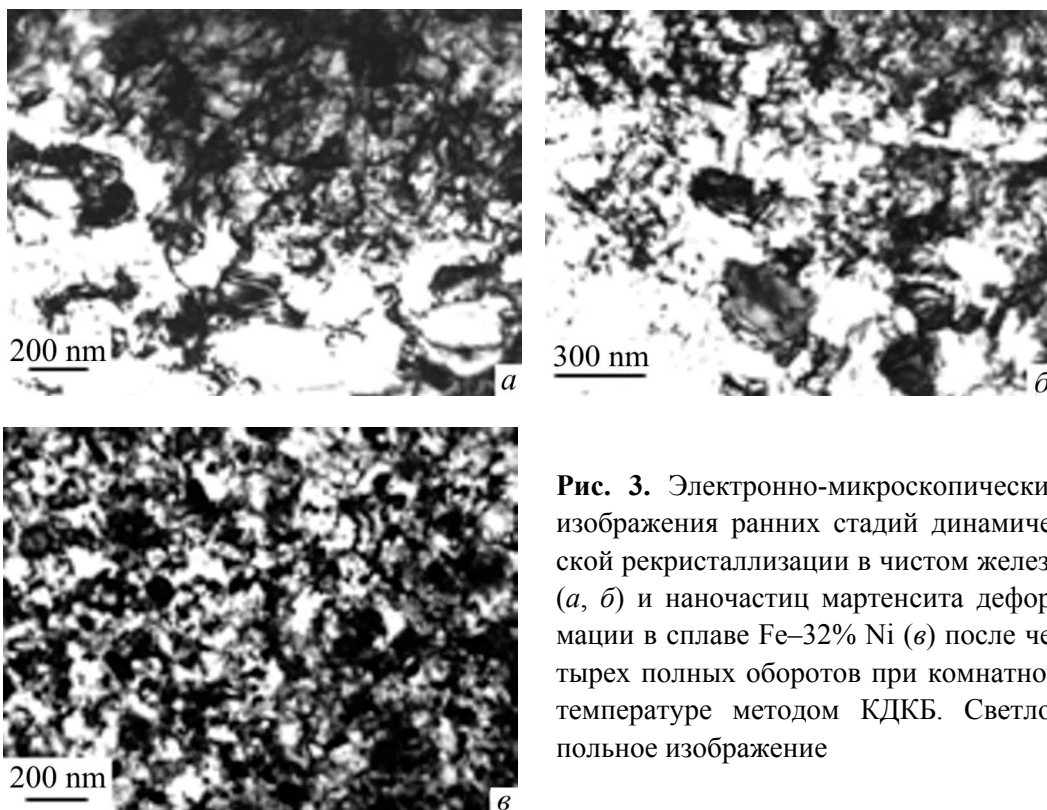


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения ранних стадий динамической рекристаллизации в чистом железе (а, б) и наночастиц мартенсита деформации в сплаве Fe–32% Ni (в) после четырех полных оборотов при комнатной температуре методом КДКБ. Светло-польное изображение

Механизмы формирования зародыша рекристаллизации и его последующего роста в процессе МПД могут совпадать с теми механизмами, которые уже известны для обычной динамической рекристаллизации при высоких температурах, но могут оказаться существенно иными, возможными только при низких температурах в условиях МПД.

5. В работе [10] впервые убедительно продемонстрировано явление динамической рекристаллизации в процессе МПД чистой меди при комнатной температуре. Хотя авторы работы создавали условия для МПД весьма оригинальным способом (локальной деформацией в зоне растущей трещины), это несколько не снижает значимости их результата, тем более что ими же было обнаружено явление вторичной фрагментации.

6. Можно также предположить, что в случае гигантских пластических деформаций мы сталкиваемся с принципиально новой ситуацией, с другим механизмом протекания рекристаллизационных процессов по бездиффузионному механизму. Например, граница зерна в результате потери устойчивости может прийти в быстрое движение подобно ударной волне, «заметая» в процессе такого движения все мелкие структурные дефекты и даже границы других зерен. В пользу такого механизма протекания рекристаллизационных процессов свидетельствуют экспериментальные результаты, полученные М.М. Мышляевым на сверхпластичных материалах [12], когда удалось по следам выделений мелких частиц Al_2LiMg установить промежуточные положения границ зерен в процессе этого движения. В пользу подобного сценария развития событий говорят также результаты компьютерных экспериментов, когда *in situ* удалось наблюдать движение границы разориентации со скоростью порядка 45% от скорости звука [21].

Таким образом, можно считать вполне установленным и теоретически обоснованным тот факт, что в процессе МПД чистых металлов (Fe, Al, Cu и др.) и твердых растворов на их основе наблюдается процесс динамической рекристаллизации, который является мощным дополнительным каналом диссипации упругой энергии, вводимой в твердое тело в процессе МПД.

5. Принцип цикличности при МПД

Классические представления о пластической деформации основываются на том, в процессе увеличения степени деформации происходит накопление дислокационных дефектов. Чем выше степень пластической деформации, тем больше дефектов должен содержать деформируемый кристалл. Первое исключение из этого правила возникло при осуществлении больших пластических деформаций с активным участием дисклинационных мод: фрагменты имели тонкие границы и были практически полностью свободны от дислокаций. Однако при переходе в область МПД, как мы видели, осуществляются кардинальные структурные перестройки за счет дополнительных каналов диссипации упругой энергии. О скачкообразном изменении структуры и свойств при переходе к МПД сообщали и авторы работы [7]. При наличии

существенных напряжений всестороннего сжатия в схеме напряженного состояния при МПД процесс разрушения предотвращается или, по крайней мере, сильно затрудняется. В этих условиях каналами диссипации при МПД могут служить динамическая рекристаллизация, фазовые превращения (включая аморфизацию) и выделение избыточного тепла. Если рассматривать конкретный микрообъем деформируемого образца, то вслед за динамической рекристаллизацией или аморфизацией процесс пластической деформации как бы начинается «с чистого листа» во вновь образовавшемся рекристаллизованном зерне или в области аморфной фазы. Далее в рассматриваемом микрообъеме под действием деформирующих напряжений снова происходит накопление дефектов, и процесс повторяется. Можно полагать, что природа формирования пластических зон вокруг устья трещины, наблюдавшихся в работе [10], имеет такое же циклическое автоволновое происхождение.

Автоволновой циклический характер описанных выше переходов можно проиллюстрировать в рамках энергетического подхода из условия существования двух максимумов внутренней энергии (см. рис. 1). Если в начальном состоянии материал находился в аморфном состоянии, то в результате внешнего механического воздействия он будет разупрочняться, что согласуется со снижением твердости на этой стадии [22]. Физической предпосылкой наблюдавшегося при МПД снижения прочности служит, по-видимому, то обстоятельство, что аморфное состояние является замороженным жидким состоянием и в процессе энергетической накачки еще больше приближается к последнему.

Наиболее эффектно цикличность перехода кристалл–аморфное состояние наблюдалась при осуществлении весьма близких с МПД процессов механоактивации [23]. По мере обработки порошка интерметаллида $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$ в шаровой мельнице при продолжительности обработки до 720 ks рентгенографически наблюдались циклические фазовые переходы $\text{ОЦК-Co}_{75}\text{Ti}_{25} \Rightarrow \Rightarrow \text{аморфное состояние} \Rightarrow \text{ОЦК-Co}_{75}\text{Ti}_{25} \Rightarrow \text{аморфное состояние} \Rightarrow \text{ОЦК-Co}_{75}\text{Ti}_{25} \Rightarrow \text{аморфное состояние}$.

На рис. 4 представлена обобщающая все вышесказанное схема протекания структурных процессов, демонстрирующая принцип цикличности при МПД. Процесс разрушения скомпенсирован напряжениями всестороннего сжатия и выведен из рассмотрения. Две ветви структурных превращений при МПД соответствуют протеканию либо динамической рекристаллизации, либо аморфизации сплавов. Схема носит упрощенный характер и не учитывает ряда дополнительных условий, которые могут усложнить общую картину. Но принцип цикличности является, на наш взгляд, основополагающим при рассмотрении МПД.

Заключение

Мы можем теперь дать исчерпывающие ответы на все вопросы, поставленные в начале раздела 3.

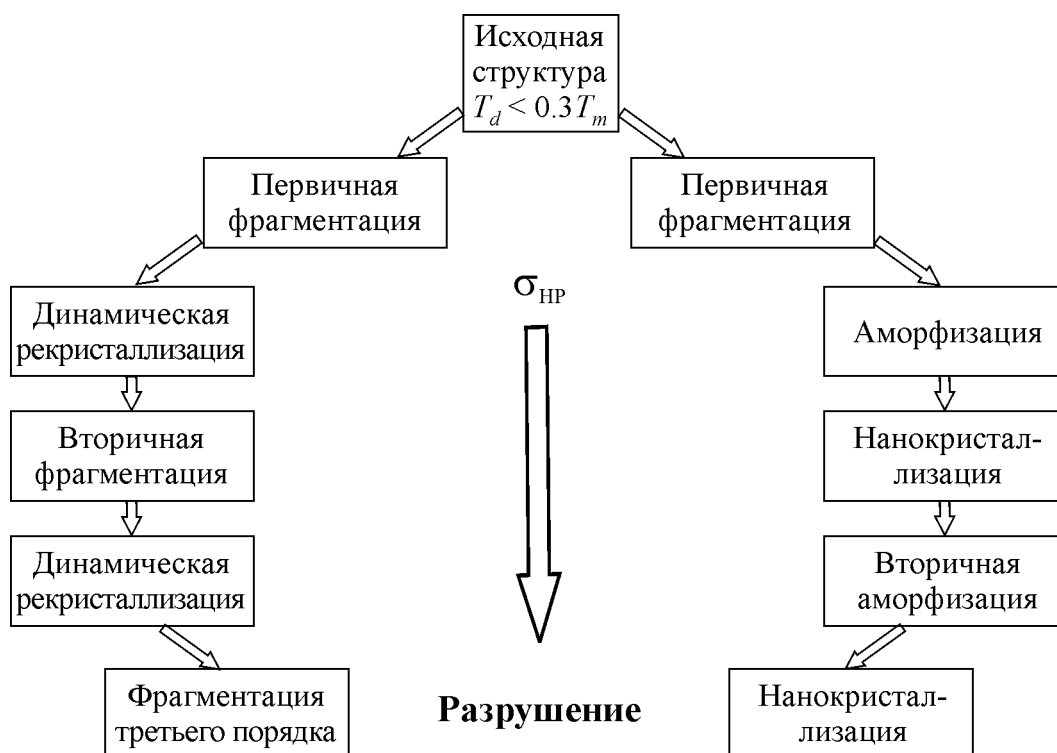


Рис. 4. Общая схема возможных структурных превращений в процессе МПД; σ_{HP} – всестороннее сжатие

В процессе МПД обязательно должны быть эффективно реализованы дополнительные (помимо пластической деформации) каналы диссипации упругой энергии. Структурные изменения при МПД характеризуются определенной цикличностью.

Конкретный маршрут структурных перестроек при МПД определяется рядом факторов: температурой, величиной барьера Пайерлса дислокаций и их способностью к диффузионным перестройкам, разностью энергий кристаллического и аморфного состояний.

Протекание МПД вовсе не гарантирует образования нанокристаллического состояния с размером кристаллитов менее 100 nm, разделенных высокоугловыми или межфазными границами. Например, в чистых металлах с высокой дислокационной подвижностью это практически исключено. Важными факторами образования наноструктур при МПД являются протекание фазовых превращений мартенситного и диффузионного типа, а также переход в аморфное состояние. Стимулируя фазовые превращения путем варьирования температуры и химического состава материалов, мы в состоянии получить наноструктуры различного типа.

Отличительным признаком МПД является существование дополнительных эффективных каналов диссипации упругой энергии. Таких каналов, по нашему мнению, четыре (если исключить процессы механического разрушения): динамическая рекристаллизация, дисклинационные перестройки, фазовые превращения (включая переход в аморфное состояние) и выделение скрытой

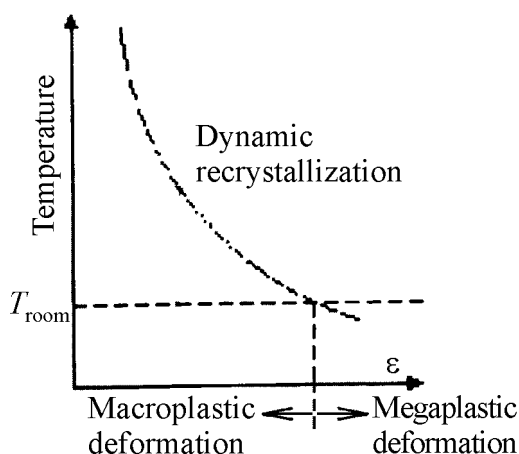


Рис. 5. Схема, поясняющая нахождение граничной области деформаций, разделяющей макро- и мегапластическую деформации

дим деформацию при комнатной температуре (в принципе она может быть любой, удовлетворяющей соотношению $T_d/T_m < 0.3$). При степенях деформации ниже граничного значения ϵ_b динамическая рекристаллизация не происходит, и мы находимся в области макродеформации. При значениях $\epsilon > \epsilon_b$ процесс пластической деформации начинает включать в себя динамическую рекристаллизацию, и мы переходим в область МПД. Таким образом, определена граница реализации МПД в случае действия одного из мощных каналов диссипации. В случае другого канала (аморфизации) признаком перехода в область МПД может служить появление в структуре микрообластей аморфной фазы. Если действуют одновременно оба вышеупомянутых канала диссипации (относительно редкий случай), то граничное значение деформации соответствует меньшему из них.

В качестве вывода по работе попытаемся дать строгое определение МПД.

Мегапластическая (интенсивная) деформация – это процесс пластического течения при температуре $T_d < 0.3T_m$, удовлетворяющий двум следующим условиям:

- 1) *в схеме напряженного состояния деформируемого твердого тела имеется существенная компонента напряжений всестороннего сжатия, предотвращающая механическое разрушение;*
- 2) *величина пластической деформации столь велика, что пластическое течение сопровождается циклическими процессами динамической рекристаллизации и/или аморфизации структуры, которые протекают при тех же температурах с учетом эффектов выделения скрытого тепла.*

В заключение несколько коротких замечаний.

1. В рамках рассматриваемой модели МПД нет необходимости привлекать представления об «особых» сильнонеравновесных границах зерен как ответственных за протекание всех неравновесных процессов в твердом теле

теплоты деформационного происхождения. При обычных (макропластических) деформациях происходит накопление упругой энергии, и лишь на стадии МПД включаются мощные диссипативные процессы.

Можно весьма точно определить граничную деформационную область, где макропластическая деформация переходит в мегапластическую. На рис. 5 представлена зависимость температуры начала динамической рекристаллизации от величины деформации при заданной температуре, приведенная в монографии [14]. Предположим, что мы проводим

при интенсивном внешнем воздействии. Хотя, безусловно, неравновесность границ имеет место и может сыграть определенную роль в общем сценарии установления стационарного или автоволнового режима (например, при запуске одного из каналов мощной релаксации), все же эта роль, скорее, более скромная, чем это полагалось ранее.

2. Деформационное поведение материалов в условиях МПД по своей природе очень близко, на наш взгляд, к поведению материала при сверхпластичности. Подобная аналогия может оказаться продуктивной для выяснения природы сверхпластичности.

3. МПД – это явление, протекающее только на поздних стадиях деформации, для его реализации можно использовать любую схему напряженного состояния (например, обычную прокатку) при условии создания высоких гидростатических напряжений.

Авторы выражают сердечную признательность Б.С. Бокштейну, В.Н. Варюхину, С.В. Добаткину, Ю.А. Осипьяну, Е.Г. Пашинской, С.Д. Прокошкину и М.А. Штремелю за плодотворное обсуждение полученных результатов. Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (грант 06.02.17075).

1. С.В. Добаткин, Н.П. Лякишев, Тез. докл. Второй Всероссийской конференции по наноматериалам, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск (2007), с. 35–36.
2. А.М. Глезер, Изв. РАН. Сер. физ. **71**, 1767 (2008).
3. Ю.И. Головин, Универсальные принципы естествознания, ТГУ, Тамбов (2002).
4. Е.В. Татъянин, В.Г. Курдюмов, В.Б. Федоров, ФММ **62**, 133 (1986).
5. Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.И. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сазонов, ФММ **61**, 1170 (1986).
6. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
7. С.А. Фирстов, Н.И. Даниленко, В.И. Копылов, Ю.Н. Подрезов, Изв. вузов. Физика **45**, № 3, 41 (2002).
8. Н.А. Конева, Э.В. Козлов, в сб.: Структурные уровни пластической деформации и разрушения, В.Е. Панин (ред.), Наука, Новосибирск (1990), с. 123–186.
9. Р.З. Валиев, Российские нанотехнологии **1**, № 1–2, 208 (2006).
10. В.М. Быков, В.А. Лихачев, Ю.А. Никонов, Л.Л. Сербина, Л.И. Шибалова, ФММ **45**, 163 (1978).
11. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **89**, № 1, 91 (2000).
12. М.М. Myshlyaev, М.М. Kamalov, М.М. Myshlyaeva, in the collection: Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, M. Zehetbauer, R.Z. Valiev (eds.) (2005), p. 717–721.
13. В.А. Поздняков, А.М. Глезер, Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 1449 (2004).
14. С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина, Рекристаллизация металлов и сплавов, МИСиС, Москва (2005).
15. Я.С. Уманский, Б.Н. Финркельштейн, М.Е. Блантер, Физические основы металловедения, Металлургиздат, Москва (1949).

16. Б.С. Бокиштейн, Диффузия в металлах, Металлургия, Москва (1978).
17. В.Л. Гапонцев, В.В. Кондратьев, ДАН **385**, 608 (2002).
18. В.А. Поздняков А.М. Глезер, ФТТ **44**, 705 (2002).
19. А.М. Глезер, Деформация и разрушение материалов № 2, 10 (2005).
20. Э.В. Козлов, Н.А. Конева, А.Н. Жданов, Физическая мезомеханика **7**, № 4, 93 (2004).
21. Н.Н. Белоусов, Л.С. Метлов, А.Б. Дугадко, ФТВД **15**, № 2, 38 (2005).
22. А.М. Глезер, С.В. Добаткин, М.Р. Плотникова. А.В. Шалимова, Тез. докл. Второй Всероссийской конференции по наноматериалам, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск (2007), с. 51.
23. М. Sherif El-Eskandarany, K. Aoki, K. Sumiyama, K. Suzuki, Acta Met. **50**, 1113 (2002).

A.M. Glezer, L.S. Metlov

MEGAPLASTIC DEFORMATION OF SOLIDS

The concept of megaplastic deformations (MPD) of metals and the related changes in structure of defective subsystems have been considered. It is shown that there exists some critical deformation value when changes in structure of the material, transforming to a high-deformed state, happen in a jump-like way. Under superhigh deformations, we have, apart from the ordinary relaxation mechanism (grain fragmentation or refinement), another deformation types, such as recrystallization due to elastic stresses for relatively low temperatures, phase transitions, amorphization. These phenomena and processes developing under the MPD are adequately described within the energy approach.

Fig. 1. Dependence of internal energy on density of grain boundaries. Each curve has been constructed for constant value of control parameter ε_{ij}^e

Fig. 2. Kinetic curves for metal fragmentation under MPD: 1 – from paper [29], 2 – within the framework of energy description

Fig. 3. Electron microscope image of early stages of dynamic recrystallization in pure iron (a, б) and of deformation-martensite nanoparticles in alloy Fe–32% Ni (в) after four complete revolutions by the torsion under pressure in Bridgemen chamber method, under the room-temperature conditions. Light-field image

Fig. 4. General scheme of possible structural transformations under MPD; σ_{HP} – uniform compression

Fig. 5. Scheme explaining the location of boundary deformation region separating macro- and megaplastic deformations

PACS: 62.20.Fe, 81.40.f

S.V. Dobatkin

NANO- AND SUBMICROCRYSTALLINE STEELS PROCESSED BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences
Moscow, Russia

The aim of this paper is to consider the features of structure evolution during severe plastic deformation (SPD) of steels and its influence on mechanical properties. The investigations have been carried out mainly on low-carbon steels as well as on austenitic stainless steels after SPD by torsion under high pressure (HPT) and equal-channel angular pressing (ECAP). Structure formation dependences on temperature deformation conditions, strain degree, chemical composition, initial state and pressure are considered. The role of phase transformations for additional grain refinement, namely, martensitic transformation, precipitation of carbide particles during SPD and heating is underlined.

1. Introduction

At present, a great attention is paid to the processes of SPD due to the opportunity of the formation of nano- (grain size less than 100 nm) and submicrocrystalline (grain size between 100 and 1000 nm) structures upon deformation [1,2]. The method consists in severe deformation, at relatively low temperatures (below $(0.3-0.4)T_m$), under high applied pressures and provides bulk pore-free nano- and submicrocrystalline metals and alloys [2]. Conventional deformation methods, such as rolling, drawing, pressing, etc., reduce the cross-sectional area of a billet and do not allow one to obtain a high strain and grain refinement. Nontraditional methods, such as torsion under high hydrostatic pressure, equal-channel angular pressing, multiaxial deformation, alternating bending, accumulative roll bonding, twist extrusion, and so on, allow one to deform a billet without changing the cross-sectional area and to reach desirable high strain and grain refinement. Structures obtained during SPD have specific features: small size of grains down to nanolevel, low density of free dislocations, high-angle misorientation of the grains, and high-energy and nonequilibrium state of grain boundaries [2]. These structures lead to changes in physical and mechanical properties: a significant increase in the strength at good ductility, an increase in the wear resistance, and high-speed and low-temperature superplasticity [2].

Most works are related to the SPD of pure metals and rather plastic alloys. The use of SPD for commercial steels has been poorly studied. Moreover, now it is difficult to widely apply severe plastic deformation in industry. Nevertheless, it is important to study the limiting structural states of commercial steels and a combination of their mechanical and service properties.

The purpose of this paper is to consider the features of structure formation during SPD and mechanical properties of austenitic stainless and low-carbon steels.

2. Factors affecting the structure formation during SPD

2.1. Temperature

It is well known that hot deformation can cause grain refinement due to the occurrence of dynamic recrystallization. The lower is the temperature, the finer are the grains, but, at the same time, the higher is the degree of deformation required for the beginning of dynamic recrystallization (Fig. 1). It would seem that the smallest grain size can be obtained at room temperature, but this requires the degree of deformation which cannot be realized with conventional deformation schemes, such as rolling, extrusion, forging, etc. In reality, the grained structure with high-angle grain boundaries was obtained at room temperature by using methods of severe plastic deformation, such as torsion under high hydrostatic pressure (HPT) and ECAP. However, the formation of high-angle boundaries, i.e.,

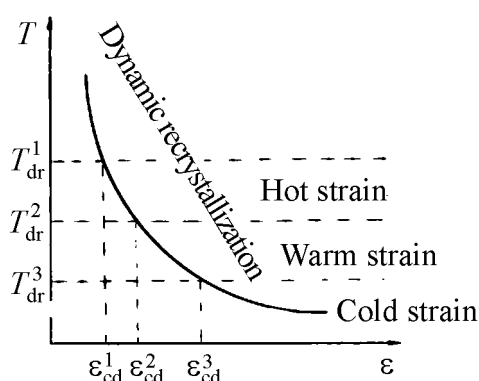


Fig. 1. Dependence of critical strain for dynamic recrystallization on temperature

the process of recrystallization is thermally activated and requires elevated temperatures. Now it is already well established that room-temperature SPD under the high pressure initiates the diffusion-controlled dislocations climb processes [3]. Just these processes are responsible for the formation of new grains. Is this process a dynamic recrystallization? In our opinion – yes, it is, since, the new grains appear in the deformed matrix, they belong to the matrix phase, but are substantially more perfect and separated from other grains by high-angle boundaries [4].

Thus, lowering the SPD temperature to room temperature, we can refine the grain structure to the nanosize scale.

2.2. Degree of strain

It is conventionally assumed that the formation of predominantly nanocrystalline structure upon SPD at a lowered temperature corresponds to the steady-stage portion in the graph of the dependence of microhardness on the degree of strain, i.e., to a true degree of strain $\epsilon \approx 5-7$ [2]. However, one should take into account that the degree of strain, which causes the formation of new grains with high-

angle boundaries, depends on the stacking fault energy and the degree of alloying of the material. The required degree of strain increases with decreasing stacking fault energy and increasing degree of alloying. For example, the formation of submicrocrystalline structure upon HPT in armco-iron begins earlier than in the ferritic steel 0.08% S–18% Cr–1.0% Ti with the same bcc lattice[5].

2.3. *Strain rate*

An increase in the strain rate leads to the grain refinement. However, it is unreasonable to increase the strain rate in the case of SPD at room temperature. First, upon cold deformation, unlike hot deformation, an increase in strain rate insignificantly decreases the grain size. Second, an increase in strain rate causes the formation of surface cracks and the premature failure of the sample, especially upon ECAP, because of the contact of the sample with the internal right angle of the die.

2.4. *Chemical composition*

Nanostructure formation depends on chemical composition. During severe deformation at room temperature, the alloying facilitates grain refinement by slowing down the diffusion (under high pressure, an appreciable diffusion takes place even at room temperature [3]), by reducing the stacking fault energy, as well as by the necessity to apply higher deforming stresses. For example, after SPD by torsion under high pressure at room temperature the grain size in armco-iron is ~ 200 nm just as in ferritic stainless 18% Cr–Ti steel – ~150 nm [5]. Changes of chemical composition could initiate phase transformations and change the structure.

2.5. *Initial state*

It is shown that the metastable nonequilibrium initial state (metastable austenite, quenched oversaturated solid solution, etc.) results in highest grain refinement during SPD at the expense of phase transformations (martensitic transformations, precipitation and dissolution of carbides, etc.) and often helps to achieve the nanoscale grain size level [6]. Austenitic stainless Cr–Ni steel undergoes martensitic transformation during SPD at room temperature [5–7]. Martensitic transformation leads to additional grain refinement and the dual phase austenitic–martensitic nanocrystalline structure exhibits higher thermal stability because the grain growth of one phase constituent is suppressed by the other constituent, and vice versa.

Severe deformation of an oversaturated solid solution can induce its decomposition in the course of deformation. Decomposition of the solid solution can also be initiated before and after severe deformation. The second-phase particles that have precipitated during heat treatment inhibit grain growth. Severe low-temperature deformation can lead to dissolution of the precipitates simultaneously with the formation of nanostructure. The possibility for dissolving cementite Fe₃C particles was demonstrated in cold rolling of carbon steels with high reductions [8]. Recently, the dissolution of carbides in quenched low-carbon 0.2% C–Mn–B steel [9], and complete dissolution of cementite Fe₃C in high-carbon 1.2% C steel [10] have been shown. Subsequent reheating can then result in reprecipitation of

the disperse particles and in stabilization of nanostructure. It should be noted that the dissolution of the second-phase particles and their ability to stabilize the structure depend on the size and volume fraction of precipitates.

2.6. Pressure

Structure and, correspondingly, strengthening depend on the pressure applied upon SPD. For example, for the low-carbon 0.1% C–Mn–Si steel, just as for the high-carbon 0.8% C–6% W–5% Mo steel, an increase in pressure from 4 to 10 GPa upon room-temperature HPT leads to a significant strengthening (Fig. 2). Moreover, for the initially quenched state, the strengthening and the structure refinement are higher than those observed for the initially annealed structure.

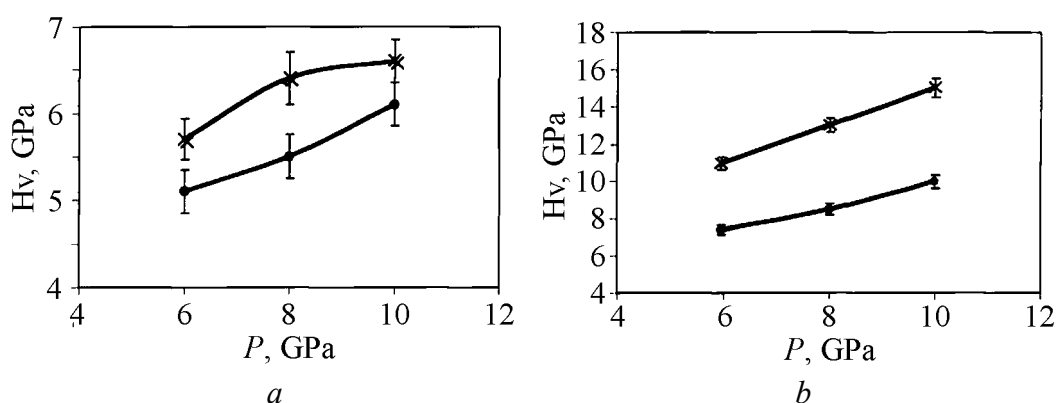


Fig. 2. Microhardness dependence on pressure during SPD by HPT at room temperature with $\varepsilon \approx 6$: *a* – low-carbon 0.1% C–Mn–Si steel (S. Dobatkin et al, 2001); *b* – high-carbon 0.8% C–6% W–5% Mo steel (S. Dobatkin, M. Zehetbauer et al, 2001). Initial state: × – as-quenched, • – as-annealed

3. Structure and properties of steels after SPD

3.1. Austenitic stainless steels

Different structures can be obtained depending on experimental scheme. The limiting structural states are generally realized upon HPT since, in this case, the applied pressure (up to 10 GPa) allows one to reach a high strain degree [4]. The ECAP as one of the most advantageous SPD methods allows to prepare nano- and submicrocrystalline samples as large as 20–40 mm in diameter and 100–150 mm long [2,11,12]. The pieces of such size can be widely used for medical tools and implants; in particular, they are already tested for titanium [2].

Room-temperature deformation of 0.08% C–18.3% Cr–9.8% Ni–0.6% Ti austenitic steel by HPT ($P = 6$ GPa) on the samples of 10 mm diameter and 1 mm thick leads to the formation of separated structure elements with high-angle boundaries already at $e = 4.3$ (1 revolution) [5,7]. As a whole, the oriented structure, which is formed at the initial stages, is transformed into a rather equiaxed structure upon further deformation. The average size of structural elements is about 50 nm in the 0.08% C–18.3% Cr–9.8% Ni–0.6% Ti steel after deformation

by HPT to $\epsilon = 5.8$ (5 revolutions) (Fig. 3). The character of the selected area electron-diffraction (SAED) pattern generally indicates a high-angle misorientation at the boundaries. Therefore, we can define the obtained structure as nanocrystalline.

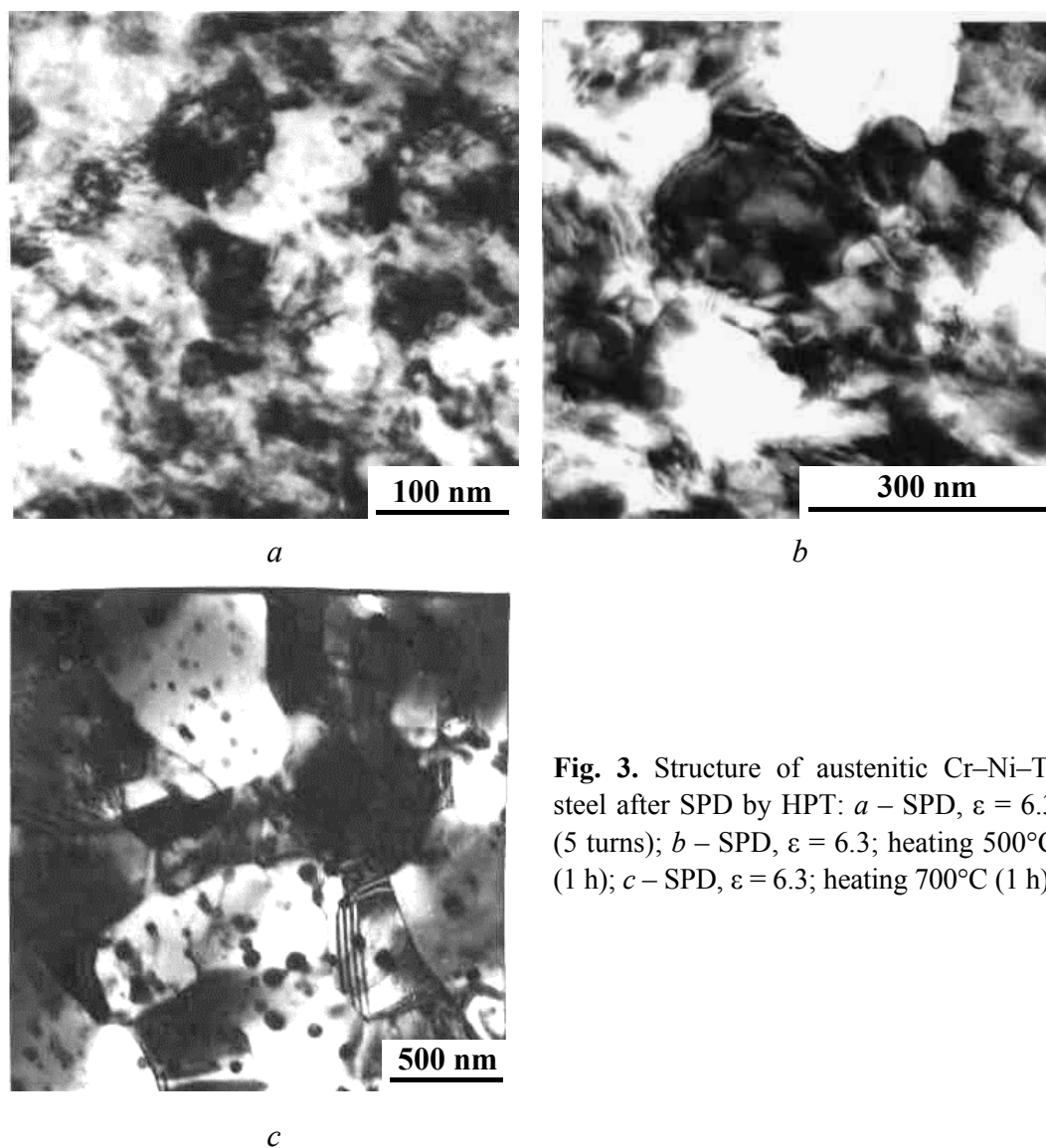


Fig. 3. Structure of austenitic Cr–Ni–Ti steel after SPD by HPT: *a* – SPD, $\epsilon = 6.3$ (5 turns); *b* – SPD, $\epsilon = 6.3$; heating 500°C (1 h); *c* – SPD, $\epsilon = 6.3$; heating 700°C (1 h)

Severe plastic deformation induces the martensitic transformation in austenitic steels [5–7]. The martensite content in the 0.08% C–18.3% Cr–9.8% Ni–0.6% Ti steel sample was 50% already at $e = 4.3$ (1 revolution) and $\sim 60\%$ at $e = 5.8$ (5 revolutions) (Fig. 4) [5]. Not only $\gamma \rightarrow \alpha$, but also $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ transformation was revealed. The X-ray diffraction data on the volume fraction of martensite were obtained with no account for texture [5,6]. As we determined the martensite content with allowance for texture formed upon deformation by torsion [7], the same samples after $e = 5.8$ (5 revolutions) revealed 80% rather than 60% martensite shown

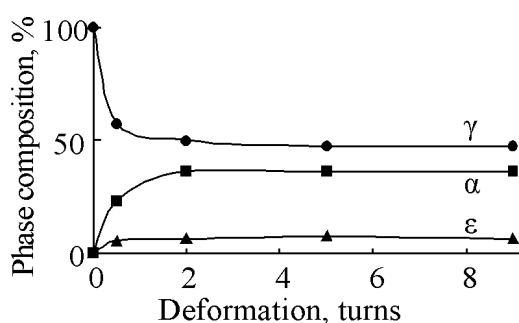


Fig. 4. Changes of phase composition during SPD by HPT of austenitic 0.08% C–18.3% Cr–9.8% Ni–0.6% Ti steel

nocrystalline 0.08% C–18.3% Cr–9.8% Ni–0.6% Ti steel after SPD by HPT, the initial grain size of 50 nm remains virtually unchanged up to a temperature of 400°C. The grain size slightly increases (to 250 nm) at 500°C and begins intensely growing at temperatures above 600°C (Fig. 3) [7].

This corresponds to the changes in the volume fractions of phase constituents upon heating [7]. The martensite fraction begins decreasing upon heating above 400°C. After heating to 550°C, the phase composition corresponds to the percentage of 50:50%. This still suppresses the intense grain growth, which begins at 600°C, when the austenite content is ~ 80%. Upon heating the nanocrystalline steel to 600°C, the grain size is retained in a submicrocrystalline range, remaining below 1 μm. After heating to 800°C, the grain size was determined by metallographic examination to be ~ 7 μm.

To determine the mechanical characteristics after SPD, the bulk samples were subjected to room-temperature deformation by ECAP, since the samples deformed by HPT are not suitable for standard mechanical tests.

An opportunity to deform a sample in the ECAP die without failure is generally determined by the construction of this die, which is characterized by a decreased friction in the input channel and a backpressure in the output channel. The die used in [7] allowed to deform a sample of 0.07% C–17.3% Cr–9.2% Ni–0.7% Ti austenitic steel of 20 mm diameter and 80 mm long for four passes, i.e. $N = 4$ (one pass at an angle of 90° between channels and three passes at an angle of 120°), to a true deformation $e = 3.2$ at room temperature.

The limiting deformation achieved by ECAP of 0.07% C–17.3% Cr–9.2% Ni–0.7% Ti steel is much lower than that achievable by HPT. For this reason, we failed to obtain an equiaxed structure after ECAP. Oriented structure consisting of elements of 100–250 nm in size (a distance between subgrain or grain boundaries) and separated equiaxed grains of the same size were observed. Such oriented structure elements are presented by shear and deformation bands, twins, martensitic plates, and oriented subgrains (cells) [13]. It is difficult to resolve the structure type in such a fine structure. The oriented structures frequently cross each other at an angle. The nucleation of equiaxed grains can occur also through the cellular structure. With increasing strain degree, the fraction of the grained structure increases, but even at $N = 4$ ($e = 3.2$), the structure remains far from being perfect.

earlier [5]. In general, we note that the difference in the martensite content in austenitic steels subjected to SPD is caused not only by the deformation scheme and applied pressure, but also, to a greater extent, by the technique of the α-phase content determination.

In any case, SPD leads to the formation of a two-phase austenitic-martensite structure, which should increase the thermal stability of the obtained nanocrystalline steel. Upon heating the na-

Unlike HPT, the ECAP under the mentioned conditions induces a weak martensitic transformation, which becomes more active only at $N = 4$, leading to the formation of 45% martensite [7].

Even the imperfect and oriented submicrocrystalline structure of 0.07% C–17.3% Cr–9.2% Ni–0.7% Ti steel after ECAP provides a good combination of mechanical properties. Already at $N = 2$, the yield strength (YS) is 990 MPa at an elongation of 13% (Table 1) [7]. The further deformation up to $N = 4$ monotonously increases the YS up to 1315 MPa at elongation (EL) = 11%. To obtain a perfect nano- or submicrocrystalline structure, one should either increase the degree of deformation, or heat the obtained structure. High degree of the achievable deformation and a high pressure used in [14] resulted in a more perfect grained structure with a grain size of ~ 100 nm and, correspondingly, a higher plasticity (EL = 27.5%) at a somewhat higher strength (YS = 1340 MPa).

Table 1
Mechanical properties of 0.07% C–17.3% Cr–9.2% Ni–0.7% Ti austenitic steel after ECAP at room temperature and $N = 2–4$

State	UTS	YS	EL	RA
	MPa		%	
Initial	570	250	58	77
2 passes	1080	990	13	64
3 passes	1180	1120	13.5	56.5
4 passes	1400	1315	11	58

3.2. Low-carbon steels

3.2.1. Cold ECAP

A submicrocrystalline structure in bulk billets of low-carbon steels can be produced by ECAP at reduced deformation temperatures. However, the lower the deformation temperature, the higher the deformation required for the formation of high-angle boundaries, i.e., new grains [15]. The maximum achievable deformation without failure of a sample upon ECAP depends substantially on the equipment used, a decrease in the friction in the channels, and the backpressure [11,12]. Upon cold ECAP, low-carbon steels can only be subjected to two or three deformation cycles at the most efficient angle of channel intersection (90°) without the failure of a sample, which is insufficient to produce a developed grain structure [16,17]. The structure produced consists of cellular and subgrain regions with a high dislocation density and a small number of individual submicron grains.

Low-carbon 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel in two initial states: the ferritic-pearlitic state after hot rolling and the martensitic (bainitic) state produced by quenching from 925°C (30 min) was studied [18]. ECAP was performed at a channel intersection angle of 90° on samples 5 mm in diameter and 30 mm long in two cycles ($N = 2$) at room temperature for the initially ferritic-pearlitic state and at $N = 2$ and $T_{\text{def}} = 400^\circ\text{C}$ for the initially martensitic state, which corresponded to the maximum possible cold deformation without failure.

The cold ECAP of the hot-rolled and quenched samples of the 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel at $N = 2$ results in a cellular and subgrain structure (Fig. 5,*a,d*). There are also areas with both an oriented structure and equiaxed structural elements, which contain separate grains with high-angle boundaries. After ECAP of this steel with the initially ferritic-pearlitic structure the spheroidization

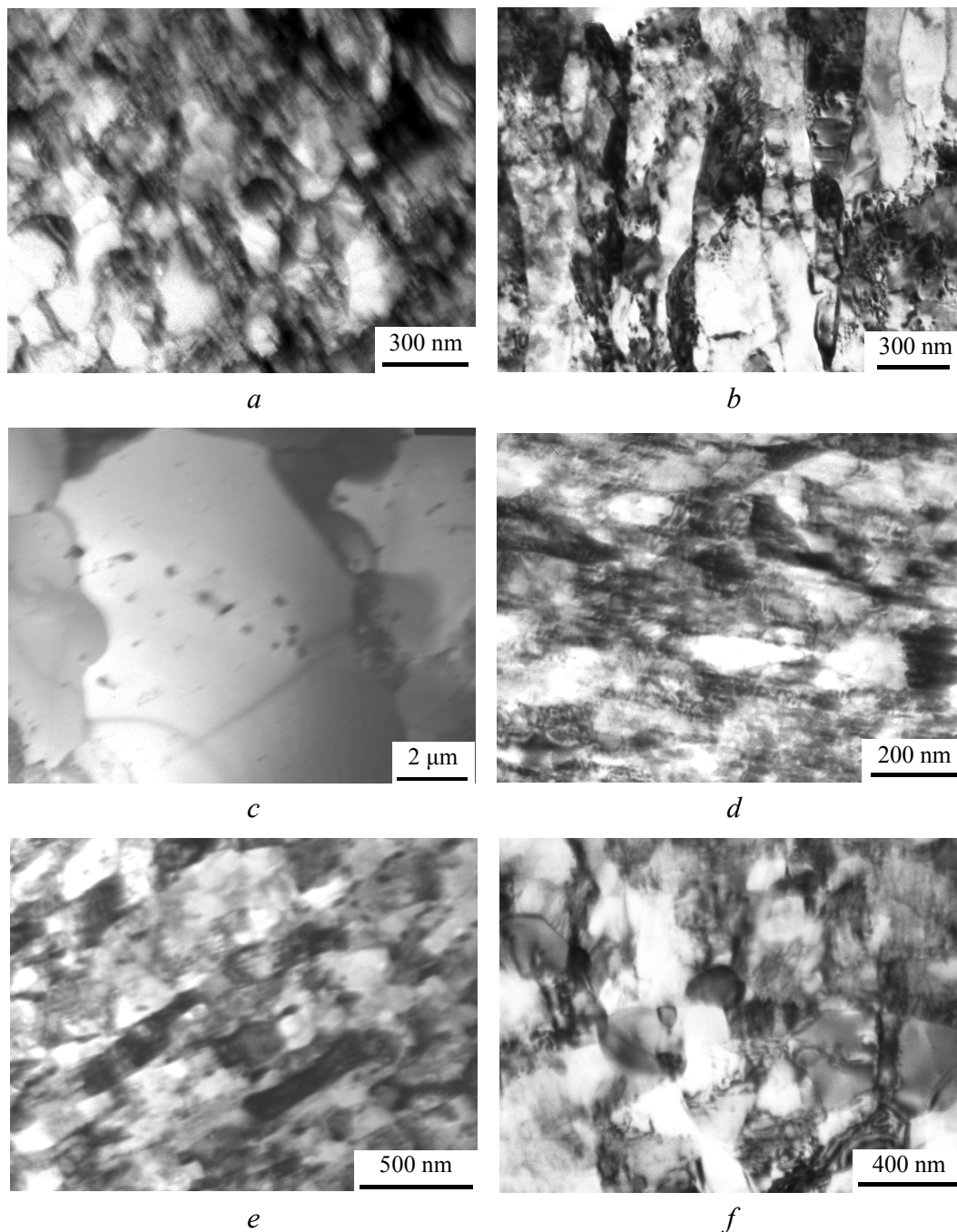


Fig. 5. Structure of 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel after cold ECAP and heating: *a, d* – ECAP; *b–e* – ECAP + 600°C (10 min); *c–f* – ECAP + 700°C (10 min); *a–c* – initial ferritic-pearlitic state (before ECAP); *d–f* – initial martensitic (bainitic) state (before ECAP)

of the cementite plates was observed. The size of the structural elements is 150–350 nm. The fact that the structural elements in the quenched deformed samples are significantly smaller than in the hot-rolled deformed samples can be due to an initially higher dislocation density there. After 10-min heating of the deformed quenched sample at 600°C, its structure becomes mixed: the partly polygonized (subgrain) structure has low-angle boundaries, whereas the partly submicrocrystalline structure has high-angle grain boundaries (Fig. 5,e). The fact that the boundaries are high-angle is indicated by the characteristic fringe contrast at the grain boundaries, which is observed upon an electron-microscopic examination, and by the appearance of individual reflections in diffraction rings. The structures are mainly oriented. Equiaxed grains and subgrains are, as a rule, formed inside oriented subgrains. As the temperature of heating of the 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel with the initially quenched structure after ECAP increases from 600 to 700°C, the structure becomes not so oriented and the fraction of grains and their sizes increase (Fig. 5,f). The size of the structural elements increases, on the average, from ~ 0.2 to ~ 0.3 μm . The regions with the oriented structure are retained in a totally equiaxed structure after heating at 700°C. Heating after ECAP of the 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel with the initially ferritic-pearlitic structure at 600°C leads to the formation of an inhomogeneous structure (Fig. 5,b). This structure is mainly oriented and polygonized and has individual equiaxed grains and subgrains. Areas with a cellular structure having a high dislocation density are also retained. Heating of the hot-rolled samples after ECAP at 700°C results in a grain structure with a grain size of 6–12 μm (Fig. 5,c). Unlike heating of the deformed samples with ferritic-pearlitic structure of the 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel at 700°C, the formation and retention of the submicrocrystalline structure with a grain size of ~ 300 nm upon heating of the quenched samples of this steel at 700°C after ECAP can be explained by, first, the higher homogeneity of the initial martensite (bainite) structure, second, the higher initial dislocation density, and third, the precipitation of fine uniformly distributed carbides upon heating.

After two ECAP cycles, the strength properties of the 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel increase. Specifically, the yield strength is almost doubled: it increases from 510 to 1000 MPa for the initially hot-rolled samples and from 600 to 1110 MPa for the initially quenched samples (Table 2) [18]. Under these conditions, the ductility EL_{tot} changes only slightly for the initially hot-rolled samples and decreases for the initially quenched samples, which is likely due to a significant increase in the dislocation density. In the case of the initially hot-rolled samples, a decrease in the EL_{tot} induced by an increase in the dislocation density is likely to be compensated for by an increase in EL , because of the fragmentation and spheroidization of carbides in the pearlite. Upon heating the 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel after ECAP, the strength properties decrease but in different ways: for the hot-rolled samples, YS decreases by 22 and 42% upon heating at 600 and 700°C, respectively, and by 10 and 27% for the quenched sam-

ples upon heating at the same temperatures, respectively. The YS of the quenched sample of the 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel after ECAP, even upon heating at 600°C, retains its high value (YS = 1015 MPa) at the ductility characteristics $EL_{tot} = 28\%$ and $RA = 40\%$. The total elongation upon heating the 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel after ECAP increases to $EL_{tot} < 30\%$, except for heating of the hot-rolled sample at 700°C, when a completely grain structure with a grain size of 6–12 μm provides $EL_{tot} = 39\%$. It should be noted that the values of uniform elongation EL_{uni} are high for the initially quenched samples after ECAP followed by heating and that those for the initially hot-rolled samples are low. The strength properties: ultimate tensile strength (UTS) and YS are substantially higher in the initially hot-rolled samples of the 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel after room-temperature ECAP. From the standpoint of the grain–subgrain structure, we would expect the best combination of strength and ductility for the 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel in the initially hot-rolled samples after ECAP followed by heating at 600°C and in the initially quenched samples after ECAP and heating at 700°C. In real practice, this combination is reached immediately after ECAP in the former case and after ECAP followed by heating at 600°C in the latter case. Probably, apart from the grain–subgrain perfection and the dislocation density, the state of the carbides in the steel also substantially affects the set of mechanical properties.

Table 2
Mechanical properties of 0.1% C–1.6% Mn–0.1% V–0.08% Ti steel after cold ECAP and heating

Treatment	YS	UTS	EL_{uni}	EL_{tot}	RA
	MPa		%		
Hot rolling (HR)	510	525	2.1	24	39
HR + ECAP (20°C, $N = 2$)	1000	1030	3.4	23	50.6
ECAP + 10 min at 600°C	780	790	4.2	22.7	40.6
ECAP + 10 min at 700°C	585	670	–	39.1	–
Quenching (Q)	600	845	–	27	65.5
Q + ECAP (400°C, $N = 2$)	1110	1170	12	15.2	–
ECAP + 10 min at 600°C	1000	1015	11	28.2	39.7
ECAP + 10 min at 700°C	810	870	16.2	23.5	–

3.2.2. Warm ECAP

Three low-carbon 0.17%C, 0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16% V and 0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si steels were studied after warm ECAP [19]. The 0.17%C steel was subjected to ECAP in the hot-rolled state, whereas the 0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16% V and 0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si steels were previously annealed at 950°C for 30 min and subsequently cooled in a furnace. In all the cases, the steels had a ferritic–pearlitic structure. Warm ECAP of 0.17%C steel was performed at 500°C, whereas the 0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16%

V and 0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si steels were pressed at 550°C. The angle of intersection of the two channels was equal to $\varphi = 90^\circ$. Samples 20 mm in diameter and 120 mm long were subjected to four passes $N = 4$; the angle of rotation of the samples about the longitudinal axis between each pass was equal to 180° (route C). These conditions provide alternating strain. Four passes under these conditions correspond to the maximum strain before failure.

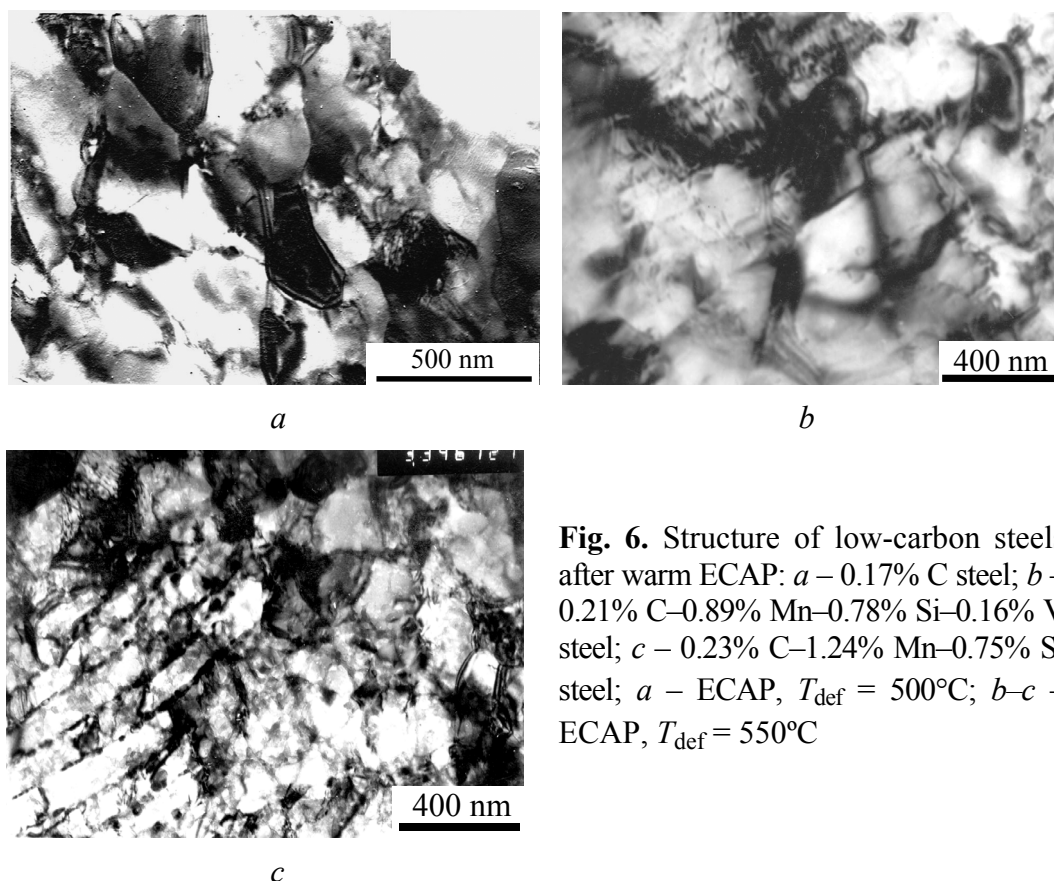


Fig. 6. Structure of low-carbon steels after warm ECAP: *a* – 0.17% C steel; *b* – 0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16% V steel; *c* – 0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si steel; *a* – ECAP, $T_{\text{def}} = 500^\circ\text{C}$; *b*–*c* – ECAP, $T_{\text{def}} = 550^\circ\text{C}$

Using optical microscopy it is impossible to reveal a substructure in the strained elongated ferritic grains formed in the 0.17%C steel samples during warm ECAP at four passes. Electron microscopic study allowed to find both ferrite subgrains, which are formed within ferrite grains and are separated by low-angle boundaries, and a submicrocrystalline structure characterized by high-angle grain boundaries (Fig. 6,*a*). The substructure formed upon dynamic recovery is represented by two different structures, namely, oriented and relatively equiaxed structures. The submicrocrystalline structure is formed within both ferrite grains and pearlite colonies. In both cases, the sequence of formation of submicron grains is the same. Within both the oriented ferrite subgrains and the ferrite grains that are present between the cementite plates of pearlite colonies, transverse subboundaries are formed at the expense of lattice dislocations. Upon subsequent deformation, square or parallelogram subgrains become rounded; the subgrain boundary angle increases. Finally, the process of increasing the sub-

grain boundary angle is completed by the formation of submicron grains (less than 1 μm in size). Within the pearlitic colonies, this process is accompanied by the fragmentation and spheroidization of cementite plates. The sizes of the grains formed in ferrite and pearlite are different and determined by the distance between oriented subboundaries in the ferrite (0.3–0.4 μm) and the distance between cementite plates (0.1–0.2 μm) in the pearlite colonies, respectively. The average size of structural elements in the ferrite of the 0.17% C steel subjected to ECAP at $T = 500^\circ\text{C}$ and $N = 4$ was measured in the cross-section for both the submicrocrystalline structure and the substructure; it was found to be 0.35 μm . The electron back-scattering data (EBSD) study confirmed the presence of two different structures with low- and high-angle grain boundaries that are formed within the initial elongated ferrite grains. It can be assumed that, under these conditions of ECAP, a completely submicrocrystalline structure can be formed after a larger number of passes. Using EBSD and TEM (Fig. 6,b,c), a similar data for the samples of the low-alloy low-carbon 0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16% V and 0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si steels subjected to warm ECAP at 550°C and $N = 4$ were obtained: subgrain and grain structures characterized by structural elements 0.3–0.5 μm in size are formed. The steels differ in the fractions of low- and high-angle grain misorientations. All the samples have a mixed recovered + submicrocrystalline structure.

The partially submicrocrystalline structure leads to substantial hardening of the steels as evidenced by the similar values of YS and UTS (Table 3) as well as the yield drop in the stress–strain curve for the 0.17% C steel [20]. The yield strength of the 0.17% C steel (YS = 840 MPa) subjected to ECAP is higher than that of the hot-rolled steel by a factor of almost three; the samples exhibiting such high yield strength are characterized by rather large elongation (EL = 10%) [19,20]. The low-alloy low-carbon 0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16% V and 0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si steels exhibit different hardening upon warm ECAP (Table 3) [19]. Even at $N = 2$, the 0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si steel exhibits a high yield strength, which is virtually unchanged at $N = 4$. The 0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16% V steel exhibits a substantial increase in yield strength at $N = 4$.

Table 3
Mechanical properties of low-carbon steels after warm and hot ECAP

Steel	T of ECAP, $^\circ\text{C}$	φ (angle of channel intersection), deg	N	UTS	YS	EL	RA	KCV ₂ , MJ/m ²	
				MPa		%		+20	–40
0.17% C	500	90	4	–	–	–	–	0.39	–
0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16% V	550	90	4	1120	1110	8	40	0.55	0.15
	750	110	8	850	820	15	–	2.52	–
		90	4	975	905	13	–	2.0	1.2
0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si	550	90	4	1005	1000	11	44	0.21	0.14
	750	110	8	875	870	12	–	2.19	1.65

The yield strength of the 0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16% V steel subjected to warm ECAP is higher than that of the 0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si steel and is equal to 1100 MPa. In this case, its ductility is equal to 8–10% (Table 3). Unfortunately, the steels with the partially submicrocrystalline structure are characterized by a low impact toughness KCV at both +20 and –40°C (Table 3). It is likely that the low impact toughness of the steels can be due to both the mixed structure with a high density of dislocations in subgrains and the low size of structural elements, which specifies similar values of YS and UTS.

3.2.3. Hot ECAP

The 0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16% V- and 0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si steels were subjected to hot ECAP: $T = 750^{\circ}\text{C}$, $N = 4$, $\varphi = 90^{\circ}$ and $T = 750^{\circ}\text{C}$, $N = 8$, $\varphi = 110^{\circ}$. The degree of deformation reached after four and eight passes, which was calculated using the shear-strain intensity and the Mises equivalent strain, was equal to ~ 4.6 and ~ 6.5 , respectively [19]. The calculations show that, if the angle between the two channels satisfies the inequality $90^{\circ} < \varphi < 120^{\circ}$, the average pressure and total force upon simple shear are lower than the corresponding parameters of the process of equivalent direct pressing by factors of two to three and 5–15, respectively [11]. The samples were heated to the deformation temperature and held for 30 min. The equipment used for ECAP was heated to 500–550°C. After each pass at 750°C, the sample, whose surface was slightly cooled, was held in a furnace at 750°C for 10–15 min to level off the temperature. Because of this, the total true strain was lower than the calculated value owing to static polygonization and possible recrystallization upon holding in the furnace between passes.

Thus, hot ECAP was performed at 750°C using two tools with the angles of intersection of two channels $\varphi = 110^{\circ}$ ($N = 8$) and $\varphi = 90^{\circ}$ ($N = 4$). In the former case, it was produced a mixed structure consisting of recrystallized 0.3–6 μm grains and ~ 0.5 μm subgrains, which was confirmed by both TEM and EBSD analysis. The structure formed in the 0.21% C–0.89% Mn–0.78% Si–0.16% V and 0.23% C–1.24% Mn–0.75% Si steels after hot ECAP at $\varphi = 110^{\circ}$ provides their hardening to $\text{YS} > 800$ MPa at an $\text{EL} = 10$ –15%. Moreover, the samples exhibit a rather high impact toughness at +20 and –40°C (Table 3). Upon hot ECAP at $\varphi = 90^{\circ}$ ($N = 4$), a polygonized structure is predominantly formed, thus providing higher hardening; the steel exhibits $\text{YS} = 905$ MPa and $\text{EL} = 13\%$ at a high impact toughness (Table 3). It is known that the degree of deformation needed for dynamic recrystallization decreases with increasing deformation temperature. Therefore, a completely recrystallized grain structure can be expected to form at a very high degree of deformation; it is calculated to be $\varepsilon = 4.6$ at $\varphi = 90^{\circ}$ and $\varepsilon = 6.5$ at $\varphi = 110^{\circ}$. It is likely that the calculated degree of deformation does not correspond to the real degree of deformation because of static polygonization and, possibly, recrystallization that occur upon heating between ECAP passes. Thus, we failed to produce a uniform submicrocrystalline structure with a grain size of less than 1 μm by hot ECAP. However, the formation of a predominantly subgrain structure allowed us to substantially increase the impact toughness (at +20 and –40°C) of the steels (as

the impact toughness (at +20 and –40°C) of the steels (as compared to the steels after warm ECAP) at high retained hardening (Table 3).

Conclusion

Severe plastic deformation of steels results in grain refinement down to nanoscale. Structure is characterized by low density of internal dislocation and non-equilibrium state of grain boundaries. Such structure leads to high strength and sufficient ductility. Bulk nano- and submicrocrystalline steels in equilibrium state could be obtained by SPD and subsequent heating. A wide application of bulk nanomaterials is thought to be limited by the following causes: the whole set of mechanical and service properties, including fracture toughness, impact toughness, fatigue strength, corrosion resistance, etc., are poorly known; the sizes of prepared billets are relatively small; the production cost is high; there are no industrial technologies for producing bulk products with a homogeneous structure.

1. *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*, T.C. Lowe, R.Z. Valiev (eds.), Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, The Netherlands (2000).
2. *R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Nanostructured Materials Obtained by Severe Plastic Deformation*, Logos, Moscow (2000) (in Russian).
3. *V.M. Farber*, *MiTOM* N 8, 3 (2002) (in Russian).
4. *S.S. Gorelik, S.V. Dobatkin, L.M. Kaputkina*, *Recrystallization of Metals and Alloys*, MISIS, Moscow (2005) (in Russian).
5. *S.V. Dobatkin, R.Z. Valiev, L.M. Kaputkina et al.*, *Proc. Fourth International Conference On Recrystallization and Related Phenomena (REX'99)*, Tsukuba City, Japan, 1999, T. Sakai, H.G. Suzuki (eds.), *JIM* **13**, 907 (1999).
6. *S.V. Dobatkin*, *Ultrafine Grained Materials II*, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe (eds.), *TMS* (2002), p. 183–192.
7. *O.V. Rybal'chenko, S.V. Dobatkin, L.M. Kaputkina et al.*, *Mat. Sci. Eng.* **A387–389**, 244 (2004).
8. *V.N. Gridnev, V.G. Gavriluk*, *Metallofizika*, **4**, N 3, 74 (1982) (in Russian).
9. *M.V. Degtyarev, T.I. Chashchukhina, L.M. Voronova et al.*, *Fiz. Met. Metalloved.* **77**, N 2, 141 (1994) (in Russian).
10. *A.V. Korznikov, Yu.V. Ivanisenko, I.M. Safarov et al.*, *Metally* N 1, 91 (1994) (in Russian).
11. *V.M. Segal, V.I. Reznikov, V.I. Kopylov et al.*, *Structure Formation in Metals*, Nauka i Tekhnika, Minsk (1994) (in Russian).
12. *V. Segal*, *Mater. Sci. Eng.* **338A**, 331 (2002).
13. *A.M. Patselov, V.P. Pilyugin, E.G. Chernyshov et al.*, *Structure and Properties of Nanocrystalline Materials*, N. Noskova, G. Taluts (eds.), Ekaterinburg (1999), p. 37–44 (in Russian).
14. *I.I. Kositsyna, V.V. Sagaradze, V.I. Kopylov*, *FMM* **88**, N 5, 84 (1999) (in Russian).
15. *S.V. Dobatkin*, *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*, T.C. Lowe, R.Z. Valiev (Eds.), *NATO Science Series*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (2000), p. 13–22.

16. *Y. Fukuda, K. Oh-ishi, Z. Horita, T. Langdon*, Acta Mater. **50**, 1359 (2002).
17. *J. Kim, I. Kim, D.H. Shin*, Scr. Mater. **45**, 421 (2001).
18. *S.M.L. Sastry, S.V. Dobatkin, S.V. Sidorova*, Metally N 2, 28 (2004) (in Russian).
19. *S.V. Dobatkin, P.D. Odesskii, R. Pippan et al.*, Metally N 1, 110 (2004) (in Russian).
20. *S.V. Dobatkin, R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, V.N. Konenkova*, Proc. Fourth International Conference On Recrystallization and Related Phenomena (REX'99), Tsukuba City, Japan, 1999, T. Sakai, H.G. Suzuki (eds.), JIM **13**, 913 (1999).

PACS: 61.46.Hk, 62.50.+p, 64.70.Nd, 64.75.+g

В.Н. Варюхин¹, Т.Н. Мельник¹, В.П. Пилюгин², Л.И. Стефанович¹,
Н.Б. Эфрос¹, Б.М. Эфрос¹, В.М. Юрченко¹

АНОМАЛЬНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ε -ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ Fe–Mn, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

Рассмотрено влияние сегрегации Mn на стабилизацию ε -фазы в нанокристаллических (НК) сплавах на основе FeMn, полученных путем интенсивной пластической деформации (ИПД) при помощи высокого гидростатического давления. Такая НК-структура, сформированная при ИПД, приводит к более широкому барическому гистерезису $\alpha/\gamma/\varepsilon$ -превращений в исследуемых материалах. Установлено, что сегрегация марганца из тела зерна ε -фазы на межзеренную границу, имеющая место в данных экспериментах, приводит к появлению внутренних напряжений, сравнимых по величине с внешним гидростатическим давлением и направленных внутрь зерна. Это подавляет обратный $P^{\varepsilon \rightarrow \gamma}$ -переход и может быть одной из причин стабилизации фазы высокого давления при нормальных условиях. Показано, что обратный переход $\varepsilon \rightarrow \gamma$ при отжиге при температуре выше 520 K может быть вызван десегрегацией марганца из границ нанозерен в тело зерна.

Введение

Весьма привлекательным способом получения объемных НК-материалов со средним размером зерна ≤ 100 nm является ИПД.

Если наложить на образец высокое гидростатическое давление, то даже в обычных крупнозернистых образцах чистого α -железа можно получить мартенситную ε -фазу. Тем более это справедливо для аустенитных γ -сплавов Fe–Mn с содержанием марганца от 10 до 30 mass%, где мартенситная фаза имеется уже при нормальном атмосферном давлении. Тогда наложение на образец высокого гидростатического давления просто повышает концентрацию ε -фазы. Однако полученный таким путем мартенсит деформации хотя и имеет большую прочность, чем мартенсит охлаждения, все же не является термодинамически стабильным, т.е. при понижении давления до атмосфер-

ного он исчезает. Иными словами, процесс формирования ε -фазы в условиях гидростатического давления хотя и проявляет гистерезисный характер, но является обратимым как для α -фазы (рис. 1,а), так и для γ -фазы (рис. 1,б). Следует заметить, что для крупнозернистых материалов как в том, так и в другом случае гистерезисная петля является довольно узкой (рис. 1). Чтобы переход в ε -фазу в подобных сплавах сделать необратимым (т.е. стабилизировать мартенсит), нужно каким-то образом раздвинуть гистерезисную петлю.

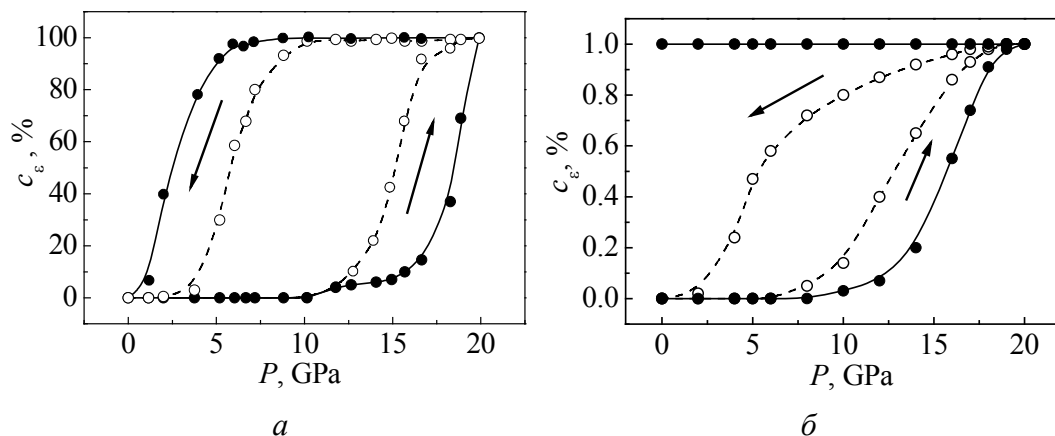


Рис. 1. Гистерезисное поведение α -Fe (а) и Fe₅₅Mn₄₅ (б) при наложении внешнего гидростатического давления; \circ – крупнозернистый материал, \bullet – НК-образец

С этой целью соавторами данной работы в [1] было экспериментально изучено влияние ИПД под давлением на структурно-фазовое состояние FeMn-сплавов. Было показано, что при таких условиях в указанных материалах может быть сформирована НК- или субмикроструктурная (СМК) структура. В результате этих исследований было установлено, что при ИПД сдвигом в ОЦК- α -сплавах Fe с небольшой (до 7 mass%) концентрацией марганца ε -фаза не появляется даже после деформации с $e = 6.5$ под давлением $P = 10$ GPa. Однако в сплавах Fe с концентрацией марганца $c_{\text{Mn}} \approx 40\text{--}55\%$ (γ -фаза) при ИПД сдвигом с $e = 4\text{--}5$ наложение высокого гидростатического давления до 19–20 GPa приводит к практически 100%-ному образованию ε -фазы. Причем этот процесс для γ -фазы оказывается полностью необратимым, так как сформировавшаяся в условиях высокого гидростатического давления ГПУ- ε -фаза остается стабильной даже после снятия давления и при длительной выдержке в нормальных условиях. Исследование температурной стабильности ГПУ- ε -фазы высокого давления в СМК- γ -Fe–Mn-сплавах показало, что только нагрев до температуры выше 520 K инициирует обратное $\varepsilon \rightarrow \gamma$ -превращение.

Целями данной работы являются попытка теоретического обоснования аномального гистерезисного поведения в условиях высокого гидростатического давления НК- и СМК-образцов железомарганцевых сплавов с высоким содержанием Mn, полученных путем ИПД, и выяснение причин стабилизации мартенситной ε -фазы после снятия высокого гидростатического давления.

Основные уравнения

Известно, что даже в крупнозернистых образцах сплавов системы Fe–Mn концентрационная неоднородность марганца в пределах одного зерна может достигать 2.5–4%, причем повышенная его концентрация наблюдается вблизи границ зерен. А это означает, что в железомарганцевых сплавах для Mn имеет место горофильность границ, благодаря которой должна происходить межкристаллитная внутренняя адсорбция атомов марганца. Поэтому естественно предположить, что при развитой системе межзеренных границ относительно мелкие зерна за сравнительно малые времена могут почти полностью очищаться от примесей в процессе сегрегации. Имеется еще один фактор, который может способствовать вышеуказанному процессу – это внешнее гидростатическое давление.

Еще в 60-х годах в работах Шумана [2,3] была предложена, а в работах Соколова и др. [4] развита гипотеза, согласно которой даже в отсутствие внешнего давления ГПУ-ε-фаза возникает под действием сжимающих напряжений в микроучастках железа, где вследствие химической неоднородности мало или практически совсем нет атомов Mn.

Развивая эти представления, исследуем кинетику сегрегационного процесса атомов Mn из тела зерна, состоящего из пластин мартенсита, на его границу для случая нанозерен и сравнительно толстого адсорбционного слоя (межзеренных границ) с учетом наложенного на образец внешнего гидростатического давления и проанализируем результаты этого процесса.

Пусть на НК-твердый раствор системы Fe–Mn с α- или γ-фазой наложено внешнее гидростатическое давление $P \approx 19\text{--}20$ GPa, тело нанозерна представляет собой пластину ε-мартенсита и имеет толщину $2d$, а межзеренная

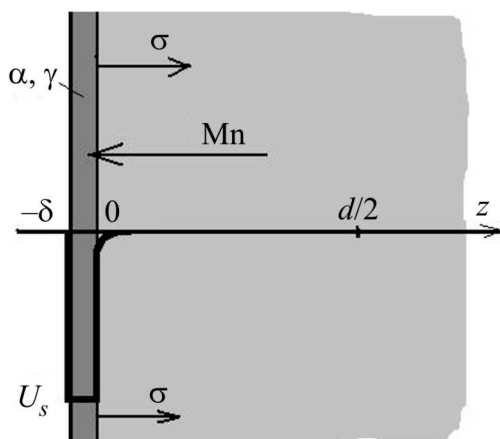


Рис. 2. Схема зависимости потенциальной энергии U_s атома Mn от расстояния до границы: d – полутолщина пластины ε-фазы, δ – толщина адсорбционного слоя; σ – внутреннее напряжение

граница (адсорбционный слой) имеет характерный размер δ , где $d \approx 40\text{--}50$ nm, $\delta \approx 2\text{--}10$ nm. Рассматривая одномерную задачу, начало координат ($z = 0$) выбираем на поверхности пластины (рис. 2). Допустим, что в начальный момент времени атомы Mn распределены в пластине равномерно с объемной концентрацией c_0 . Затем адсорбционный слой начинает обогащаться примесями, а тело зерна – обедняться. В состоянии равновесия, когда концентрация Mn в границе равна равновесной, химические потенциалы Mn в межзеренной границе и объеме равны друг другу. Обмен атомами марганца между пластиной мартенсита и адсорбционным слоем регулируется

граничным условием при $z = 0$. В предположении большой диффузионной проницаемости границы происходит мгновенное выравнивание химических потенциалов Mn в пластине ε -фазы, с одной стороны, и в примыкающей к ней межзеренной границе (α , γ -фаза) – с другой. Для слабого твердого раствора марганца в объеме железа химический потенциал имеет вид

$$\mu_{\varepsilon} = T \ln c(z, t) - p v_{\varepsilon}, \quad (1)$$

где $c(z, t)$ – локальная концентрация примеси, v_{ε} – удельный объем атомов Mn в мартенситной ε -фазе, p – внешнее гидростатическое давление. При этом следует учесть, что концентрация атомов Mn в межзеренной границе $c_s(t)$ может оказаться порядка единицы и они уже будут взаимодействовать между собой. Поэтому их химпотенциал в адсорбционном слое оказывается равным

$$\mu_{\gamma} = T \ln c_s(t) - U_s - c_s(t) |U_{ii}| Z - p v_{\gamma}, \quad (2)$$

где $c_s(t)$ – концентрация Mn в межзеренной границе; v_{ε} – удельный объем атомов Mn в γ -фазе; U_s – энергия, высвобождаемая при выходе одного атома Mn из глубины пластины на ее поверхность; Z – координационное число, и явно учтено, что взаимодействие между атомами Mn внутри зерна U_{ii} носит притягивающий характер. Это известно, например, из работ Богачева и др. [5], когда при отпуске марганцовистых нержавеющей сталей с содержанием марганца 8% наблюдались процессы типа ближнего расслоения по марганцу. При условии быстрого встраивания атомов Mn в границу следует приравнять химпотенциалы (1) и (2) при $z = 0$. Тогда мы приходим к некоторому граничному условию, которое в данном случае приобретает вид изотермы Фаулера, связывающей концентрацию марганца в объеме образца с его концентрацией в адсорбционном слое. В работе [6] это условие было модифицировано для образца конечных размеров. При учете давления оно имеет вид

$$c^e = f(c_s^e) \equiv \frac{2\delta}{d} c_s^e + \frac{c_s^e}{(1 - c_s^e) K(p, T)} \exp\left(-\frac{Z |U_{ii}| c_s^e}{T}\right). \quad (3)$$

Здесь введен обобщенный коэффициент обогащения

$$K(p, T) = \exp\left(\frac{U_s + p \Delta v}{T}\right), \quad (4)$$

где p – наложенное на систему внешнее гидростатическое давление, $\Delta v = v_{\gamma} - v_{\varepsilon}$ – разность удельных объемов атомов Mn в γ - и ε -фазе, причем $\Delta v > 0$. Второе слагаемое в показателе экспоненты можно представить следующим образом:

$$p \Delta v = \frac{p(\rho_{\varepsilon} - \rho_{\gamma})}{n k \rho_{\varepsilon} \rho_{\gamma}}, \quad (5)$$

где p_ε, p_γ – плотности ε - и γ -фаз соответственно, k – постоянная Больцмана, n – число частиц в единице объема. Используя значения $n = 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $p = 20 \text{ ГПа}$, $\rho_\varepsilon = 8.18 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho_\gamma = 8.0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ [7], получаем для выражения (5) оценку $p\Delta v \sim 50 \text{ К}$. Тогда с учетом того, что $U_s = 10^3 \text{ К}$, имеем для коэффициента обогащения значение $K(p, T) = 33$.

Если встраивание примесей в границу происходит быстро, за времена много меньшие, чем d^2/D , то можно считать, что происходит мгновенное выравнивание химических потенциалов в границе и в адсорбционном слое, непосредственно примыкающем к ней. Это означает, что условие (3) справедливо во все моменты времени, если в нем заменить $c_\varepsilon^e \rightarrow c_s(t)$, а $c^e \rightarrow \lim_{z \rightarrow d} c(z, t) = c(0, t)$. В пределе $t \rightarrow \infty$ последнее переходит в (3).

При отсутствии источников и стоков для примесей из закона сохранения числа частиц следует:

$$\frac{dc_s(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \left. \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0}. \quad (6)$$

Уравнения (3) и (6) необходимо дополнить начальным условием. В общем случае задают распределение объемной концентрации $c(z, t)$ в начальный момент времени, т.е. $c(0, 0) \equiv c_0$. При этом $c_s(0)$ находится из (3). Так как в данном случае основной интерес представляет лишь функция, описывающая сегрегацию, т.е. $c_s(t)$, можно ограничиться заданием концентрации $c_s(0)$ в слое адсорбции в начальный момент времени.

Используя известное из теории уравнений параболического типа [9] импедансное соотношение, связывающее производную $\partial c(z, t)/\partial z$ при $z = 0$ со значением концентрации $c(z, t)$ при $z = 0$, можно получить следующее интегральное уравнение, определяющее функцию $c_s(t)$:

$$c_s(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \left(c_0 - \frac{2\delta}{d} c_s(\tau) - \frac{\exp\left[-\frac{Z|U_{ii}|c_s(\tau)}{T}\right]}{K(p, T)[1 - c_s(\tau)]} \right) (t - \tau)^{-1/2} d\tau + c_s(0). \quad (7)$$

Уравнение (7) описывает кинетику и результат процесса сегрегации атомов марганца из тела нанозерна на его границу (равновесное состояние) с учетом таких факторов, как латеральное взаимодействие атомов марганца между собой, конкуренция за место на границе раздела и ограниченность числа атомов марганца в границе нанозерна. Это уравнение в общем случае не может быть решено аналитически. Было проведено численное решение этого уравнения для различных значений исходной объемной концентрации марганца в твердом растворе:

$$c_{01} = 0.05; \quad c_{02} = 0.2; \quad c_{03} = 0.4. \quad (8)$$

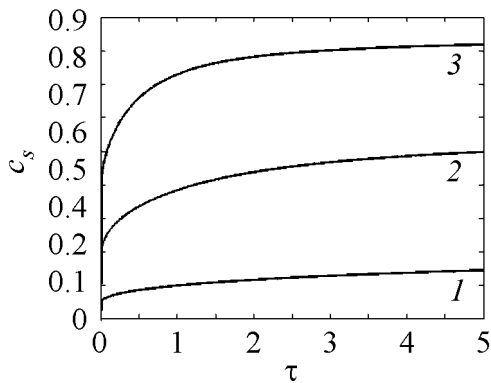


Рис. 3. Эволюция концентрации Mn в границе нанозерна: 1 – $c_{01} = 0.05$; 2 – $c_{02} = 0.2$; 3 – $c_{03} = 0.4$

При этом потенциал взаимодействия атомов марганца U_{ii} оценивали по температуре Дебая, которая согласно [10] составляет 425 ± 50 К, что соответствует $U_{ii} \sim 0.03$ eV.

Результаты этого решения для тех же значений параметров, которые были использованы ранее для предварительных оценок, представлены на рис. 3 в виде трех эволюционных кривых. Они представляют собой зависимости $c_s = c_s(\tau)$ (время измеряли в единицах $\delta^2/D \sim 0.1$ s).

Из этих кривых видно, что как темп сегрегации атомов марганца на межзеренные границы, так и конечный результат существенно зависят от исходной его концентрации в теле нанозерна, а внешнее гидростатическое давление только ускоряет этот процесс. Сегрегация Mn в основном завершается в считанные секунды и уже через время $t \approx 0.5$ s дает приращения концентрации марганца в межзеренных границах соответственно

$$\Delta c_{01} = 0.09; \quad \Delta c_{02} = 0.3; \quad \Delta c_{03} = 0.42. \quad (9)$$

Кроме того, нами был проанализирован процесс выхода марганца из тела нанозерна и в крупнозернистом материале. Из рис. 4,а видно, что в крупнозернистом материале обеднение зерна марганцем продолжается за время порядка 10^6 s, т.е. не успевает произойти за время эксперимента по набору и сбросу гидростатического давления, которое длится порядка 10^4 s. В наноматериале же объем зерна, ввиду его малых размеров, обедняется марганцем за доли секунды (рис. 4,б), что является необходимым условием для формирования ϵ -фазы.

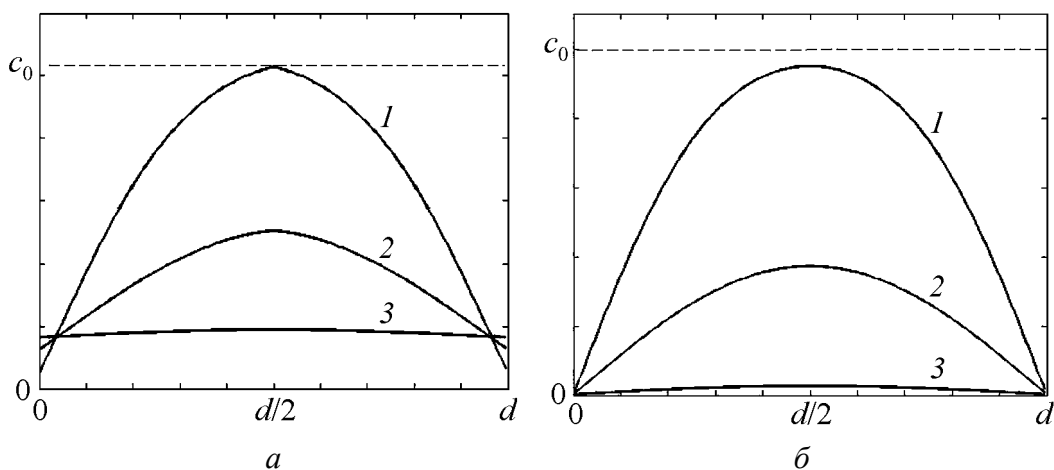


Рис. 4. Изменение концентрационного профиля в объемах крупного ($K(T)/\beta = 5$) (а) и нанокристаллического ($K(T)/\beta = 500$) (б) зерна в зависимости от времени достижения равновесия t_e ($t_e \sim 10^2$ s). Кривые 1, 2, 3 соответствуют $0.1t_e$, $0.5t_e$ и $0.9t_e$

Опираясь на эти представления, естественно предположить, что после ИПД образцов системы Fe–Mn в них формируется НК- или СМК-структура с размером зерен $d \sim 50\text{--}100\text{ nm}$ и развитой системой довольно толстых ($\delta \approx 2\text{--}10\text{ nm}$) неравновесных границ, с высокой плотностью различных дефектов. Если мы имеем дело с γ -твердым раствором, когда $c_{\text{Mn}} > 0.1$, то в случае НК-материала задержку перехода в прямом направлении $P^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ можно объяснить повышением пластичности наноматериала за счет большей толщины и высокой дефектности межзеренных границ, что приводит к демпфированию внешнего гидростатического давления и задержке формирования ГПУ-фазы высокого давления. Казалось бы, по тем же самым причинам и обратный переход $P^{\varepsilon \rightarrow \gamma}$ должен наступать при более высоких давлениях, что будет приводить просто к сдвигу петли деформационного гистерезиса в сторону более высоких давлений. Но на деле обратный переход $P^{\varepsilon \rightarrow \gamma}$ вообще не происходит. В рамках представлений Шумана [2,3], опираясь на приведенные выше теоретические расчеты, можно предположить, что несмотря на малый коэффициент диффузии Mn в Fe в НК-материале уже за времена, меньшие, чем время реального эксперимента по набору давления, может происходить сегрегация марганца из тела зерна в межзеренные границы. А поскольку атомный радиус марганца $R_{\text{Mn}} \approx 0.1365\text{ nm}$, т.е. на 8–10% превышает атомный радиус железа ($R_{\alpha\text{-Fe}} \approx 0.126\text{ nm}$, $R_{\gamma\text{-Fe}} \approx 0.1239\text{ nm}$) [8], то в областях, обедненных атомами марганца, возникают значительные внутренние напряжения $\sigma \sim 1\text{--}1.5\text{ GPa}$ на 1 at.% прироста концентрации Mn в межзеренных границах. Эти напряжения носят дилатационный характер, что и является стабилизирующим фактором для фазы высокого давления, находящейся внутри нанозерна.

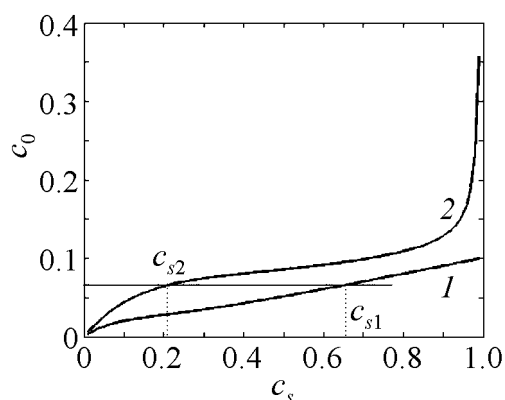


Рис. 5. Зависимости атомной концентрации Mn в объеме зерна c_0 от его атомной концентрации c_s в межзеренной границе (изотермы Фаулера), демонстрирующие процесс десегрегации марганца в тело зерна мартенситной фазы при высоких температурах T , К: 1 – 300, 2 – 600

Поскольку в α -фазе содержание марганца незначительно и растворимость его невелика, даже после сегрегации Mn на границы нанозерен задержка обратного перехода $P^{\varepsilon \rightarrow \alpha}$ хотя и наблюдается, но оказывается недостаточной, чтобы стабилизировать мартенситную фазу после полного снятия внешнего гидростатического давления, так как избыточные внутренние напряжения оказываются при этом меньше 10 GPa.

Анализ отжига ε -фазы, проведенный с помощью изотерм Фаулера (рис. 5), показал, что в процессе отжига НК-материала при температурах выше 520 K наблюдается обратный процесс десегрегации марганца из

межзеренных границ в тело нанозерен. Это приводит к понижению внутренних напряжений в зерне и ухудшает условия стабилизации ϵ -фазы.

Выводы

1. Наши исследования показали, что ввиду ограниченной растворимости марганца в мартенситной ϵ -фазе в условиях высокой горофильности межзеренных границ в железомарганцевом НК-материале за малые времена вследствие межкусталлитной внутренней адсорбции происходит процесс «вымывания» марганца из тела зерна на его границы.

2. Установлено, что происходящая в исследованных материалах при барических $\alpha/\epsilon/\gamma$ -превращениях сегрегация марганца из тела зерна ϵ -фазы в межзеренную границу приводит к возникновению сжимающих внутренних напряжений, сопоставимых по величине с внешним гидростатическим давлением и направленных внутрь нанозерна. Это препятствует обратному переходу $\epsilon \rightarrow \gamma$ и может быть одной из причин стабилизации фазы высокого давления при нормальных условиях.

3. Показано, что обратный переход $\epsilon \rightarrow \gamma$ при отжиге с температурой выше 520 К может быть связан с десегрегацией марганца из границ в тело нанозерен.

1. В.П. Пилюгин, Б.М. Эфрос, С.В. Гладковский, А.М. Пацелов, Е.Г. Чернышев, ФТВД **11**, № 2, 78 (2001).
2. H. Schumann, K Goodknech, Praktische Metallographie **B5**, 322 (1968).
3. H. Schumann, Z. Metallkde. **B60**, 322 (1969).
4. О.Г. Соколов, К.Б. Кацов, Г.В. Карпенко, Сверхпластичность и коррозионно-механическая прочность двухфазных железомарганцевых сплавов, Наукова думка, Киев (1977).
5. И.Н. Богачев, Г.А. Чарушникова, В.В. Овсянников, В.С. Литвинов, ФММ **39**, 1269 (1975).
6. A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams, Surf. Science **515**, 36 (2002).
7. И.Н. Богачев, В.Ф. Еголаев, Структура и свойства железомарганцевых сплавов, Металлургия, Москва (1973).
8. К.Дж. Смитлз, Металлы. Справочник, Металлургия, Москва (1980).
9. И.Т. Араманович, В.И. Левин, Уравнения математической физики, Наука, Москва (1969).
10. В.С. Филиппов, В.С. Литвинов, Ю.Р. Немировский, Стали с метастабильным аустенитом, Металлургия, Москва (1988).

V.N. Varyukhin, T.N. Melnik, V.P. Pilyugin, L.I. Stefanovich, N.B. Efros, B.M. Efros, V.M. Yurchenko

ANOMALOUS HYSTERESIS OF HIGH-PRESSURE ε -PHASE IN NANOCRYSTALLINE Fe–Mn ALLOYS OBTAINED BY THE METHOD OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION

The influence of Mn segregation on the stabilization of ε -phase in FeMn-based nanocrystalline (NC) alloys obtained by severe plastic deformation (SPD) under high hydrostatic pressure has been considered. Such a NC-structure formed under SPD makes hysteresis of baric $\alpha/\gamma/\varepsilon$ -transformations in the investigated materials broader. It is established that segregation of Mn from the bulk of ε -phase grain to intergranular boundary, proceeding in these experiments, gives rise to compressive internal stresses, which are comparable in value with the external hydrostatic pressure and directed inward the nanograin. This inhibits the inverse transition $P^{\varepsilon \rightarrow \gamma}$ and can be one of the reasons of high-pressure phase stabilization under normal conditions. It is shown that the inverse transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma$ in annealing with a temperature higher than 520 K can be caused by desegregation of Mn from the nanograin boundaries into grain bulk.

Fig. 1. Hysteresis behavior of α -Fe (*a*) and Fe₅₅Mn₄₅ (*b*) at HHP application; \circ is a coarse-grained material, \bullet is a nanocrystal sample

Fig. 2. A scheme of the potential energy U_s of Mn atom vs the distance to the boundary; d is the half-thickness of the plate of ε -phase, δ is the thickness of the adsorption layer, σ is the internal stress

Fig. 3. Evolution of Mn concentration within the boundary of a nanograin: 1 – $c_{01} = 0.05$; 2 – $c_{02} = 0.2$; 3 – $c_{03} = 0.4$

Fig. 4. Evolution of concentration profile within the bulk of a rough ($K(T)/\beta = 5$) (*a*) and nanocrystalline ($K(T)/\beta = 500$) (*b*) grain depending on the time of equilibrium achievement t_e ($t_e \sim 10^2$ s). Curves 1, 2, 3 correspond $0.1t_e$, $0.5t_e$ and $0.9t_e$, respectively

Fig. 5. Dependences of Mn atomic concentration within the bulk c_0 on the atomic concentration c_s in the grain boundary (Fowler isotherms) that demonstrate the process of Mn desegregation toward the bulk of martensitic phase grain at high temperatures T , K: 1 – 300, 2 – 600

PACS: 61.72.Bb, 62.20.Fe

Ф.З. Утяшев

РОЛЬ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА И МЕХАНИЗМОВ ДЕФОРМАЦИИ В ИЗМЕЛЬЧЕНИИ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛАХ

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН
ул. С. Халтурина, 39, г. Уфа, 450001, Россия
E-mail: ufz1947@mail.ru

Установлены зависимости, показывающие, что с увеличением масштабного фактора – отношения площади поверхности очага деформации к объему – возрастает накопление зарядовой и соответственно тензорной плотности дислокаций в металлах, что приводит к формированию более мелких зерен.

Интенсивную пластическую деформацию (ИПД) применяют для измельчения зерен в металлах до нанометрических размеров с целью повышения физико-механических свойств. Между величинами измельченных зерен и обрабатываемых образцов наблюдается прямая корреляция [1,2]. Вместе с тем размеры измельченных зерен в конечном счете определяются размерами формирующихся малоугловых фрагментов-ячеек d_f . Согласно соотношению Д. Холта $d_f = C / \sqrt{\rho}$, где C – const, ρ – скалярная плотность дислокаций [3].

В этой связи в работе поставлена задача – определить зависимости плотности зарядовых дислокаций и размеров фрагментов-ячеек от масштабного фактора. В качестве последнего взято отношение площади A поверхности очага деформации к объему V . Эта величина характеризует также среднюю кривизну поверхности, которая с уменьшением поперечного сечения образца возрастает.

1. Предпосылки и подходы

Для решения задачи принимается *гипотеза*, утверждающая, что при холдной деформации приращения кривизны поверхности поликристаллического материала и кривизны-кручения кристаллической решетки в очаге деформации в среднем одинаковы. Основанием для такого утверждения является следующее:

1) справедливость гипотезы для монокристалла. Так, при относительном сдвиге частей монокристалла в плоскости легкого скольжения перемещение

и выход противоположных по знаку N сегментов петель дислокаций на противостоящие поверхности монокристалла приведут к приращению площади ΔA_d на $2Nbl/2$, где l – длина дислокационной петли, т.е.

$$\Delta A_d = Nbl. \quad (1)$$

Разделив части равенства на объем V очага деформации, охватывающий пачку кристаллографических систем скольжения дислокаций, получим

$$\Delta k_d = b\rho' = \beta, \quad (2)$$

где Δk_d – приращение кривизны поверхности, обусловленное образованием на ней дислокационных ступенек, b – вектор Бюргерса, ρ' – плотность зарядовых дислокаций, β – тензорная плотность дислокаций, характеризующая кривизну-кручение кристаллической решетки;

2) неизбежное увеличение площади и соответственно кривизны свободной поверхности при деформации поликристаллического тела. Элементарные относительные приращения площади и кривизны поверхности образца при равномерной деформации имеют вид

$$dA / A = \sum_{ij} d\varepsilon_{ij} \delta_{ij}, \quad (3)$$

$$dk / k = \sum_{ij} d\varepsilon_{ij} \delta_{ij}, \quad (4)$$

где ε_{ij} – компоненты тензора деформации поверхности, δ_{ij} – символ Кронекера;

3) неизбежное приращение кривизны-кручения кристаллической решетки вследствие увеличения плотности дислокаций, границ и угловых разориентировок последних;

4) основополагающее уравнение теории дисклинаций [4]: $\text{div}\beta = 0$, из которого следует, что кривизна-кручение кристаллической решетки возрастает только при выходе сегментов дислокаций на поверхность или при уходе с нее.

В качестве механизмов деформации рассматриваются кристаллографический сдвиг, осуществляемый движением дислокаций, и некристаллографический, осуществляемый движением мезодефектов, в частности ансамблей зернограницных дислокаций (ЗГД).

Механизм измельчения структуры представляется как «самоорганизующийся» процесс эволюции дефектов, приводящий к образованию и пересечению большого количества полосовых структур, возникающих с началом фрагментации вследствие движения мезодефектов (частичных дисклинаций) по границам областей разориентации (малоугловых фрагментов-ячеек). Размеры малоугловых фрагментов и полос взаимосвязаны. Совокупности возникающих малоугловых границ фрагментов, ориентированных в направлении макроскопического сдвига материала, становятся траекториями движе-

ния мезодефектов, образующих при этом полосовые границы. В свою очередь полосовые границы препятствуют коалесценции малоугловых фрагментов при совершенствовании их границ.

2. Зависимость между кривизной поверхности и степенью деформации образца

При равномерном удлинении цилиндрического стержня истинная деформация ε , исходная k_0 и конечная k главная кривизна поверхности стержня соответственно определяются уравнениями:

$$\varepsilon = \ln(L/L_0) = 2 \ln(R_0/R), \quad (5)$$

$$k_0 = 1/R_0, \quad (6)$$

$$k = 1/R, \quad (7)$$

где R_0 и L_0 – исходные, а R и L – конечные значения соответственно радиуса и длины стержня.

Совместное решение уравнений (5)–(7) с заменой $L_0/R_0 = m$ приводит к выражению

$$\Delta k = k - k_0 = (2/R_0) \left\{ \exp(\varepsilon/2) - \left\langle \frac{[\exp(-\varepsilon) - 1]}{m} \right\rangle - 1 \right\}. \quad (8)$$

Принимая во внимание, что для стержня $m \gg 1$, получим

$$\Delta k \approx k_0 [\exp(\varepsilon/2) - 1]. \quad (9)$$

В безразмерном виде кривизна поверхности выразится как

$$k/k_0 = \exp(\varepsilon/2). \quad (10)$$

Поскольку истинная степень деформации определяется длиной траектории деформации и не зависит от ее формы, уравнения (9), (10) можно обобщить для всех методов пластической деформации.

Из уравнения (10) следует:

$$\varepsilon = 2 \ln(k/k_0). \quad (11)$$

3. Плотность дислокаций и размеры малоугловых фрагментов

Средний размер d_f областей разориентации – ячеек, образующихся при фрагментации в металлах, в принципе, можно определить по вышеприведенному соотношению Д.Л. Холта. Однако рассчитать скалярную¹ плотность дислокаций при деформации можно лишь для случая сдвига γ частей монокристалла в плоскостях легкого скольжения. В этом случае сдвиговая

¹ В рассматриваемом случае деформации монокристалла скалярная плотность с большей точностью совпадает с плотностью зарядовых дислокаций.

деформация $\gamma = \rho b l$, где b – вектор Бюргерса, а l – длина траектории сдвига, неизвестная для поликристалла.

До определения зависимости $\rho(\epsilon)$ в поликристаллах сначала сопоставим плотности зарядовых дислокаций, необходимых для осуществления равных макроскопических сдвигов, в крупнозернистом и фрагментированном металле.

Сравнительная оценка плотности дислокаций. Фрагментацию можно рассматривать как «самоорганизующийся» процесс структурных изменений в металле, направленный на устойчивое развитие деформации. Устойчивость деформации обеспечивается тем, что в ходе фрагментации происходит замена множества большеугловых границ, труднопреодолимых для дислокаций, множеством малоугловых границ, которые легко преодолеваются дислокациями.

Пусть макросдвиг как в крупнозернистом, так и во фрагментированном металлах является результатом перемещения дислокаций по некоторой ломаной (зигзагообразной) линии, многократно пересекающей прямую линию l , в направлении которой происходит этот сдвиг. Каждый отрезок ломаной линии поставим в соответствие расстоянию, проходимому дислокациями в плоскостях легкого скольжения между границами зерна или малоуглового фрагмента. В обоих случаях величина сдвига определится суммой проекций векторов Бюргерса подвижных дислокаций, ориентированных параллельно каждому отрезку ломаной линии, на направление прямой линии сдвига. Плотность дислокаций в окрестностях ломаных линий для сравниваемых случаев будет пропорциональна числу дислокаций, а отношение плотностей дислокаций определяется по формуле

$$\rho'_g / \rho'_f = \sum_{i=1}^{M^f} \cos \alpha_i^f / \sum_{i=1}^{M^g} \cos \alpha_i^g, \quad (12)$$

где α_i^f и α_i^g – углы наклона i -го отрезка ломаной линии соответственно во фрагментированной и крупнозернистой структурах по отношению к направлению сдвига. Заменим суммы косинусов углов произведением косинуса среднего угла на число отрезков. Так как длина прямой l , по которой происходит сдвиг, намного больше размера зерен и малоугловых фрагментов, число отрезков определится соотношениями $M^g = l / d_g$ и $M^f = l / d_f$, где d_g и d_f – средние значения размеров соответственно зерен и малоугловых фрагментов. По порядку величины размер зерен $d_g \sim 100 \text{ мкм}$, а размер фрагментов $d_f \sim 0.1 \text{ мкм}$. Косинус малоугловой границы близок к единице, а большеугловой – к 0.5. Отсюда получим $\rho'_g / \rho'_f \sim 5 \cdot 10^2$.

В сущности, для совершения собственно сдвига в крупнозернистом материале необходимо примерно столько же дислокаций, сколько и в металле с фрагментированной структурой или в монокристалле. Однако в

крупнозернистом материале дислокации не способны преодолевать границы зерен. Поэтому сдвиг в них реализуется одновременно с фрагментацией, начинающейся уже при малых (~ 0.2) степенях деформации, и возникающая при этом большая плотность дислокаций преимущественно «тратится на подготовку развития сдвига» – образование новых границ, проницаемых для дислокаций, взамен старых непреодолимых, т.е. на фрагментацию.

Зависимость плотности зарядовых дислокаций от степени деформации. Для вывода уравнения зависимости плотности дислокаций от степени деформации используем выражение (9). Согласно принятым предпосылкам приращение кривизны поверхности и степень деформации запишем в виде сумм:

$$\Delta k = \Delta k_d + \Delta k_m, \quad (13)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_{nc}, \quad (14)$$

где Δk_d – вклад дислокаций, Δk_m – вклад мезодефектов [5], ε_c – вклад кристаллографической компоненты, вносимый дислокациями, ε_{nc} – вклад некристаллографической компоненты, вносимый мезодефектами, в частности ансамблями ЗГД.

После подстановки (13) и (14) в выражение (9) получим

$$\Delta k_d + \Delta k_m \approx k_0 \{ \exp[(\varepsilon_c + \varepsilon_{nc})/2] - 1 \}. \quad (15)$$

Для определения изменений значений ε_c и ε_{nc} при деформации воспользуемся результатами многих экспериментов, показывающих, что при достижении определенной степени деформации фрагменты-ячейки в металлах с нарастанием деформации практически перестают измельчаться. В рамках принятых предпосылок прекращение измельчения можно объяснить тем, что значение кристаллографической компоненты по мере измельчения зерен уменьшается так, что соответствующая ей активность дислокаций становится недостаточной для образования во фрагментах новых скоплений и, следовательно, новых границ, разделяющих фрагменты на более мелкие части. В то же время возрастет значение некристаллографической компоненты деформации, которая не приводит к образованию новых границ, а лишь увеличивает разориентировку уже имеющихся.

Оценить степень накопленной деформации, при которой возникает множество измельченных фрагментов-зерен, необходимое для преимущественного осуществления сдвига по их границам, можно по кинетическому уравнению фрагментации. Последняя, как известно [6], начинается при относительно малой пороговой деформации ($\varepsilon_0 \approx 0.2-0.3$) и при некоторых значениях накопленной деформации завершается образованием почти 100% мелких фрагментов. Пренебрегая относительно малым значением ε_0 , авторы [1] получили кинетическое уравнение фрагментации

$$H = 1 - \exp(-3\varepsilon/2), \quad (16)$$

где $H = V_f/V$ – доля относительного объема, в котором сформировались минимальные по размеру фрагменты. Из этой зависимости следует, что фрагментация завершается при истинных деформациях $\varepsilon \approx 3-4$, что согласуется с экспериментом, например, для Fe [6].

На основании связи процесса фрагментации и механизмов деформации запишем относительные компоненты деформации $c_c = \varepsilon_c/\varepsilon$ и $c_{nc} = \varepsilon_{nc}/\varepsilon$ в виде

$$c_c = \exp(-3\varepsilon/2), \quad (17)$$

$$c_{nc} = 1 - \exp(-3\varepsilon/2). \quad (18)$$

Произведем в (15) замены: $\Delta k_d = \Delta A_d/V = b\rho'$ и $\varepsilon_c = \varepsilon \exp(-3\varepsilon/2)$. В левой части уравнения опустим компоненту, учитывающую приращение кривизны поверхности $\Delta k_m = \Delta A_m/V$ за счет мезодефектов, а в правой части соответственно опустим некристаллографическую компоненту деформации ε_{nc} . В рамках термодинамики необратимых процессов такая процедура оправдана принципом Онзагера [7], из которого следует, что влияние потока дислокаций на приращение кривизны поверхности Δk_m , обусловленное выходом на нее мезодефектов, можно принять таким же, как влияние мезодефектов на приращение кривизны поверхности Δk_d , обусловленное выходом дислокаций. В результате получим

$$\rho' \approx (k_0/b) \{ \exp[0.5\varepsilon \exp(-3\varepsilon/2)] - 1 \}. \quad (19)$$

Если в выражении (19) перенести значение вектора Бюргерса b в левую часть, то получим зависимость изменения тензорной плотности при деформации.

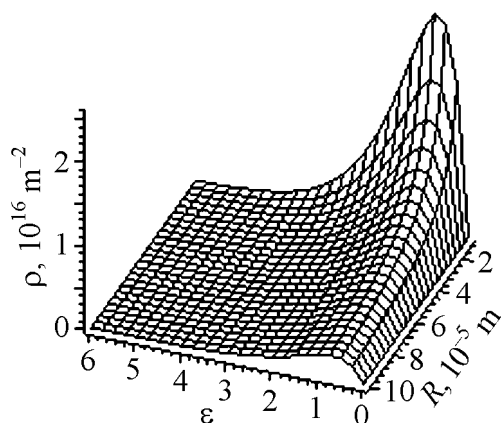


Рис. 1. Зависимость накопления зарядовой плотности дислокаций от степени деформации ε металлического образца из никеля и поперечного размера образца R

При $\varepsilon \approx 0.6-0.7$ и $R_0 = 1/k_0 = \text{const}$ зависимость (19) имеет локальный максимум, величина которого возрастает с уменьшением поперечного сечения образца, т.е. с повышением значения исходной кривизны поверхности (рис. 1). После деформации $\varepsilon \geq 3-4$ плотность зарядовых дислокаций снижается до уровня $\sim 10^{14}-10^{15} \text{ m}^{-2}$.

В целом характер расчетной зависимости качественно согласуется с экспериментальной зависимостью изменения скалярной плотности дислокаций в никеле, показывающей, что при деформациях $\varepsilon \approx 0.6-0.7$ плотность дислокаций достигает максимума или

насыщения в интервале значений 10^{14} – 10^{15} м^{-2} [8]. Отметим также качественное совпадение расчетного значения максимальной плотности дислокаций при $R_0 = 1/k_0 = \text{const}$ с известными данными. Максимальное значение плотности, близкое к 10^{17} м^{-2} , наблюдают в металлических слоях, напыленных на поверхность [9]. Толщина таких слоев обычно составляет от нескольких единиц до десятка микрон. Расчетная зависимость предсказывает такой же по порядку величины результат – близкая к 10^{17} м^{-2} плотность дислокаций достигается в образце толщиной меньше 10^{-5} м , т.е. $< 10 \text{ мкм}$. Увеличение же плотности дислокаций с уменьшением размера поперечного сечения образца отвечает возрастанию роли поверхности как источника дислокаций и «кривизны», поскольку с уменьшением размера поперечного сечения образца увеличивается относительная площадь A/V очага деформации.

Размеры фрагментов. Средний размер фрагментов в соответствии с [2,10] можно определить по выражению

$$d_f = \theta_f / f \Delta K_d, \quad (20)$$

где θ_f – угол разориентировки между фрагментами; $f = 1$ – 2 – коэффициент, учитывающий продольный и поперечный размеры фрагмента относительно направления главной деформации; ΔK_d – накопленная кривизна поверхности.

Используя гипотезу равенства средней кривизны поверхности и кристаллической решетки, вычислим значение ΔK_d как интеграл зависимости изменения тензорной плоскости дислокаций по траектории деформации:

$$\Delta K_d = \int_0^\varepsilon b \rho' d\varepsilon = k_0 \int_0^\varepsilon \{ \exp[0.5\varepsilon \exp(-3\varepsilon/2)] - 1 \} d\varepsilon, \quad (21)$$

где $k_0 = A_0/V \approx 2/R_0$ – исходная кривизна поверхности образца.

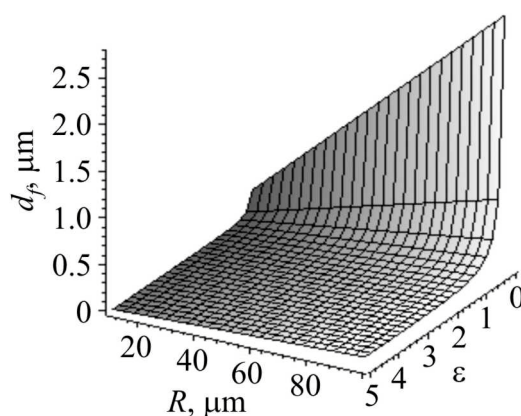


Рис. 2. Зависимость размеров малоугловых фрагментов d_f в никеле от степени деформации ε и поперечного размера образца R

Значение ΔK_d при постоянном значении поперечного размера образца с увеличением ε возрастает по экспоненте. Если принять разориентировку границ фрагментов равной разориентировке стенки краевых дислокаций $\sim 0.1^\circ$, то график зависимости размеров фрагментов в никеле от степени деформации и поперечного размера образца примет вид, показанный на рис. 2. Видно, что в интервале деформаций от 0 до $\varepsilon = 3$ – 4 размеры фрагментов интенсивно сокращаются с уменьшением поперечного сечения образца R_0 (с увеличением k_0).

Обсуждение результатов

Кривизна как характеристика деформированного состояния. Во многих работах для определения степени деформации при кручении используют выражения, в которых $\varepsilon \propto R$, поэтому при $R \rightarrow 0$ в центральной части диска получают значения $\varepsilon \rightarrow 0$. Между тем эксперименты показывают, что в центральной части тонкого (например, толщиной $h = 0.2$ mm) диска после 3–5 оборотов формируются мелкие зерна, размеры которых несущественно отличаются от размеров измельченных зерен на периферии диска, что свидетельствует о накоплении большой деформации в центре.

Степени деформации в центре тонкого диска при кручении под давлением можно оценить по накопленной кривизне-кручению: $k_t = h/2\pi n/[R^2 + (h/2\pi n)^2]$, где n – число оборотов, h – толщина диска. Мысленно выделим в окрестностях центра диска ($R \rightarrow 0$) прямую линию, параллельную оси. После 3–5 оборотов диска прямая приобретет форму винтовой линии с величиной кручения $k_t \approx 2\pi n/h = 2\pi(3-5)/0.2 \approx (94-157) \text{ mm}^{-1}$. Подставив это значение и $k_0 \approx 2/h = 10 \text{ mm}^{-1}$ в формулу (11), получим $\varepsilon \approx 4.5-5.5$ – достаточно большое значение накопленной деформации, объясняющее измельчение зерен в центре диска.

Плотность дислокаций. Экспериментальными методами обычно определяют скалярную плотность дислокаций. Типичный характер зависимости изменения скалярной плотности от степени деформации имеет вид кривой с насыщением или с некоторым максимумом. Судя по такой кривой, представленной в [8] для Ni, интенсивный рост плотности от $\rho \sim 10^{10} \text{ m}^{-2}$ до $\rho \sim (2-3) \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ происходит в интервале деформаций от 0 до 0.3. При деформации $\varepsilon \geq 0.6-0.7$ кривая плотности выходит на плато со значением скалярной плотности $\rho \sim (5-6) \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$.

Скалярную плотность рассчитывают по общему количеству дислокаций, предполагая, что в их скоплениях присутствуют дислокации разных знаков. Если бы при больших деформациях движение дислокаций было хаотичным, то наиболее вероятным следовало бы ожидать, что в дислокационных скоплениях общее количество дислокаций примерно вдвое превышает число однозначных дислокаций одного типа. Однако практически с началом фрагментации движение зарядных сегментов петель дислокации происходит в направлении массопереноса – атомы из зоны сжатия образца перемещаются в зону растяжения. Поэтому возникающие скопления дислокаций, по-видимому, состоят преимущественно из дислокаций одного знака, тогда $\rho' \approx \rho$.

Полученные зависимости ρ' и β при $\varepsilon \geq 0.6-0.7$ отражают среднюю кривизну-кручение кристаллической решетки, внесенную в нее возникшими при деформации скоплениями дислокаций. Собственно сами дислокации в плотных скоплениях, обособляющих несовершенные ячейки, исчезают вследствие слияния ядер при релаксационном преобразовании несовершенных границ таких ячеек в совершенные границы блоков. Для кривизны-

кручения кристаллической решетки это не существенно, поскольку преобразование несовершенных дислокационных границ в совершенные стенки дислокаций происходит с «сохранением» угла разворота [9]. Поэтому максимальная плотность зарядовых дислокаций, с точностью до b равная максимальной тензорной плотности дислокаций в сильнодеформированных металлах, характеризует не концентрацию дислокаций, а максимальную кривизну-кручение, приобретенную металлом при холодной деформации.

Размеры фрагментов. Образованию мелких зерен предшествует образование малоугловых фрагментов-ячеек, которые определяют размеры мелких зерен. Для металлов в соотношении Д. Холта $C = 16$. При $\rho_{\max} \sim 10^{17} \text{ м}^{-2}$ имеем $d_f^{\min} \sim 500 \text{ нм}$. Такие зерна получают в металлах после всестороннейковки, РКУ и винтового прессования.

При кручении тонких металлических дисков нередко образуются фрагменты и зерна $\sim 100 \text{ нм}$ и менее, а при шаровом размоле порошков и при влочении проволоки со степенью $\sim 99.98\%$ – нанофрагменты и нанозерна с размерами по порядку величины $\sim 10 \text{ нм}$. В этих процессах очаг деформации у деформируемых объектов меньше, чем у массивных заготовок, деформируемых методами прессования иковки. Соотношение Д. Холта не допускает формирования таких столь малых фрагментов-ячеек, поскольку для этого требуется недостижимая в металлах плотность дислокаций $\sim 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Приведенное соотношение (20) такую возможность прогнозирует, если достигается большое значение накопленной кривизны ΔK_d , зависящее не только от максимальной плотности дислокаций, но и от степени ее снижения в ходе деформации. Это соотношение «объясняет» влияние масштабного фактора на размеры зерен. Из него также следует, что для предельного измельчения фрагментов и зерен в металлах необходимо ужесточение размеров очага деформации и/или создание компромиссных условий для развития большой деформации, направленных на снижение скорости возврата и в то же время на поддержание достаточной активности кристаллографического механизма деформации.

Заключение

В работе показана роль масштабного фактора – отношения площади поверхности очага деформации к его объему в структурообразовании при ИПД. Получены зависимости, позволяющие прогнозировать повышение плотности дислокаций и уменьшение размеров фрагментов в зависимости от размера поперечного сечения образца при холодной деформации.

1. Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб, ФММ **101**, 311 (2006).
2. F.Z. Utyashev, G.I. Raab, Rev. Adv. Mater. Sci. № 11, 137 (2006).
3. Э.В. Козлов, Вопросы материаловедения № 1 (29), 50 (2002).
4. P. de Vum, Континуальная теория дисклинаций, Мир, Москва (1977).

5. К. Оура, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма, Введение в физику поверхности, Наука, Москва (2006).
6. В.В. Рыбин, Вопросы материаловедения № 1 (29), 11 (2002).
7. Дж. Кристиан, Теория превращений в сплавах. Ч. 1, Мир, Москва (1978).
8. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
9. М.А. Штремель, Прочность сплавов. Ч. 1, МИСИС, Москва (1997).
10. Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб, ФММ **104**, 605 (2007).

F.Z. Utyashev

THE ROLE OF SCALING FACTOR AND DEFORMATION MECHANISMS IN REFINEMENT OF METAL STRUCTURE

Dependences have been defined to show the increasing accumulation of the charge and tensor dislocation densities in metals and the formation of finer grains due to the increase of scaling factor – the ratio between the area of deformation site surface and the volume.

Fig. 1. Dependence of dislocation charge density accumulation on deformation degree ε for nickel sample and on cross-section R

Fig. 2. Dependence of low-angle fragment size d_f in nickel on deformation degree ε and cross-section R

PACS: 81.40.Rs

М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.Н. Зверев, В.И. Внуков, И.С. Желтякова

МИКРОСТРУКТУРА И КРИТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ ТОКА ЛЕНТОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ СЛОЯМИ ИЗ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СПЛАВОВ Nb–Ti

Институт физики твердого тела РАН

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

E-mail: korzhov@issp.ac.ru

Исследованы структура и критическая плотность тока многослойных ленточных композитов, в которых сверхпроводящие слои из деформируемых сплавов Nb–Ti наноразмерной толщины чередовались с такими же слоями из ниобия. Композиты получены 3-этапной прокаткой многослойных пакетов вначале на вакуумном прокатном стане с нагревом до 950 °С, а затем прокаткой при комнатной температуре. Микроструктура поперечных сечений изучена методом растровой электронной микроскопии. Измерениями критического тока показано, что Nb-слои вызывали очень сильный пиннинг сверхпроводящих вихрей на границе сверхпроводник–нормальный металл. Об этом свидетельствовали большие значения анизотропии критической плотности тока при толщине слоев 10 нм и меньше.

Критическая плотность тока в сверхпроводниках является структурно-зависящей характеристикой материала. Это связано с тем, что такие структурные дефекты, как дислокации, выделения второй фазы, границы зерен, межфазные границы служат центрами закрепления сверхпроводящих вихрей. Причем межфазные границы сверхпроводник–нормальный металл являются наиболее эффективными из них [1]. В связи с этим плоские проводники с закономерным расположением чередующихся несверхпроводящих и сверхпроводящих слоев наноразмерной толщины представляют большой научный и практический интерес.

Работа в этом направлении начиналась с многослойных композитов Cu–Nb с целью исследования поведения механических свойств с уменьшением толщины слоев меди и ниобия вплоть до нескольких нанометров [2,3]. Но поскольку ниобий сам является сверхпроводником 2-го рода, были измерены критические плотности тока j_c исследуемого ленточного композита. Оказалось, что для холоднодеформированных образцов отношение j_c при параллельной ориентации плоскости ленты и направления магнитного поля к j_c при перпендикулярной ориентации равнялось 410 в полях 0.5–0.6 Т [4]. Та-

кая большая анизотропия критической плотности тока свидетельствовала о сильном закреплении сверхпроводящих вихрей на межслойных границах между несверхпроводящей медью и сверхпроводящим ниобием.

Цель настоящей работы – исследование структуры и критической плотности тока многослойных композитов, в которых сверхпроводящие слои состоят из деформируемых сплавов Nb–Ti двух составов с 31 и 50% Ti (здесь и далее – mass%).

1. Строение композитов и методика исследования

Исследовали две серии многослойных композитных лент, в каждой из которых представлено по пять вариантов ленточных проводников, отличающихся конструкцией и количеством слоев. Все ленты были толщиной 0.3 mm. Ленты, содержащие наибольшее количество слоев, дополнительно прокатывали до толщин 0.15 и 0.075 mm.

Ленты 1-й серии содержали чередующиеся слои ниобия и сплава Nb–50% Ti. Количество слоев ниобия и сплава изменялось соответственно от 675 и 540 до 7440 и 6975. Расчетные толщины слоев ниобия и Nb–Ti-сплава были одинаковы и при общей толщине ленты, равной 0.3 mm, изменялись соответственно в интервале от 119.5 до 10.1 nm. Через равные количества слоев сплава и ниобия располагались слои из меди. Их количество, считая два наружных слоя, равнялось 16. Толщина Cu-слоев 9.7 μm . Этот проводник являлся прототипом сверхпроводящих материалов, которые всегда содержат медь в качестве стабилизатора. Коэффициент заполнения для сплава Nb–Ti составлял 0.215–0.234. Так как измерения критического тока I_c проводили при температуре жидкого гелия во внешнем магнитном поле до 7 T, создаваемом сверхпроводящим соленоидом, то уже в полях выше 0.1–0.2 T ниобий, благодаря своему малому второму критическому магнитному полю, становился несверхпроводящим и мог исполнять роль эффективного центра закрепления сверхпроводящих вихрей. Кроме того, в лентах этой серии слои ниобия служили диффузионными барьерами против взаимодействия меди с титаном.

Многослойные ленты 2-й серии отличались тем, что содержали только два наружных Cu-слоя толщиной $\sim 9 \mu\text{m}$, ниобий-титановый сплав имел состав Nb–31% Ti и слои ниобия и сплава были различными по толщине. Расчетная толщина Nb-слоя при общей толщине ленты, равной 0.3 mm, изменялась от 90.9 до 7.9 nm, при этом их количество увеличивалось от 1395 до 14880 соответственно. Для Nb–Ti-слоя расчетная толщина уменьшалась в диапазоне от 138.5 до 11.8 nm, количество изменялось от 1116 до 13950 соответственно.

Ленты получали методом поэтапной прокатки. Каждый этап состоял из трех операций: 1) сборки пакета из фольг ниобия и сплава Nb–Ti, 2) горячей прокатки многослойного пакета и 3) прокатки полученной многослойной заготовки при комнатной температуре. Горячую прокатку проводили на вакуумном прокатном стане с нагревом до температуры 950°C за один или два прохода с деформацией за один проход $\sim 25\%$. Такой режим прокатки и спе-

циальная подготовка соприкасающихся поверхностей всех фольг, составляющих пакет, гарантировали получение на выходе монолитной заготовки. При получении композитов 2-й серии к первой операции добавлялась вакуумная диффузионная сварка пакетов под давлением.

На втором этапе пакет собирали из фольг после первого этапа, на третьем – из фольг после второго этапа и Си-фольг.

Микроструктуру поперечных сечений многослойных композитных лент исследовали методом растровой электронной микроскопии.

Критический ток измеряли при 4.2 К в магнитных полях до 7 Т. Магнитное поле создавали сверхпроводящим соленоидом. Плоскость прокатки ленты ориентировали параллельно и перпендикулярно направлению магнитного поля. Протекание транспортного тока в обоих случаях было перпендикулярно магнитному полю соленоида. В первом случае, в отличие от второго, должно было иметь место закрепление сверхпроводящих вихрей на межслойных границах.

2. Микроструктура многослойных композитов

На рис. 1 представлена микроструктура поперечного сечения многослойной ленты 1-й серии, содержащей 1170 слоев из сверхпроводящего сплава Nb–50% Ti расчетной толщиной 57.3 nm. При малом увеличении (рис. 1,а) видны все 16 Си-слоев толщиной ~ 10 μm (они темного цвета), чередующиеся с 15 «многослойными слоями», каждый из которых содержит 78 слоев из сплава Nb–Ti, чередующихся со слоями из ниобия. На рис. 1,б, где показана микроструктура поперечного сечения, полностью приходящегося на «многослойный слой» из слоев ниобия и сплава, Nb–Ti-слои выглядят темными полосами, Nb-слои – светлыми.

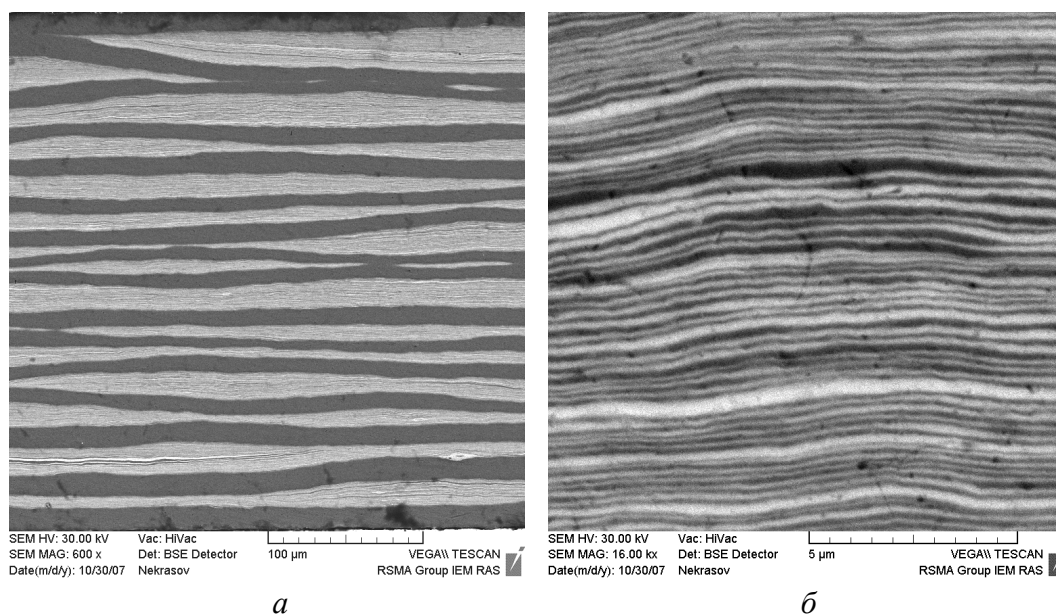


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения многослойной композитной ленты 1-й серии перпендикулярно направлению прокатки при двух различных увеличениях

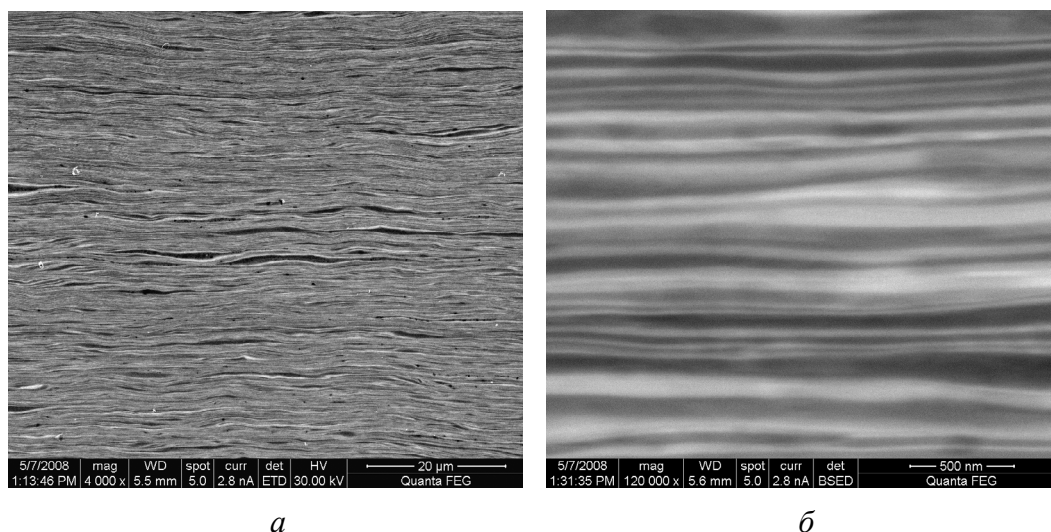


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения многослойной композитной ленты 2-й серии параллельно направлению прокатки при двух различных увеличениях

Обращают на себя внимание (см. рис. 1,а) изменение общей толщины «многослойных слоев» и наличие мест локального схлопывания медных слоев. Такие случаи еще больше были выражены в микроструктуре поперечных сечений, вырезанных параллельно направлению прокатки ленты. Конечно, это не означало наличия разрыва всего «многослойного слоя» в данном месте, поскольку в другом сечении, скорее всего, наблюдалась противоположная картина. Поэтому непрерывность токовых путей в ленте не должна была нарушаться. Но сам факт заставил предпринять действия для выравнивания толщины «многослойного слоя». Первое, что предстояло сделать, это существенно уменьшить толщину Cu -слоев как наиболее пластичной составляющей композита. В качестве эксперимента в многослойных лентах 2-й серии оставлены только два наружных Cu -слоя.

На рис. 2 показана микроструктура поперечного сечения многослойной композитной ленты 2-й серии, содержащей 2340 слоев из сплава Nb-31\% Ti расчетной толщиной 67.2 nm, чередующихся со слоями из ниобия толщиной 43.8 nm. Неодинаковая толщина слоев из сплава и ниобия вызвана тем, что при сборке пакетов использовали Nb -фольги толщиной 0.2 mm и фольги сплава толщиной 0.3 mm. При такой конструкции композита удалось получить хорошую ламинарную структуру чередующихся слоев.

3. Токонесущая способность многослойных композитов

Образцы многослойных композитов, на которых измерялся критический ток I_c , предварительно подвергали деформации с последующим низкотемпературным отжигом при 360–400°C в течение 3 h. В процессе отжига взаимный твердый раствор ниобия и титана претерпевал распад с выделением α -фазы, которая представляла собой твердый раствор ниобия в $\alpha\text{-Ti}$ и частицы которой являлись дополнительными центрами закрепления сверхпроводящих вихрей.

Эксперимент заключался в определении значений I_c по вольт-амперным характеристикам, каждую из которых снимали при фиксированном значении магнитного поля H . Критическую плотность тока j_c рассчитывали на все сечение образца. Ее мы называем конструктивной критической плотностью тока j_c^{str} .

Зависимость j_c^{str} от расчетной толщины слоя из сверхпроводящего сплава Nb–31% Ti при параллельной ориентации плоскости прокатки и направления магнитного поля показана на рис. 3,а. Видно, что с уменьшением толщины критическая плотность тока монотонно повышалась. При толщине 10 nm она достигала $(4-6) \cdot 10^4$ А/см² в поле 6 Т и при дальнейшем уменьшении толщины оставалась на этом уровне. При перпендикулярной ориентации плоскости прокатки и направления магнитного поля (рис. 3,б) такой картины не наблюдали. Более того, при толщине сверхпроводящего слоя меньше 10 nm наблюдали некоторое снижение критической плотности тока.

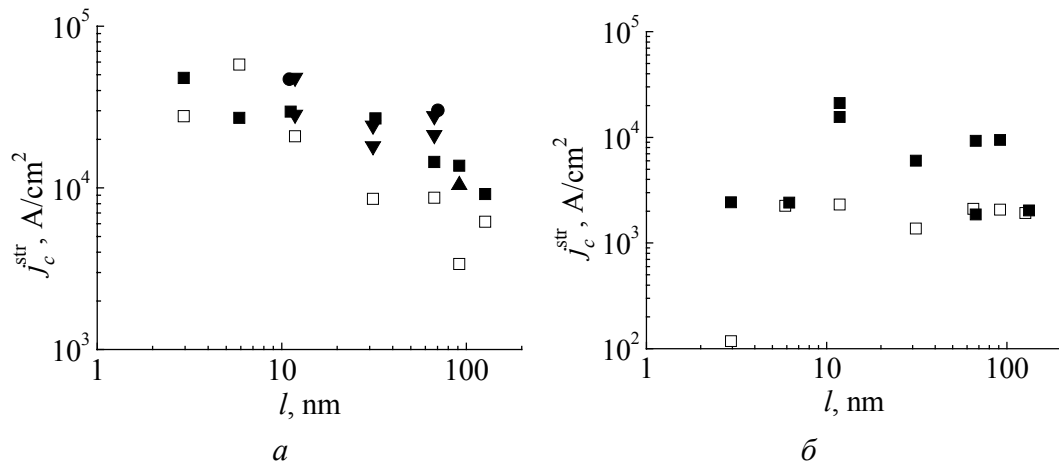


Рис. 3. Зависимости конструктивной критической плотности тока от расчетной толщины слоя l из сверхпроводящего сплава Nb–31% Ti при параллельной (а) и перпендикулярной (б) ориентации плоскости прокатки и направления магнитного поля относительно друг друга: □ – образцы после прокатки; ■, ●, ▲ и ▼ – после прокатки и отжига при 360°C/3 h. Магнитное поле, Т: □ и ■ – 6; ● – 6.5; ▲ – 7; ▼ – 5

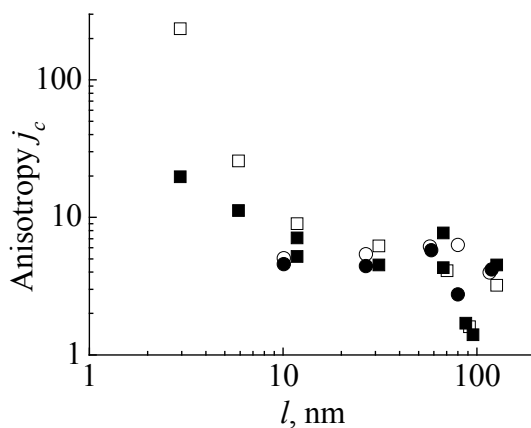


Рис. 4. Анизотропия критической плотности тока в зависимости от расчетной толщины слоя l из сплавов ниобия с 31 (□, ■) и 50% Ti (○, ●) в магнитном поле 6 Т: □ и ○ – образцы после прокатки; ■ – после прокатки и отжига при 360°C/3 h; ● – после прокатки + 400°C/3 h

Характеристикой, подтверждающей закрепление сверхпроводящих вихрей на протяженных плоских дефектах, какими были слои из ниобия, является анизотропия критической плотности тока j_c – отношение $j_{c\parallel}/j_{c\perp}$, где $j_{c\parallel}$ и $j_{c\perp}$ – критические плотности тока соответственно при параллельной и перпендикулярной ориентации плоскости прокатки ленты и направления магнитного поля. Зависимость анизотропии от расчетной толщины сверхпроводящего слоя представлена на рис. 4. При уменьшении толщины слоев анизотропия увеличивалась от 3–5 для лент с толщиной слоев, равной 126.8 nm, до 11–20 для лент с расчетной толщиной слоев ~ 5.5 nm, прокатанных до 0.15 mm и отожженных при 360°C. Наибольшего значения (235) анизотропия достигала в лентах с толщиной Nb–Ti-слоя, равной ~ 3 nm, которые прокатывали до толщины 75 μm . Такие высокие значения $j_{c\parallel}/j_{c\perp}$ свидетельствовали об очень сильном пиннинге (закреплении) сверхпроводящих вихрей на границах сверхпроводник–несверхпроводник, создаваемом в многослойной ленте слоями ниобия, который уже в полях более 0.1–0.2 Т становился несверхпроводящим.

Выводы

1. С помощью 3-этапной деформации прокаткой многослойных пакетов получены опытные образцы многослойных композитных лент, содержащих слои из сверхпроводящих сплавов ниобия с 31 и 50% Ti наноразмерной толщины, чередующиеся со слоями из ниобия такой же толщины.

2. Измерениями критического тока в зависимости от магнитного поля было показано, что Nb-слои вызывали очень сильный пиннинг сверхпроводящих вихрей на границе сверхпроводник–нормальный металл. Об этом свидетельствовали большие значения анизотропии критической плотности тока, особенно в области толщины слоев 10 nm и меньше, и повышение самой критической плотности тока при уменьшении расчетной толщины слоев.

1. И.А. Баранов, Ю.Ф. Бычков, В.П. Коржов, В.А. Мальцев, М.П. Славгородский, Р.С. Шмулевич, в сб.: Сверхпроводящие сплавы и соединения, Наука, Москва (1972), с. 140–147.
2. M.I. Karpov, V.I. Vnukov, N.V. Medved, K.G. Volkov, I.I. Khodoss, Proc. of 15th International Plansee Seminar, 28 May–1 June, Reutte, Austria, 2001, G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner (eds.), Plansee Holding AG, Reutte (2001), vol. 1, p. 636–646.
3. М.И. Карпов, В.И. Внуков, Б.А. Гнесин, Г.Е. Абросимова, Л.А. Фролова, И.С. Терехова, В.П. Коржов, И.И. Ходос, Деформация и разрушение материалов № 11, 2 (2007).
4. М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, К.Г. Волков, Н.В. Медведь, Материаловедение № 1, 43 (2005).

M.I. Karpov, V.P. Korzhov, V.N. Zverev, V.I. Vnukov, I.S. Zheltyakova

MICROSTRUCTURE AND CRITICAL CURRENT DENSITY OF TAPE COMPOSITES WITH NANOSIZE LAYERS OUT OF SUPERCONDUCTING ALLOYS Nb–Ti

The microstructure and the critical current density of the tape multilayer composites with superconducting layers of the nanosize thickness out of the deformable alloys Nb–Ti interchanged with Nb-layers of the same thickness were investigated. The composites were obtained by means of the 3-stage rolling of the multilayer packets, at first at a vacuum mill with the heating to 950°C and then by rolling at the room temperature. The microstructure of the cross-sections was investigated by the scanning/transmission electron microscopy. Measurements of the critical current have shown that the Nb-layers caused a very strong pinning of the superconducting vortices at the superconductor–normal metal boundary. This is evidenced by high values of the critical-current density anisotropy for 10 nm-thick and less layers.

Fig. 1. Microstructure of the cross-section of multilayer composite tape of the first series perpendicularly to the direction of rolling for two different magnifications

Fig. 2. Microstructure of the cross-section of multilayer composite tape of the second series paralleled to the direction of rolling for two different magnifications

Fig. 3. Dependences of the structural critical current density on calculated thickness of the layer l of superconducting (Nb–31% Ti)-alloy for paralleled (a) and perpendicular (b) orientation of the rolling plane and the direction of the magnetic field relative to each other: □ – the specimens after rolling; ■, ●, ▲ and ▼ – the specimens after rolling and annealing at 360°C/3 h. The magnetic field, T: □ and ■ – 6; ● – 6.5; ▲ – 7; ▼ – 5

Fig. 4. Anisotropy of the critical current density depending on calculated thickness of the layer l of niobium alloys with 31 (□, ■) and 50% Ti (○, ●) in the magnetic field of 6 T: □ and ○ – the specimens after rolling; ■ – the specimens after rolling and annealing at 360°C/3 h; ● – after rolling + 400°C/3 h

PACS: 62.20.Fe

Я.Е. Бейгельзимер

НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ ПО ПОВОДУ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ, ОСНОВАННЫЕ НА ИХ АНАЛОГИИ С ТУРБУЛЕНТНОСТЬЮ

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

Обосновывается аналогия большой пластической деформации поликристаллов с турбулентным течением жидкостей. Из этой аналогии вытекает объяснение целого ряда эффектов, проявляющихся при больших деформациях и не получивших пока объяснение в рамках теории пластичности. Предлагается феноменологический критерий, характеризующий турбулентность поликристаллов.

Введение

В настоящее время имеется ряд интересных вопросов, лежащих на стыке механики больших пластических деформаций и материаловедения, которые пока не получили окончательных ответов. Например, почему для многих металлов при относительно малых деформациях характерна «единая кривая течения» для осадки и кручения, а при больших деформациях эти кривые резко расходятся? Почему происходит насыщение в упрочнении металлов после нескольких циклов обработки равноканальным угловым прессованием (РКУП) или винтовой экструзией (ВЭ), а последующая обработка этих материалов прокаткой или прямой экструзией позволяет повысить их предел текучести? Почему после нескольких циклов обработки РКУП или ВЭ пластичность металлов перестает снижаться или даже возрастает? Почему в субмикроструктурных материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации (ИПД), не находят микронесплошностей, хотя после таких же деформаций другими методами они имеются?

С нашей точки зрения, возможные ответы на эти и другие вопросы позволяет дать аналогия большой пластической деформации поликристаллов с турбулентностью жидкостей. Об этом данная статья.

1. Суть аналогии

Теоретически [1,2] и экспериментально [3,4] показано, что во время пластической деформации поликристаллического агрегата в нем возникают внутренние напряжения, приводящие к изгибам и поворотам кристаллической решетки, что может быть описано случайным вихревым полем смещений. При определенном значении кривизны решетки энергетически выгодным становится образование границы разориентации, приводящей к снижению упругой энергии кристалла. Последняя частично переходит в упругую энергию образовавшихся более мелких фрагментов и поверхностную энергию границ раздела между ними, а частично диссипируется при аккомодации упомянутых фрагментов друг к другу и к окружению. При этом относительные развороты элементов поликристалла постепенно проникают на более низкие масштабные уровни, что вызывает появление все более мелких пульсаций в случайном вихревом поле смещений. Возможность проскальзывания по границам деформационного происхождения приводит к тому, что при достаточно малых размерах фрагментов процесс их деления прекращается [5]. Минимальный размер фрагментов для данного материала определяется условиями деформирования (схемой и скоростью деформации, температурой, гидростатическим давлением).

Описанная картина напоминает развитие турбулентности в жидкостях, когда вихри большего масштаба теряют устойчивость, образуя вихри меньшего масштаба, отдавая им при этом кинетическую энергию. В результате последняя переходит от верхних уровней к нижним до тех пор, пока не достигнет вихрей минимального размера, где и рассеивается из-за вязкости [6]. Отличие процесса фрагментации от турбулентности состоит в том, что в случае поликристалла вместо кинетической энергии фигурирует потенциальная энергия его упругой деформации.

Сказанное выше позволяет рассматривать процесс фрагментации поликристаллов как аналог турбулентности жидкости. На это указывал еще Дж. Тейлор [7], отмечая, что как в первом, так и во втором случаях возникают стохастические поля напряжений и смещений, которые характеризуются наличием пульсаций различных масштабов. Об этом свидетельствуют и микроструктуры поликристаллов [8,9], которые своим случайным строением напоминают картины турбулентного течения жидкостей [10].

Указанная аналогия является конструктивной и позволяет применить некоторые идеи, оправдавшие себя при исследовании турбулентности, для описания пластических деформаций и разрушения. Прежде всего это касается представлений о самоподобной структуре случайных полей напряжений и смещений. Так, в работе [11] для описания процесса множественного разрушения твердых тел применена гипотеза самоподобного развития ансамбля микротрещин. В работе [5] в основу модели фрагментации и разрушения металлов положены гипотезы о самоподобном развитии сети высокоугловых границ и о предельном размере фрагментов.

Далее представлены некоторые новые соображения по поводу большой пластической деформации, основанные на указанной аналогии.

2. Феноменологический параметр, характеризующий «турбулентность» поликристаллов

Введем безразмерный параметр, который был бы аналогичен, в определенном смысле, числу Рейнольдса и характеризовал «турбулентность» поликристаллов. Число Рейнольдса, по сути, является отношением кинетической энергии единицы объема жидкости к удельной энергии диссипации. Тем самым оно характеризует жидкость в плане эффективности рассеивания подводимой энергии. Аналогичный параметр для поликристалла имеет вид

$$R' = \frac{\text{Работа деформации}}{\text{Энергия диссипации}}. \quad (1)$$

Рассматривая соотношение (1) на бесконечно малом промежутке времени dt , в случае одноосного растяжения получаем

$$R' = \frac{\sigma_{\text{act}} (\dot{e}_{\text{el}} + \dot{e}_{\text{pl}}) dt}{\sigma_{\text{act}} \dot{e}_{\text{pl}} dt} = 1 + \frac{1}{E} \frac{d\sigma_{\text{act}}}{de_{\text{pl}}}, \quad (2)$$

где σ_{act} – истинное напряжение; \dot{e}_{el} и \dot{e}_{pl} – скорость соответственно упругой и пластической деформации; E – модуль Юнга.

С нашей точки зрения, выражение (2) следует рассматривать как эвристическую подсказку, указывающую на то, что коэффициент деформационного упрочнения $d\sigma_{\text{act}}/de_{\text{pl}}$, который в настоящее время успешно используется для выявления стадий деформационного упрочнения [12,13], может характеризовать развитие «турбулентности» поликристалла.

Согласно работе [5] на стадии интенсивной фрагментации происходит автомодельный рост сети высокоугловых границ, что обуславливает степенную зависимость

$$\sigma_{\text{act}} \sim e_{\text{pl}}^n. \quad (3)$$

Это показывает, что в качестве безразмерного параметра, характеризующего «турбулентность» поликристалла (т.е. интенсивность образования высокоугловых границ), можно было бы принять

$$R = \left(\frac{1}{\sigma_{\text{act}}} \frac{d\sigma_{\text{act}}}{de_{\text{pl}}} \right)^{-1}. \quad (4)$$

Действительно, учитывая (3) в (4), получаем, что при интенсивном образовании высокоугловых границ параметр R имеет промежуточную асимптотику

$$R \sim \frac{1}{n} e_{\text{pl}}. \quad (5)$$

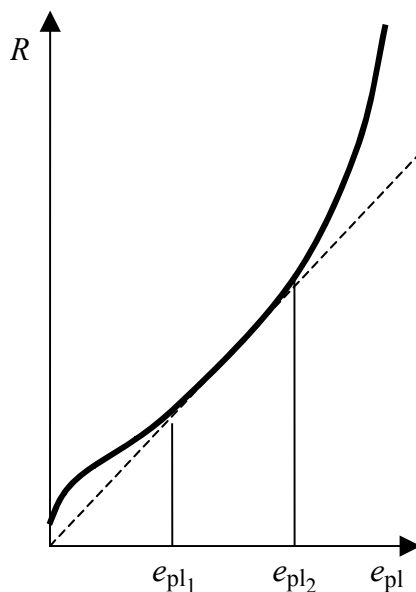


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая характер зависимости $R(e_{pl})$. Участок между e_{pl1} и e_{pl2} отвечает интенсивному образованию высокоугловых границ

Характерная зависимость $R(e_{pl})$ представлена на рис. 1. Согласно сказанному выше диапазон $[e_{pl1}, e_{pl2}]$ (где $R(e_{pl})$ имеет промежуточную асимптотику (5)) соответствует стадии интенсивной фрагментации. Увеличение R при $e_{pl} > e_{pl2}$, с отходом от прямой пропорциональности, согласно работе [5] указывает на то, что ввиду проскальзывания по высокоугловым границам процесс фрагментации затухает.

Получая соотношения (2) и (4), мы предполагали простейшую одноосную деформацию образца. В общем случае произвольного напряженно-деформированного состояния в этих соотношениях необходимо принять в качестве σ_{act} интенсивность девиатора напряжений, а в качестве e_{pl} – эквивалентную деформацию. Таким образом, согласно (4) для вычисления показателя R в произвольном процессе деформации

необходимо иметь функцию $\sigma_{act}(e_{pl})$, найденную экспериментально. С этой целью после каждого цикла деформации в указанном процессе (с известной e_{pl}) необходимо определять значения σ_{act} . Это можно сделать по величине либо предела текучести YS , либо твердости по Виккерсу (HV) образца. Первый способ основан на условии пластичности Мизеса, согласно которому $\sigma_{act} = YS$. Второй – на единой для всех напряженных состояний зависимости $\sigma_{act}-HV$ [14] и тарифовочной кривой, построенной, например, по результатам испытаний на сжатие. С достаточно хорошей точностью для металлов, подвергнутых деформации $e_{pl} > 0.3-0.4$, имеется прямая пропорциональная зависимость между σ_{act} и HV [14]. В этом случае можно принять

$$R = \left(\frac{1}{HV} \frac{d(HV)}{de_{pl}} \right)^{-1}. \quad (6)$$

На рис. 2,б приведен график $R(e_{pl})$ для титана BT1-0, построенный на основании экспериментальной зависимости его предела текучести YS от величины деформации в процессе ВЭ (рис. 2,а). Температура деформации составляла 400°C , противодействие – 200 МПа. При ВЭ использовали матрицы с поперечным сечением $28 \times 18 \text{ mm}$ и углами ската винтовой линии 45 и 55° , деформацию при ВЭ определяли по методике [15]. В соответствии с условием пластичности Мизеса предполагалось, что $\sigma_{act} = YS$. Эквивалентная деформация e_{pl} при ВЭ определялась экспериментально-расчетным методом [15].

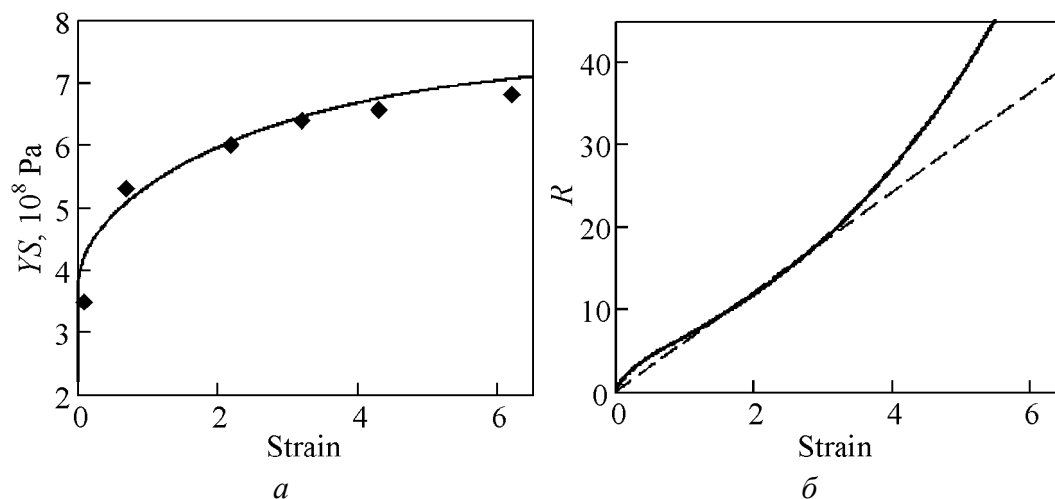


Рис. 2. Зависимости предела текучести (а) и показателя R (б) при деформации титана VT1-0 методом ВЭ

Зависимость, представленная на рис. 2,б, показывает, что наиболее интенсивное образование высокоугловых границ при ВЭ происходит в диапазоне эквивалентных деформаций 1.5–3.5, что соответствует второму–четвертому проходам.

3. О простом сдвиге и его имитации

Под простым сдвигом в механике понимают процесс деформации, определяемый полем скоростей:

$$V_1 = kx_2, \quad V_2 = V_3 = 0. \quad (7)$$

Такое поле реализуется, например, при ламинарном течении жидкости между двумя движущимися друг относительно друга параллельными пластинами.

Градиент скорости, соответствующий полю (7), имеет симметричную и несимметричную части, первая из которых характеризует скорость деформаций, а вторая – скорость поворотов элементов среды. Для реализации простого сдвига необходимы обе указанные составляющие градиента скорости. При блокировании поворотов остается лишь первая, симметричная, часть, отвечающая так называемому чистому сдвигу или, что то же самое, плоскому удлинению. С нашей точки зрения, это принципиальное обстоятельство, которое не учитывается в классической теории пластичности, не различающей простой и чистый сдвиги. Пока в представительном объеме твердого тела (каждой его «материальной точке» – на языке механики сплошных сред) повороты структурных элементов не могут осуществляться свободно («материальная точка» не обеспечивает необходимого значения несимметричной части градиента скорости, т.е. «вихря»), твердое тело может лишь имитировать простой сдвиг. Поэтому при малых упруго-пластических деформациях (когда повороты затруднены) попытка осуществить простой сдвиг на самом деле реализует плоское удлинение. По мере развития процесса фрагментации с образованием высокоугловых границ, облегчающих

развороты фрагментов, увеличивается несимметричная часть градиента скорости, и деформация постепенно приближается к схеме простого сдвига. Последний осуществляется лишь при полной свободе поворотов структурных элементов, что, с нашей точки зрения, происходит тогда, когда процесс фрагментации (образование новых границ) прекращается и твердое тело становится идеально пластичным (т.е. теряется деформационное упрочнение).

Возможно, следует ввести специальный термин для обозначения сплошных сред, допускающих ненулевой вихрь в каждой материальной точке. К таким средам относятся модели различных жидкостей, порошков и субмикрористаллических материалов, полученных методами ИПД.

Используя введенный в предыдущем пункте показатель R , делаем вывод, что простой сдвиг осуществляется при $R \rightarrow \infty$. Практически можно полагать, что простой сдвиг реализуется при достаточной свободе поворотов с проскальзыванием фрагментов, когда уже начинает затухать процесс фрагментации. Например, в случае ВЭ титана это происходит при $R > 20$ (см. рис. 2,б).

В пользу отсутствия деформационного упрочнения при простом сдвиге говорит и то, что при постоянном уровне давления его схема инвариантна относительно величины поворота, т.е. деформации (рис. 3). Это означает, что и свойства материала, в котором осуществляется такой сдвиг, не должны зависеть от деформации, т.е. материал должен быть идеально пластичным. При отсутствии еще и скоростного упрочнения он теряет устойчивость, и сдвиг реализуется в тонкой полосе [5].

Сказанное выше объясняет целый ряд эффектов, наблюдаемых при большой пластической деформации по схеме «простого сдвига», в частности:

- «единую кривую течения» при осадке и кручении в области сравнительно небольших деформаций [16], а также резкое расхождение этих кривых при больших деформациях [17] из-за того, что простой сдвиг взаимосвязан с идеальной пластичностью;

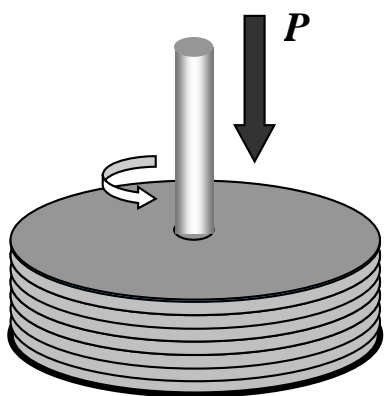


Рис. 3. Схема, показывающая, что простой сдвиг под постоянным давлением P инвариантен относительно поворота (деформации)

- образование волнистости на поверхности образца при кручении, обусловленное тем, что удлинение волокон (под углом 45° к плоскости сдвига) в условиях ограниченных поворотов приводит к удлинению всего образца, в то время как расстояние между захватами остается постоянным;

- образование «роликов» при сдвиге слоя деформационно-упрочняемого материала (например, продуктов износа при трении);

- «рассасывание» плоскости простого сдвига в линзу [18] (это приводит к снижению несимметричной части градиента скорости);

- замедление фрагментации с насыщением в упрочнении металлов после нескольких циклов обработки РКУП или ВЭ и возмож-

ность дальнейшей фрагментации с упрочнением путем последующей обработки материала прокаткой или прямой экструзией [19,20];

– продолжающееся увеличение углов разориентации фрагментов с ростом деформации при ВЭ, при том что размеры фрагментов уже не изменяются [21].

Последние два пункта объясняются тем, что схемы РКУП и ВЭ при достаточно большом числе циклов реализуют простой сдвиг с отсутствием деформационного упрочнения, прекращением фрагментации и свободными поворотами фрагментов. Такие повороты осуществляются не чисто механическим путем (т.е. подобно вращению жестких шариков с одновременным проскальзыванием по границам), а путем создания структуры, все время воспроизводящей себя при деформации (естественно, в статистическом смысле). Как отмечалось выше, основной отличительной чертой этой структуры, с позиций механики, является возможность обеспечения несимметричной части градиента скорости (вихря) в представительном объеме материала. Именно по данной причине материалы с такой структурой могут испытывать большую деформацию без разрушения, т.е. обладают высокой пластичностью (см. следующий пункт).

В заключение этого пункта выскажем некоторые соображения по расчету деформации в схеме кручения под давлением (рис. 3). В настоящее время в литературе используют две формулы [22], первая из которых основана на расчете логарифмической деформации при удлинении волокон, вторая – на рассмотрении этого процесса как простого сдвига. Согласно сказанному выше для определения деформации в этой схеме необходимо использовать выражение, которое бы при малых значениях показателя R совпадало с первой формулой, а с увеличением R – постепенно трансформировалось во вторую.

4. Пластичность и разрушение металлов при ИПД

Как уже отмечалось в начале раздела 1, пластическая деформация поликристаллов приводит к появлению случайного поля микронапряжений. Выше анализировался лишь один из эффектов, связанных с этим, – возникновение случайного вихревого поля смещений. Другой эффект состоит в образовании микронесплошностей, вызывающих снижение пластичности (ductility) металлов, подвергшихся деформации [23–25]. Высокое гидростатическое давление приводит к залечиванию некоторой части микронесплошностей и тем самым позволяет замедлить снижение пластичности (ductility). В работе [5] предложена математическая модель, описывающая этот процесс.

Согласно [5] изменение суммарного объема микронесплошностей при пластической деформации под давлением обусловлено результатом действия конкурирующих между собой процессов их рождения и залечивания. Интенсивность первого убывает с увеличением площади высокоугловых границ, так как последние открывают возможность релаксации микронапряжений путем межзеренного проскальзывания. В пределе, при образовании в

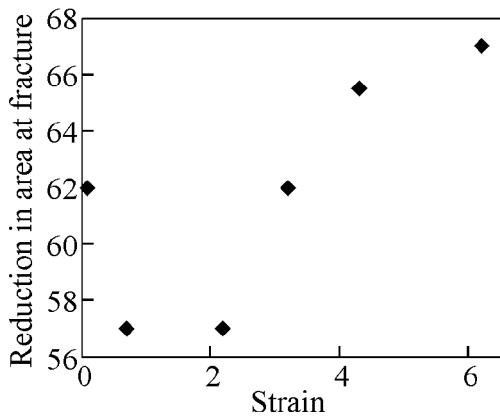


Рис. 4. Зависимость относительного сужения в шейке при разрыве титановых образцов, обработанных винтовой экструзией, от величины деформации при ВЭ

рис. 2,б и 4 свидетельствует в пользу высказанной гипотезы. Отметим, что пластичность (ductility) образцов мы оценивали именно по относительному сужению в шейке при разрыве, а не по относительному удлинению до образования шейки (как это иногда делают). Последняя при отсутствии скоростного упрочнения характеризует интенсивность деформационного упрочнения, которое, естественно, убывает с ростом деформации.

В рамках предложенной гипотезы находит свое объяснение и тот факт, что в субмикроструктурных материалах, полученных ИПД, не находят микронесплошностей, хотя в результате таких же деформаций другими методами они наблюдаются. Последнее подтверждается прецизионным измерением плотности, электронной микроскопией и рентгеновскими исследованиями [см., напр., 26,27]. Причина состоит в том, что при затухании процессов рождения микронесплошностей залечивание приводит к их постепенному исчезновению по мере увеличения числа циклов обработки.

Выводы

1. Имеется конструктивная аналогия между большой пластической деформацией поликристаллов и турбулентным течением жидкостей. Субмикро- и наноструктуры, полученные методами ИПД, можно рассматривать как «замороженную турбулентность» поликристаллов, зафиксированную в момент остановки деформации.

2. В качестве безразмерного параметра, характеризующего «турбулентность» поликристаллов, можно принять $R = \left(\frac{1}{\sigma_{act}} \frac{d\sigma_{act}}{de_{pl}} \right)^{-1}$ либо $R = \left(\frac{1}{HV} \frac{d(HV)}{de_{pl}} \right)^{-1}$.

Стадии интенсивной фрагментации соответствует диапазон деформаций, где указанный параметр имеет промежуточную асимптотику $R \sim e_{pl}$. Именно эту

металле структуры, обеспечивающей ему идеальную пластичность, рождение микронесплошностей прекращается, а процесс залечивания приводит к их полному исчезновению.

Используя введенный выше показатель R , делаем вывод, что указанные процессы, вызывающие рост пластичности металла, должны происходить при $e_{pl} > e_{pl2}$ (см. рис. 1). На рис. 4 представлен график зависимости относительного сужения в шейке при разрыве титановых образцов, обработанных ВЭ, от величины деформации при ВЭ (условия обработки те же, что на рис. 2). Сопоставление графиков

стадию естественно было бы приписать ИПД. Увеличение R при больших деформациях, с отходом от этой асимптотики, указывает на то, что в материале начинается проскальзывание по высокоугловым границам и процесс фрагментации затухает. Таким образом, зависимость $R(e_{pl})$, определенная экспериментально, является характеристикой процесса большой пластической деформации в плане его эффективности как метода ИПД.

3. Простой сдвиг возможен лишь в материалах, представительные элементы которых допускают соответствующую ему несимметричную часть градиента скорости. Для поликристаллов это означает возможность свободной ротации фрагментов благодаря проскальзыванию по границам между ними, что приводит к отсутствию фрагментации и деформационного упрочнения. Используя введенный показатель R , делаем вывод, что простой сдвиг осуществляется при $R \rightarrow \infty$. Можно полагать, что простой сдвиг реализуется при достаточной свободе поворотов с проскальзыванием фрагментов, когда уже начинает затухать процесс фрагментации. Например, в случае ВЭ титана это происходит при $R > 20$.

4. Процессы РКУП и ВЭ при достаточно большом числе циклов реализуют простой сдвиг с отсутствием деформационного упрочнения, прекращением фрагментации и свободными поворотами фрагментов.

1. *G.I. Taylor*, J. Inst. Metals **62**, 307 (1938).
2. *R.J. Asaro*, Trans. ASME, Ser. E, J. Appl. Mech. **50**, 921 (1983).
3. *T.E. Konstantinova, V.B. Primisler, A.A. Dobrikov*, Met. Phys. Adv. Tech. **16**, 1191 (1997).
4. *A.N. Tyumentsev, Yu.P. Pinzhin, M.V. Tretjak, A.D. Korotaev, I.A. Ditenberg, R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, A.V. Korznikov*, Theoretical and Applied Fracture Mechanics **35**, 155 (2001).
5. *Y. Beygelzimer*, Mechanics of Materials **37**, 753 (2005).
6. *А.С. Монин, А.М. Яглом*, Статистическая гидромеханика. Т.1, Гидрометеиздат, Санкт-Петербург (1992).
7. *G.I. Taylor*, in: Proc. of the Colloquium on Deformation and Flow of Solids (Madrid, 1955), Springer, Berlin (1956), p. 3–12.
8. *R.Z. Valiev, T.G. Langdon*, Prog. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).
9. *Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov*, Mater. Sci. Eng. (2008), doi:10.1016/j.msea.2007.12.055.
10. *Album of Fluid Motion* (Paperback), Milton Van Dyke (ed.), The Parabolic Press, Stanford, Californiya (1982).
11. *G.I. Barenblatt*, Scaling, selfsimilarity, and intermediate asymptotics, University Press, Cambridge (1996).
12. *W.D. Nix, J.C. Gibeling, D.F. Hugher*, Metall. Trans. **A16**, 2215 (1985).
13. *Ю.Н. Подрезов*, ФТВД **14**, № 4, 42 (2004).
14. *Г.Д. Дель*, Определение напряжений в пластической области по распределению твердости, Машиностроение, Москва (1971).
15. *Y. Beygelzimer, A. Reshetov, S. Synkov, O. Prokofeva, R. Kulagin*, J. Mater. Proc. Tech. DOI 10.1016/j.jmatprotec.2008.08.022.

16. П. Людвик, в сб.: Расчеты на прочность в машиностроении, Машиностроение, Москва (1970), вып. 15, с. 130–166.
17. П.В. Бриджмен, Исследование больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во иностр. лит., Москва (1955).
18. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
19. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, Mater. Sci. Eng. **A343**, 43 (2003).
20. V. Stolyarov, Y. Beygelzimer, D. Orlov, R. Valiev, The Physics of Metals and Metallurgy **99**, 204 (2005).
21. D. Orlov, Y. Beygelzimer, S. Synkov, V. Varyukhin, Z. Horita, Materials Transactions **49**, № 1, 2 (2008).
22. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
23. F.A. McClintock, Trans. ASME, J. Appl. Mech. **17**, 363 (1968).
24. V.L. Kolmogorov, J. Materials Processing Technology **70**, 190 (1997).
25. Y.E. Beygelzimer, B.M. Efros, V.N. Varyukhin, A.V. Khokhlov, Engineering Fracture Mechanics **48**, 629 (1994).
26. S.V. Smirnov, V.I. Levit, A.A. Bogatov, V.L. Kolmogorov, A.V. Shalimova, Russ. Metall. N 2, 147 (1987).
27. П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин, Поры в твердом теле, Энергоатомиздат, Москва (1990).

Ya.E. Beygelzimer

REASONING ON THE ANALOGY BETWEEN HIGH PLASTIC DEFORMATIONS AND TURBULENCE

The analogy between high plastic deformation of polycrystals and turbulent flow of liquids is grounded. Numerous effects developing under high deformations, which have not been yet explained within the theory of plasticity, arise from the analogy. A phenomenological criterion is proposed to characterize the turbulence of polycrystals.

Fig. 1. Diagram showing the character of dependence $R(e_{pl})$. Section between e_{pl_1} and e_{pl_2} responds to the intensive formation of large-angle grain boundaries

Fig. 2. Dependences of yield strength (σ) and index R (δ) under deformation of titanium BT1-0 by twist extrusion

Fig. 3. Scheme showing that simple shear at constant pressure P is invariant with respect to rotation (deformation)

Fig. 4. Dependence of the reduction in necking area at fracture of titanium specimens processed by twist extrusion on value of deformation under TE

PACS: 62.20.-x

А.И. Коршунов, А.А. Смоляков, Т.Н. Кравченко, Л.В. Поляков,
И.И. Каганова, И.В. Коротченкова

КАЧЕСТВО МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики»
пр. Мира, 37, г. Саров Нижегородской обл., 607190, Россия
E-mail: korshun1@sar.ru

Проанализированы побочные эффекты, возникающие при равноканальном угловом прессовании (РКУП). Установлено, что РКУП, обеспечивая значительное увеличение прочностных характеристик при сохранении достаточной технологической пластичности, приводит к определенной потере качества механических характеристик. Экспериментально зафиксированы неоднородность механических характеристик по сечению заготовок, масштабный эффект, анизотропия, повышение скоростной чувствительности, снижение термостабильности, а также деградация механических свойств в процессе естественного хранения.

Введение

Равноканальное угловое прессование как один из методов интенсивной пластической деформации позволяет получить высокие прочностные характеристики для многих материалов при сохранении характеристик пластичности, достаточных для последующих технологических переделов [1]. Тем не менее существует ряд параметров, которые, характеризуя качество получаемых механических свойств, зачастую выпадают из поля зрения исследователей. К ним можно отнести такие известные параметры, как:

- неоднородность механических свойств по сечению заготовки,
- анизотропия,
- масштабный эффект механических свойств,
- увеличение скоростной чувствительности,
- снижение термостабильности,

и менее известные:

- снижение равномерной деформации,
- деградация механических свойств.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные, позволяющие судить о влиянии РКУП на каждый из перечисленных выше параметров.

Неоднородность

Возникновение неоднородности присуще самому процессу РКУП, на что указывают результаты численного моделирования [2]. Возникающее при РКУП напряженно-деформированное состояние неоднородно как по длине, так и по сечению. Для дальнейшего анализа примем систему координат, приведенную на рис. 1.

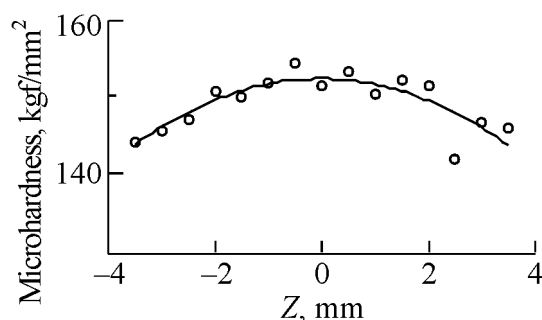
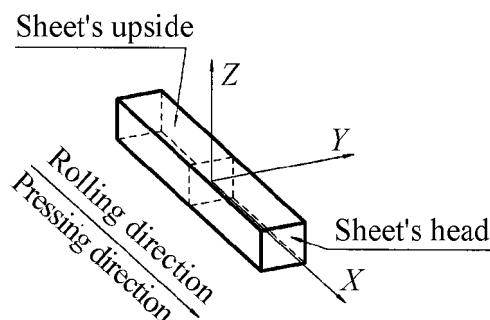


Рис. 1. Система координат, связанная с начальной заготовкой

Рис. 2. Результаты измерения микротвердости в плоскости XOZ образцов из меди М1 после 8 циклов РКУП по схеме С

Распределение микротвердости, представленное на рис. 2, так же как и численное моделирование, указывает на значительную неоднородность в заготовке, подвергнутой РКУП. На рис. 3 приведено характерное распределение предела прочности по сечению заготовки [3]. Представленные экспериментальные данные показывают, что в центре заготовки наблюдаются наибольшие значения прочностных характеристик, которые снижаются к периферии. Характеристики пластичности, наоборот, возрастают от центра к периферии (рис. 4) [4].

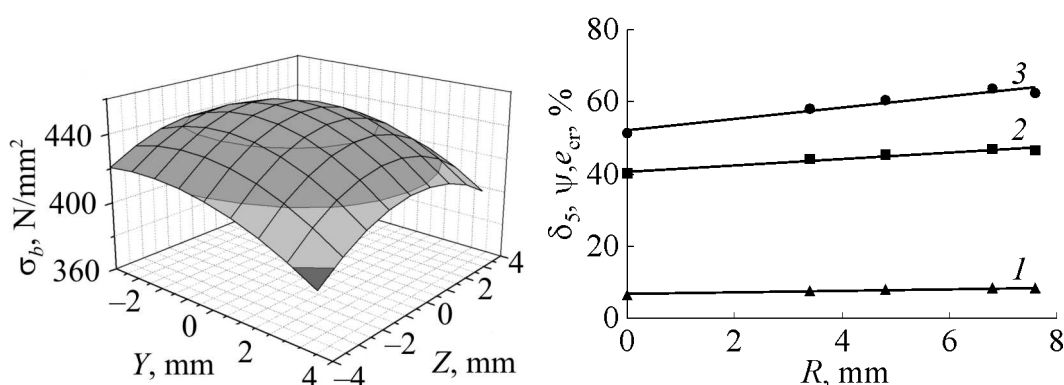


Рис. 3. Распределение предела прочности меди М1 по поперечному сечению заготовки после 4 проходов РКУП по маршруту B_C

Рис. 4. Зависимости относительного удлинения δ_5 (кривая 1), относительного сужения ψ (2) и истинной деформации при разрушении e_{cr} (3) от расстояния до центра прутка из титанового сплава Ti-6Al-4V после РКУП и экструзии

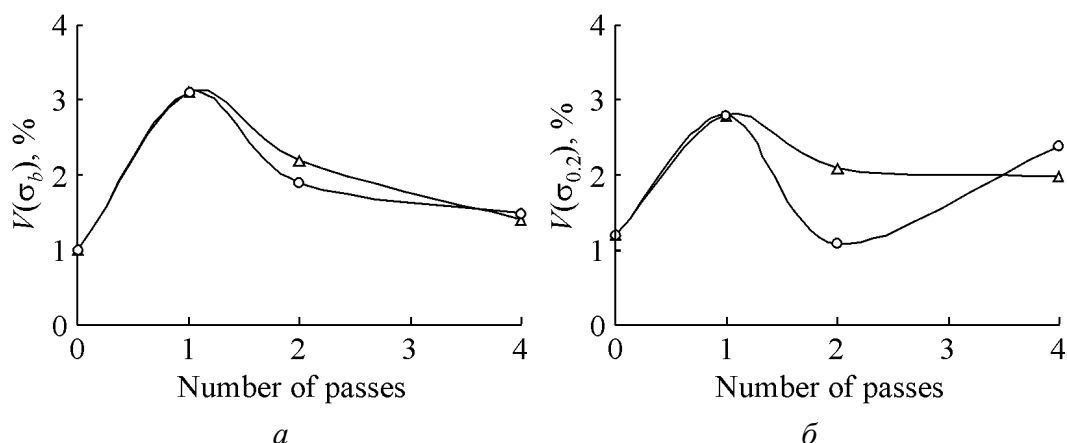


Рис. 5. Зависимость неоднородности титана ВТ1-0 от числа проходов для предела прочности (а) и условного предела текучести (б): Δ — схема B_C , \circ — схема C

Примем в качестве показателя неоднородности характеристики коэффициент вариации V , равный отношению стандартного отклонения к среднему значению:

$$V = \frac{S}{\bar{x}}, \text{ где } S = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}}, \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum x.$$

Здесь x — значение характеристики для каждого проведенного эксперимента. Зависимости показателя неоднородности для некоторых исследованных механических характеристик в зависимости от числа проходов РКУП приведены на рис. 5 [5]. Из представленных результатов следует, что неоднородность для прочностных характеристик практически во всех случаях увеличивается после первого прохода, резко падает после второго, оставаясь тем не менее выше неоднородности материала в исходном состоянии.

Анизотропия

При исследовании условного предела текучести при сжатии во всех случаях после РКУП наблюдается значительная анизотропия (рис. 6), причем как для материалов, изотропных в исходном состоянии (например, для меди), так и анизотропных (например, титана и его сплавов) [6]. Для титанового сплава Ti-6Al-4V после РКУП и экструзии отжиг снижает уровень анизотропии, но не исключает ее совсем (табл. 1). Здесь за коэффициент анизотропии взято превышение условного предела текучести в поперечном направлении по отношению к продольному.

Среди исследованных материалов титановый сплав Ti-6Al-4V после РКУП и экструзии имеет самую большую анизотропию условного предела текучести при сжатии, однако для этого же материала анизотропия при испытании на растяжение практически отсутствует для всех стандартных механических характеристик (табл. 2).

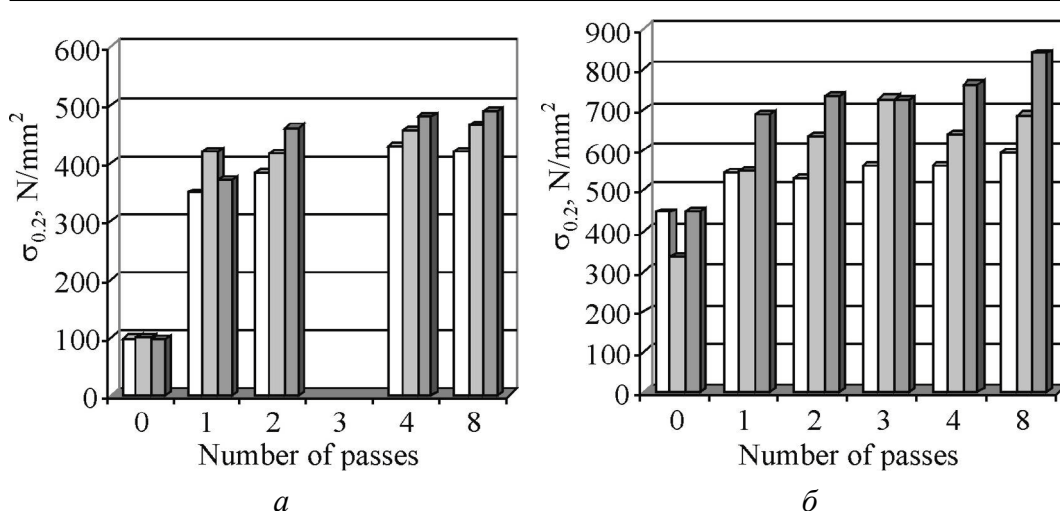


Рис. 6. Зависимость условного предела текучести меди М1 (а) и титана ВТ1-0 (б) при сжатии от числа проходов РКУП по маршруту B_C : □ – направление X , ■ – Y , ■ – Z

Таблица 1

Значения условного предела текучести $\sigma_{0.2}$ (N/mm^2) при сжатии титанового сплава Ti-6Al-4V

Состояние материала	Вдоль оси прутка	Поперек оси прутка	Коэффициент анизотропии, %
Исходное состояние	978	1140	16.6
РКУП + экструзия	920	1420	54.3
РКУП + экструзия + отжиг при 500°C			
в течение 1 h	1370	1620	18.2
в течение 2 h	1360	1560	14.7

Таблица 2

Механические свойства при растяжении титанового сплава Ti-6Al-4V после РКУП и экструзии в зависимости от направления вырезки образцов

Направление вырезки	σ_b	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ
	N/mm^2		%	
Вдоль оси X	1160	1060	9.9	53.2
Y	1190	1030	9.9	55.3
Z	1210	1050	9.9	56.2

Масштабный эффект

Масштабный эффект после РКУП рассмотрим на примере титанового сплава Ti-6Al-4V [7]. Как видно из представленных на рис. 7 результатов, общая тенденция состоит в том, что масштабный эффект снижается после РКУП. Последующая экструзия устраняет масштабный эффект практически полностью.

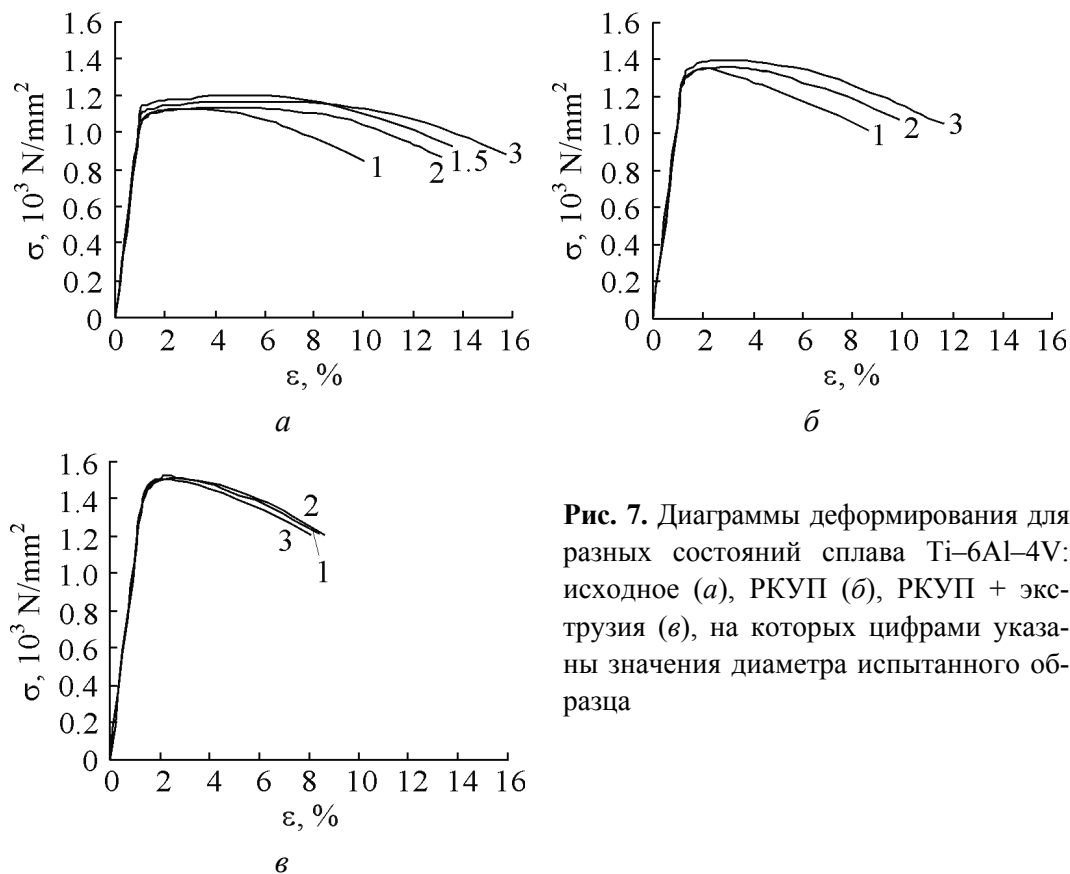


Рис. 7. Диаграммы деформирования для разных состояний сплава Ti–6Al–4V: исходное (а), РКУП (б), РКУП + экструзия (в), на которых цифрами указаны значения диаметра испытанного образца

Скоростная чувствительность

Скоростную чувствительность оценивали по коэффициенту [8]:

$$m = \frac{\lg(\sigma_{i2}/\sigma_{i1})}{\lg(\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1)},$$

где $\dot{\varepsilon}_2 > \dot{\varepsilon}_1$ – скорости деформации, $\sigma_{i2} > \sigma_{i1}$ – соответствующие этим скоростям истинные напряжения для одной и той же истинной деформации.

Зависимости коэффициента скоростной чувствительности от степени деформации для титана BT1-0 [9] и меди М1 [10] приведены на рис. 8. Эти результаты показывают, что скоростная чувствительность после РКУП выше, чем для материалов в исходном состоянии, а также, что коэффициент скоростной чувствительности растет с увеличением степени деформации.

Термостабильность

Термостабильность изучали многие исследователи, и общий вывод состоит в том, что материал после интенсивной пластической деформации, в том числе и после РКУП, сохраняет свои новые механические свойства до более низких температур в сравнении с исходным состоянием. На рис. 9 приведены зависимости изменения механических свойств для ультразернистой меди М0б после различных температур отжига [11]. Результаты исследований

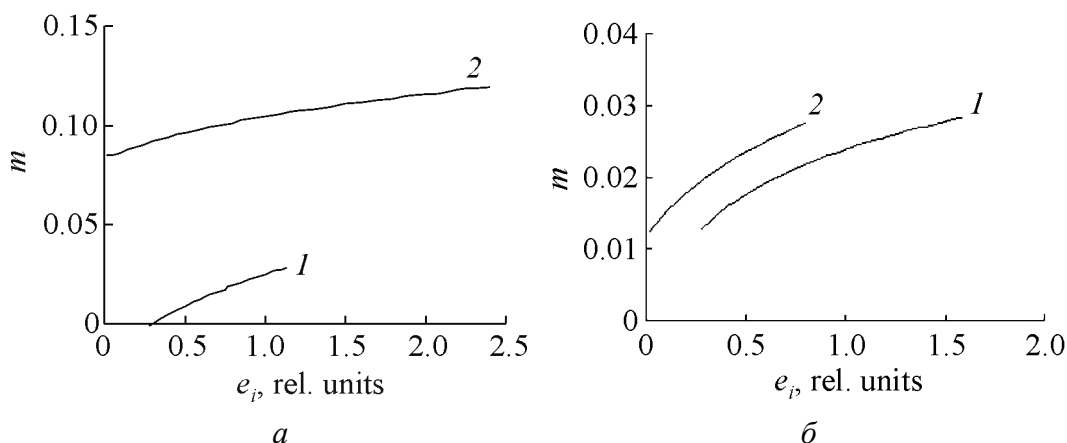


Рис. 8. Зависимости коэффициента скоростной чувствительности для титана ВТ1-0 (а) и меди М1 (б) в исходном состоянии (1) и после 8 циклов РКУП по схеме B_C (2) от степени деформации

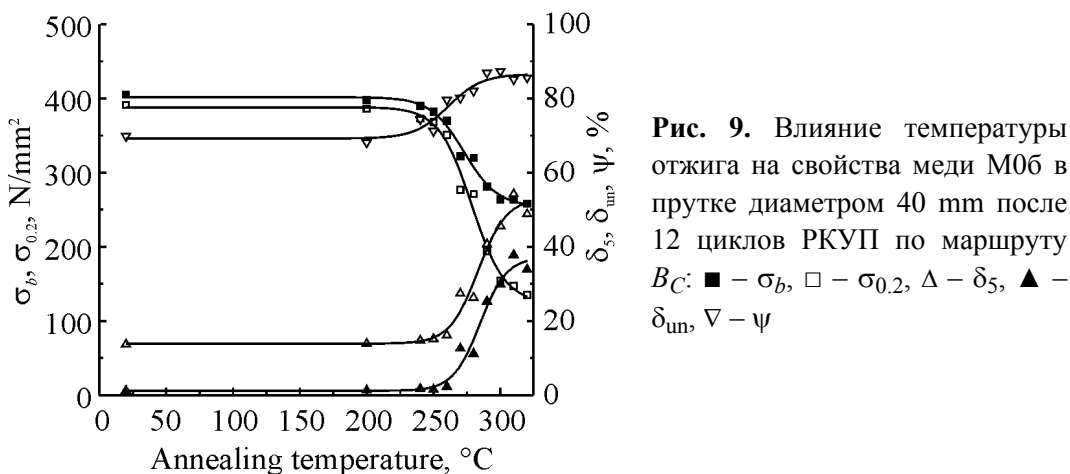


Рис. 9. Влияние температуры отжига на свойства меди М06 в прутке диаметром 40 mm после 12 циклов РКУП по маршруту B_C : ■ – σ_b , □ – $\sigma_{0.2}$, Δ – δ_5 , ▲ – δ_{un} , ▽ – ψ

показывают наличие трех характерных зон, что согласуется с данными [12,13]. В первой зоне материал термостабилен. Затем идет зона резкого снижения прочностных свойств и повышения деформационных. В третьей зоне происходит плавное, незначительное изменение свойств.

Равномерная деформация

В большинстве исследований, посвященных влиянию РКУП на механические свойства, приводятся результаты по изменению предела прочности, предела текучести, а для характеристик пластичности – относительного удлинения и сужения. Как правило, относительное удлинение для пластичных материалов после РКУП падает до 10–15%, что может привести к ошибочному выводу о достаточной пластичности для последующих технологических и эксплуатационных целей.

Значение относительного удлинения складывается из двух составляющих: равномерной и сосредоточенной деформации. Рассмотрим влияние РКУП на относительное удлинение и равномерную деформацию на примере меди М06

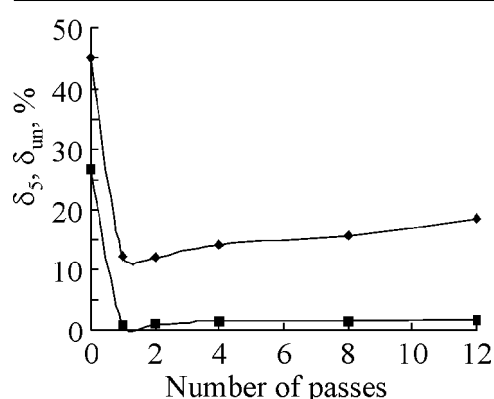


Рис. 10. Зависимость относительного удлинения (♦) и равномерной деформации (■) меди М06 после РКУП по маршруту B_C от числа проходов

(рис. 10). Как видно из представленных экспериментальных данных, уже после первого прохода относительное удлинение и равномерная деформация резко уменьшаются, причем значение последней устанавливается на уровне 1–2%, начиная со второго прохода. С точки зрения как технологических, так и эксплуатационных целей такого уровня равномерной деформации явно не достаточно.

Если вернуться к результатам, представленным на рис. 9, то можно увидеть, что при отжиге существует диапазон температур, в котором можно выбрать температуру отжига, обеспечив при этом приемлемые значения как равномерной деформации, так и относительного удлинения при сохранении пусть и меньших, но еще достаточно высоких значений предела прочности и условного предела текучести.

Деградация механических свойств

Впервые явление деградации прочностных свойств материалов после РКУП в процессе естественного хранения было отмечено в работе [14]. В табл. 3 приведены результаты изменения механических характеристик для различных ультразвуернистых материалов после хранения в комнатных условиях. Во всех экспериментах в большей или меньшей степени наблюдается падение прочностных характеристик с течением времени. Представленные результаты пока еще не позволяют сделать каких-либо обобщений, но, несомненно, указывают, что деградация прочностных свойств материалов после РКУП в процессе естественного хранения имеет место.

Таблица 3

Механические свойства при растяжении после различных сроков хранения

Материал	Срок хранения, месяцы	$\sigma_{0.2}$	σ_b	δ_5	ψ
		N/mm ²		%	
BT1-0, 8×8 mm, 2 прохода РКУП по маршруту C	4	604	640	18.2	64.1
	41	590	634	14.3	60.8
M1, Ø20 mm, 12 проходов РКУП по маршруту B_C	1	425	433	13.4	77.0
	31	402	412	14.9	79.2
M1, Ø40 mm, 12 проходов РКУП по маршруту B_C + осадка	1	367	410	14.2	77.9
	21	347	386	13.8	78.6

Заключение

РКУП во всех случаях приводит к повышению прочностных свойств, таких как предел прочности и условный предел текучести, при этом пластиче-

ские характеристики (относительное удлинение, относительное сужение) снижаются.

Уменьшение равномерного удлинения в процессе РКУП носит катастрофический характер. Устранить это возможно последующим отжигом с частичной потерей прочностных характеристик.

Положительными факторами процесса РКУП являются снижение масштабного эффекта и повышение скоростной чувствительности. К отрицательным факторам следует отнести увеличение неоднородности и анизотропии, а также снижение термостабильности и деградацию прочностных характеристик в процессе естественного хранения.

1. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. *P.N. Nizovtsev, A.A. Smolyakov, A.I. Korshunov, V.P. Soloviyev*, Rev. Adv. Mater. Sci. **10**, 479 (2005).
3. *A.I. Korshunov, I.I. Vedernikova, L.V. Polyakov, T.N. Kravchenko, A.A. Smolyakov, V.P. Soloviev*, Rev. Adv. Mater. Sci. **10**, 235 (2005).
4. *I.P. Semenova, L.R. Saitova, G.I. Raab, A.I. Korshunov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, R.Z. Valiev*, Mater. Sci. Forum **503–504**, 757 (2006).
5. *A.I. Korshunov, I.I. Vedernikova, L.V. Polyakov, T.N. Kravchenko, A.A. Smolyakov, V.P. Soloviev*, Mater. Sci. Forum **503–504**, 693 (2006).
6. *A. Korshunov, I. Kaganova, L. Polyakov, T. Kravchenko*, Mater. Sci. Forum **584–586**, 487 (2008).
7. *A.I. Korshunov, I.I. Vedernikova, T.N. Kravchenko, L.V. Polyakov, I.P. Semenova, G.I. Raab*, Ultrafine Grained Materials III, TMS, Warrendale, USA (2004), p. 589.
8. *О.А. Кайбышев*, Сверхпластичность промышленных сплавов, Металлургия, Москва (1984).
9. *А.И. Коршунов, И.И. Ведерникова, Л.В. Поляков, А.А. Смоляков, Т.Н. Кравченко, И.В. Коротченкова*, ФТВД **16**, № 4, 68 (2006).
10. *A. Korshunov, L. Polyakov, I. Vedernikova, T. Kravchenko, I. Korotchenkova, A. Smolyakov, V. Soloviev*, Ultrafine Grained Materials IV, TMS, Warrendale, USA (2006), p. 351.
11. *T. Kravchenko, A. Korshunov, N. Zhdanova, L. Polyakov, I. Kaganova*, Mater. Sci. Forum **584–586**, 960 (2008).
12. *P. Homola, M. Slamova, M. Karlik, J. Cizek, I. Prochazka*, Mater. Sci. Forum **503–504**, 281 (2006).
13. *И. Пышминцев, Р. Валиев, И. Александров, В. Хотинев, А. Кильмаметов, А. Попов*, ФММ **92**, 99 (2001).
14. *В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, В.И. Копылов*, Металлы № 3, 70 (2003).

*A.I. Korshunov, A.A. Smolyakov, T.N. Kravchenko, L.V. Polyakov, I.I. Kaganova,
I.V. Korotchenkova*

QUALITY OF MECHANICAL PROPERTIES OF METALS AND ALLOYS AFTER THE EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING

By-effects occurring under the equal-channel angular pressing (ECAP) have been analysed. It has been determined that the ECAP provides considerable improvement of the strength properties with technological plasticity conservation, still there is a loss in the quality of mechanical characteristics. Heterogeneity of mechanical properties in the cross-section of billets, the scaling effect, the anisotropy, the increase of rate sensitivity, the decrease of thermal stability, as well as the degradation of mechanical properties during storage have been experimentally fixed.

Fig. 1. Initial billet's coordinate system

Fig. 2. Results of microhardness measurements in the XOZ -plane of copper M1 samples past 8 ECAP cycles according to scheme C

Fig. 3. Distribution of copper M1 ultimate strength over billet's cross-section after 4 ECAP passes by route B_C

Fig. 4. Dependences of elongation δ_5 (curve 1), reduction of area ψ (2) and fracture strain ϵ_{cr} (3) on distance to Ti-6Al-4V rod centre after ECAP and extrusion

Fig. 5. Dependence of titanium BT1-0 heterogeneity on number of passes for ultimate strength (a) and conventional yield strength ($\bar{\sigma}$): $-\Delta-$ – route B_C , $-\circ-$ – scheme C

Fig. 6. Dependence of conventional yield strength of copper M1 (a) and titanium BT1-0 ($\bar{\sigma}$), during compression, on the number of ECAP passes by route B_C : \square – direction X , \blacksquare – Y , \blacksquare – Z

Fig. 7. Deformation diagrams for different states of alloy Ti-6Al-4V: initial (a), ECAP ($\bar{\sigma}$), ECAP + extrusion ($\bar{\sigma}$). Numerals stand for values of tested sample diameter

Fig. 8. Dependences of rate sensitivity factor for titanium BT1-0 (a) and copper M1 ($\bar{\sigma}$) in initial state (1) and past 8 ECAP cycles by scheme B_C (2) on deformation degree

Fig. 9. Influence of annealing temperature on properties of copper M06 in a 40 mm-diameter rod past 12 ECAP cycles by route B_C : \blacksquare – σ_b , \square – $\sigma_{0.2}$, Δ – δ_5 , \blacktriangle – δ_{un} , ∇ – ψ

Fig. 10. Dependence of elongation (\blacklozenge) and uniform deformation (\blacksquare) of copper M06 after ECAP by route B_C on the number of passes

PACS: 62.20.Fe

М.А. Тихоновский¹, И.Ф. Кисляк¹, О.И. Волчок¹, Т.Ю. Рудычева¹,
В.Г. Яровой¹, А.В. Кузьмин¹, Н.В. Камышанченко², И.С. Никулин²

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ВОЛОЧЕНИЕМ В КРИОГЕННЫХ (77 К) УСЛОВИЯХ

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

²Белгородский государственный университет
ул. Студенческая, 14, г. Белгород, 308007, Россия

Проведено сравнительное исследование изменения физико-механических свойств чистого титана в зависимости от степени деформации волочением ϵ при криогенных (77 К) температурах и при 300 К. На полученных проволочных образцах измерены зависимости микротвердости $H_\mu(\epsilon)$ и удельного электросопротивления $\rho(\epsilon)$ при 77 и 300 К. Установлено существенное влияние температуры деформации волочением на характер зависимостей $H_\mu(\epsilon)$ и $\rho(\epsilon)$, свидетельствующее о том, что криогенные условия деформирования титана являются дополнительным фактором оптимизации его свойств.

Введение

Применение больших пластических деформаций – один из основных технологических приемов создания субмикроскопической и нанокристаллической структур в металлах и сплавах. Следствием больших деформаций в массивных кристаллических материалах является фрагментация зерен. Существенным дополнительным фактором оптимизации процессов фрагментации структуры могут служить низкотемпературные (криогенные) условия деформирования. При этом, как известно [1–3], мощность границ фрагментов, определяемая углом разориентации, плотностью дефектов и уровнем вызываемых ими внутренних напряжений, значительно возрастает. В связи с этим задачи настоящей работы предусматривали изучение закономерностей изменения механических и электрофизических свойств поликристаллического титана в зависимости от степени его деформации волочением при 77 К. Выбор титана в качестве материала исследования обусловлен его большой

практической значимостью, а также необходимостью одновременного повышения его прочностных и пластических свойств.

Материал и методика

Йодидный титан (99.99%) после электронно-лучевой переплавки в вакууме подвергали деформированию по схеме осадка–выдавливании–волочение. Осадку и выдавливание проводили при 800 К, а полученный пруток волочили при 300 К до степени истинной деформации $\varepsilon = 3.2$ (этап предварительного волочения). Дальнейшую деформацию волочением (финишный этап) осуществляли до различных степеней финишной деформации ε_F как в среде жидкого азота (77 К), так и при температуре 300 К. Волочение в криогенных условиях проводили на специальной установке, подробно описанной в [4]. На полученных проволоочных образцах измеряли зависимости микротвердости $H_\mu(\varepsilon_F)$ и удельного электросопротивления $\rho(\varepsilon_F)$. Измерения H_μ выполняли на поперечных шлифах на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0.5 Н. Для измерения удельного электросопротивления образцов при 77 К, $\rho_{77}(\varepsilon_F)$, а также при 300 К, $\rho_{300}(\varepsilon_F)$ применяли четырехточечную схему (погрешность измерения не превышала 1%).

Результаты и обсуждение

На стадии предварительного волочения микротвердость титана возросла с 1050 до 2200 МПа. Дальнейшая финишная деформация волочением при 77 и 300 К приводит к существенно разным зависимостям $H_\mu(\varepsilon_F)$, которые представлены на рис. 1,а. Видно, что при криогенном волочении с повышением ε_F до значений $\varepsilon_F \approx 1$ наблюдается резкий рост H_μ , сменяющийся падением вплоть до значений, меньших, чем микротвердость в исходном состоянии, т.е. при $\varepsilon_F = 0$. Особенно велико это падение при максимальных степенях деформации. Качественно иная картина изменения $H_\mu(\varepsilon_F)$ наблюдается после волочения при 300 К: при деформации вплоть до величины $\varepsilon_F \approx 1.4$ значения H_μ практически не меняются, а при $\varepsilon_F > 1.4$ наблюдается чередование

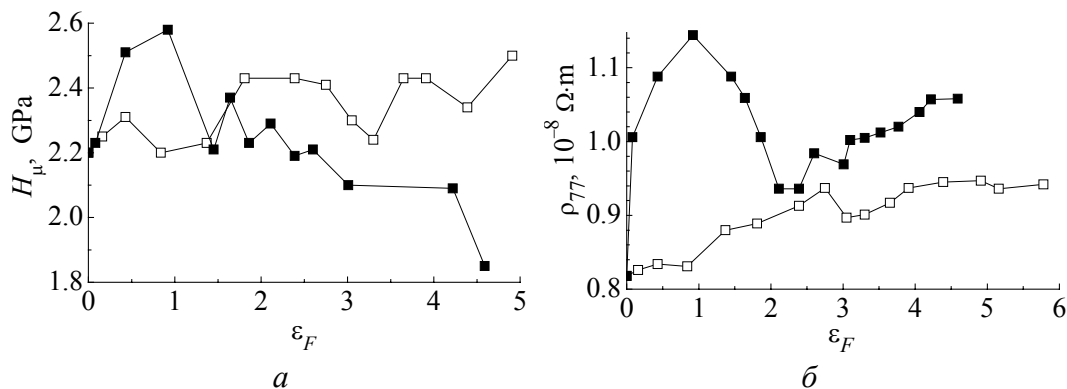


Рис. 1. Зависимость микротвердости (а) и удельного электросопротивления титана при 77 К (б) от степени деформации волочением при 77 (■) и 300 К (□)

роста и снижения H_u . При этом максимальное значение микротвердости образцов, полученных волочением при комнатной температуре, ниже, чем после волочения при 77 К (2400 против 2580 МПа), и достигается оно при больших значениях ε_F .

Увеличение прочностных характеристик после криогенного волочения по сравнению с волочением при 300 К в целом может быть связано с ростом степени дефектности структуры, уровнем ее фрагментации и изменением состояния границ фрагментов. При этом характер эволюции дефектной структуры с повышением степени деформации при 77 и 300 К существенно различен. Об этом свидетельствуют данные измерений ρ_{77} после различных степеней финишной деформации волочением при 77 и 300 К (рис. 1,б). Так, для случая волочения в криогенных условиях по мере роста ε_F значения ρ_{77} быстро увеличиваются (максимальный прирост $\delta\rho_{77}$ составляет 40%), затем резко снижаются, а далее имеет место тенденция постепенного роста ρ_{77} . Такая явно выраженная немонотонность зависимости $\rho(\varepsilon_F)$ не проявляется для случая деформации волочением при 300 К. Здесь наблюдается незначительный рост удельного электросопротивления, достигающий не более 14% для ρ_{77} и 5% для ρ_{300} . При этом в области деформаций $\varepsilon_F > 4$ происходит насыщение величины ρ_{77} .

Следует отметить, что характер зависимостей $\rho(\varepsilon_F)$ при температурах измерений 77 и 300 К подобен. Обращает на себя внимание тот факт, что значения ε_F для «критических» точек зависимостей $H_u(\varepsilon_F)$ и $\rho(\varepsilon_F)$ практически совпадают. Поскольку значения удельного электросопротивления после волочения при 77 К резко снижаются для $\varepsilon_F > 1$, можно заключить, что при этом имеет место активное развитие фрагментации, которая обычно сопровождается уменьшением объемной доли областей с равномерным распределением дислокаций [2]. При анализе изменения $\rho(\varepsilon_F)$ как характеристики рассеяния электронов проводимости преимущественно на дислокациях будем исходить из того, что этот вклад в электросопротивление равен $\rho \approx N\rho_d$ (где N – плотность дислокаций, ρ_d – вклад, вносимый в электросопротивление единицей длины дислокационной линии).

Таким образом, в результате волочения в криогенных условиях до больших степеней деформации ($\varepsilon_F > 1$) уменьшается величина N , т.е. реализуются релаксационные процессы, приводящие к снижению плотности дислокаций. Такими процессами могут быть динамический возврат, аннигиляция движущихся дислокаций, выстраивание дислокаций в стенки, что приводит к снижению «эффективной» (в смысле рассеяния электронов) плотности дислокаций, и др. Возможно также, что на определенных стадиях криогенного волочения более активно включается механизм деформации двойникованием. Двойники могут по-разному влиять на механические свойства и электросопротивление титана, а также приводить к формированию другого типа кристаллографической текстуры.

Наконец, отметим еще одну причину, которая может вызывать разное поведение физико-механических свойств титана в результате деформации волочением при 77 и 300 К. Как установлено в последнее время, при интенсивной пластической деформации в материале образуется высокая неравновесная концентрация вакансий (и даже нанопоры), которые сосредоточены вблизи границ зерен. Формирование этих дефектов также может зависеть от температуры волочения.

Выводы

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что криогенные (77 К) условия деформации волочением являются дополнительным фактором реализации структурного ресурса для оптимизации физико-механических свойств титана.

1. В.К. Аксенов, Н.Ф. Андриевская, О.И. Волчок, М.М. Олексиенко, Я.Д. Стародубов, М.А. Тихоновский, *Металлофизика* **13**, № 5, 24 (1991).
2. В.К. Аксенов, О.И. Волчок, А.В. Мац, Я.Д. Стародубов, *ФНТ* **21**, 1246 (1995).
3. В.К. Аксенов, О.И. Волчок, Я.Д. Стародубов, Н.А. Черняк, *ФНТ* **22**, 583 (1996).
4. О.И. Волчок, И.М. Неклюдов, Я.Д. Стародубов, Б.П. Черный, *Металловедение и термическая обработка металлов* **28**, № 12, 28 (1993).
5. В.А. Лихачев, В.Е. Панин, Е.Э. Засимчук, В.И. Владимиров, А.Е. Романов, *Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации*, Наукова думка, Киев (1989).

M.A. Tikhonovsky, I.F. Kislyak, O.I. Volchok, T.Yu. Rudycheva, V.G. Yarovoy, A.V. Kuzmin, N.V. Kamyshanchenko, I.S. Nikulin

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM AFTER SEVERE PLASTIC DEFORMATION THROUGH DRAWING IN CRYOGENIC (77 K) ENVIRONMENT

A comparative analysis of changes in physical and mechanical properties of pure titanium depending on degree of drawing strain ε at cryogenic (77 K) temperatures and at 300 K has been done. Dependences of microhardness $H_{\mu}(\varepsilon)$ and resistivity $\rho(\varepsilon)$ at 77 and 300 K have been measured for wire samples drawn at 77 and 300 K. The dependences $H_{\mu}(\varepsilon)$ and $\rho(\varepsilon)$ are found to be noticeably affected by wire drawing temperature, which gives an evidence that cryogenic conditions of titanium deformation are an additional optimizing factor for its properties.

Fig. 1. Dependence of titanium microhardness (a) and electrical resistivity at 77 K (b) on the level of strain by wire drawing at 77 (■) and 300 K (□)

PACS: 81.40.f

Н.И. Даниленко

**ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ
ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ
ДЕФОРМАЦИИ В МАТЕРИАЛАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
УГЛЕРОДА**

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

Методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) проведено исследование градиентной наноструктуры стали 65Г после интенсивной поверхностной пластической деформации. Показано, что в процессе пластической деформации происходят растворение цементита Fe_3C и перераспределение углерода по границам ячеек, что подавляет процессы возврата. Размер ячеек в приповерхностном слое 20–30 нм.

Введение

Для получения сверхмелкозернистой структуры деформационного происхождения широкое применение получили методы интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как равноканальное угловое прессование (РКУП) [1,2], винтовая экструзия (ВЭ) [3] и др. Эти методы позволяют создавать деформационную структуру, которая значительно повышает механические характеристики материала: прочность, износостойкость, сопротивление усталости. При этом следует отметить, что методы ИПД могут быть использованы только для чистых или однокомпонентных легкодеформируемых материалов, хотя, по мнению авторов [4], более высокие значения прочности можно получить при деформации, например, высокоуглеродистых сталей. В работах [5,6] было показано, что методы поверхностной пластической обработки могут быть применены для формирования градиентной наноструктуры в сложнолегированных материалах. Поперечный размер ячеек при таких обработках достигает 50–10 нм, что значительно меньше, чем при объемной обработке методами ИПД. Наличие деформационной структуры в приповерхностном слое способствует интенсификации процессов диффузии примесей внедрения из атмосферы, обеспечивая дополнительное упрочнение. Этот эффект рассмотрен в работе [7] при упрочнении поверх-

ности железа в процессе высокоскоростного трения в атмосфере аммиака. При такой обработке в армко-железе образуется слой с мелкодисперсной структурой (размер зерна 3–5 μm) глубиной 100 μm , который имеет твердость 8000 МПа при твердости исходного материала 2000 МПа. Следует также отметить высокие (до 10 GPa) значения твердости поверхности железнодорожных рельсов при формировании наноструктурного слоя [8].

Информация о структурных изменениях в материале может служить основой для отработки технологических приемов с целью управления процессом создания градиентной структуры в материалах с повышенным содержанием примесей внедрения.

Материалы и методы исследования

Для исследования была выбрана сталь 65Г, химический состав которой, %: С – 0.55–0.65; Si – 0.17–0.37; Mn – 0.7–1.0 и Cr, Ni меньше 0.3. Поверхность деформировали накаткой: 200 циклов с усилием 200 N при комнатной температуре. Структуру изучали методом ТЭМ на образцах, приготовленных «cross-section» [9].

Результаты и их обсуждение

Методы ИПД основаны на реализации продольного сдвига (рис. 1), когда за один проход в материале накапливается большая деформация без изменения макроразмеров образца [1]. К сожалению, реализация такой схемы деформации затруднена из-за невозможности закрепления торцевыми захватами. На практике эта проблема решена при использовании специальных методов деформирования: РКУП, ВЭ, деформации кручением под давлением.

С точки зрения практического применения более перспективными являются методы поверхностной обработки: осесимметричное протягивание (рис. 2,а), накатка (рис. 2,б) и др. В процессе обработки в приповерхностном слое реализуется деформация сдвигом, причем интенсивность сдвиговых деформаций изменяется при варьировании размера (рис. 2,а), усилий прижима (рис. 2,б) и количества проходов инструмента.

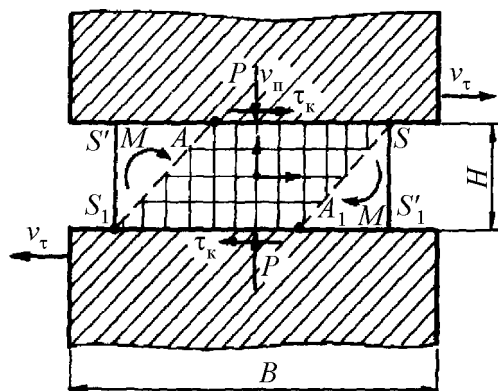


Рис. 1. Схема продольного сдвига [1]

Структура исходного материала представлена на рис. 3,а. Размер перлитных зерен составляет 10–15 μm . После накатки в приповерхностном слое формируется ячеистая структура (рис. 3,б). На микрофотографии можно выделить две зоны деформационной структуры: внутреннюю с размером структурных элементов ~ 200 nm и приповерхностную с размером ячеек 20–40 nm. Приповерхностная зона имеет глубину ~ 1 μm .

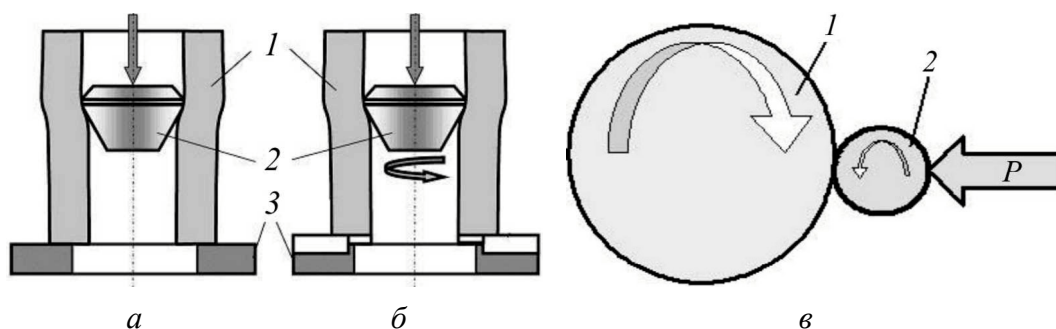


Рис. 2. Схема деформирующего протягивания (а), протягивания с вращением (б) и накатки (в): 1 – образец, 2 – инструмент, 3 – опора

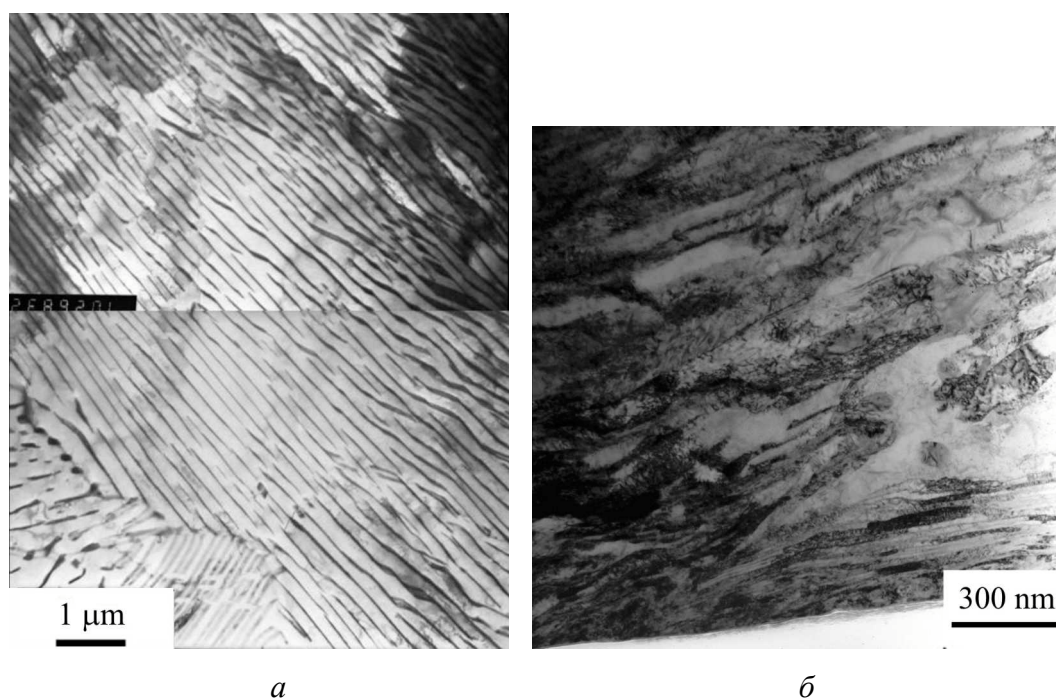


Рис. 3. Структура стали 65Г в исходном состоянии (а) и после накатки (б)

В процессе деформации в приповерхностном слое произошло полное растворение цементитной фазы и сформировалась ячеистая структура. Твердость обработанной поверхности достигает 12 GPa.

Процессам изменений в карбидной фазе при холодной деформации посвящено много работ. С помощью рентгеноструктурных и магнитных исследований [10], а также эффекта Мёссбауэра [11] было определено, что до 50% цементитной фазы можно растворить в результате холодной деформации. Современные методы исследований позволяют выявить стадийность процесса растворения цементитной фазы [12,13].

Следует отметить, что из-за малого размера ячеек суммарная сегрегационная емкость границ оказывается очень большой [14] и имеющиеся в объеме материала легирующие элементы внедрения, попадая на дефектные участки (дислокации, границы ячеек, тройные стыки и т.д.) [13], подавляют

процессы возврата. В этом случае углерод играет роль «полезных примесей» [15]. Необходимо также отметить, что форма углеродных пиков на оже-спектрах, полученных вдали от обработанной поверхности, соответствует карбидам, а в зоне с ячеистой структурой – свободному углероду. Также наблюдается повышенное содержание кислорода в приповерхностном слое по сравнению с недеформированными участками.

Выводы

При интенсивной сдвиговой деформации в приповерхностном слое формируется градиентная структура, характерная для больших степеней деформации с размером ячеек 20–30 nm. Растворение цементита в процессе деформации приводит к перераспределению углерода, который, попадая на границы ячеек, играет роль «полезных примесей» и подавляет процессы возврата.

1. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
2. V.I. Kopylov, Proc. of NATO ARW, Moscow, Russia (1999), p. 23.
3. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, D. Orlov, B. Efros, A. Salimgareyev, V. Stolyarov, Microstructural Evolution of Titanium under Twist Extrusion Ultrafine Grained Materials: Processing and Structure, Washington (2002), p. 137–142.
4. D.R. Lesuer, C.K. Syn, O.D. Sherby, Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation, Kluwer Academic Publishers, Series 3. High Technology **80**, 357 (1999).
5. K. Lu, H. Zahng, Y. Zhong, H.J. Fecht, J. Mater. Res. **12**, 923 (1997).
6. M. Danylenko, V. Gorban, Yu. Podrezov, S. Firstov, O. Rozenberg, S. Sheykin, Y. Yamabe-Mitarai, F. Morito, Mater. Sci. Forum **503–504**, 787 (2006).
7. A. Yurkova, A. Belotsky, A. Byakova, Yu. Podrezov, M. Danylenko, Metallic Materials with High Structural Efficiency, 113 (2004).
8. W. Lojkowski, Y. Millman, S.I. Chugunova, I.V. Goncharova, M. Djahanbakhsh, G. Burkle, H.-J. Fecht, Mater. Sci. Eng. **A303**, 209 (2001).
9. D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York–London (1996).
10. М.В. Белоус, В.Т. Черепин, ФММ **12**, 685 (1961).
11. V.N. Gridnev, V.G. Gavrilyuk, I.Ya. Dekhtyar, Yu.Ya. Meshkov, P.S. Nizin, V.G. Prokopenko, Phys. Stat. Sol. **A14**, 689 (1972).
12. Yu. Ivanisenko, W. Lojkowski, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht, Acta Mater. **51**, 5555 (2003).
13. X. Sauvage, Y. Ivanisenko, J. Mater. Sci. **42**, 1615 (2007).
14. A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.F. Feldman, D.B. Williams, Surface Sci. **515**, 36 (2002).
15. С.О. Фіртсов, Т.Г. Рогуль, В.Л. Свєчніков, С.М. Дуб, Фіз.-хім. механіка матеріалів **42**, № 1, 113 (2006).

N.I. Danylenko

GRADIENT NANOSTRUCTURE FORMATION UNDER SEVERE SURFACE DEFORMATION IN HIGH-CARBON MATERIALS

Transmission electron microscopy studying of gradient nanostructure of steel 65Г samples after severe surface plastic deformation has been done. Dissolution of cementite Fe_3C and carbon redistribution on cell boundaries occur during the deformation. The carbon on cell boundaries suppresses the recovery processes. Cell size in surface layer is about 20–30 nm.

Fig. 1. A scheme of longitudinal shear [1]

Fig. 2. A scheme of broaching (*a*), broaching with rotation (*б*) and roll forming (*в*): 1 – sample, 2 – tool, 3 – support

Fig. 3. Structure of steel 65Г: initial state (*a*), after roll forming (*б*)

PACS: 61.72.Tt, 61.72.-y, 62.50.+p, 78.30.Am

A. Misiuk¹, A. Barcz¹, L. Chow², J. Bak-Misiuk³, P. Romanowski³,
A. Shalimov⁴, A. Wnuk⁵, B. Surma⁵, R. Vanfleet⁶, M. Prujarczyk¹

PRESSURE-INDUCED STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN Si:V and Si:V, Mn

¹Institute of Electron Technology
Al. Lotnikow 46, 02-668 Warsaw, Poland
E-mail: misiuk@ite.waw.pl

²Department of Physics, University of Central Florida
Orlando, FL 32816, USA

³Institute of Physics, PAS
02-668 Warsaw, Poland

⁴Forschungszentrum Rossendorf-Dresden
01328 Dresden, Germany

⁵Institute of Electronic Materials Technology
01-919 Warsaw, Poland

⁶Department of Physics, Brigham Young University
Provo, UT 84602, USA

Semiconductors doped with magnetically active atoms are expected to find application in spintronics. Si samples implanted with Mn^+ (Si:Mn) or with V^+ (Si:V) can order magnetically after processing at high temperature (HT) and also under enhanced hydrostatic pressure (HP). This work presents new results on structure-related properties of single crystalline Si implanted at 200 keV with V^+ as well as that co-implanted additionally with Mn^+ ions (Si:V, Mn), with dosages $D_{V^+} \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $D_{Mn^+} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The samples were processed for 1–5 h at $HT \leq 1270 \text{ K}$ under $HP \leq 1.1 \text{ GPa}$. Secondary Ion Mass Spectrometry, Transmission Electron Microscopy, X-ray and related methods were applied for sample characterization. The HT- (HP) treatment affects, among others, solid phase epitaxial re-growth (SPER) of amorphous silicon created at implantation and distribution of implanted species.

Introduction

Most investigations on semiconductors doped with magnetically active atoms, which are expected to be applied as diluted magnetic semiconductors (DMS), are still

focused on ferromagnetic Mn-doped III–V semiconductors, such as $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, and on ZnO and similar oxides doped with transition metals (TM) [1,2].

Recently, Si samples implanted with Mn^+ (Si:Mn) [3] as well as with Cr^+ or V^+ (Si:Cr and Si:V) have been also demonstrated to order magnetically after processing at high temperature (HT) under enhanced hydrostatic pressure (HP) of inert gas ambient [4,5].

The HT- (HP) treatment affects SPER of α -Si created at implantation. Specific local ordering near the implanted metal atoms in Si:TM materials (TM = V, Cr or Mn) can be critical with respect to the formation of ferromagnetic ordering [6]. Still, magnetic properties of the as-implanted as well as of processed Si:V, Si:Cr and Si:Mn samples could be related in part to the so called quasi-ferromagnetism reported for Si implanted with non-magnetic species, such as He^+ or Si^+ , and processed at relatively low temperatures [7].

This work reports new results concerning structural and related properties of Si:V (implanted dose, $D_{\text{V}^+} \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) as well as of Si:V, Mn ($D_{\text{V}^+} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $D_{\text{Mn}^+} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), processed at up to 1270 K under HP up to 1.1 GPa.

Experimental

Implantation of $^{51}\text{V}^+$ to a dose $D_{\text{V}^+} \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ into single crystalline (*c*-Si) Czochralski grown Cz–Si wafers with (001) orientation (to produce Si:V), sometimes followed by $^{55}\text{Mn}^+$ implantation (to produce Si:V, Mn), was performed at room temperature at energy $E_{\text{V}^+, \text{Mn}^+} = 200 \text{ keV}$. The projected range of implanted ions, R_p , was about 170 nm.

The Si:V and Si:V, Mn samples were processed for 1–5 h in Ar atmosphere at up to 1270 K under 10^5 Pa or HP = 1.1 GPa.

The present results concern mostly Si:V prepared by V^+ implantation with $D_{\text{V}^+} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and Si:V, Mn prepared by V^+ implantation with the same dose, then followed by Mn^+ implantation to a dose $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. If not otherwise stated, in what follows just such samples are labelled as Si:V and Si:V, Mn.

The depth distribution of Mn was determined by Secondary Ions Mass Spectrometry (SIMS, Cameca 6F instrument). X-Ray Reciprocal Space Mapping (XRRSM, MRD–PHILIPS diffractometer), Transmission Electron Microscopy (TEM) and photoluminescence (PL, at 10 K, excitation with Ar laser, $\lambda = 488 \text{ nm}$) methods were applied to reveal structure of the samples. Magnetic properties of as implanted Si:V were determined at 5 K using SQUID magnetometer.

Results and discussion

Heavy implantation of silicon with V^+ produces strongly disordered area near R_p . For the case of $E = 200 \text{ keV}$ and $D = (1\text{--}2) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, the total energy introduced during implantation into Si is above the amorphization threshold. So in the case of $D_{\text{V}^+} \geq 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, amorphization of Si takes place near R_p with a creation of buried amorphous α -Si layer. Subsequent Mn^+ implantation

with $D_{\text{Mn}^+} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ to produce Si:V, Mn, results in even more complete amorphization.

Depth distributions of V and Mn in as-implanted Si:V, Mn are presented in Fig. 1. Depth distribution of V in Si:V prepared by implantation with $D_{\text{V}^+} = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and $D_{\text{V}^+} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ is of the same character as that presented in Fig. 1.

After implantation, the α -Si layer, enriched in V/Mn up to about 1 at.%, has been formed in Si:V and Si:V, Mn at about 170 nm depth below the surface (Fig. 1).

As seen in Fig. 2, magnetization observed for Si:V prepared by implantation with D_{V^+} in the $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ – $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ range, is dominated by the diamagnetism of the silicon substrate. The Si:V ($D_{\text{V}^+} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) sample, processed at 610 K, has been reported to order magnetically with magnetization slightly decreasing with temperature increase, from 5 to 50 K [4].

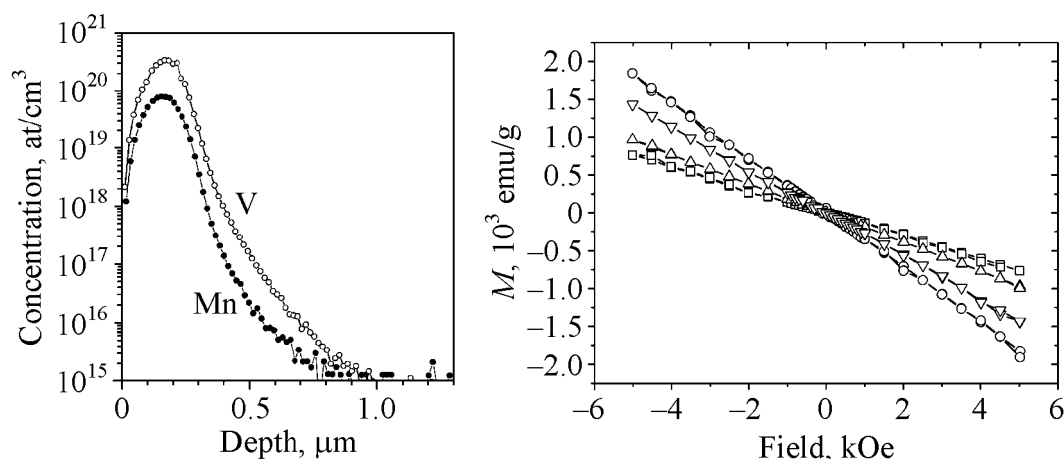


Fig. 1. SIMS depth profiles of Mn and V in as-implanted Si:V, Mn

Fig. 2. Magnetization M versus magnetic field for as-implanted Cz-Si:V ($E_{\text{V}^+} = 200 \text{ keV}$): $-\square-$ – Si:V5 ($D_{\text{V}^+} = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), $-\circ-$ – Si:V6 (10^{13}), $-\triangle-$ – Si:V7 (10^{14}), $-\nabla-$ – Si:V7 (10^{15}). Measurements were made at 5 K

As revealed by TEM, the treatment of Si:V at 610 K results in a partial recovery of the initial crystallographic perfection (Fig. 3). In effect of processing at HT (HP), V and Mn atoms become to be distributed more uniformly through the α -Si area, most probably because of enhanced, if compared to that in c -Si, diffusivity of Mn and V atoms within α -Si.

At high temperatures, the α -Si layer is subjected to SPER, dependent on HT, processing time and on HP [4]. In Si:V and Si:V, Mn this results in a movement of the α - c interface toward the surface [8], detectable through either SIMS measurements (Figs. 4, 5) or cross-sectional TEM (compare Fig. 3).

V atoms are excluded from the re-growth region, as the α -Si/ c -Si interface moves toward the surface, because the solubility of V in crystalline Si is very low [9]. Through this process, a minimum in the V concentration profile was formed in Si:V at about 300 nm below the surface (Fig. 4). The same phenomenon is also

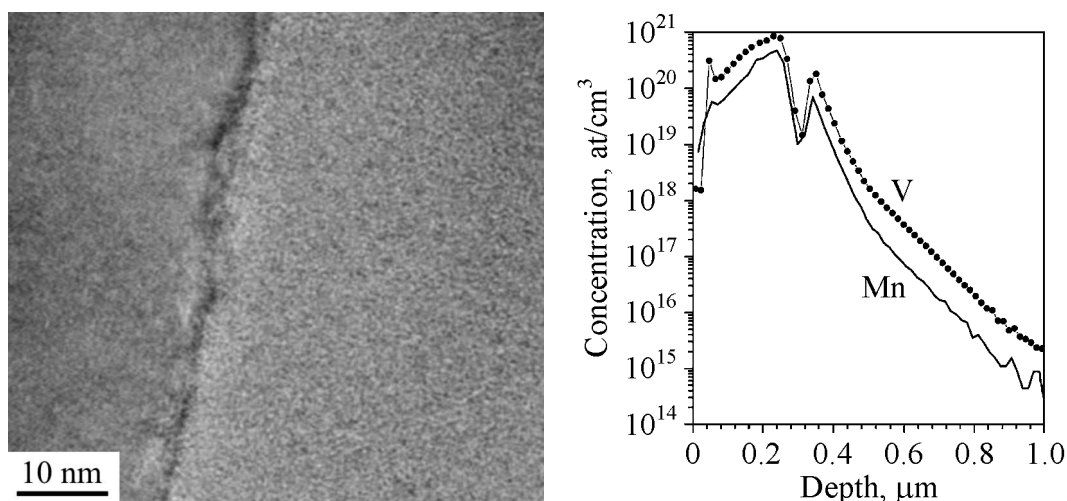


Fig. 3. High-resolution TEM image of Si:V ($D_{V+} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) processed for 1 h at 610 K under 1.1 GPa. Width of re-growth region (left) equals to about 50 nm

Fig. 4. SIMS depth profiles of Mn and V in Si:V, Mn processed for 5 h at 1070 K under 1.1 GPa

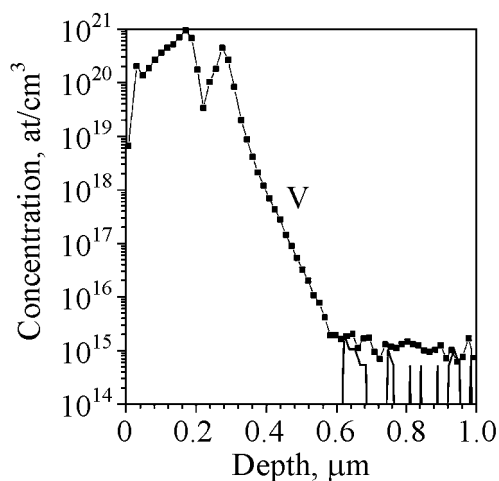


Fig. 5. SIMS depth profile of V in Si:V processed for 5 h at 1270 K under 1.1 GPa

observed for Mn atoms, which are concentrated at the same positions as vanadium. It is important to admit that, in the case of Si:Mn prepared by Mn^+ implantation at 160 keV, $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, with substrate temperature, $T_{\text{Si}} \leq 340 \text{ K}$, and processed for 1 h at 1070 K, most Mn atoms were shifted toward the Si surface [3]. This means that, in Si:V, Mn, Mn atoms are gettered at defects produced at SPER. This gettering is related to behavior of implanted vanadium.

As mentioned, excess vanadium is accumulated at the a - c interface, and the V concentration reaches a point, at which excess V impurity cannot be pushed away. At higher temperatures ($HT \geq 900 \text{ K}$), the a -Si layer is converted into the partially polycrystalline state and VSi_2 compound is formed [10]. Enthalpy of the VSi_2 formation equals 3.2 eV, so this silicide remains stable even at 1270 K and so, both in the case of Si:V and Si:V, Mn, it is located almost at the same depth, at about 280 nm below the sample surface (Fig. 5).

The V concentration is peaking also at about 170 nm depth, near R_p (Figs. 4, 5), so within the maximal V concentration induced by implantation itself. This even more pronounced peak seems to be also related to a formation of VSi_2 . The similar Mn concentration peak observed in Si:V, Mn processed at 1070 K or 1270 K at this depth can be related to a formation of Mn_4Si_7 [11].

Similarly as in the case of self-implanted silicon, Si:Si [12], processing of Si:V or Si:V, Mn at 1270 K – 10^5 Pa/1.1 GPa does not result in a fully recovered crystallographic perfection of the implantation-damaged areas. This has been stated basing on PL (Fig. 6) and XRRSM (Fig. 7) results. Processing of Si:V, Mn under HP results in an absence of the PL line at about 0.81 eV (Fig. 6,b), still clearly detectable after processing under 10^5 Pa (Fig. 6,a). Usually this line is associated with the presence of dislocations in single-crystalline Si.

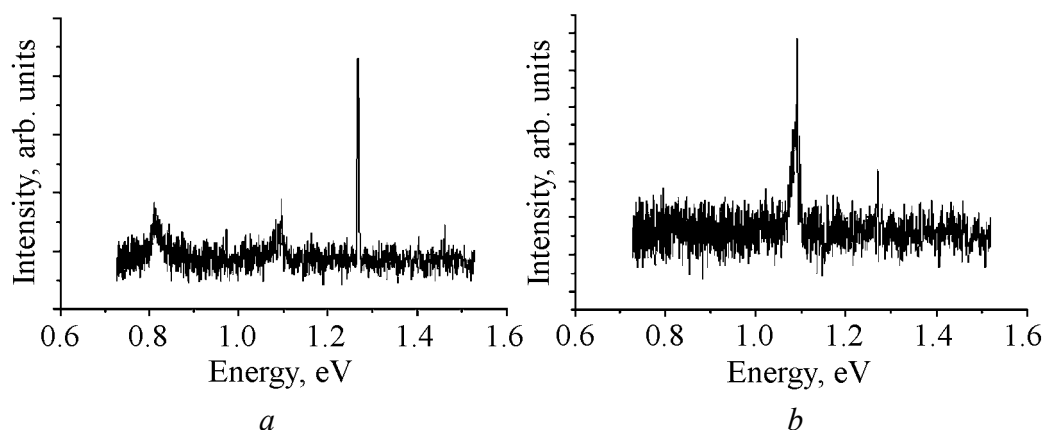


Fig. 6. PL spectra of Si:V, Mn processed for 5 h at 1270 K under 10^5 Pa (a) and 1.1 GPa (b)

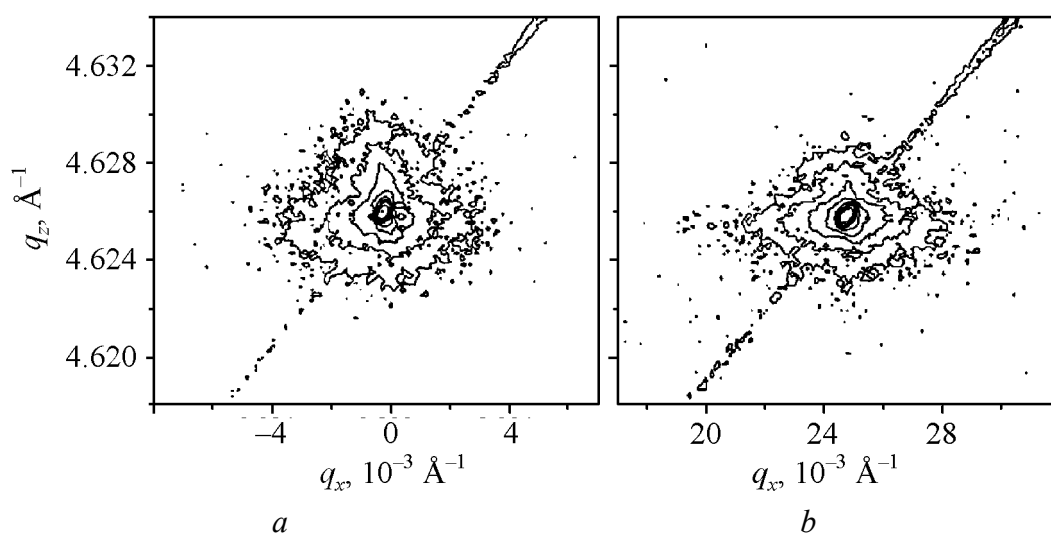


Fig. 7. XRRSMs of Si:V processed for 5 h at 1270 K under 10^5 Pa (a) and 1.1 GPa (b)

The favourable effect of HP at 1270 K on SPER is confirmed by X-ray mapping. The intensity of diffusively scattered X-rays decreased in the case of Si:V

processed at 1270 K under HP. The lattice parameters of *c*-Si, formed under 1.1 GPa by SPER of *a*-Si, were distinctly more uniform (compare Fig. 7,*a,b*).

After processing, the structure of Si:V and Si:V, Mn samples (these last with $D_{V^+}/D_{Mn^+} = 5$), is dependent first of all on the dose of implanted V^+ and on temperature of processing. Enhanced pressure of Ar affects SPER and results in the improved structure of re-crystallized *a*-Si, most probably due to the effect of HP on diffusivity of implantation-induced point and related defects [12].

Local ordering near the implanted atoms in Si:TM materials (TM = V and/or Mn) is critical for magnetic ordering. This ordering is also related to quasi-ferromagnetism, detected in silicon implanted with non-magnetic atoms [7,9].

Conclusions

Our report presents the compositional and structural properties of single-crystalline silicon implanted with medium dosage of vanadium (vanadium + manganese) ions and processed at up to 1270 K, also under enhanced pressure, up to 1.1 GPa.

Understanding the mechanisms of SPER under HP and so of magnetic ordering in ion implanted Si-based materials, of the creation of specific crystalline magnetically ordered phases and of the origin of quasi-ferromagnetism demands further research.

One can hope that new Si–V and Si–V, Mn materials belonging to the DMS family will be developed.

The authors thank Dr. W.K. Chu and Dr. Z.H. Zhang from the Department of Physics and Texas Centre for Superconductivity, University of Houston, Houston, TX 12345 for their help in preparation of the samples.

1. H. Ono, *Physica* **B376–377**, 19 (2006).
2. O.D. Jayakumar, I.K. Gopalakrishnan, S.K. Kulshrestha, *Physica* **B381**, 194 (2006).
3. A. Misiuk, B. Surma, J. Bak-Misiuk, A. Barcz, W. Jung, W. Osinniy, A. Shalimov, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **9**, 270 (2006).
4. A. Misiuk, L. Chow, A. Barcz, B. Surma, J. Bak-Misiuk, P. Romanowski, W. Osinniy, F. Salman, G. Chai, M. Prujarczyk, A. Trojan, in: *High Purity Silicon 9*, C.L. Claeys, R. Falster, M. Watanabe, P. Stallhofer (Eds.), ISBN 1-56677-504-3 (2006), p. 481–489.
5. A. Misiuk, A. Barcz, L. Chow, B. Surma, J. Bak-Misiuk, M. Prujarczyk, *Solid State Phen.* **131–133**, 375 (2008).
6. A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska, M. Klepka, M.S. Walczak, A. Misiuk, *Phys. Rev.* **B75**, 113201 (2007).
7. T. Dubroca, J. Hack, R.E. Hummel, A. Angerhofer, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182504 (2006).
8. P. Zhang, F. Stevie, R. Vanfleet, R. Needlakantan, M. Klimov, D. Zhou, L. Chow, *J. Appl. Phys.* **96**, 1053 (2004).
9. L. Chow, J.C. Gonzales-Pons, E. del Barco, R. Vanfleet, A. Misiuk, A. Barcz, E.S. Choi, G. Chai, in: *Magnetic Materials, International Conference on Magnetic Materi-*

- als (ICMM-2007), A. Ghoshray, B. Bandyopadhyay (Eds.), American Institute of Physics (2008), p. 248–251.
10. *S.P. Murarka*, Silicides for VLSI Applications, Academic Press, New York (1983).
 11. *J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, A. Shalimov, A. Misiuk, S. Kret, P. Dłuzewski, J. Domagala, W. Caliebe, J. Dabrowski, M. Prujarczyk*, Solid State Phen. **131–133**, 327 (2008).
 12. *A. Misiuk, B. Surma, J. Bak-Misiuk*, Solid State Phen. **108–109**, 351 (2005).

PACS: 71.20.-b, 75.10.Lp, 75.20.En, 75.80.+q

G.E. Grechnev¹, A.S. Panfilov¹, A.V. Fedorchenko¹, I.V. Svechkarev¹,
V.B. Filippov², A.B. Lyashchenko², and A.N. Vasiliev³

PRESSURE EFFECTS ON ELECTRONIC STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF ANISOTROPIC METALLIC COMPOUNDS

¹B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences

47 Lenin Ave., Kharkov, 61103, Ukraine

²I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences
3 Krzhyzhanovsky Str., Kiev, 03680, Ukraine

³Department of Low Temperature Physics and Superconductivity, Physics Faculty
M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119899, Russia

Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of anisotropic metallic materials (CrB₂, FeGe₂, LaFeAsO) are investigated. Magnetic susceptibilities of CrB₂ and FeGe₂ compounds were studied under hydrostatic pressure at fixed temperatures, 77 and 300 K. In order to analyze the experimental magnetovolume effects, the electronic structures were calculated ab initio in external magnetic field as a function of atomic volume by employing a full-potential LMTO method. The calculated field-induced magnetic moments and their volume derivatives compare favorably with the experimental pressure effects in magnetic properties of CrB₂ and FeGe₂. The main role of pressure in high-T_c superconductivity of LaFeAsO is found to reduce density of states at the Fermi level and to suppress ferromagnetic spin fluctuations.

Introduction

The discovery of high-T_c superconductivity in MgB₂ and ferropnictides (RFeAsO, LiFeAs, AFe₂As₂), charge density waves in NbSe₂, intriguing magnetic properties of borides and germanides have initiated considerable interest in electronic structure and properties of compounds of transition metals with metalloids and nonmetals. The properties of metalloids themselves are between metals and nonmetals, and when involved in chemical bonding, the metalloids also exhibit middle-of-the-road qualities. They are capable of taking electrons from most metals and will readily lose electrons to most nonmetals. Their electronegativity values are also mid-range. Consequently, it is unlikely for them to be involved in ionic bonding, and it is believed they will establish covalent bonding when found in compounds.

On the other hand, under high pressure a metallic behavior of such compounds often becomes more pronounced, and such a pressure effect can provide drastic changes in electronic and magnetic properties. In this contribution we report results of theoretical and experimental studies of pressure effects on electronic spectra and magnetic properties of selected anisotropic compounds with outstanding physical properties: CrB₂, FeGe₂ and LaFeAsO.

Experimental and theoretical details

For certification of the samples quality, the magnetic susceptibility χ was measured as a function of temperature using a Faraday microbalance method. The pressure effect on the susceptibility was measured under helium gas pressure up to 2 kbar at fixed temperatures, 77.3 and 300 K, using a pendulum-type magnetometer placed into the nonmagnetic pressure cell [1], and the experimental dependencies $\chi(P)$ for CrB₂ and FeGe₂ clearly demonstrated linear behavior over the range 0–2 kbar.

The polycrystalline sample of CrB₂ was initially prepared by arc-melting of the stoichiometric amounts of Cr and B elements of better than 99.8% purity in a water cooled crucible under protective argon atmosphere. The study of X-ray powder diffraction revealed that the sample has the AlB₂-type hexagonal crystal structure, and obtained data on the lattice parameters agree closely with that published in literature. In this work we used the same single-crystalline sample of FeGe₂ as in the magnetostriction studies of Ref. [2]. The susceptibility measurements were performed for magnetic fields in the basal plane and along [001] direction, and the averaged χ values were compared with theoretical calculations.

Ab initio calculations of the volume dependent electronic structures were performed by employing a modified full-potential relativistic LMTO method (FP-LMTO) [3,4] for nonmagnetic, ferromagnetic (FM), and antiferromagnetic (AFM) phases of studied compounds in the LSDA approximation of the density functional theory. No shape approximations were imposed on the charge density or potential, what is especially important for the open and anisotropic crystal structures.

To analyze the observed magnetovolume effect values, the magnetic susceptibility and its volume dependence were evaluated by means of the Zeeman operator, $H(2\hat{s} + \hat{1})$, incorporated in FP-LMTO Hamiltonian for calculations of the field-induced spin and orbital magnetic moments. The corresponding contributions to χ were derived from the field-induced moments, which have been calculated in an external magnetic field of 10 T.

CrB₂

CrB₂ is an itinerant-electron antiferromagnet with the Néel temperature $T_N = 85\text{--}88$ K [5–7], possessing a hexagonal structure of AlB₂ type. The neutron diffraction studies revealed a complicated helicoidal magnetic structure of CrB₂, with magnetic moment of about $0.5\mu_B$ per Cr atom (at $T = 0$) turning in a – c plane [6]. The sus-

ceptibility of CrB_2 in the PM phase is an order of magnitude higher than that of other diborides, presumably demonstrating a large exchange-enhancement effect.

The band structure calculations revealed that p - d hybridization and filling of the conduction band are predominantly responsible for properties of transition metal diborides. As is seen in Fig. 1, *a*, in CrB_2 the Fermi level E_F lies at the steep slope of the $N(E)$ peak where DOS rapidly grows with energy, and the main contribution to $N(E_F)$ comes mostly from d -states of Cr. The Stoner criterion is nearly fulfilled for CrB_2 , and the calculated susceptibility enhancement factor S appeared to be about 8, which is comparable with earlier estimations ($S \approx 10$, [8]).

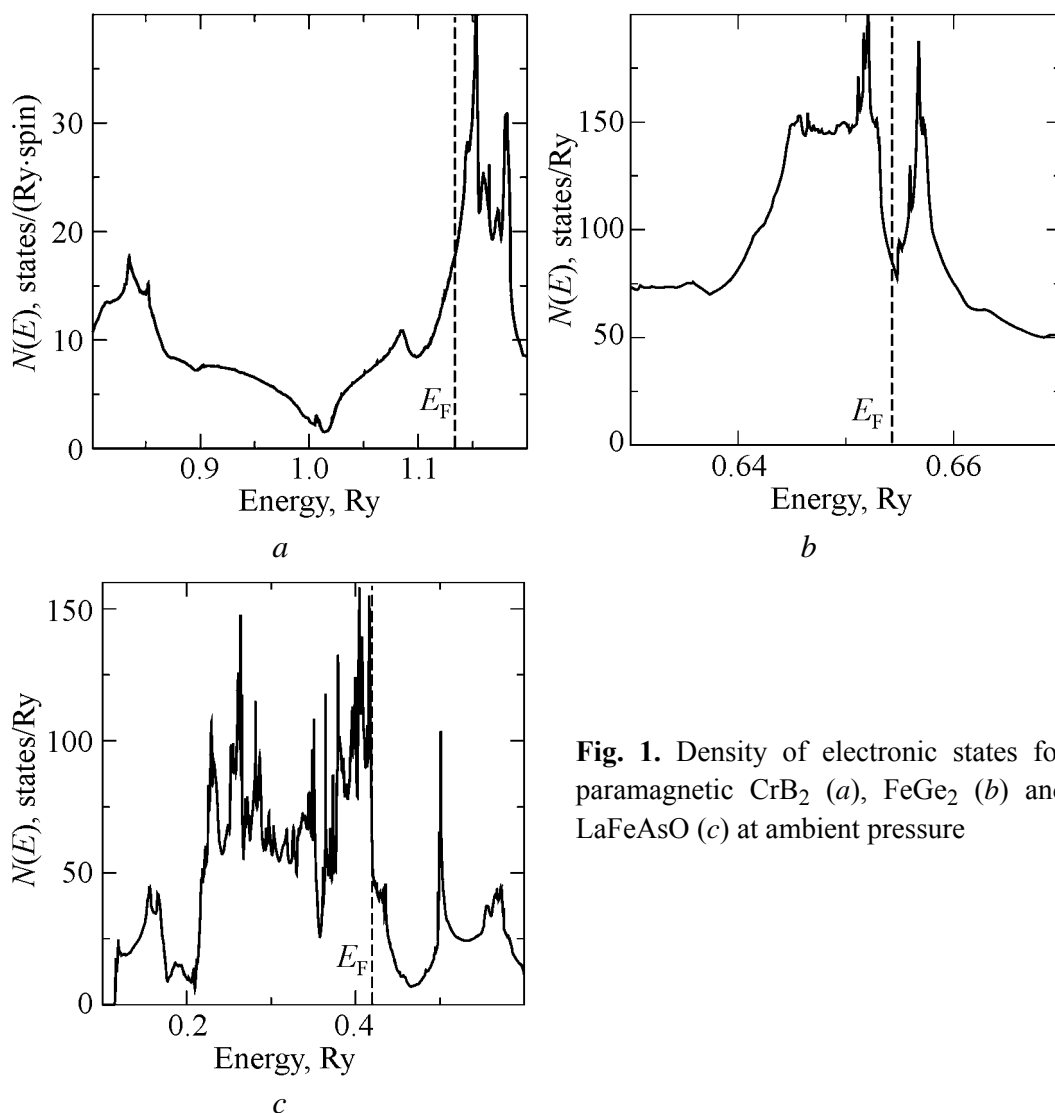


Fig. 1. Density of electronic states for paramagnetic CrB_2 (*a*), FeGe_2 (*b*) and LaFeAsO (*c*) at ambient pressure

The magnetic susceptibility of CrB_2 decreases linearly with pressure at both temperatures, and the corresponding pressure derivatives, $d \ln \chi / dP$, are listed in Table together with the values of χ measured at ambient pressure. In order to convert the pressure derivative into the volume derivative, we used the calculated bulk modulus value, $B = 2.3$ Mbar. A moderate value of the pressure effect is

found to be negative in sign and weakly dependent on the magnetic state of the compound. The main contributions to χ and their volume dependences are calculated *ab initio*, and appeared to be in close agreement with experimental data (see Table). In addition, the measured pressure dependence of the Néel temperature, $dT_N/dP = 0.1 \pm 0.1$ K/kbar, differs essentially from that for pure Cr where the strong suppression of the AFM state under pressure with $dT_N/dP \simeq -5.1$ K/kbar has been reported [9].

Table

 Magnetovolume effects in CrB₂, FeGe₂ and LaFeAsO

Compound	T, K	$\chi, 10^{-3}$ emu/mole		$d\ln\chi/dP, \text{Mbar}^{-1}$		$d\ln\chi/d\ln V$		$d\ln N(E_F)/d\ln V$
		exp	theor (PM)	exp	exp	theor (PM)	theor (PM)	
CrB ₂	77.3	0.642	—	-1.82 ± 0.3	4.2 ± 0.7	—	—	—
	300	0.511	0.7	-1.65 ± 0.2	3.8 ± 0.5	4	1.5	—
FeGe ₂	77.3	2.7	—	-2.73 ± 0.3	4.6 ± 0.5	—	—	—
	300	1.7	2	-2.23 ± 0.3	3.8 ± 0.5	4.5	1.6	—
LaFeAsO	30	0.5 [16]	0.6	—	—	6	1.9	—

The measured pressure derivative of the susceptibility, $d\ln\chi/dP$, can be used to evaluate the spontaneous volume change in CrB₂ due to the AFM ordering:

$$\frac{\Delta V}{V} \equiv \omega_m = \frac{C}{B} M^2(T), \quad (1)$$

where C is the magnetoelastic coupling constant, B – the bulk modulus, $M^2(T)$ – the squared local magnetic moment. According to the phenomenological relation [10]:

$$\frac{C}{B} = -\frac{1}{2\chi V_m} \frac{d\ln\chi}{dP}, \quad (2)$$

where χ and V_m are the molar susceptibility and volume, respectively. Using in Eq. (2) the experimental values from the Table and the calculated $V_m = 13.8 \text{ cm}^3$, we estimated the magnetoelastic constant as: $C/B = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-10} (\text{emu/mole})^{-2}$. The substitution in Eq. (1) of the above C/B value and experimental value of the magnetic moment, $M(0) \simeq 0.5\mu_B/\text{Cr}$ [6], gives the volume change at $T = 0$ to be $\omega_m(0) \simeq 0.086\%$. This estimate agrees closely with the experimental value of $\omega_m(0) = 0.085\%$ [11].

FeGe₂

FeGe₂ is an itinerant electron antiferromagnet of tetragonal C16-type crystal structure that has a second-order transition from a PM phase to an incommensurate (IC) phase at 289 K with a long-wavelength modulation in the basal plane, and the other first-order transition from an IC to a commensurate AFM phase at $T_M = 263$ K [2,12]. Nearest-neighbour (NN) Fe atoms are along the c -axis and their moments have FM alignment, whereas the next-NN Fe atoms are along the [110] direction with AFM alignment of the moments below $T_M = 263$ K [13].

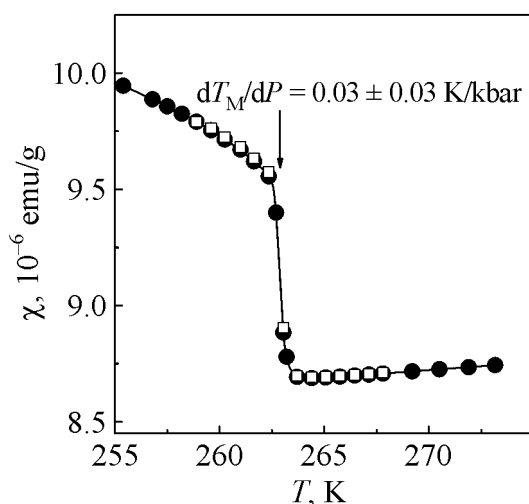


Fig. 2. Temperature dependencies of the magnetic susceptibility of FeGe₂ around $T_M = 263$ K in magnetic field 17 kOe applied along [100] axis for two different pressures: ● – $P = 0$, □ – $P = 1.6$ kbar. The higher pressure data are shifted upwards to about $0.045 \cdot 10^{-6}$ emu/g for convenience of comparison

According to our calculations, the electronic structure at E_F is governed by a strong hybridization of the $3d$ (Fe) and $4p$ (Ge) states, which leads to a peculiar structure of DOS with the Fermi level located at the V-shaped minimum of $N(E)$ (see Fig. 1,b). FeGe₂ has a Fermi surface driven instability which forces it into an incommensurate spin density wave state [13,14]. The calculated bulk modulus, $B_{\text{theor}} = 1.7$ Mbar, is in reasonable agreement with the reported experimental value, $B_{\text{exp}} = 1.5$ Mbar [12].

The measured pressure effect on the T_M temperature, $dT_M/dP = 0.03 \pm 0.03$ K/kbar was found to be weak (see Fig. 2). As is seen in the Table, the $d \ln \chi / dP$ derivatives appeared to be close both in PM and AFM phases of FeGe₂. In order to convert the pressure derivatives into the volume derivatives, we used the calculated bulk modulus, $B = 1.7$ Mbar. The spin and Van Vleck contributions to χ and their volume dependences for the PM phase were calculated *ab initio* and were found in agreement with the experimental data in the Table. It should be noted that $d \ln \chi / dV$ derivatives in the itinerant AFM compounds CrB₂ and FeGe₂ are somewhat lower than the corresponding derivatives in the PM compounds with highly enhanced spin susceptibility (CeCo₂, YCo₂, TiCo, Ni₃Al [15]).

LaFeAsO

Reported superconductivity (SC) up to 54 K in $R\text{FeAsO}$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) [16,17] has raised a number of questions about the nature of SC state and the pairing mechanism, and encouraged the studies of high- T_c superconductors outside the cuprate family. The tetragonal structure of $R\text{FeAsO}$ exhibits strong two-dimensional features, and SC is presumably confined to the Fe–As layers. Simple chemical considerations suggest that their formula can be represented as $R^{+3}\text{O}^{-2}\text{Fe}^{+2}\text{As}^{-3}$, which is consistent with the observed semi-metallic properties and spin-density waves in LaFeAsO below 150 K [17]. Actually, in $R\text{FeAsO}$ the high- T_c SC has been achieved with F-doping, and a competition is anticipated between the spin ordering and SC [16,17].

The band structure of LaFeAsO is determined by hybridization of d (Fe) and p (As) states within the Fe–As layers. As is seen in Fig. 1,c, the Fermi level is located at the steep slope of $N(E)$. The DOS at E_F comes essentially from the d -electrons of Fe, and the partial contributions of other states are substantially smaller. Also, the LaFeAsO compound is found to be on the verge of magnetic instability, very close to the FM quantum critical point. Though the calculated Stoner enhancement factor $S \simeq 5$ provides a high spin magnetic susceptibility, it nevertheless can not describe fully the experimental value ($\chi \simeq 5 \cdot 10^{-4}$ emu/mole, [17]). On the other hand, the susceptibility calculated in external magnetic field appeared to be very close to the experimental value at the theoretical lattice parameter. The Van Vleck contribution to χ comes mainly from d -electrons of Fe and amounts up to 10% of total susceptibility.

The experimental susceptibility in LaFeAsO compound is large with relatively flat temperature dependence, whereas upon F-doping it grows further and becomes Curie–Weiss like above T_c [17]. Our FP-LMTO calculations for the F-doped LaFeAsO, which were performed using the virtual crystal approximation, indicate that the main function of doping is to shift the system away from FM instability. This was proved by calculating the Stoner product $IN(E_F)$, where I is the exchange parameter. In the same way, the total DOS $N(E_F)$ is also found to be decreasing with pressure, as well as the enhanced Pauli susceptibility (see the Table).

Based on the experimental observations, a suggestion was put forward [17,18] that SC state in LaFeAsO is favored by the AFM spin fluctuations (SF). There is a growing evidence that electron-phonon interaction is too small in the pure and F-doped LaFeAsO to provide the conventional SC [18]. It should be noted that in the undoped LaFeAsO the calculated susceptibility is larger, and the experimental one is smaller than in the doped systems. This suggests that besides FM spin fluctuations there are also other important spin excitations in RFeAsO.

At the moment we can suggest that the spectrum and relative distribution of SF in RFeAsO can arise from different sources. Firstly, the Fe–As–Fe positions angle is larger than 90° and provides a possibility of AFM superexchange interaction via the As p orbitals [19]. Furthermore, a substantial direct Fe–Fe overlap in Fe–As planes can yield an additional AFM exchange. Also, the calculated band structure indicates a possibility of the nesting-related AFM spin-density-wave type SF. Further analysis of AFM interactions in RFeAsO requires a detailed study of the magnetic response and fine band structure features at the Fermi level.

Conclusions

The pressure effect on the AFM ordering temperatures of CrB₂ and FeGe₂ is found to be much weaker than in the itinerant AFM chromium. For both compounds the pressure derivatives of χ have been measured for the first time. Based on these $d\ln\chi/dP$ derivatives, the estimate of the magnetoelastic coupling constant describes properly the spontaneous volume change in CrB₂ due to the AFM ordering.

It is found that the Stoner approach substantially underestimates the spin susceptibility for PM phases of CrB₂, FeGe₂ and LaFeAsO, whereas the calculated field-induced spin and orbital moments allowed to describe the large χ and magnetovolume effects in these compounds, which are close to the quantum critical point. This is presumably related to deficiency of the Stoner approach, when both parameters involved in susceptibility enhancement, $N(E_F)$ and I , are calculated and averaged over the band states separately. On the other hand, such response function as χ is microscopically not uniform in space, and induced magnetization density varies considerably within the unit cell.

Our calculations for LaFeAsO indicate that the main role of pressure (and F-doping) is to shift the system away from the FM instability, which is expected to be unfavorable for SC, and to suppress FM spin fluctuations.

This work has been supported by the Russian-Ukrainian RFBR-NASU project 8-2008.

1. A.S. Panfilov, *Fiz. Tekhn. Vysok. Davl.* **2**, N 2, 61 (1992).
2. E. Franus-Muir, E. Fawcett, V. Pluzhnikov, *Solid State Commun.* **52**, 615 (1984).
3. J.M. Wills, O. Eriksson, *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, H. Dreyse (ed.), Springer, Berlin (2000), p. 247.
4. G.E. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson, *Phys. Rev.* **B68**, 64414 (2003).
5. J. Castaing, J. Danan, M. Rieux, *Solid State Commun.* **10**, 563 (1972).
6. S. Funahashi, Y. Hamaguchi, T. Nanaka, E. Bannai, *Solid State Commun.* **23** 859 (1977).
7. G. Balakrishnan, S. Majumdar, M.R. Lees, D.M^CK. Paul, *J. Crystal Growth* **274**, 294 (2005).
8. G.E. Grechnev, N.V. Ushakova, P.D. Kervalishvili, G.G. Kvachantiradze, K.S. Kharebov, *Low Temp. Phys.* **23**, 217 (1997).
9. D.B. McMahan, T.M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 846 (1967).
10. T.F.M. Kortekaas, J.J.M. Franse, *J. Phys. F: Metal Phys.* **6**, 1161 (1976).
11. Y. Nishihara, M. Tokumoto, Y. Yamaguchi, S. Ogawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1562 (1987).
12. G.P. Zinovyeva, A.N. Michelson, R.P. Krentzis, P.V. Geld, *Fiz. Tverd. Tela* **14**, 1578 (1972).
13. G.E. Grechnev, J. Kübler, I.V. Svechkarev, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 7199 (1991).
14. J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism*, Oxford University Press, U.K. (2000).
15. A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, I.V. Svechkarev, H. Sugawara, H. Sato, O. Eriksson, *Physica* **B319**, 268 (2002).
16. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
17. H. Takahashi, K. Agawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* **453**, 376 (2008).
18. L. Boeri, O.V. Dolgov, and A.A. Golubov, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026403 (2008).
19. J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience-Wiley, New York (1973).

PACS: 71.20.Be, 75.50.Ee, 75.50.Gg, 75.10.Lp, 75.30.Kz

В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан

ОСОБЕННОСТИ БАРИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ
В СИСТЕМЕ $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$

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

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование фазовой диаграммы системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ под давлением. Обнаружено, что спонтанная и индуцированная магнитным полем низкотемпературная фаза в области $0.5 \leq x < 0.8$ не претерпевает значительных изменений при действии гидростатического давления до 2 kbar. На основе ab initio расчетов электронной структуры сплавов $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ установлено изменение степени электронного заполнения d-зоны при возникновении ферромагнитной (FM) поляризации и сжатия кристаллической решетки. Предложена модель, позволяющая учесть основные черты антиферромагнитной (AF) и скошенной ферромагнитной (сFM) структур. В качестве параметров модели выступают степень заполнения d-зоны, немагнитная зависящая от объема плотность электронных состояний и внутриатомный обменный интеграл. Их величины скоррелированы с данными расчетов электронной структуры из первых принципов. В рамках модели показано, что устойчивость магнитных характеристик сFM-структуры по отношению к давлению возникает вследствие увеличения числа электронов в магнитоактивной зоне при уменьшении объема элементарной ячейки.

Введение

Ab initio расчеты FM спин-поляризованной электронной структуры сплавов $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ при различных степенях сжатия кристаллической решетки $M_0(\Delta V/V)$ показали, что в области $0.5 \leq x \leq 0.7$ можно ожидать заметного изменения магнитных свойств при воздействии даже небольших гидростатических давлений. Однако экспериментальные изотермы намагничивания этих образцов $M_0(H)$, температуры спонтанных переходов в AF-фазу и величины критических полей для индуцированных магнитным полем переходов, измеренные под давлением $P \leq 2$ kbar, не показывают заметных отличий от своих аналогов при атмосферном давлении.

Анализ причин такого расхождения на основе модельных представлений и данных расчетов из первых принципов показал, что в сплавах системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ при $x < 0.8$ спонтанные и индуцированные магнитным полем магнитоупорядоченные фазы не являются ферромагнитными, а представляют собой скошенные структуры и их барическая устойчивость обусловлена увеличением заполнения магнитоактивной d -зоны при увеличении давления.

1. Результаты расчетов из первых принципов под давлением

Сопоставление рассчитанных $M_0(x)$ и экспериментальных $M_0^{\text{exp}}(x)$ зависимостей магнитного момента в расчете на элементарную ячейку (рис. 1) при атмосферном давлении показало, что их хорошее согласие наблюдается только в области $0.8 \leq x \leq 1.0$. Поэтому можно предположить, что FM-состояние реализуется только в сплавах с $x \geq 0.8$. При меньших концентрациях железа экспериментальные и теоретические зависимости магнитного момента $M(x)$ качественно различаются: теоретическая $M_0(x)$ при уменьшении x продолжает возрастать, а экспериментальная $M_0^{\text{exp}}(x)$ – понижаться. Анализ этого противоречия, проведенный в [1], привел к выводу о том, что магнитная структура спонтанной ($0 < x < 0.8$) и индуцированной магнитным полем ($x \leq 0.5$) низкотемпературной фазы представляет собой c FM-структуру. Намагниченность данной фазы определяется FM-компонентой полного магнитного момента системы m , которая конкурирует с AF-компонентой l . При этом зависимость m от концентрации железа при различных давлениях $m(x, P)$ может качественно отличаться от аналогичных зависимостей полного магнитного момента $M_0(x, P)$ (рис. 1), вычисленного для коллинеарного ферромагнетика.

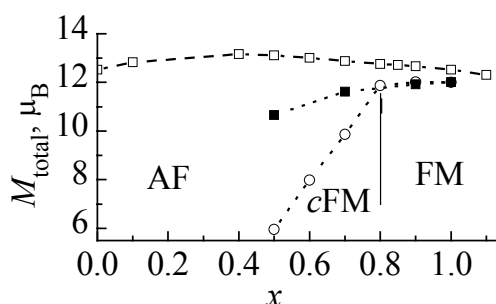


Рис. 1. Зависимости экспериментальных M_{exp} (\circ) и расчетных M_0 (\square , \blacksquare) значений магнитного момента в расчете на элементарную ячейку от содержания железа. Параметры ячейки для всех x одинаковы и соответствуют экспериментальным для $\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ при $\Delta V/V$, %: \square – 0, \blacksquare – (–5)

Можно предположить, что сохранение стабильной намагниченности низкотемпературной c FM-фазы связано с подстройкой электронной структуры к сжатию решетки. Основным количественным показателем этого процесса является барическое повышение степени электронного заполнения магнитоактивной зоны $N_d^{\text{NM}}(x)$ (рис. 2), сопровождающее увеличение ширины основного пика плотности электронных состояний при сжатии кристалла. Как показал детальный анализ [1,2] парциальных вкладов в плотность электрон-

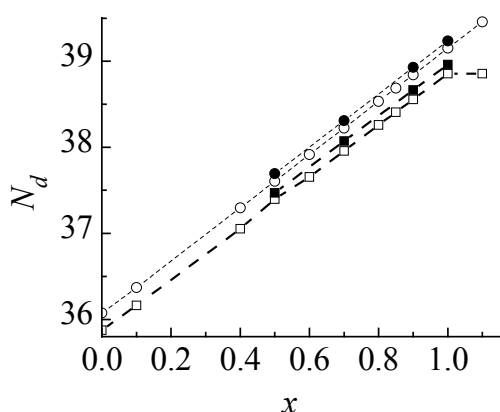


Рис. 2. Зависимость числа d -электронов от содержания Fe в ферромагнитной (\square, \blacksquare) и немагнитной (\circ, \bullet) фазах для сжатой ($\Delta V/V = -0.05$, зачерненные символы) и недеформированной (светлые символы) решетки. Параметры ячейки для всех x одинаковы и соответствуют $x = 0.5$

тур с магнитными ячейками, не совпадающими с кристаллохимической ячейкой. Подобные расчеты четырехкомпонентного неупорядоченного сплава с элементарной ячейкой, содержащей три формульные единицы с четырьмя неэквивалентными позициями для атомов, при наших технических возможностях не могли быть осуществлены. Поэтому для выяснения роли реакции электронной структуры на процесс стабилизации магнитоупорядоченных состояний системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ под давлением мы использовали модельный подход, развитый в [1,3]. Такой подход, обобщенный на случай конечных давлений [2], напрямую позволил учесть влияние изменения величин N_d на устойчивость скошенной структуры при воздействии гидростатического сжатия.

2. Модельное описание скошенной фазы

Согласно [1] в модельном подходе в качестве элементарной ячейки рассматривается ячейка с удвоенным вдоль оси y периодом (что соответствует направлению волнового вектора AF-структуры, обнаруженной в родственной системе $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ [4]). При этом каждой исходной кристаллохимической ячейке, содержащей 9 атомов в элементарной ячейке, ставится в соответствие один магнитоактивный узел α , на котором электрон может находиться в двух состояниях: «спин вверх» и «спин вниз». Тогда в модельной ячейке, включающей два формально-различных узла ($\alpha \in a, b$), FM- и AF-поляризации электронного спектра можно описать неприводимыми векторами ферромагнетизма $\langle \mathbf{F} \rangle$ и антиферромагнетизма $\langle \mathbf{L} \rangle \parallel \langle \mathbf{F} \rangle$ или $\langle \mathbf{L} \rangle \perp \langle \mathbf{F} \rangle$. Эти векторы, определяющие взаимную ориентацию магнитных моментов в

ных состояний, рост числа занятых d -состояний в результате сжатия решетки ($N_{d,P>0}^{NM}(x) > N_{d,P=0}^{NM}(x)$) (рис. 2) обусловлен таким смещением по энергии центров перекрывающихся s -, p -, d -зон, которое приводит к энергетической выгоды перехода части электронов из s -, p -зон в магнитоактивную d -зону. Однако на вопрос, является ли возрастание параметра N_d в действительности причиной компенсации воздействия гидростатического сжатия на магнитные свойства состояний системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, можно будет ответить только после проведения расчетов из первых принципов по влиянию сжатия решетки на различные типы неферромагнитных струк-

позициях a и b , соответствуют термодинамическим средним операторов \mathbf{F}_j и \mathbf{L}_j . Гамильтониан для такой модельной системы можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}} + \hat{H}_{\text{ex}}, \quad (1)$$

где

$$\hat{H}_0 = \sum_{\sigma=+,-} \sum_k \gamma_k \left(a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + b_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} \right) + \sum_{\sigma=+,-} \sum_k t_k \left(a_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} + b_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \right), \quad (2a)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_j \frac{u}{4} (n_{aj} + n_{bj}) - \tilde{J} \sum_j (\hat{S}_{aj}^2 + \hat{S}_{bj}^2) \equiv \sum_{j=1}^{N_0} \frac{u}{4} (n_{aj} + n_{bj}) - \frac{\tilde{J}}{2} \sum_{j=1}^{N_0} (\hat{F}_j^2 + \hat{L}_j^2), \quad (2b)$$

$$\hat{H}_{\text{ex}} = H_{0z} \sum_j \hat{F}_{jz} + \sum_v H_v \sum_j \hat{L}_{jv}. \quad (2b)$$

Здесь $a_{k\sigma}$, $b_{k\sigma}$ – фурье-компоненты операторов уничтожения электронов в позициях a , b соответственно; $\alpha \in a, b$, n_{ai} , n_{bi} , S_{ai} , S_{bi} – операторы зарядовой и спиновой плотности в соответствующих позициях i -й ячейки, описываемые операторами рождения (уничтожения) электронов $a_{i\sigma}^+$ ($a_{i\sigma}$), $b_{i\sigma}^+$ ($b_{i\sigma}$); \tilde{J} – эффективный внутриатомный обменный интеграл; $\hat{F}_j = S_{aj} + S_{bj}$, $\hat{L}_j = S_{aj} - S_{bj}$, $v \in x, y, z$, γ_k и t_k – фурье-компоненты интегралов переноса электронов между одинаковыми (aa , bb) и формально-различными (ab) позициями соответственно.

В присутствии однородного H_{0z} и альтернированных H_v полей средние значения операторов ферромагнитной $\langle F_{jz} \rangle \equiv F$ и антиферромагнитной $\langle L_{jv} \rangle \equiv L_v$ мод отличны от нуля. Менее очевидным является сохранение конечных значений этих величин при отсутствии внешних полей. Если это происходит, то система спонтанно проявляет FM- и AF-свойства. Именно такое состояние, на наш взгляд, реализуется в системе $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ при спонтанных низкотемпературных переходах первого рода из AF- в слабо-ферромагнитную фазу для $x < 0.8$. Используя метод функционального интегрирования (приложение), термодинамический потенциал электронной системы, описываемой гамильтонианом (1), при учете упругой энергии решетки можно вычислить и привести к виду (П5) [3]:

$$\tilde{F}(\xi, \eta, \omega) = E(\xi, \eta) + J \left(\xi - h/J \right)^2 + J\eta^2 + \omega^2 / 2\chi + p(\omega + 1), \quad (3)$$

где $h = H_{0z}/W$, $J = \tilde{J}/W$, p – безразмерное давление, χ – объемная сжимаемость, $\omega = (V - V_0)/V_0$ – относительное изменение объема V , $2N_0$ – число магнитоактивных атомов, $E(\xi, \eta)$ – энергия спин-поляризованных электронов, зависящая от начальной заселенности $n_0(x)$ магнитоактивной зоны с эффективной шириной W . Энергия $E(\xi, \eta)$ (П2) при определенных условиях (П10) может быть вычислена при введении зависящей от объема немагнитной плотности электронных состояний $g(\varepsilon, \alpha\omega)$ (П10). Однородные фурье-компоненты флуктуирующих обменных полей ξ , η (П1), выступающие в роли параметров порядка, связаны со средними значениями фурье-

компонент операторов $\langle F_{0z} \rangle = F$ и $\langle L_{0x} \rangle = L$ соотношениями $m = F/2N_0 = -\left(\xi - \frac{h_z}{J}\right)$, $l = L/2N_0 = -\eta$. Для учета перехода части s -электронов в магнитоактивную d -зону при сжатии решетки была введена зависимость числа электронов от объема: $n(\omega) = n_0(x) + a\omega$. Решения уравнений состояния $\partial \tilde{F} / \partial \xi = 0$, $\partial \tilde{F} / \partial \eta = 0$, $\partial \tilde{F} / \partial \omega = 0$, дополненных уравнением для химического потенциала (П12), ищутся для конкретного сплава системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ при не зависящей от x «затравочной» плотности электронных состояний $g_0(\epsilon)$, постоянных параметрах J , α и заданных для каждого x начальных значениях $n_0(x)$. Величины $n_0(x)$ и зависимости $g_0(\epsilon)$ могут быть приведены к величинам, рассчитанным *ab initio* для немагнитного состояния сплава с концентрацией железа x . В этом случае решения уравнения состояния позволяют получить удовлетворительное согласие между экспериментальной (см. рис. 1) и расчетной (рис. 3) зависимостями намагниченности от концентрации. Находит свое объяснение и барическая устойчивость спонтанной (рис. 4) и индуцированной магнитным полем (рис. 5) намагниченности. На рис. 5 приведены расчетные зависимости намагниченности M и компоненты вектора антиферромагнетизма L модели для случая перехода части электронов из магнитоактивной зоны при сжатии решетки (б) и для случая отсутствия такого перехода (в). Как видно, учет зависимости числа электронов в магнитоактивной зоне от объема качественно

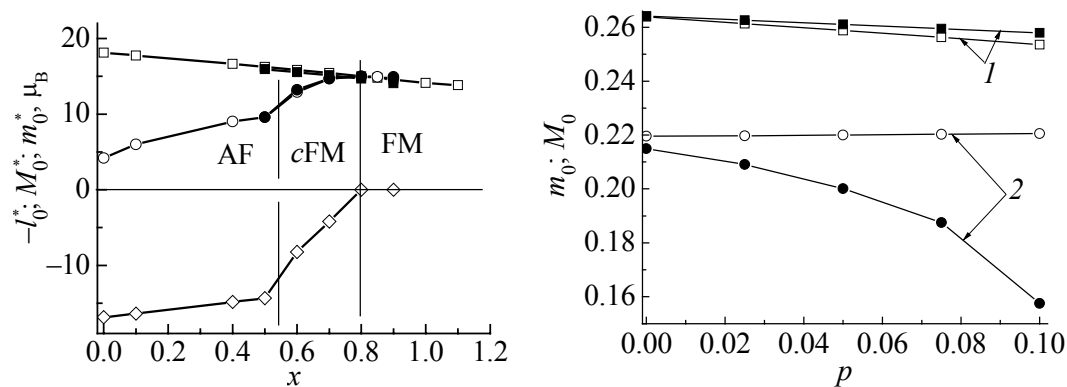


Рис. 3. Изменение модельной (M , l)- x диаграммы состояний при $p = 0$ (незачерненные символы) и $p = 0.05$ (зачерненные): \square , \blacksquare – намагниченность насыщения M_0 ; \circ , \bullet – намагниченность индуцируемой cFM-фазы m_0 ; \diamond – компонента вектора антиферромагнетизма l . Значения величин m_0 в области стабильности AF-фазы ($x \leq 0.5$) получены из экстраполяции кривых $m(h)$ к нулевому полю

Рис. 4. Расчетные барические зависимости магнитного момента для $n_0 = 1.2638$ ($x = 0.6$) в метастабильном FM- (кривые 1) и cFM- (кривые 2) состояниях при различных значениях параметра a : \circ , \square – (-0.06) ; \bullet , \blacksquare – 0

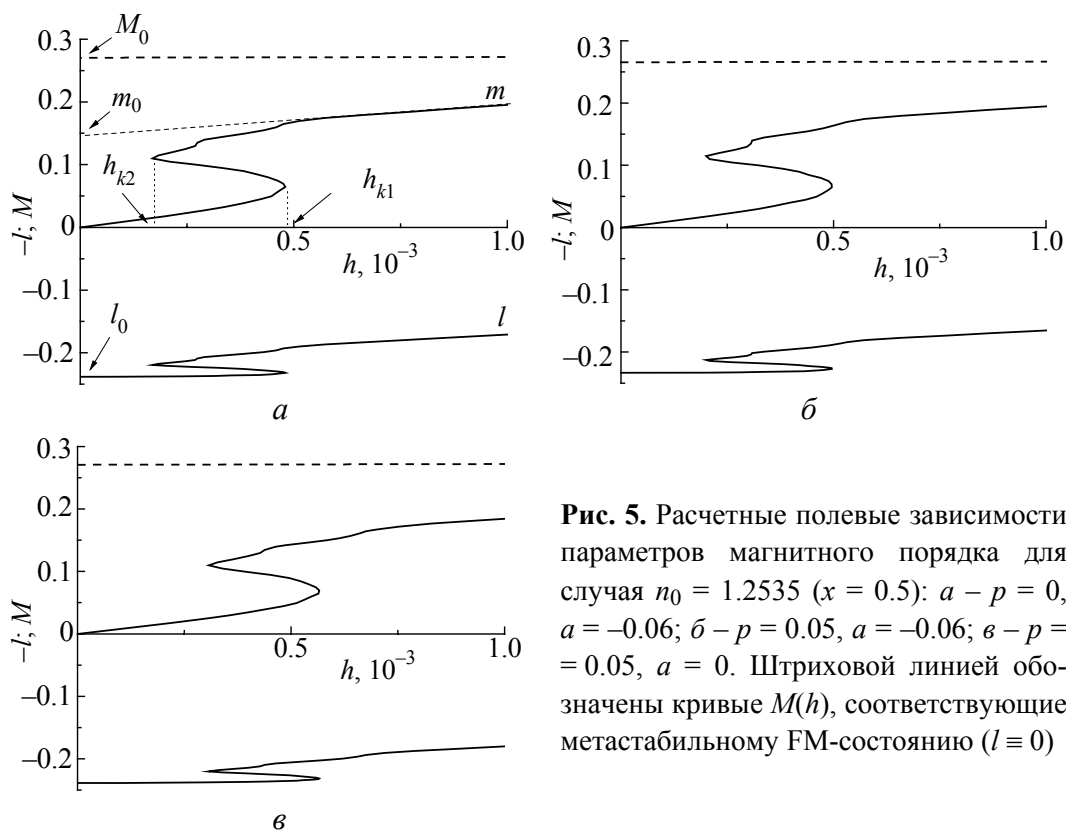


Рис. 5. Расчетные полевые зависимости параметров магнитного порядка для случая $n_0 = 1.2535$ ($x = 0.5$): а – $p = 0$, $a = -0.06$; б – $p = 0.05$, $a = -0.06$; в – $p = 0.05$, $a = 0$. Штриховой линией обозначены кривые $M(h)$, соответствующие метастабильному FM-состоянию ($l \equiv 0$)

соответствует наблюдаемой экспериментально [2,5] устойчивости намагниченности системы к внешнему давлению.

3. Заключение

Использование комбинированного модельного подхода позволило прийти к следующим выводам.

1. Изменение магнитных свойств системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ при уменьшении концентрации железа от 1 до 0 обусловлено изменением различных типов магнитного порядка от FM при $x > 0.8$ ($N_d(x) > 38.533$), через cFM-структуру при $0.5 < x < 0.8$ ($37.706 < N_d(x) < 38.533$) до AF при $x < 0.5$ ($N_d(x) < 37.706$). При этом в области $x < 0.8$ FM-структура является метастабильной, а энергетическая стабилизация cFM- и AF-структур происходит без качественных изменений в исходной немагнитной плотности электронных состояний и является следствием только изменения числа d -электронов $N_d(x)$ в кристалле.

2. Барическая устойчивость фазы cFM и фазовые переходы между ней и AF-фазой обусловлены конкуренцией между расширением магнитоактивной d -зоны под действием давления и увеличением заселенности вследствие смещения ее центра по отношению к s -, p -зонам.

В заключение заметим, что возможность использования вычисленных из первых принципов интегральных характеристик электронного спектра для исследуемых сплавов может, на наш взгляд, служить оправданием модельного подхода и ряда сделанных нами упрощений.

Приложение

В статическом пределе при использовании преобразования Стратоновича–Хаббарда $\exp[\hat{A}\hat{F}^2] \equiv (\alpha/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp[-a\xi^2 - 2a\xi\hat{F}]$ свободная энергия системы с гамильтонианом (1) при низких температурах, когда можно пренебречь флуктуациями обменных полей ($\xi_{q \neq 0}, \eta_{q \neq 0}$), может быть представлена в виде функционального интеграла только по компонентам однородных полей [3]:

$$F = -\beta^{-1} \ln \int \prod_{q, \alpha, \alpha'} d\eta_{q=0, \nu} d\xi_{q=0, z} \exp(-\beta \Psi\{\eta_{0\nu}, \xi_{0\nu}\}) + \mu N, \quad (\text{П1})$$

$$\Psi(\xi, \eta) = \Psi_0 + \Psi_1, \quad \Psi_1(\xi, \eta) = -\beta^{-1} \ln \text{Tr} \exp(-\beta(\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}})), \quad (\text{П2})$$

$$\Psi_0(\xi, \eta) = N_0 \frac{\tilde{J}}{2} \left\{ \left(\xi_{q=0, z} - \frac{H_0}{\tilde{J}} \right)^2 + \sum_{\nu \in x, y, z} \left(\eta_{q=0, \nu} - \frac{H_\nu}{\tilde{J}} \right)^2 \right\}, \quad (\text{П3})$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\tilde{J} \left(\xi_{q=0, z} \hat{F}_{q=0, z} + \sum_{\nu} \eta_{q=0, \nu} \hat{L}_{q=0, \nu} \right), \quad (\text{П4})$$

где фурье-компоненты операторов спиновой плотности $\hat{F}_{q=0, z}, \hat{L}_{q=0, \nu}$ определяются через операторы рождения и уничтожения электронов $a_{k\sigma}^+(a_{k\pm\sigma})$, $b_{k\sigma}^+(b_{k\pm\sigma})$ известными соотношениями [3]; $\hat{H}_0 = \hat{H}_0 - \mu N$, μ – химический потенциал, $N(2N_0)$ – полное число электронов (атомов).

В этом случае $\Psi_1(\xi, \eta)$ легко вычисляется и после взятия интегралов методом перевала безразмерное выражение свободной энергии в расчете на атом $\tilde{F} = F/(2N_0W)$ в пределе $T \rightarrow 0$, $H_y = 0$ при учете упругой энергии и энергии внешнего «безразмерного» давления $p = \frac{PV_0}{W}$ приобретает вид

$$\tilde{F} = E(\xi, \eta) + J \left(\xi - h/J \right)^2 + J \left[\eta_x^2 + \eta_y^2 + \eta_z^2 \right] + \omega^2/2\chi + p(\omega + 1), \quad (\text{П5})$$

$$E(\xi, \eta) = \frac{V_0}{16\pi^3} \sum_{m=1}^4 \int d^3k \left[\{ (E_m(k, \xi, \eta) - \mu) \Theta(\mu - E_m(k, \xi, \eta)) \} \right], \quad (\text{П6})$$

где $\Theta(x) = 1, x > 0$, $\Theta(x) = 0, x < 0$; W – размерный параметр, характеризующий эффективную ширину магнитоактивной зоны в немагнитном состоянии; $h = H_0/W$, $J = \tilde{J}/W$; χ – безразмерная объемная сжимаемость; $\xi \equiv \xi_0/2$, $\eta_\nu \equiv \eta_{0\nu}/2$ соответствуют решениям уравнений перевала $\partial\Psi/\partial\xi_0 = 0$, $\partial\Psi/\partial\eta_{0\nu} = 0$; $E_m(\varepsilon, \xi, \mu)$ – решения секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} \tilde{\gamma}_{k\sigma} - E & -\tilde{J}\left(\eta_x + \frac{\eta_y}{i}\right) & t_k & 0 \\ -\tilde{J}\left(\eta_x - \frac{\eta_y}{i}\right) & \tilde{\gamma}_{k-\sigma} - E & 0 & t_k \\ t_k & 0 & \tilde{\gamma}_{k\sigma} - E & \tilde{J}\left(\eta_x + \frac{\eta_y}{i}\right) \\ 0 & t_k & \tilde{J}\left(\eta_x - \frac{\eta_y}{i}\right) & \tilde{\gamma}_{k-\sigma} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{П7})$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_{k\sigma} &= \gamma_k - (\sigma)\tilde{J}(\xi + \eta_z), \\ \tilde{\gamma}_{k-\sigma} &= \gamma_k - (\sigma)\tilde{J}(\xi - \eta_z), \\ \sigma &= 1, \quad -\sigma = -1. \end{aligned}$$

Решение уравнения (П7) имеет вид

$$\begin{aligned} E_{1,2}(k, \xi, \eta) &= \gamma_k \pm \left\{ \tilde{J}^2(\eta_x^2 + \eta_y^2) + \left[\tilde{J}\xi + (t_k^2 + \tilde{J}^2(\eta_z)^2)^{1/2} \right]^2 \right\}^{1/2}, \\ E_{3,4}(k, \xi, \eta) &= \gamma_k \pm \left\{ \tilde{J}^2(\eta_x^2 + \eta_y^2) + \left[\tilde{J}\xi - (t_k^2 + \tilde{J}^2(\eta_z)^2)^{1/2} \right]^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{П8})$$

Из общих решений (П8), описывающих фазу сосуществования ферро- и антиферромагнетизма, можно выделить два симметрично-различных случая: $\xi \neq 0, \eta_z \neq 0, \eta_x = \eta_y = 0$ и $\xi \neq 0, \eta_x \neq 0, \eta_z = \eta_y = 0$. Скошенной структуре cFM, которую мы рассматриваем как альтернативную структурам FM и AF в системе $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, соответствует второе решение. Если предположить, что $\gamma_k \ll t_k$, и пренебречь γ_k , то в (П8) удастся формально ввести затравочную плотность состояний

$$g_0(\tilde{\epsilon}) = \frac{V_0}{8\pi^3} \int d^3k \delta(\tilde{\epsilon} - t_k). \quad (\text{П9})$$

В дальнейшем в качестве $g_0(\tilde{\epsilon})$ можно использовать рассчитанную из первых принципов немагнитную плотность электронных состояний. Влияние гидростатического давления на электронный спектр учтем через зависимость ширины «затравочной» плотности электронных состояний от относительного изменения объема ω :

$$g(\epsilon, \omega) = g_0[\epsilon(1 - \alpha\omega)^{-1}] \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} g_0[\epsilon(1 - \alpha\omega)^{-1}] d\epsilon, \quad (\text{П10})$$

где $\epsilon = \tilde{\epsilon}/(W)$, α – постоянная, которая характеризует степень уширения зоны при сжатии решетки, а знаменатель обеспечивает сохранение полного числа состояний в зоне.

Тогда для (П6) имеем

$$E(\xi, \eta) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^4 \int g(\varepsilon, \omega) \Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \xi, \eta)) E_m(\varepsilon, \xi, \eta) d\varepsilon. \quad (\text{П11})$$

Формально выражение (П5) можно рассматривать как неравновесный термодинамический потенциал, зависящий от неравновесных параметров порядка ξ , η_v , равновесные значения которых определяются из уравнений состояния $\partial \tilde{F} / \partial \xi = 0$, $\partial \tilde{F} / \partial \eta_v = 0$, $\partial \tilde{F} / \partial \omega = 0$, совпадающих с уравнениями перевала. При учете только cFM-структуры ($\xi \neq 0$, $\eta_x \equiv \eta \neq 0$) уравнения состояния, дополненные уравнениями для химического потенциала, имеют вид

$$h = \xi + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^4 \int g(\varepsilon, \omega) \partial E_m(\varepsilon, \xi, \eta) / \partial \xi [\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \xi, \eta))] d\varepsilon, \quad (\text{П12a})$$

$$0 = \eta + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^4 \int g(\varepsilon, \omega) \partial E_m(\varepsilon, \xi, \eta) / \partial \eta [\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \xi, \eta))] d\varepsilon, \quad (\text{П12б})$$

$$\omega / 2K = -P - \frac{1}{2} \int \partial g(\varepsilon, \omega) / \partial \omega \sum_{m=1}^4 \Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \xi, \eta)) E_m(\varepsilon, \xi, \eta) d\varepsilon, \quad (\text{П12в})$$

$$n(\omega) = \frac{1}{2} \int g_0(\varepsilon, \omega) \sum_{m=1}^4 \Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \xi, \eta)) d\varepsilon, \quad (\text{П12г})$$

где $n(\omega) = n_0(x) + a\omega$ определяет число электронов для равновесного объема ω ; $n_0(x)$ – число электронов для недеформированного ($\omega = 0$) состояния; a – константа, характеризующая зависимость заселенности магнитоактивной зоны от объема.

1. В.И. Вальков, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, ФНТ **34**, 536 (2008).
2. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис, ФНТ **34**, 927 (2008).
3. В.И. Вальков, А.В. Головчан, ФНТ **33**, 1109 (2007).
4. M. Bacman, J.-L. Soubeyroux, R. Darrett, D. Fruchart, R. Zach, S. Niziol, R. Fruchart, JMMM **134**, 59 (1994).
5. E. Bruck, J. Kamarad, V. Sechovsky et al., JMMM **310**, e1008 (2007).

V.I. Valkov, D.V. Varyukhin, A.V. Golovchan

FEATURES OF BARIC STABILITY OF THE LOW-TEMPERATURE MAGNETICALLY ORDERED PHASES IN SYSTEM $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$

Experimental and theoretical investigation of the phase diagram of system $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ under pressure has been performed. It has been determined that spontaneous and mag-

netic-field induced low-temperature phase is not much changed for $0.5 \leq x < 0.8$ under the hydrostatic pressure to 2 kbar. By *ab initio* calculations of $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ electronic structure it has been shown that there are changes in the degree of electron filling of the *d*-band under the ferromagnetic (FM) polarization origination and crystal lattice compression. A model taking the main features of antiferromagnetic (AF) and canted ferromagnetic (*c*FM) structures into account has been proposed. The model parameters are the degree of *d*-band filling, nonmagnetic volume-dependent density of electronic states and intratomic exchange integral. Their values have been correlated to the data of electronic structure first-principles calculations. Within the model it is shown that the stability of *c*FM-structure magnetic characteristics with respect to pressure is due to the increase of electron quantity in magnetically active band with unit-cell volume decrease.

Fig. 1. Dependences of experimental M_{exp} (\circ) and calculated M_0 (\square , \blacksquare) values of magnetic moment, in terms of the unit cell, on iron content. For every x , the unit cell parameters are the same and correspond to experimental ones for $\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ for $\Delta V/V$, %: $\square - 0$, $\blacksquare - (-5)$

Fig. 2. Dependence of the quantity of *d*-electrons on Fe concentration in ferromagnetic (\square , \blacksquare) and nonmagnetic (\circ , \bullet) phases for compressed ($\Delta V/V = -0.05$, dark symbols) and undeformed (light symbols) lattice. For every x , the unit cell parameters are the same and correspond to $x = 0.5$

Fig. 3. Changes in the model (M , l)- x diagram of states for $p = 0$ (open symbols) and $p = 0.05$ (dark): \square , \blacksquare – saturation magnetization M_0 ; \circ , \bullet – magnetization of the induced *c*FM-phase m_0 ; \diamond – antiferromagnetism vector component. In the region of AF-phase stability ($x \leq 0.5$), values of m_0 are obtained from extrapolation of curves $m(h)$ to zero field

Fig. 4. Calculated baric dependences of the magnetic moment for $n_0 = 1.2638$ ($x = 0.6$) in metastable FM- (curves 1) and *c*FM-states (curves 2) for different values of parameter a : \circ , $\square - (-0.06)$; \bullet , $\blacksquare - 0$

Fig. 5. Calculated field dependences of the magnetic-order parameters for $n_0 = 1.2535$ ($x = 0.5$): $a - p = 0$, $a = -0.06$; $\delta - p = 0.05$, $a = -0.06$; $\vartheta - p = 0.05$, $a = 0$. Dashed lines are curves $M(h)$ corresponding to the metastable FM-state ($l \equiv 0$)

PACS: 81.40.Vw, 61.66.Fn

В.П. Филоненко¹, В.Н. Хабашеску², В.А. Давыдов¹, И.П. Зибров³,
В.Н. Агафонов⁴

ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА НОВЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ В–С–N

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН
Калужское шоссе, 14, г. Троицк, Московская обл., 142190, Россия
E-mail: filv@hppi.troitsk.ru

²Хьюстонский университет
г. Хьюстон, США

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН
г. Москва, Россия

⁴Университет им. Ф. Рабле
г. Тур, Франция

Проведена термобарическая обработка смесей в камерах типа «тороид» при статическом давлении около 8.0 GPa и температуре около 1500 °C. Синтезированные образцы содержали до 80% новой кубической фазы со структурой сфалерита и размерами кристаллитов от долей до единиц микрометров. Изучена структура фазы с помощью электронной микроскопии и рентгенографии. Согласно результатам уточнения по методу Ритвельда состав новой фазы – $V_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$, а параметр ее ячейки – 3.655 Å. Не исключается возможность вхождения в решетку до 4% кислорода. Получена хорошая восприимчивость результатов на сферической модификации нитрида углерода с нано- и микроразмерами частиц. Доступность исходных компонентов и использование стандартной аппаратуры позволяют нарабатывать большие количества новой фазы для ее всестороннего изучения и определения возможных областей применения.

Введение

Многочисленные попытки синтеза тройных алмазоподобных В–С–N-фаз предпринимались после успешного получения кубического нитрида бора, но использование различных прекурсоров и широкого диапазона термобарического воздействия не привело к положительным результатам. Согласно недавним публикациям тройные кубические фазы составов BC_xN ($x = 2, 3, 4, 8$) удастся получить только при очень высоких (20–25 GPa, 2100–2300 K) статических давлениях в многопуансонных аппаратах, алмазных наковальнях с лазерным

нагревом и синтезом в ударных волнах (~ 30 GPa, ~ 3500 K) [1,2]. Синтез проводился либо из гексагональных фаз соответствующего состава, либо из смесей графита и гексагонального нитрида бора после длительного размола. Максимальные размеры образцов новых фаз не превышали 1 mm, что позволило провести анализ их структуры и измерить микротвердость. Все синтезированные образцы были нанокристаллическими, а их микротвердость оказалась выше, чем у кубического нитрида бора [2,3]. Параметры ячейки тройных кубических BC_xN -фаз, определенные по рентгеновским данным и из электронных дифракций, не противоречили закону Вегарда для гипотетического твердого раствора алмаза и кубического нитрида бора. Однако наноразмерность структурных составляющих не исключает спекуляций в интерпретации экспериментальных результатов, а высокие термобарические параметры синтеза тройных фаз затрудняют проведение повторных экспериментов.

При использовании в качестве исходных компонентов смесей наносферической модификации нитрида углерода со стехиометрией C_3N_4 и бора тройную B–C–N-фазу с кубической структурой удалось синтезировать при достаточно низких термобарических условиях (~ 8 GPa, $\sim 1500^\circ\text{C}$). Она кристаллизуется в пространственной группе $F-43m$, а параметр ячейки этой фазы почти на 1% больше ячейки кубического нитрида бора. По результатам уточнения структуры новая фаза может содержать до 25% атомов углерода, который замещает в узлах решетки азот и бор [4].

Целью настоящей работы было развитие данного направления синтеза тройных фаз, наработка материала и его всестороннее изучение.

Методика эксперимента

В экспериментах по синтезу использовали нитрид углерода стехиометрического состава C_3N_4 , который синтезировали из цианурхлорида и нитрида лития по технологии, описанной в [5,6]. В зависимости от режимов синтеза получали частицы нитрида углерода различных размеров и морфологии. Частицы сферической модификации C_3N_4 представляли собой многослойную структуру графитоподобного нитрида углерода с межплоскостным расстоянием 3.415 \AA [7]. Порошки нитрида углерода смешивали с коммерческим порошком бора, имевшим размеры частиц $1\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$ и чистоту не менее 99.8%. Образцы для синтеза подготавливали троекратной перетиркой смесей в ацетоне с последующим просушиванием и формованием в металлической пресс-форме.

Термобарическую обработку формовок диаметром 5 mm и высотой 3 mm проводили в камерах высокого давления типа «тороид» [8], в которых ячейку высокого давления из литографского камня сжимали между двумя профилированными наковальнями из твердого сплава. Схема снаряжения ячейки высокого давления и методика синтеза даны в работе [4]. Для рентгенофазового анализа образцов использовали дифрактометр AXS (BRUKER), а съемку для уточнения структуры проводили на дифрактометре STADI-P (STOE) с излучением $\text{Cu } K_{\alpha 1}$. Изучение микроструктуры и элементного ана-

лиза осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-6390 с EDX-анализатором и просвечивающего электронного микроскопа (TEM) JEM2010 с EDS-анализатором.

Результаты и обсуждение

Ранее при термобарической обработке смесей наносферической модификации нитрида углерода и бора было установлено, что в зависимости от состава и режимов синтеза в системе формировались карбиды бора, фазы нитрида углерода, графит, алмаз и тройные соединения [4]. Использование оптимальных составов смесей C_3N_4 с 35–45% бора и P – T -параметров (~ 8.0 GPa, 1500–1650°C) гарантировало получение в образцах высокого содержания новой алмазоподобной фазы. Эта фаза имела структуру сфалерита (пространственная группа $F-43m$), т.е. ее пики на дифрактограмме соответствовали кубическому нитриду бора, но параметр решетки был больше приблизительно на 1%. Следует отметить, что во всех полученных образцах, в которых кубическая B–C–N-фаза являлась основной, присутствовал также карбид бора $B_{13}C_2$, а отдельные образцы содержали до 10% фаз с гексагональной симметрией.

В настоящей работе был проведен цикл экспериментов с несколькими партиями нитрида углерода, которые отличались размером сферических частиц от 50 nm до 10 μm . По результатам спектрального анализа наносферы нитрида углерода содержали до 10% кислорода, а с увеличением размеров частиц C_3N_4 до микронных его количество снижалось до 3–5%. Кислород находился на поверхности частиц в виде адсорбированных молекул или химически связанных групп. Наличие кислорода в исходных смесях обуславливало образование оксида бора, который находился при выбранных P – T -параметрах синтеза в жидком состоянии и мог оказывать значимое влияние на фазообразование.

Эксперименты проводили на смесях C_3N_4 с 40% бора при давлении 8.0 GPa, но с варьированием температуры нагрева и времени выдержки. После синтеза из ячеек высокого давления извлекали компакты диаметром около 4 и высотой около 2.5 mm. Эти компакты подвергали кипячению для удаления из их объема оксида бора. Во время кипячения компакты распадались на несколько частей, которые затем легко перетирались в порошок светло-серого цвета с бордовым оттенком. С помощью метода рентгенографического анализа было установлено, что при увеличении исходных размеров частиц нитрида углерода количество тройной кубической фазы в образцах изменялось незначительно и сохранялось на уровне 70–80%.

Основное обнаруженное отличие заключалось в том, что после термобарической обработки смесей с наносферическим нитридом углерода второй фазой в образцах был карбид бора, а при использовании микронных частиц C_3N_4 кроме карбида бора в нескольких образцах было зафиксировано появление алмаза (рис. 1). Вероятно, высокая локальная концентрация атомов

углерода, необходимая для образования алмазного зародыша, легче достигается при разложении микронных частиц нитрида углерода. Размеры же частиц синтезированной тройной фазы в основном зависели от времени выдержки, увеличение которой с единиц до десятков секунд приводило к переходу В–С–N-кристаллов из субмикронного диапазона в микронный.

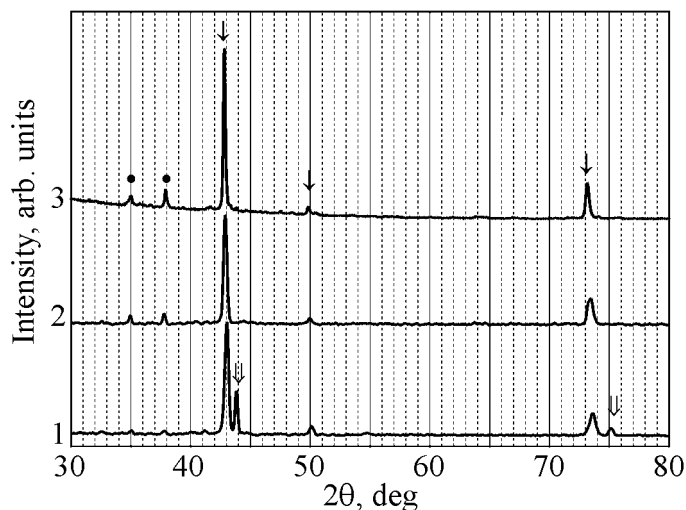


Рис. 1. Дифрактограммы образцов после термобарической обработки смесей $0.6\text{C}_3\text{N}_4 + 0.4\text{B}$: 1 – C_3N_4 микро, 8.0 GPa, 1650°C, 15 s; 2 – C_3N_4 микро, 8.0 GPa, 1500°C, 10 s; 3 – C_3N_4 нано, 8.0 GPa, 1500°C, 3 s; ↓ – cBCN, ↓↓ – алмаз, • – B_{13}C_2

На сколах образцов непосредственно после синтеза видно, что кристаллы окружены аморфной пленкой оксида бора (рис. 2,*а*). После его удаления кипячением образцов в дистиллированной воде проявляется достаточно совершенная огранка кристаллов с микронными размерами частиц (рис. 2,*б*). В то же время частицы тройной фазы с субмикронными размерами имели уплощенную форму и неявную огранку. Морфологические особенности частиц В–С–N-фазы разного размера связаны с тем, что ее синтез идет практически из элементов (нитрид углерода при параметрах синтеза разлагается) и рост кристаллов определяется диффузионным транспортом атомов бора от поверхности его частиц к растущим граням тройной фазы.

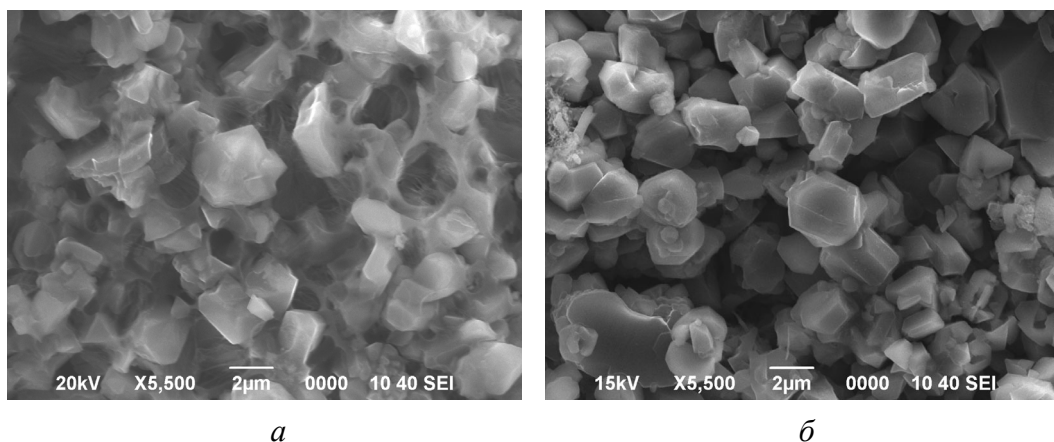


Рис. 2. Микроструктура компактов, содержащих около 80% кубической В–С–N-фазы: *а* – после синтеза, *б* – после синтеза и кипячения

Микроспектральный анализ синтезированных образцов после кипячения показал, что полностью удалить кислород из образцов не удастся, а его интегральное содержание составляло 3–4%. Поэтому для уточнения элементного состава кристаллов новой кубической фазы их изучали с помощью ТЕМ. Спектральный анализ проводили на кристаллах после идентификации картин их электронной дифракции. Средние значения содержания основных элементов в кристаллах с кубической сингонией по результатам семи измерений составили, ат. %: бор – 45.4, азот – 36.8, углерод – 10.7, кислород – 6.6, а суммарное количество других элементов не превышало 0.5%. Следует учитывать, что изучаемые кристаллы имели субмикронные размеры (рис. 3), а некоторое количество кислорода могло находиться на их поверхности в составе хемсорбированных групп. Но все же установленное содержание кислорода достаточно высоко, и можно предположить, что он входит и в решетку изучаемой фазы.

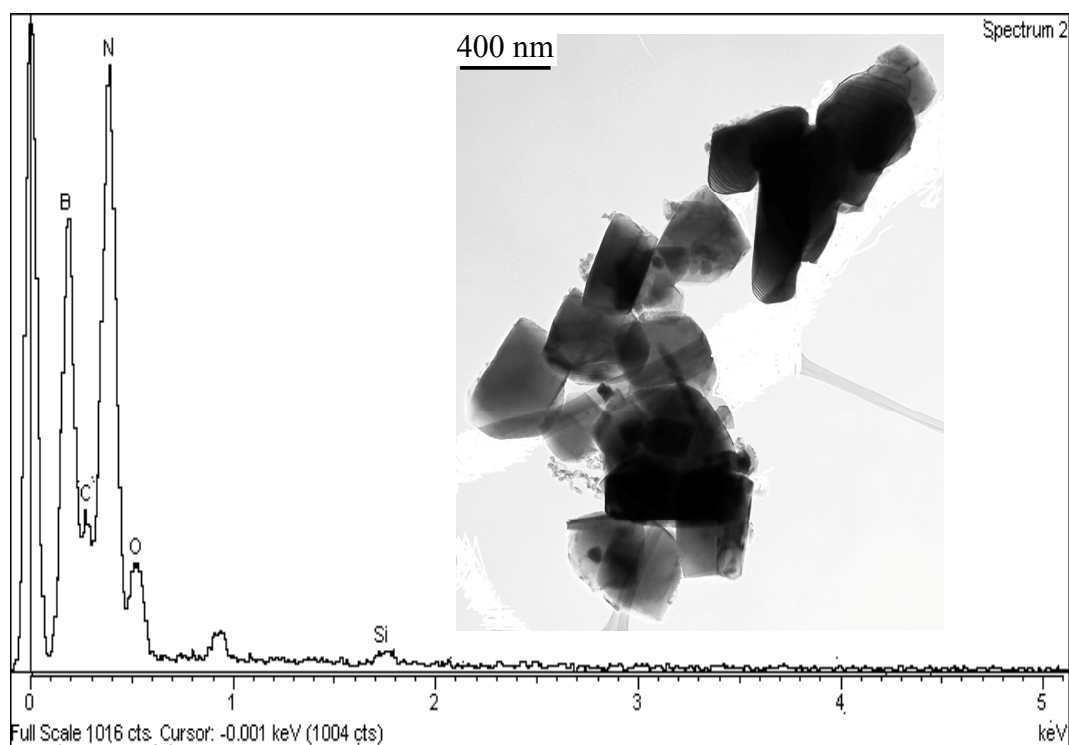


Рис. 3. Вид кристаллов кубической B–C–N-фазы и их характерный спектр по результатам TEM/EDS

Анализ рентгеновского спектра порошкового материала после кипячения и растирки нескольких образцов, синтезированных в идентичных условиях, показал, что имеющиеся на дифрактограмме пики второй фазы принадлежали известному карбиду бора $B_{13}C_2$, что дало возможность провести уточнение параметров новой кубической B–C–N-фазы с использованием метода Ритвельда и пакета программ GSAS [9]. При расчетах были зафиксированы координаты атомов и тепловые параметры для $B_{13}C_2$, взятые из работы [10].

Согласно результатам уточнения параметр ячейки тройной кубической фазы составил 3.655 Å. Расчетный состав фазы – $\text{BC}_{0.151}\text{N}_{1.027}$, но в соответствии с доверительным интервалом максимальное содержание углерода в фазе может соответствовать формуле $\text{BC}_{0.288}\text{N}_{1.027}$. Атомы бора и азота занимают в структуре разные позиции, как в кубическом нитриде бора, а углерод распределяется между этими позициями, частично замещая и бор, и азот. Некоторые данные по уточнению приведены в таблице.

Таблица

Результаты уточнения структуры В–С–N-фазы по методу Ритвельда

Формула	$\text{B}_{0.918}\text{C}_{0.139}\text{N}_{0.943}$
Пространственная группа	$F-43m$
Z	4
a , Å	3.65515(3)
V , Å ³	48.833(1)
Плотность, g/cm ³	3.375
R_F	0.0575
R_P	0.033
R_{WP}	0.0429
d	1.064

Поскольку элементный анализ образца в целом (SEM/EDX) и отдельных кристаллов кубической фазы (TEM/EDS) показал наличие в них кислорода, была предпринята попытка уточнения структуры с его учетом. Оказалось, что кислород не может замещать бор в позиции (0, 0, 0), поскольку для этого случая было получено отрицательное значение занятости. А в позиции азота (0.25, 0.25, 0.25) кислород находиться может. Согласно результатам уточнения его количество в образце составляет около 4%. Введение в структуру кислорода слабо влияет на значения параметров уточнения, но доверительные интервалы при этом увеличиваются в 3–4 раза. Поэтому вопрос о наличии кислорода в составе остается открытым и требует проведения дополнительных анализов, хотя его присутствием легче объяснить значительное увеличение параметра ячейки новой фазы по сравнению с кубическим нитридом бора. Следует также отметить, что в работе [11] после синтеза при давлении 7.5 GPa и температуре 1700°C обнаружены нанокристаллы гексагонального нитрида бора, в которых около половины атомов азота были замещены кислородом и углеродом.

Анализ результатов других коллективов по синтезу тройных фаз при высоких P – T -параметрах показывает и сложность самих экспериментов, и неоднозначность трактовки результатов [1–3]. Так, в работе [3] для соединения cBC_2N приводится параметр решетки 3.642(2) Å, но в работе [1] для фазы такого состава дается параметр решетки 3.600(10) Å, а в работе [2] – 3.595(7) Å. Использование авторами различных методов получения исходных матери-

лов, аппаратуры и режимов привели в итоге к крайне запутанной ситуации. Заявлены различные составы тройных фаз – BC_2N , BC_3N , BC_4N и BC_8N . По рентгеновским данным в работах [1,3] обосновывается статистическое распределение всех атомов по узлам решетки, а в работе [2] утверждается, что тройные фазы имеют структуру сфалерита. В основном же заключения о составе фаз и характере связей в полученных соединениях базируются на результатах спектральных анализов. Но здесь следует учитывать, что высокая погрешность спектральных методов в определении количественного содержания легких элементов усугубляется тем, что анализируются не отдельные кристаллы, а наноструктурные монокристаллические образцы. Наличие в таких образцах некоторого количества наночастиц алмаза и(или) кубического нитрида бора исключить нельзя, и это может быть главной причиной нестыковки экспериментальных данных и сложностей в их интерпретации.

В настоящей работе для сбора рентгеновских данных использовали двухфазный порошковый материал, что увеличило погрешность при уточнении структурных параметров. Кроме этого, мы пока не можем однозначно утверждать, что новая фаза имеет строгий стехиометрический состав, поскольку в нескольких образцах, содержащих в качестве второй фазы алмаз, отмечалось незначительное уменьшение параметра решетки тройной фазы. Из этого следует необходимость синтеза новых образцов и выделения монофазы для проведения рентгеновских и спектральных исследований. Но изложенные выше экспериментальные результаты позволяют утверждать, что нами фактически получена новая алмазоподобная фаза со структурой сфалерита, в которой часть атомов бора замещена углеродом, а часть атомов азота – углеродом и, возможно, кислородом. Формирование этой фазы идет при давлениях около 8.0 GPa в достаточно узком температурном интервале. При синтезе опробованы различные схемы снаряжения и установлены режимы нагрева, не требующие дополнительной герметизации образцов для предотвращения значимого оттока летучих компонентов из реакционного объема. На различных партиях наносферического нитрида углерода получены воспроизводимые результаты по максимальному (до 80%) выходу новой фазы и ее составу. Параметр решетки B–C–N(O)-фазы сохраняется после спекания синтезированного порошка в P – T -условиях, близких к режимам получения. Абразивная износостойкость таких образцов близка к коммерческим инструментальным материалам из плотных форм нитрида бора (ПТНБ, Гексанит-Р).

Использование для синтеза тройной фазы стандартной оснастки высокого давления, доступных исходных компонентов и простых схем сборки позволяет набирать материал в достаточно больших объемах. Параметры получения новой фазы приблизительно совпадают с режимами синтеза алмазных поликристаллов типа карбонадо, которые производились в промышленных условиях. Поэтому на данном этапе задачами исследования являются отработка методик очистки тройной фазы от дополнительных компонентов

и уточнение на монофазных образцах ее структуры, элементного состава и физико-механических характеристик для определения возможных областей применения.

Заключение

1. Новая алмазоподобная В–С–N-фаза синтезирована из смесей сферической модификации нитрида углерода со стехиометрией C_3N_4 и порошкового бора. Относительно низкие параметры ее получения (8.0 GPa, 1500°C) позволяют использовать промышленную оснастку и аппаратуру.

2. Согласно уточнению по рентгеновским данным состав новой фазы – $B_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$, а параметр ее ячейки составляет 3.655 Å. Она имеет структуру кубического нитрида бора, в которой атомы азота и бора частично замещены атомами углерода. Не исключается возможность вхождения в решетку до 4% кислорода.

Работа выполнена при частичной поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF), грант RUE-2894-T1-07.

1. *F. Langenhorst, V.L. Solozhenko*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 5183 (2002).
2. *Y. Zhao, D.W. He, L.L. Daemen et al.*, J. Mater. Res. **17**, 3139 (2002).
3. *V.L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet et al.*, Appl. Phys. Lett. **78**, 1385 (2001).
4. *V.P. Filonenko, V.N. Khabashesku, V.A. Davydov, I.P. Zibrov, V.N. Agafonov*, Inorg. Mat. **44**, 395 (2008).
5. *V.N. Khabashesku, J.L. Zimmerman, J.L. Margrave*, Chem. Mater. **12**, 3264 (2000).
6. *V.N. Khabashesku, J.L. Margrave, J.L. Zimmerman*, Patent US 6428762 (2002).
7. *J.L. Zimmerman, R. Williams, V.N. Khabashesku, J.L. Margrave*, Nano Letters **1**, 731 (2001).
8. *L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, A.P. Novikov*, High Temp.–High Press. **9**, 637 (1977).
9. *A.C. Larson, R.B. Von Dreele*, Los Alamos Nat. Lab., Report N LA-UR-86-748 (1987).
10. *G. Will, K.H. Kossobutzki*, J. Less-Com. Met. **47**, 43 (1976).
11. *L.A. Garvie, H. Hubert, P. Rez, P.F. McMillan, P. Buseck*, J. All. Comp. **290**, 34 (1999).

V.P. Filonenko, V.N. Khabashesku, V.A. Davydov, I.P. Zibrov, V.N. Agafonov

PROSPECTS FOR SYNTHESIS OF NEW DIAMOND-LIKE PHASES IN THE B–C–N SYSTEM

Thermobaric treatment of the mixtures has been carried out in a toroid-type chambers under the static pressure of 8.0 GPa and temperature of about 1500°C. The synthesized samples contained up to 80% of new cubic phase possessing the sphalerite-type structure

for the crystallite sizes ranging from the tenth of a micron to several micrometers. The phase structure has been studied by electron microscopy and powder X-ray diffraction methods. According to the results of Rietveld refinement the composition of new phase is $B_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$ with the unit cell parameter of 3.655 Å. The inclusion of up to 4% oxygen into this cell is not to be ruled out. The results have been reproduced with the use of spherical modification of carbon nitride having both nano- and microscale particle sizes. The availability of precursors and use of standard high-pressure set up enable scale-up synthesis of the new phase in large quantities for in-depth studies of the properties and potential fields of application.

Fig. 1. XRD patterns of the samples after thermobaric treatment of mixtures $0.6C_3N_4 + 0.4B$: 1 – C_3N_4 micro, 8.0 GPa, 1650°C, 15 s; 2 – C_3N_4 micro, 8.0 GPa, 1500°C, 10 s; 3 – C_3N_4 nano, 8.0 GPa, 1500°C, 3 s; ↓ – cBCN, ↓↓ – diamond, • – $B_{13}C_2$

Fig. 2. SEM images of samples with 80% of cubic B–C–N phase: *a* – after synthesis, *b* – after synthesis and boiling

Fig. 3. TEM images and EDS spectra of cubic B–C–N phase

PACS: 62.20.Fe

А.Е. Сергеева¹, В.В. Столяров^{1,2}, Е.Г. Пашинская³, В.В. Гришаев³

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ПРОКАТКИ
НА МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СПЛАВЕ TiNi
С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

¹Московский государственный индустриальный институт
г. Москва, Россия
E-mail: ser-na@inbox.ru

²Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН
М. Харитоньевский пер., 4, г. Москва, 101990, Россия
E-mail: vlst@yauza.ru

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Анализируется влияние электропластической прокатки и последующего отжига на мартенситное превращение в сплаве $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ с эффектом памяти формы (ЭПФ). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) обнаружено, что при малых степенях деформации холодная прокатка с током способствует релаксации структуры и восстанавливает прямое мартенситное превращение при охлаждении, которое в отсутствие тока обычно подавляется.

Сплав $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ обычно применяется в закаленном и затем состаренном состоянии, в котором его характеристики памяти формы максимальны. Пластическая деформация и последующий нагрев сплава приводят к тому, что кроме интерметаллидной матрицы на основе твердого раствора TiNi в его структуре могут присутствовать частицы второй фазы Ti_3Ni_4 и области аморфной фазы. Такой сплав по своей природе является композиционным труднодеформируемым материалом. Недавно было показано, что электропластическая прокатка (ЭПП) может быть успешно использована для повышения деформируемости и получения наноструктуры в объемных длинномерных изделиях тонкого сечения в сплаве TiNi с ЭПФ [1,2]. Однако влияние ЭПП на проявление эффекта памяти формы не исследовано.

Известно, что в основе ЭПФ лежит термоупругое мартенситное $B2 \leftrightarrow \leftrightarrow B19'$ -превращение высокотемпературной аустенитной фазы, которое в ряде случаев может осуществляться через промежуточную R-фазу. Одним из

методов определения стадийности, температур начала и конца превращений является ДСК. Данный метод успешно использован для исследования фазовых превращений в сплаве TiNi после холодной прокатки [3] и различных режимов термообработки [4]. С помощью ДСК был выявлен температурный эффект памяти в сплаве, который проявлялся в запоминании сплавом температур превращений при прерывании цикла нагрев–охлаждение [5].

Важным аспектом отличия процесса электропластической деформации от холодной прокатки является характер влияния тока на структуру и фазовые превращения в сплаве TiNi, что прежде методом ДСК не исследовалось. Наибольший интерес при этом представляют малые степени деформации, при которых плотность образующихся структурных дефектов еще не высокая, а влияние тока может быть сильнее, чем при больших степенях деформации.

В настоящей работе методом ДСК исследуется влияние ЭПП при малой степени деформации и температуры последующего отжига на мартенситное превращение в сплаве $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$.

Материал и методики исследования

Объектом исследования выбран сплав $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ застехиометрического состава в форме пластин размером $1.8 \times 6 \times 150$ mm. Образцы были закалены в воду от 800°C в течение 1 h, что привело к образованию микроструктуры в виде полиэдрических зерен средним размером 80 μm , представляющих собой пересыщенный твердый раствор никеля на основе упорядоченного интерметаллида TiNi (B2-фаза).

Прокатку с применением импульсного тока вели на двухвалковом прокатном стане с диаметром валков 120 mm, оборудованном генератором импульсного тока. Для подведения и съема тока использовали скользящий контакт (отрицательный полюс) до зоны деформации образца и один из валков (положительный полюс) соответственно. Прокатку вели при комнатной температуре со скоростью 4 m/min в пошаговом режиме при регулируемом разовом обжатии по толщине ($\sim 25 \mu\text{m}$).

Плоскую прокатку выполняли при плотности однополярного импульсного тока $j = 84 \text{ A/mm}^2$, длительности импульса $80 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ и скважности 12.5. Истинная деформация при прокатке составляла $e = \ln h_0/h = 0.3$, где h_0 , h – толщина образца соответственно до и после прокатки. Постдеформационный отжиг осуществляли при температурах 400, 450 и 500°C и длительности выдержки 1 h.

Образцы для ДСК размером 4×4 mm были вырезаны из средней части прокатанных образцов электроискровой резкой и взвешены. Для сравнения использовали эталонный образец никеля с близкой массой. Циклы нагрев–охлаждение в калориметре NETZSCH DSC204 проводили в интервале температур от -150 до 150°C со скоростью 10°C/min . Охлаждение осуществляли с помощью жидкого азота.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ДСК-термограммы для образцов, прокатанных с током и без тока со степенью деформации $\epsilon = 0.3$. В образце, прокатанном без тока, температурные пики не наблюдаются, что свидетельствует об отсутствии мартенситных превращений. Аналогичный результат был обнаружен ранее в [2] и связан с высокой плотностью дефектов и напряжениями, которые подавляют мартенситное превращение.

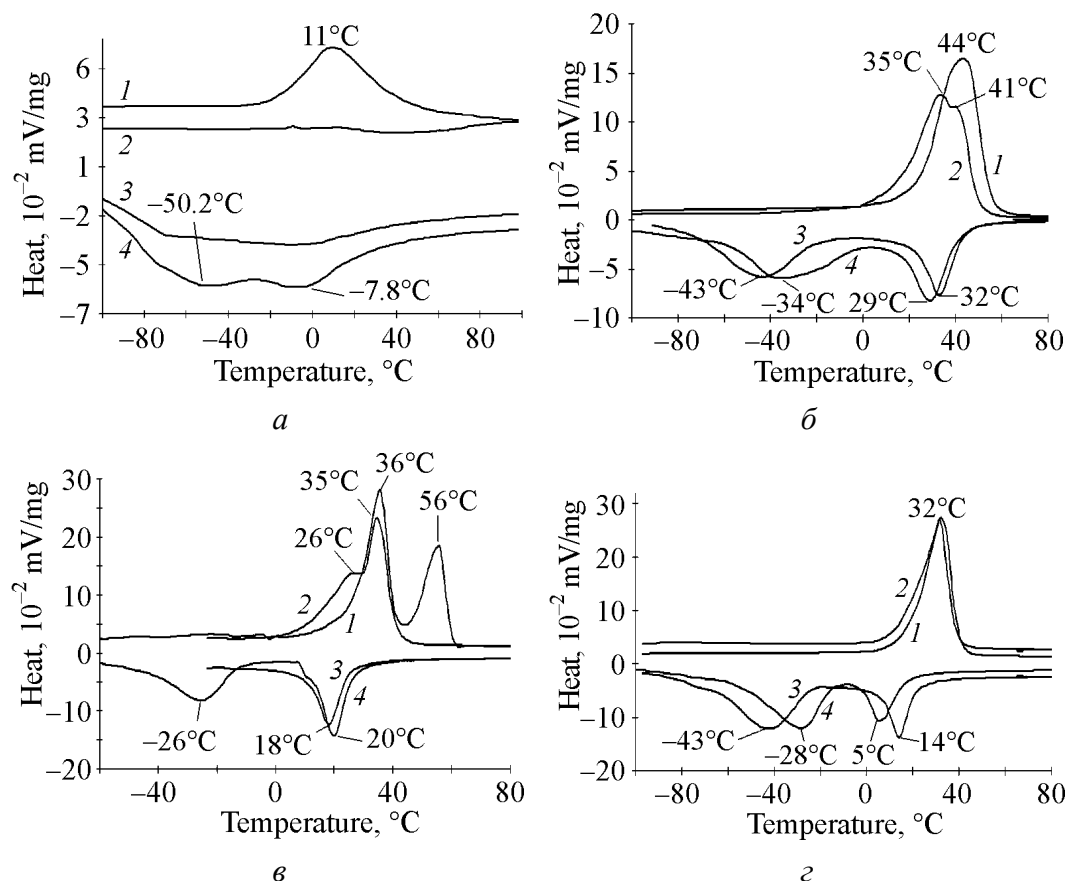


Рис. 1. Термограммы закаленного сплава $\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7}$ после прокатки с током (1, 4) и без тока (2, 3), $\epsilon = 0.3$: а – в отсутствие отжига, б, в, г – после отжига при температурах соответственно 400, 450 и 500°C; 1, 2 – нагрев, 3, 4 – охлаждение

В образце после ЭПД при той же степени деформации наблюдается прямое двухстадийное $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -превращение при охлаждении и одностадийное $B19' \rightarrow B2$ обратное превращение при нагреве. Импульсный ток в процессе пластической деформации воздействует на образующиеся скопления дислокаций и способствует уменьшению их плотности. В результате происходит частичная релаксация структуры, что и приводит к восстановлению превращений.

Рассмотрим, как влияет температура отжига на характер превращений при прокатке с током и без тока. На рис. 1, б–г представлены термограммы

закаленного и затем прокатанного с током и без тока сплава после отжига при температурах 400, 450 и 500°C.

Отжиг деформированного TiNi-сплава в интервале температур от 400 до 500°C приводит не только к частичному снятию напряжений в материале, но и старению разной степени интенсивности – началу выделения частиц Ti_3Ni_4 , их интенсификации и завершению процесса.

После отжига при температуре 400°C (рис. 1,б) в обоих состояниях прямое превращение осуществляется в две стадии: $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. Ток не влияет на стадийность и незначительно сдвигает характеристические температуры прямых превращений. Превращение $R \rightarrow B19'$ характеризуется относительно широким пиком по сравнению с $B2 \rightarrow R$, что свидетельствует о заметной неоднородности структуры R -фазы, вызванной начальной стадией старения при отжиге. Ток оказывает влияние на стадийность обратного превращения в сплаве. В образце после холодной прокатки без тока при нагреве наблюдаются два близких пика при температурах 35 и 41°C, что свидетельствует о двухстадийном превращении. В сплаве, прокатанном с током, обратное превращение является одноступенчатым: $B19' \rightarrow B2$. По-видимому, изменение стадийности превращения связано с тепловым действием тока, которое тормозит выделение частиц Ti_3Ni_4 .

После отжига при 450°C (рис. 1,в) все пики превращений характеризуются относительно узким температурным интервалом, что свидетельствует о повышении однородности структуры. В данном случае ток не оказывает влияния на стадийность превращений при нагреве и охлаждении. Они осуществляются в два этапа: $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ (при охлаждении образца после холодной прокатки на графике наблюдается один пик, второй лежит в области более низких температур). Это объясняется тем, что при температуре вблизи 450°C старение происходит наиболее интенсивно и активное выделение частиц Ti_3Ni_4 «забивает» влияние тока. Последнее сильно проявляется в обособлении R -превращения при нагреве и повышении характеристических температур: $B19' \rightarrow R$ на 10°C, а $R \rightarrow B2$ на 20°C, что также свидетельствует о повышении однородности структуры сплава, прокатанного с током.

При повышении температуры отжига до 500°C (рис. 1,г) стадийность превращений такая же, как и после отжига при 400°C (прокатка с током): $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ при охлаждении и $B19' \rightarrow B2$ при нагреве. Ширина пиков превращений уменьшается, а их высота увеличивается, что связано в большей степени с рекристаллизационными процессами, чем со старением. На этом фоне влияние тока проявляется в снижении на 10°C температуры $B2 \rightarrow R$ и повышении на 15°C температуры $R \rightarrow B19'$ при прямом превращении.

Снижение температуры начала превращения $B2 \rightarrow R$ после ЭПП может быть связано с тем, что ток способствует частичной аннигиляции внутризеренных дислокаций и их более равномерному распределению в границах зерен. А барьерное влияние границ на начало мартенситного превращения намного выше влияния внутризеренных дислокаций. В результате температура

начала мартенситного превращения снижается. Повышение температуры $R \rightarrow B19'$ -превращения может быть связано с ослаблением влияния частиц Ti_3Ni_4 после прокатки с током.

Выводы

Наиболее сильное влияние тока на характер превращения в образцах, прокатанных с малой степенью деформации ($e = 0.3$), проявляется до отжига – прокатка с током, в отличие от прокатки без тока, восстанавливает мартенситное превращение. В состаренном состоянии роль прокатки с током зависит от температуры отжига. При низкой (400°C) температуре отжига ЭПП приводит к подавлению обратного R -превращения. С повышением температуры отжига до 450°C ЭПП повышает температуры обратного превращения. При высокой (500°C) температуре отжига ЭПП приводит к взаимному сближению температур прямого превращения $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 07-08-12132 офи, 08-08-497а, 08-08-90403-Укр_а.

1. В.В. Столяров, У.Х. Угурчиев, И.Б. Трубицына, С.Д. Прокошкин, Е.А. Прокофьев, ФТВД **16**, № 4, 48 (2006).
2. В.В. Столяров, Г.Ж. Сахвандзе, Ю.В. Баранов, Конструкции из композиционных материалов № 3, 13 (2007).
3. K. Tsuchiya, M. Inuzuka, D. Tomus, A. Hosokawa, H. Nakayama, K. Morii, Y. Todaka, M. Umemoto, Mater. Sci. Eng. **A438–440**, 643 (2006).
4. T. Todoroki, H. Tamura, Trans JIM **28**, № 2, 83 (1987).
5. Z.G. Wang, X.T. Zu, S. Zhu, L.M. Wang, Mater. Lett. **59**, 491 (2005).

A.E. Sergeyeva, V.V. Stolyarov, E.G. Pashinskaya, V.V. Grishayev

EFFECT OF ELECTROPLASTIC ROLLING ON MARTENSITIC TRANSFORMATION IN SHAPE MEMORY $TiNi$ ALLOY

Effect of electroplastic rolling (EPR) followed by annealing on martensitic transformation in the shape memory $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ alloy is analysed. Using differential scanning calorimetry (DSC) method it was shown that EPR at the low strain stimulates structure relaxation and recovers martensitic transformation upon cooling, which is usually suppressed by cold rolling.

Fig. 1. Thermograms of hardened alloy $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ after rolling with (1, 4) and without (2, 3) current, $e = 0.3$: a – no annealing, б–в – after annealing at 400, 450 and 500°C , respectively; 1, 2 – heating, 3, 4 – cooling

PACS: 62.20.Fe, 62.20.-x

Д.В. Гундеров, А.В. Лукьянов, Е.А. Прокофьев

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА TiNi ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕПЛОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

Уфимский государственный авиационный технический университет
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия
E-mail: dimagun@mail.ru

Исследованы микроструктура и свойства образцов $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ диаметром 20 мм, подвергнутых интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) при температурах 20, 300 и 400 °С. В результате ИПДК с числом оборотов $n = 5$ при 20 °С в образцах формируется аморфно-нанокристаллическая структура, ИПДК при 300 и 400 °С приводит к формированию нанокристаллической (НК) структуры с размером зерен d_g около 80 и 100 нм соответственно. Прочность образцов после ИПДК при 20 и 300 °С достигает 2000 и 1800 МПа соответственно.

Сплавы Ti–Ni широко используются в технике и медицине как материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) [1]. Новые возможности в регулировании физико-механических свойств металлов и сплавов открывает создание в них НК-состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [2]. Известным методом последней является ИПДК, которая позволяет достигать наиболее высоких степеней деформации и наиболее сильно измельчать структуру материалов [2]. При воздействии ИПДК сплавы TiNi аморфизируются, а их последующими отжигами можно сформировать НК-структуры [3–5]. Однако использованные в работах [3–5] традиционные режимы ИПДК позволяли получать лишь малые дисковые образцы диаметром 5–10 мм и толщиной около 0.1–0.15 мм, что затрудняло исследование их механических свойств и ЭПФ. В работе [6] сплав TiNi подвергнут ИПДК при комнатной температуре с использованием более мощной установки «СКРУДЖ-200» и специальной методики, что позволило получить образцы относительно большого размера – Ø 20 мм и толщиной до 1 мм [18]. В данной работе к сплавам Ti–Ni впервые применена новая установка и методика ИПДК «в канавке» при температурах 300 и 400 °С.

Исходным материалом служил сплав $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ (поставка Intrinsic Devices Inc., США) с температурой мартенситного превращения M_s 15°C. После гомогенизации и закалки от 800°C сплав был подвергнут ИПДК на установке «СКРУДЖ-200» в бойках с канавкой диаметром 20 mm под давлением $P = 6$ GPa при температуре бойков 20, 300 и 400°C.

В результате ИПДК с числом оборотов $n = 5$ при 20°C (ИПДК 20°C) в образцах формируется аморфно-нанокристаллическая структура (рис. 1,а). Средний размер сохранившихся зерен по темнопольному изображению d_g в краевой части образца-диска составил около 30 nm.

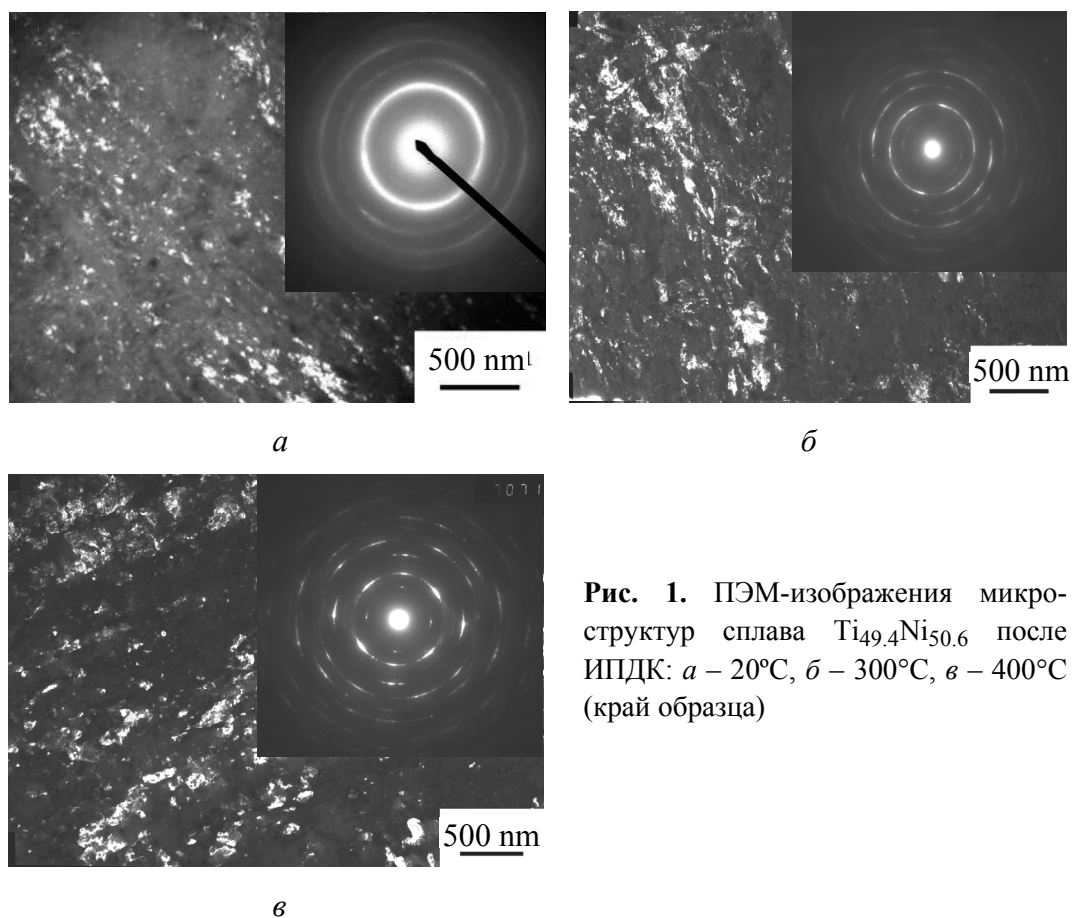


Рис. 1. ПЭМ-изображения микро-структур сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ после ИПДК: а – 20°C, б – 300°C, в – 400°C (край образца)

Вследствие ИПДК при температуре 300°C (ИПДК 300°C) в краевой части образца формируется НК-структура с $d_g \approx 80$ nm (рис. 1,б). Границы зерен искривлены. Зерна имеют вытянутый характер, содержат высокую плотность дислокаций. Аморфная фаза в структуре отсутствует, поскольку интенсификация релаксационных процессов при повышении температуры деформации подавляет аморфизацию. В результате ИПДК при температуре 400°C (ИПДК 400°C) в краевой части образца формируется структура с $d_g \approx 100$ nm (рис. 1,в). Распределение зерен по размеру близко к распределению Гаусса. Хотя некоторые зерна имеют размер более 200 nm, их доля незначительна. Отметим, что достигнутый при ИПДК 400°C средний размер зерна

100 nm заметно меньше, чем достигаемый при РКУП при аналогичной температуре деформации (≈ 300 nm) [3]. В целом зеренная структура после ИПДК 400°C является более выраженной, границы зерен – более четкими, а вытянутость зерен – заметно меньше, чем в случае ИПДК 300°C. Микроструктуру образцов ИПДК 300°C и ИПДК 400°C интересно сравнить с микроструктурой, сформированной статическим отжигом при тех же температурах аморфизированных образцов ИПДК 20°C. По данным ПЭМ, часовой отжиг при температуре 300°C образца ИПДК 20°C не приводит к полной кристаллизации аморфной фазы, размер зерна остается около 30 nm. Отжиг при 400°C в течение 20 min приводит к кристаллизации аморфной фазы и к формированию НК-структуры со средним размером зерен $B2$ -фазы около 20 nm. Оценка по темному и светлomu полю свидетельствует о том, что такой отжиг приводит даже к небольшому уменьшению среднего размера зерен по сравнению с состоянием непосредственно после ИПДК 20°C. Вероятно, это связано с появлением новых мелких зерен размером менее 10 nm в результате кристаллизации аморфа. Отметим, что размер зерна аморфизированных образцов ИПДК 20°C после статического отжига 400°C 20 min в пять раз меньше, чем d_g после ИПДК 400°C.

Механические испытания на растяжение показали (рис. 2), что формирование аморфизированной микроструктуры в результате ИПДК 20°C приводит к увеличению предела прочности σ_B и предела текучести σ_T более 2000 МПа (с исходных 1050 и 560 МПа соответственно) при пластичности 10% (при исходной $\delta = 80\%$). На кривой течения образца ИПДК 20°C отсутствует площадка фазовой псевдотекучести. После отжига данного состояния при 400°C в течение 20 min и формирования НК-структуры с $d_g = 30$ nm общая

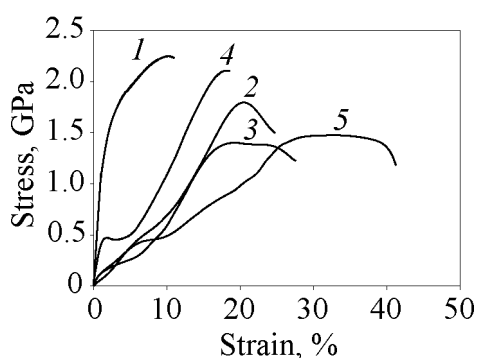


Рис. 2. Кривые напряжение–деформация при растяжении сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$, подвергнутого ИПДК с числом оборотов $n = 5, 6$ ГПа в канавке: 1 – при комнатной температуре, 2 – при температуре 300°C, 3 – при 400°C, 4 – ИПДК 20°C и отжиг 400°C, 20 min, 5 – ИПДК 400°C и отжиг 400°C, 20 min

пластичность повысилась до 16% при прочности около 2000 МПа (рис. 2, кривая 4), а на кривой течения появилась площадка фазовой псевдотекучести (рис. 2, кривая 4). Предел прочности образцов ИПДК 300°C достигает 1800 МПа, σ_T – 1660 МПа при пластичности 15% (рис. 2, кривая 2). У образца ИПДК 400°C σ_B и σ_T составляют 1400 и 1200 МПа (рис. 2, кривая 3), а на кривой растяжения наблюдается выраженная площадка фазовой псевдотекучести при напряжении $\sigma_m \approx 200$ МПа. Общая пластичность составила 20%. Таким образом, прочность образцов ИПДК 300°C заметно выше, чем σ_B образцов ИПДК 400°C (1400 МПа), хотя по первым оценкам d_g данных состояний близки (80 и 100 nm соответ-

венно). По-видимому, заметная разница в прочности и пределе текучести этих состояний может объясняться большей плотностью дислокаций в зернах и их границах в состоянии ИПДК 300°C.

1. В.Н. Журавлев, В.Г. Пушин, Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине, УрО РАН, Екатеринбург (2000).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
3. Е.В. Татьянин, Н.Ф. Боровиков, В.Г. Курдюмов, В.Л. Инденбом, ФТТ **39**, № 7 (1997).
4. V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, N.I. Kourov, N.N. Kuranova, E.A. Prokofiev, L.I. Yurchenko, Phys. Met. Metallography **94**, S54 (2002).
5. S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya, S.V. Dobatkin, I.B. Trubitsyna, E.V. Tatyannin, V.V. Stolyarov, E.A. Prokofiev, Acta Materialia **53**, 2703 (2005).
6. А.В. Лукьянов, Д.В. Гундеров, Е.А. Прокофьев, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, Сборник материалов III Международной школы «Физическое материаловедение», «Наноматериалы технического и медицинского назначения», Тольятти (2007).

D.V. Gunderov, A.V. Lukyanov, E.A. Prokofiev

FORMATION OF TiNi STRUCTURE AND PROPERTIES BY WARM HIGH-PRESSURE TORSION

Microstructure and properties of Ti_{49.4}Ni_{50.6} samples Ø 20 mm subjected to high pressure torsion (HPT) at temperature 20, 300 and 400°C have been investigated. Amorphous nanocrystalline structure is formed in the samples as a result of HPT with rotation number $n = 5$ at 20°C. HPT at 300 and 400°C leads to nanocrystalline (NC) structure formation with a grain size d_g of about 80 and 100 nm, correspondingly. Strength of the samples after HPT at 20 and 300°C achieves 2000 and 1800 MPa, correspondingly.

Fig. 1. TEM patterns of the microstructure of Ti_{49.4}Ni_{50.6} alloy after HPT: *a* – 20°C, *б* – 300°C, *в* – 400°C (the edge of the sample)

Fig. 2. Stress-strain curves of the Ti_{49.4}Ni_{50.6} alloy subjected to HPT ($n = 5$ rotations, 6 GPa in the groove) during tensile tests: 1 – at room temperature, 2 – at 300°C, 3 – at 400°C, 4 – HPT at 20°C and annealing at 400°C, 20 min, 5 – HPT at 400°C and annealing at 400°C, 20 min

PACS: 81.30.Bx

Н.В. Казанцева, Н.В. Мушников, А.А. Попов, В.А. Сазонова,
П.Б. Терентьев

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ГИДРИДЫ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА

Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия
E-mail: kazantseva@imp.uran.ru

Представлены результаты исследования влияния большой пластической деформации на процесс гидрирования интерметаллидного сплава Ti–22.6% Al–13.9% Nb(Zr, Mo). Обнаружено, что механоактивация в атмосфере водорода позволяет получать наноразмерные гидриды алюминидов титана с кубической кристаллической решеткой и концентрацией водорода до 1.8 wt.% при комнатной температуре без повышенных требований к чистоте и давлению подаваемого водорода. Выход водорода в вакууме из таких образцов начинается при температуре ~ 175 °C.

Введение

Фазы внедрения (interstitial alloys), к которым относятся карбиды, нитриды, гидриды, окислы, силициды и более сложные системы типа карбооксидов и др., образуются в результате внедрения неметаллических атомов относительно малых размеров в междоузлия кристаллических решеток, образованных атомами переходных металлов. Небольшие размеры атомов внедрения обеспечивают их высокую подвижность даже при сравнительно низких температурах и соответственно легкость фазовых переходов между соединениями, имеющими различную кристаллическую решетку и различный химический состав.

Для водородной экономики гидриды интерметаллидов являются наиболее удобной системой для хранения водорода. Поскольку плотность водорода в металлических гидридах значительно выше, чем в газообразном или жидком состояниях (в связи с тем, что в металлической матрице атомы водорода взаимодействуют с атомами металла), атомы водорода находятся очень близко друг к другу. С другой стороны, высокая подвижность атомов водорода в металлической матрице позволяет легко получать его в свободном состоянии при нагреве.

Целью данной работы являлось исследование влияния большой пластической деформации на процессы гидрирования/дегидрирования интерметаллидного сплава Ti–22.6 at.% Al–13.9 at.% Nb(Zr, Mo).

Техника эксперимента

Материалом для исследования служили листы экспериментального сплава Ti–25.6Al–13.9Nb(Zr, Mo), изготовленные пакетной прокаткой. Для получения однофазного состояния (β_0 , сверхструктура $B2$) образцы отжигали в вакууме при 1200°C в течение 1 h, затем закаливали в ледяной воде. Перед наводороживанием и механической активацией поверхность слитков очищали от окисного слоя и затем травили в реактиве Кролла (2 h HNO_3 , 1 h HF , 3 h H_2O). Гидрирование массивных образцов и порошков после механоактивации проводили в аппарате типа Сивертса чистым водородом, получаемым при разложении гидрида LaNi_5H_x . Непосредственно перед гидрированием поверхность образцов активировали нагревом в вакууме до 500°C. Поглощение водорода регистрировали по изменению давления в известном объеме установки, а также дополнительно контролировали путем взвешивания контейнера с образцом после завершения водородной обработки. Погрешность определения количества поглощенного водорода составляла ± 0.02 wt.%. Механическую активацию образцов проводили в атмосфере водорода при комнатной температуре и начальном давлении газа 775 mm Hg в вибромельнице. В качестве измельчающих тел были выбраны 6 стальных шаров диаметром 16 mm и общей массой 214.3 g. Отношение масс порошка и шаров составляло 1:179.

Результаты и обсуждение

Согласно литературным данным в интерметаллидах с исходной кубической решеткой (сверхструктурой $B2$) возможно образование двух гидридов с тетрагональной и кубической решеткой, также упорядоченных по алюминию и титану и имеющих различное содержание водорода [1–3]. Химические формулы этих гидридов: $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Nb})\text{H}$ и $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Nb})\text{H}_2$. При этом, как показывает расчет, при упорядочении по третьему элементу (Nb) и формировании гидрида с той же симметрией (кубической или тетрагональной), но с химическими формулами TiAlNbH или TiAlNbH_2 максимальное количество водорода снижается, поскольку в этом гидриде не только титан и алюминий, но и ниобий занимают свои собственные подрешетки. При сопоставлении результатов, полученных с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), с литературными данными было сделано предположение, что в результате наводороживания массивного образца в аппарате типа Сивертса образовался γ -гидрид $\text{TiAl}(\text{Nb})\text{H}_2$, имеющий тетрагональную решетку (рис. 1). Параметры решетки этого гидрида следующие: $a = 0.3194$ nm, $c = 0.382$ nm. Перед повторным гидрированием был выполнен РСА сплава, который показал, что в результате охлаждения порошка после дегидрирования при 500°C в вакууме произошло фазовое превращение $B2 \rightarrow O$. Дифрактограмма сплава после дегидрирования и охлаждения приведена на рис. 2. Параметры решетки равновесной орторомбической O -фазы (Ti_2AlNb), рассчитанные из данных РСА, составили: $a = 0.6076$ nm, $b = 0.978$ nm, $c = 0.46799$ nm. Дифрактограммы сплава

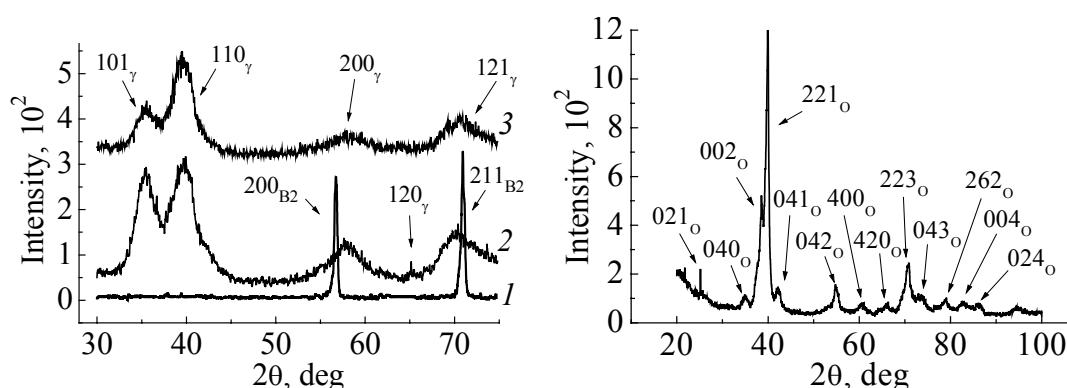


Рис. 1. Дифрактограммы сплава в исходном состоянии (1), после первого (2) и после второго (3) гидрирования в аппарате типа Сивертса

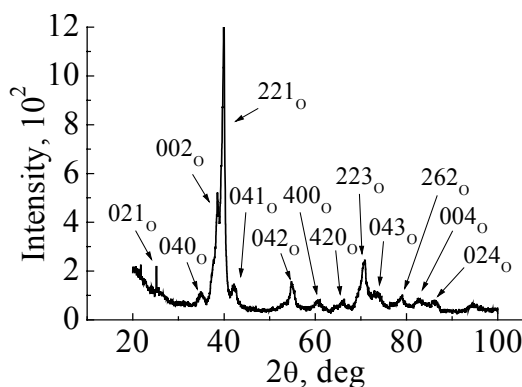


Рис. 2. Дифрактограмма сплава 1 после дегидрирования при 500°C в течение 2 h

после первого и после второго гидрирования достаточно схожи, изменилось только распределение интенсивности линий и добавилось несколько новых линий в больших углах. В целом положение линий на дифрактограмме этого гидрида также хорошо соответствует положению линий гидрида с тетрагональной решеткой, параметры которой уменьшились и составили согласно расчетам: $a = 0.318$ nm, $c = 0.3609$ nm. Поглощение водорода при повторном гидрировании уменьшилось с 1.76 до 0.61 wt.%.

Оценку количества поглощенного водорода в процессе механоактивации в атмосфере водорода проводили по калибровочной кривой давление–состав для данной измельчительной системы, которую получали при механоактивации интерметаллида ErFe_2H_x . Последний очень легко гидрируется, и зависимость его параметра решетки от содержания водорода хорошо известна. Как показали результаты РСА, при механоактивации сплава в атмосфере водорода происходит образование наноразмерного гидрида с кубической кристаллической решеткой. Но по сравнению с литературными данными для кубического гидрида (0.8 wt.% H_2 , $a = 0.334$ nm) [3] полученный нами гидрид имеет увеличенный параметр решетки: $a = 0.3358$ nm (рис. 3). Это, вероятно, объясняется повышенным содержанием водорода в гидриде. Обнаружена зависимость процента поглощения от размеров частиц исходных порошков, загружаемых в кювету для механоактивации. При размере исходных частиц от 0.5 до 1 mm поглощение составило 1.96 wt.%, а при размере частиц менее 0.5 mm наблюдается снижение процента поглощения водорода до 1.78 wt.% (рис. 4). Поскольку, как показал наш эксперимент, в процессе остывания порошка после дегидрирования происходит фазовый переход $B2 \rightarrow O$ (рис. 2), в результате чего при последующем гидрировании снижается процент поглощенного водорода, было решено сохранить небольшое количество водорода в образце при дегидрировании, так как водород является бета-стабилизатором и может препятствовать протеканию фазового превращения.

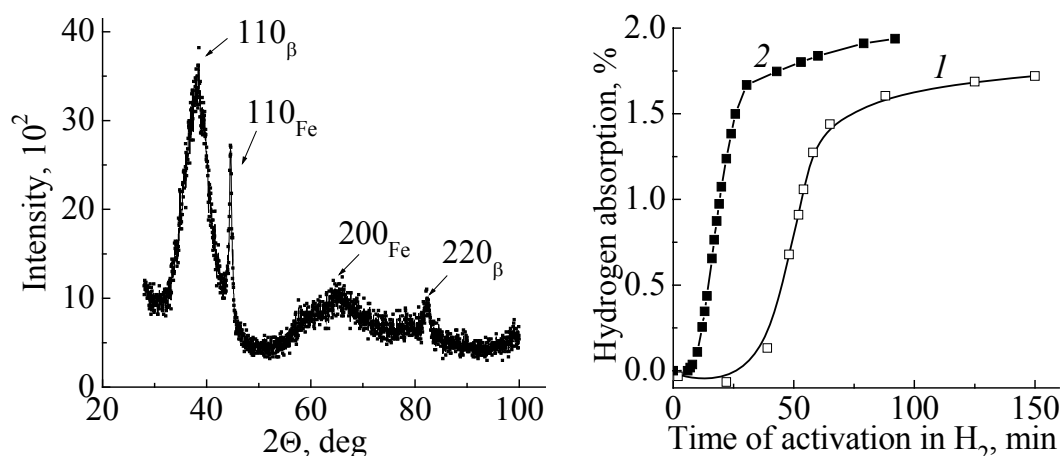


Рис. 3. Дифрактограмма сплава после механической активации в водороде в течение 2 h

Рис. 4. Кривые поглощения водорода сплавом при механической активации порошков разного гранулометрического состава в атмосфере водорода при комнатной температуре: 1 – $D < 500 \mu\text{m}$, 2 – $500 < D < 1000 \mu\text{m}$

В результате эксперимента было обнаружено, что откачка вакуумным насосом реактора с образцом механоактивированного гидрида при комнатной температуре происходит заметно медленнее обычного. По-видимому, небольшая часть водорода выходит из образца уже при комнатной температуре. С нагревом в вакууме активный выход водорода начался при температуре 180°C . Дегидрирование было выполнено при температуре 200°C в течение 7 min до восстановления уровня вакуума $2 \cdot 10^{-2}$ торр. Поскольку необходимо было оставить часть водорода в образце для блокирования структурного фазового перехода, дальнейшую дегазацию образца прекратили. Изменение массы образца при дегазации составило 1.76 wt.%. Для повторного гидрирования контейнер с порошком снова был помещен в реактор и вакуумирован. Поглощение водорода началось при температуре 340°C . Максимальное количество поглощенного водорода (выход кривой поглощения на плато) было достигнуто через 50 min.

При повторном нагреве образца в вакууме выход водорода начался также при температуре 180°C , а при 200°C уровень вакуума $2 \cdot 10^{-2}$ торр был достигнут за 10 min. Измеренное изменение массы порошка соответствует выходу 0.64 wt.% водорода. Повторение процедуры гидрирования показало, что теперь порошок практически не поглощает водород вплоть до температуры 463°C . В качестве завершающей процедуры порошок был вакуумирован при 460°C . Наблюдался выход значительного количества водорода, и потеря массы составила приблизительно 2.5 wt.%. Проведение РСА этого последнего дегидрированного порошка показало присутствие в сплаве только кубической фазы β/β_0 .

Заключение

В ходе исследования обнаружено, что фазовый переход метастабильной кубической B2 в равновесную орторомбическую O-фазу, протекающий в

результате охлаждения массивного образца после дегидрирования при 500°C, снижает процентное содержание водорода в гидриде при повторном гидрировании и фактически препятствует возможности циклического использования этого образца. Применение механоактивации в атмосфере водорода позволяет получать гидриды алюминидов титана $Ti(Al, Nb)$, $Ti_3(Al, Nb)$ при комнатной температуре без повышенных требований к чистоте и давлению подаваемого водорода. Выход водорода в вакууме из механоактивированных образцов начинается при температуре около 175°C. Сохранение в образце небольшого количества водорода позволяет увеличить количество циклов гидрирования/дегидрирования, однако при последующем гидрировании температура выхода водорода повышается.

Работа выполнена по бюджетной теме ИФМ «Структура» с частичной финансовой поддержкой: проект РФФИ № 04-03-96008, программа национальной технологической базы № 33/06/859-2006, Гос. контракт № 02.467.11.2007.

1. L.T. Zhang, K. Ito, H. Inui, V.K. Vasudevan, M. Yamaguchi, *Acta mater.* **49**, 751 (2001).
2. L.T. Zhang, K. Ito, H. Inui, V.K. Vasudevan, M. Yamaguchi, *Acta mater.* **49**, 963 (2001).
3. L.T. Zhang, K. Ito, H. Inui, V.K. Vasudevan, M. Yamaguchi, *Acta mater.* **51**, 781 (2003).

N.V. Kazantseva, N.V. Mushnikov, A.A. Popov, V.A. Sazonova, P.B. Terent'ev

NANODIMENSIONAL HYDRIDES OF TITANIUM ALUMINIDES

The results of the study of severe plastic deformation effect on the hydrogenation of the intermetallic alloy $Ti-22.6\% Al-13.9\% Nb(Zr, Mo)$ are presented. It is found that ball milling in hydrogen atmosphere allows obtaining nanoscale hydrides of the titanium aluminides with the cubic crystal lattice at room temperature and without the special requirements on the purification of the hydrogen. The hydrogen content in such hydrides is about 1.8 wt.%; the desorption process begins at 175°C.

Fig. 1. Diffraction patterns of initial alloy (1), after first (2) and after second (3) hydrogenation in a Siverts-type apparatus

Fig. 2. Diffraction pattern of alloy 1 after dehydrogenation at 500°C for 2 h

Fig. 3. Diffraction pattern of the alloy after mechanical activation in hydrogen for 2 h

Fig. 4. Curves for hydrogen absorption by the alloy under mechanical activation of powders, having different granulometric composition, in hydrogen atmosphere at room temperature: 1 – $D < 500 \mu m$, 2 – $500 < D < 1000 \mu m$

PASC: 81.40.-z

А.И. Скворцов, В.М. Кондратов

ВЛИЯНИЕ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МАГНИТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ЗАТУХАНИЕ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА

Вятский государственный университет
ул. Московская, 36, г. Киров, 610000, Россия
E-mail: scvortsovai@mail.ru, scvortsov@vgu.ru

Сделан краткий обзор зависимости внутреннего трения, обусловленного магнитомеханическим затуханием, от предварительной деформации сплавов Fe. Показано влияние циклической деформации на параметры амплитудной зависимости внутреннего трения. Проанализирован механизм влияния предварительной деформации на магнитомеханическое затухание. Обсуждается необходимость учета влияния предварительной деформации на демпфирующую способность сплавов Fe в производственной практике.

На внутреннее трение и, в частности, на магнитомеханическое затухание как весьма структурно-чувствительные свойства существенное влияние оказывает предварительная обработка при получении материала, заготовки, детали. Сильнее всего влияют завершающие операции обработки. Таковой является или может быть деформация.

W. Koster показал, что интенсивная пластическая деформация существенно уменьшает внутреннее трение Ni [1]. С другой стороны, небольшая предварительная деформация Fe крутильными колебаниями (меньше деформации, соответствующей пределу упругости) и растяжением усиливает магнитомеханическое затухание [2].

В работе [3] представлен общий характер влияния предварительной деформации растяжением на магнитомеханическое затухание – оно изменяется с небольшим максимумом при деформации порядка $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-4}$.

Комплексные исследования с использованием предварительной циклической деформации выше предела упругости показали [4], что с увеличением числа циклов деформирования магнитомеханическое затухание ослабевает. Это ослабление (при действии одинаковой нагрузки) происходит более интенсивно: а) при снижении симметрии цикла; б) в сплаве с более низкой прочностью, т.е. в сплаве Fe–Cr–Al ($\sigma_{0.2} = 270$ МПа) по сравнению со сплавом Fe–Co ($\sigma_{0.2} = 420$ МПа).

Кратковременная циклическая деформация, превышающая предел текучести $\tau_{0.3}$ в 1.5 раза, усиливает магнитомеханическое затухание сплава Fe–2% Al–1.2% C с феррито-графитной структурой наряду с усилением при этом затухания немагнитной природы. Амплитуда максимума магнитомеханического затухания смещается в сторону малых амплитуд колебаний, как и в случае небольшой предварительной деформации Fe.

Причины влияния предварительной деформации на магнитомеханическое затухание с точки зрения изменения доменной структуры анализировались в работе [3] со ссылкой на рассмотренные в работе [2] модельные представления о поведении 90°-ной доменной границы при внешних воздействиях. Однако этот анализ носил общий характер без привязки к роли именно предварительной деформации.

С позиции представлений об определяющей роли в магнитомеханическом затухании перестройки доменной структуры эти причины можно объяснить следующим образом. При деформации, соответствующей усилению затухания, доменная структура, изменяя конфигурацию, из равновесного состояния переходит в более метастабильное. Для такого состояния доменной структуры ее перестройка осуществляется при меньшем энергетическом пороге. Это является причиной того, что: а) большее число доменов включается в процесс перестройки доменной структуры, вследствие чего повышается максимум магнитомеханического затухания δ_m ; б) уменьшается амплитуда этого максимума ε_m . Рост затухания достигает насыщения при предварительной деформации ε_s , местоположение которой согласно работам [2,3]: $\varepsilon_m < \varepsilon_s < \varepsilon_{cr}''$, где ε_{cr}'' – амплитуда начала отклонения «фона» дислокационного внутреннего трения от прямолинейности. При деформации выше ε_s прирост затухания уменьшается, по-видимому, за счет стабилизации доменной структуры. Можно предположить, что к этому причастна наведенная предварительной деформацией анизотропия магнитной структуры.

При повышении степени пластической деформации, как известно, возрастает дефектность кристаллической структуры: увеличиваются плотность дислокаций и число плоскостей скольжения, образуется ячеистая дислокационная структура, происходит разворот субзерен. Повышение степени дефектности кристаллической структуры сопровождается измельчением доменной структуры. К тому же сами дефекты, в особенности крупные, являются барьерами на пути движения доменных границ, в частности, при перестройке доменной структуры.

В производственной практике необходимо учитывать возможность ослабления магнитомеханического затухания предварительной деформацией. Например, если деталь из отожженной ферритной стали подвергнуть шлифованию или немного (на 2–6%) продеформировать, то ее демпфирующая способность снизится [5–7]. Поэтому при составлении технологии обработки необходимо, по возможности, в качестве завершающей операции для деталей из демпфирующих сплавов с магнитомеханическим затуханием назначать термическую или термомагнитную обработку.

1. *А. Кочард*, Магнитные свойства металлов и сплавов, ИИЛ, Москва (1961).
2. *И.Б. Кекало*, Металловедение и термическая обработка: Итоги науки и техники, ВИНТИ, Москва (1973), т. 7, с. 5–88.
3. *И.С. Головин, И.Ю. Канунникова*, МиТОМ № 7, 35 (1993).
4. *D. Aberle*, Materialprüfung **4**, 107 (1984).
5. *И.С. Головин, С.О. Суворова, В.И. Саррак, Р.В. Жарков, С.Л. Пепик, Б.Е. Демидов*, Металлы № **6**, 153 (1990).
6. *Б.А. Потехин, Е.В. Деревянкин*, Демпфирующие металлические материалы: 6-я Республиканская науч.-техн. конф., КирПИ, Киров (1991), с. 79.
7. *Б.А. Потехин, А.Б. Потехин*, МиТОМ № 12, 6 (1997).

A.I. Skvortsov, V.M. Kondratov

INFLUENCE OF ELASTOPLASTIC DEFORMATION ON MAGNETOMECHANICAL DAMPING IN IRON ALLOYS

A brief review of the dependence of internal friction caused by magnetomechanical damping on preliminary deformation of Fe alloys is made. The influence of cyclic deformation on parameters of peak dependence of internal friction is shown. The mechanism of preliminary deformation effect on magnetomechanical damping is analyzed. Necessity of the account of preliminary deformation effect on damping capacity of Fe alloys in an industrial practice is discussed.

PACS: 82.40.Fp, 91.35.Ed

А.В. Добромислов¹, Н.И. Талуц¹, Е.А. Козлов²

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СМЕСИ КВАРЦА С АЛЮМИНИЕМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СФЕРИЧЕСКИ СХОДЯЩИХСЯ УДАРНЫХ ВОЛН И ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ЗЕМНОЙ МАНТИИ

¹Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия
E-mail: Dobromyslov@imp.uran.ru

²РФЯЦ-ВНИИТФ
г. Снежинск, Россия

С целью моделирования внутреннего строения Земли проведен эксперимент по ударному обжатию шара из смеси алюминия с кварцем в соотношении 1:1 сферически сходящимися ударными волнами с начальным давлением на поверхности 48 GPa. На основе расчетных профилей давления $P(R, r)$ для выделенных лагранжеских частиц R сделаны оценки реализованных давлений в зависимости от положения слоя в образце. Обнаружено, что в результате протекания физико-химических реакций в шаре происходит образование нескольких кольцевых зон с разным фазовым составом. Полученные данные о фазовом составе продуктов превращения в различных слоях компакта сопоставлены со структурой слоев земной мантии. Установлено, что давление начала аморфизации кварца 22–24 GPa соответствует давлению перехода от верхней к нижней мантии Земли.

В настоящее время большое значение для понимания различных вопросов минералогии, ударного метаморфизма и строения Земли приобретает проведение модельных взрывных экспериментов. Среди известных схем ударного воздействия наиболее предпочтительным является способ нагружения с помощью сферически сходящихся ударных волн [1–3]. Такой способ можно использовать в целях моделирования внутреннего строения Земли, поскольку при распространении ударных волн внутри сферических образцов реализуются условия, при которых находится вещество в различных слоях мантии и ядра. Аналогично тому, как с увеличением глубины внутри Земли растут давление и температура, при распространении в образце сферически сходящейся ударной волны на ее фронте также непрерывно растут амплитуда и температура, достигая в центральных слоях образца давлений мегабарного диапазона и температур в несколько тысяч градусов. Задачей данного исследования было изучение фазового и структурного состояний компакта из

смеси порошков кварца и алюминия после нагружения сферически сходящимися ударными волнами и сопоставление фазового состава продуктов превращений с положением различных слоев земной мантии.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использована смесь порошков кварца и алюминия в соотношении 1:1. Плотность компакта $\rho_0 = 2.67 \text{ g/cm}^3$. Из полученной цилиндрической заготовки изготавливали шар диаметром 48.85 mm, который заваривали в специальную оболочку из нержавеющей стали 12X18H10T. Нагружение осуществляли сходящейся детонационной волной сферического слоя взрывчатого вещества толщиной 8 mm. Давление на внешней поверхности оболочки составляло 48 GPa, а длительность импульса нагрузки – 3 μs . Сохраненный образец разрезали по меридиональной плоскости алмазным кругом. Послойный анализ структуры и фазового состава образца осуществляли с использованием рентгеноструктурного анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение

В центре первоначально сплошного компакта после нагружения образовалась полость, внутри которой был обнаружен металлический шарик. На меридиональном сечении образца вокруг полости наблюдается присутствие пяти концентрических зон, отличающихся друг от друга контрастом (рис. 1). Зона 3 состоит из трех тонких слоев, по-разному отражающих свет.

Присутствие в образце нескольких различных зон характеризует особенности протекания процессов в смеси порошков кварца и алюминия в различных диапазонах давлений. На основе расчетных профилей давления для выделенных (фиксированных) лагранжевых частиц были сделаны оценки изменения давления в исследуемом образце в зависимости от положения по радиусу на сходящейся и отраженной от центра расходящейся ударных волнах (рис. 2).

Ниже приводятся данные о фазовом составе различных зон.

Наиболее протяженная зона 1. В этой зоне рентгенографически обнаруживается присутствие только исходных компонентов (рис. 3, а, б). Микроструктура зоны 1 состоит из частиц α -кварца неправильной формы, окруженных областями алюминия.

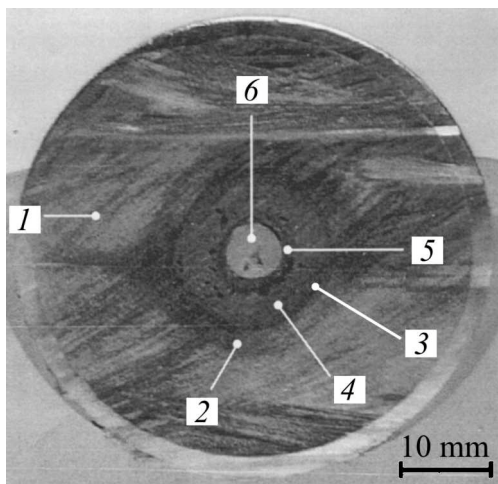


Рис. 1. Меридиональное сечение шара из смеси кварца и алюминия после нагружения сферически сходящейся ударной волной; цифрами обозначены визуально наблюдаемые зоны

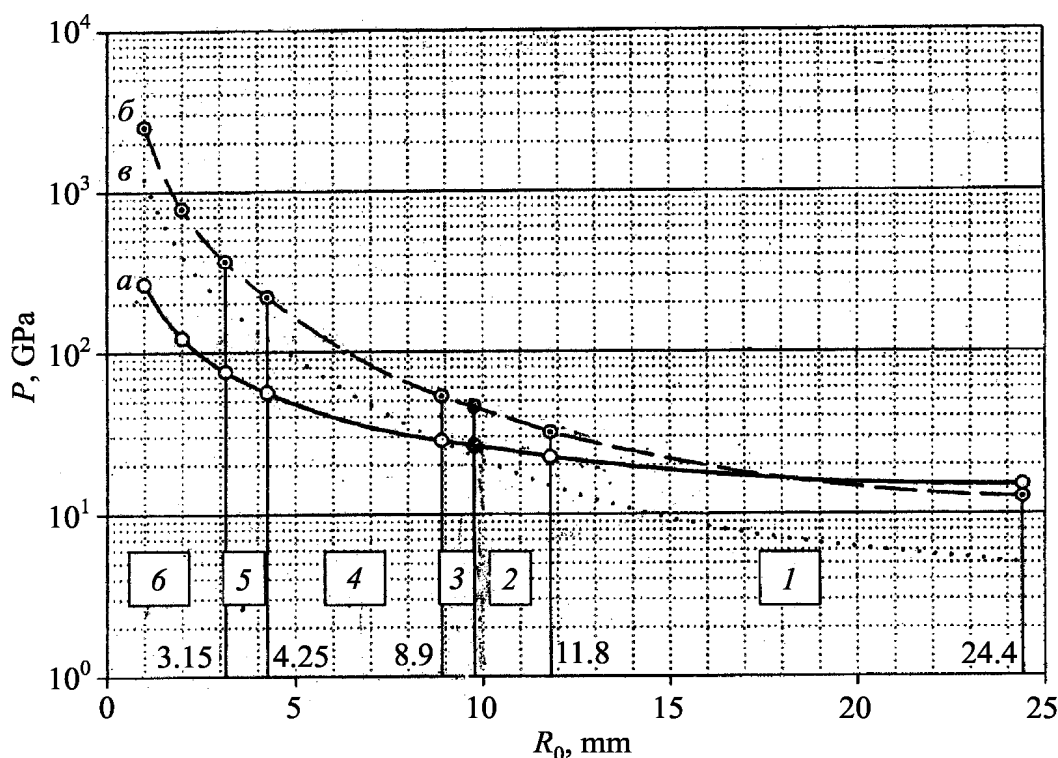


Рис. 2. Параметры нагружения лагранжевых частиц смеси кварца с алюминием в визуально наблюдаемых зонах 1–6: *a* – сходящаяся ударная волна; *б* – расходящаяся; *в* – геометрическое место состояний перед отраженной (расходящейся) ударной волной

При переходе к зоне 2 заметного изменения микроструктуры не наблюдается. Однако вид рентгенограмм меняется: от линий α -кварца остается только слабая размытая линия (101), на которой присутствуют текстурные максимумы, и очень слабая, сильно размытая линия (112) (рис. 3,в). Значительное уменьшение интенсивности линий α -кварца при сохранении его общего количества в структуре свидетельствует об аморфизации α -кварца. Кроме того, на рентгенограмме появляется одна дополнительная линия, соответствующая самой сильной линии оксида кремния SiO_2 .

На рентгенограммах, полученных от зоны 3, все линии α -кварца полностью исчезают, и появляются линии, принадлежащие кремнию (рис. 3,з). Кроме того, присутствуют слабые фрагменты линий α - Al_2O_3 , интенсивность которых несколько возрастает в подзоне 3. В подзонах 1 и 2 также наблюдается образование различных промежуточных соединений, которые исчезают в подзоне 3.

На рентгенограммах, полученных от различных слоев зоны 4, наблюдаются в основном линии α - Al_2O_3 , кремния и алюминия, интенсивность и вид которых меняются с увеличением глубины залегания слоя (рис. 3,д). Анализ изменения дифракционной картины свидетельствует о том, что только в этой зоне происходит интенсивное образование α - Al_2O_3 . Кроме того, на рентгенограммах наблюдается присутствие разных дополнительных линий, количество и расположение которых зависит от глубины залегания слоя в зоне. Часть этих линий не удалось отнести к каким-либо определенным фазам.

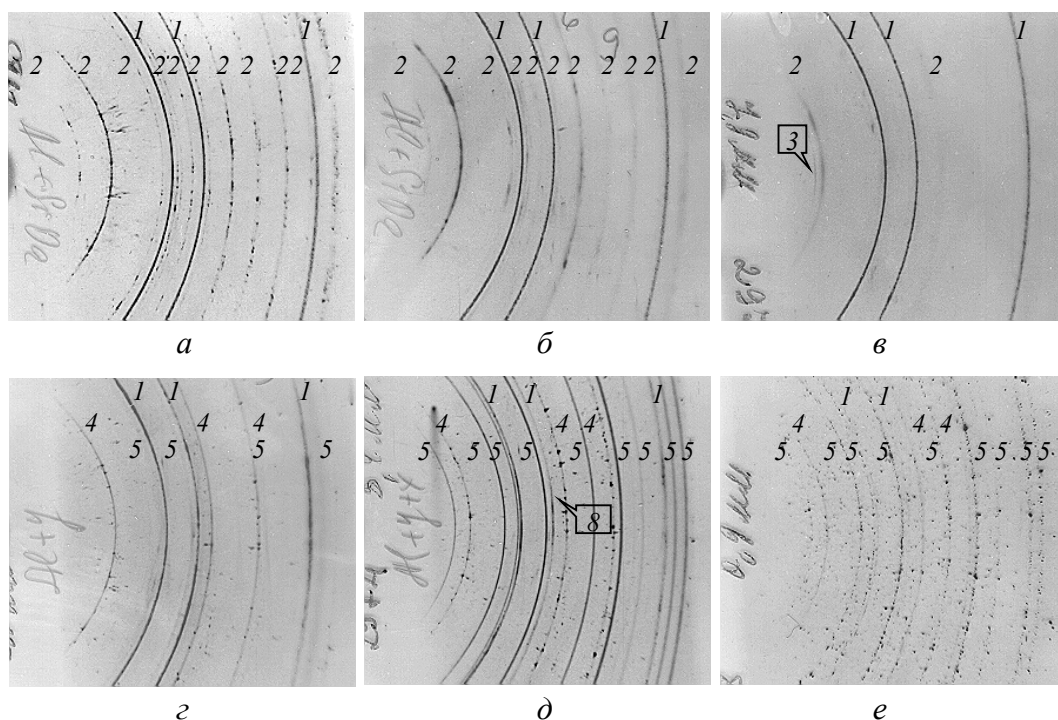


Рис. 3. Рентгенограммы, полученные от слоев, расположенных на разных радиусах R , mm: *a* – 21.4, *б* – 12.1, *в* – 11.1, *г* – 9.2, *д* – 8.6, *е* – 4.1. Цифрами обозначены линии фаз: 1 – Al; 2 – α -кварц; 3 – SiO_2 , гексагональный; 4 – Si; 5 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 8 – нерасшифрованная фаза x_1 с $d = 0.194$ nm

При переходе к зоне 4 кристаллы кварца полностью исчезают, и наблюдаются большие области с пятнистым контрастом. Можно предположить, что эти области состоят из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и каких-то промежуточных продуктов реакций между алюминием и кварцем. При увеличении глубины залегания слоя внутри них появляются темные области неправильной формы, являющиеся областями $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При приближении к границе зоны 5 размеры областей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сильно увеличиваются. Кремний наблюдается в виде областей различной формы, в некоторых случаях – сферической. Максимальный размер сферических выделений кремния может достигать 200 μm .

Толщина зоны 5 составляет ~ 0.9 mm. Внутренней границей зоны 5 является поверхность полости. В основном в этой зоне наблюдаются протяженные области $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и небольшое количество выделений Si (рис. 3,е). На внутренней поверхности полости видны следы плавления и многочисленные кристаллы корунда правильной формы. Шарик, образовавшийся внутри полости, является зоной 6. На дифрактограмме, полученной от данного шарика, присутствуют только линии алюминия и кремния. Это указывает на то, что шарик представляет собой сплав алюминия с кремнием.

В целом полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе изменения давления и температуры на фронте ударной волны происходят сложные изменения в структуре исходной смеси. Наиболее ха-

характерной особенностью таких структурных превращений является то, что они начинают протекать только после достижения определенного критического давления. Первые изменения в кварце начинаются при критическом давлении 22 GPa, при котором происходит аморфизация кварца. После достижения ~ 45 GPa начинается твердофазная реакция разложения SiO_2 , приводящая к выделению чистого кремния. Критическое давление, необходимое для протекания твердофазной химической реакции образования Al_2O_3 , составляет ~ 50 GPa, т.е. процессы образования кремния и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ разделены в масштабе давлений. Это указывает на то, что кислород в некотором диапазоне давлений и температур в соответствующих слоях существовал в свободном и, возможно, в атомарном состояниях. В работе [4] ранее было высказано предположение, что разложение оксидов с выделением кислорода могло иметь место при формировании Земли и этот процесс определил появление свободного кислорода в ее атмосфере. Поэтому обнаруженный нами факт существования свободного кислорода при давлениях и температурах ниже определенных значений свидетельствует в пользу такого предположения. При сопоставлении имеющихся данных о внутреннем строении Земли и наших результатов о фазовом составе продуктов, образовавшихся в сохраненном после ударного воздействия компакте в разных диапазонах давлений, обнаруживается, что переход от верхней мантии к внутренней в шкале давлений совпадает с переходом кварца в аморфное состояние (рис. 4). В средних слоях нижней мантии кремний и Al_2O_3 присутствуют в твердом состоянии, а при приближении к внешнему ядру они переходят в жидкое состояние.



Рис. 4. Сравнение полученных данных о фазовом составе различных слоев компакта после ударного нагружения с положением слоев в земном шаре

Заключение

Проведен эксперимент по ударному обжатию шара из смеси кварца с алюминием в соотношении 1:1 сферически сходящимися ударными волнами с начальным давлением на поверхности 48 GPa. На основе расчетных профилей давления $P(R, r)$ для выделенных (фиксированных) лагранжевых частиц R сделаны расчетные оценки реализованных давлений в зависимости от удаления от поверхности нагружения сферического образца. Обнаружено, что в результате ударного воздействия в шаре образуются шесть кольцевых зон с разным фазовым составом. В приповерхностной зоне 1 происходят деформация порошков алюминия и кварца и дополнительное компактирование исходной смеси, а в зоне 2 – аморфизация кварца. Установлено, что протекание твердофазных химических реакций начинается только после достижения определенного критического давления. После достижения давления 45 GPa начинается твердофазная реакция разложения SiO_2 , приводящая к выделению чистого кремния. Начало выделения кремния и протекание химической реакции образования Al_2O_3 разделены в масштабе давлений. Появление в центральной части образца области, состоящей из корунда и металлического шарика из сплава Al–52.8 at.% Si, является следствием расслоения расплава алюминия, кремния и Al_2O_3 и их последующей раздельной кристаллизации.

Полученные данные о фазовом составе продуктов превращения в различных слоях компакта сопоставлены со структурой слоев земной мантии. Установлено, что давление начала аморфизации кварца 22 GPa соответствует давлению границы перехода от верхней мантии к нижней (рис. 4).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 08-05-00165-а).

1. E.A. Kozlov, High Pressure Research **10**, 541 (1992).
2. E.A. Kozlov, Yu.N. Zhugin, B.V. Litvinov et al., Khim. Fiz. **14**, 108 (1995).
3. E.A. Kozlov, B.V. Litvinov, E.V. Abakshin et al., Fiz. Met. Metalloved. **79**, 113 (1995) [Phys. Met. Metallogr. **79**, 662 (1995)].
4. В.В. Бражкин, Р.Н. Волошин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова, УФН **173**, 1359 (2003).

A.V. Dobromyslov, N.I. Taluts, E.A. Kozlov

PHYSICAL AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN QUARTZ-ALUMINIUM MIXTURE UNDER THE ACTION OF SPHERICAL CONVERGING SHOCK WAVES AND THE INTERNAL STRUCTURE OF EARTH MANTLE

Mixture of aluminum and quartz powders taken in a ratio of 1:1 was loaded by spherical converging shock waves with the purpose of modelling the internal structure of the Earth. The pressures in the converging shock wave and in the diverging shock wave reflected

from the center of the sample have been estimated as a function of the radial position of Lagrangian particles on the basis of the calculated pressure profiles $P(R, t)$. A number of concentric layers (zones) have been observed in a meridian section of the sample after shock-wave loading. The data on the phase composition of different zones are considered in view of pressures induced by the converging and diverging shock waves at their boundaries. It is established that amorphisation pressure corresponds to pressure of transition from the upper to the lower mantle of the Earth.

Fig. 1. Meridional section of the sphere consisting of quartz-aluminum mixture after loading by a spherical converging shock wave, the numerals designate the visually observed zones

Fig. 2. Loading parameters for the Lagrangian particles of the quartz-aluminum mixture in visually observed zones 1–6: a – converging shock wave; \bar{o} – diverging shock wave; e – locus of the states in front of the reflected (diverging) shock wave

Fig. 3. X-ray diffraction patterns obtained from the layers located at different depths along the radii R , mm: a – 21.4, \bar{o} – 12.1, e – 11.1, z – 9.2, ∂ – 8.6, e – 4.1. The numerals designate the lines of the phases: 1 – Al; 2 – α -quartz; 3 – hexagonal SiO_2 ; 4 – Si; 5 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 8 – unidentified phase x_1 with $d = 0.194$ nm

Fig. 4. Comparison of the data on phase structure of various layers of the sample after shock wave loading with position of layers in the Globe

Авторский указатель за 2008 год

Bak-Misiuk J. (см. Misiuk A.)	4	105
Barcz A. (см. Misiuk A.)	4	105
Chow L. (см. Misiuk A.)	4	105
Dobatkin S.V. Nano- and submicrocrystalline steels processed by severe plastic deformation	4	36
Fedorchenko A.V. (см. Grechnev G.E.)	4	112
Filippov V.B. (см. Grechnev G.E.)	4	112
Grechnev G.E., Panfilov A.S., Fedorchenko A.V., Svechkarev I.V., Filippov V.B., Lyashchenko A.B., and Vasiliev A.N. Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of anisotropic metallic compounds	4	112
Lyashchenko A.B. (см. Grechnev G.E.)	4	112
Misiuk A., Barcz A., Chow L., Bak-Misiuk J., Romanowski P., Shalimov A., Wnuk A., Surma B., Vanfleet R., Prujarczyk M. Pressure-induced structural transformations in Si:V and Si:V, Mn	4	105
Panfilov A.S. (см. Grechnev G.E.)	4	112
Prujszczyk M. (см. Misiuk A.)	4	105
Romanowski P. (см. Misiuk A.)	4	105
Shalimov A. (см. Misiuk A.)	4	105
Surma B. (см. Misiuk A.)	4	105
Svechkarev I.V. (см. Grechnev G.E.)	4	112
Vanfleet R. (см. Misiuk A.)	4	105
Vasiliev A.N. (см. Grechnev G.E.)	4	112
Wnuk A. (см. Misiuk A.)	4	105
Агафонов В.Н. (см. Филоненко В.П.)	4	129
Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К. Моделирование распределения пор по размерам при деформировании пористых материалов	1	110
Алексеев А.Д., Зелинская Г.М., Ильинский А.Г., Кабан И.Г., Лепеева Ю.В., Могильный Г.С., Ульянова Е.В., Шпак А.П. Атомная структура природных углей	3	35
Барбашов В.И., Комыса Ю.А., Несова Е.В. О барическом механизме ионной проводимости в диоксиде циркония	3	148
Башев В.Ф. (см. Рябцев С.И.)	1	53
Безус А.В., Борисенко Т.Ю., Сирюк Ю.А., Смирнов В.В. Влияние подмагничивающих полей на доменную структуру в феррит-гранатовой пленке	1	42

Безус А.В., Борисенко Т.Ю., Сирюк Ю.А., Смирнов В.В. Поведение доменной структуры в феррит-гранатовой пленке с малой одноосной анизотропией.....	2	70
Безусый В.Л. (см. Дорошкевич А.С.)	3	133
Бейгельзимер Я.Е. Некоторые соображения по поводу больших пластических деформаций, основанные на их аналогии с турбулентностью.....	4	77
Бейгельзимер Я.Е., Михайлов О.В., Сынков А.С., Штерн М.Б. Винтовая экструзия порошковых заготовок. II. Эксперимент и обсуждение результатов	3	92
Бейгельзимер Я.Е., Михайлов О.В., Сынков А.С., Штерн М.Б., Олевский Е. Винтовая экструзия порошковых заготовок. I. Численный анализ методом конечного элемента	1	69
Белаш Н.Н. (см. Саенко С.Ю.)	1	47
Белевцов Л.В. Поверхностный импеданс в гранулированных сверхпроводниках второго рода в смешанном состоянии	2	81
Белецкая О.Е. (см. Рябцев С.И.)	1	53
Белкин Ф.В. (см. Саенко С.Ю.)	1	47
Белоусов Н.Н. Исследование закономерностей пластического течения и структурообразования при накоплении большой деформации.....	3	104
Белоусов Н.Н. Структурно-фазовые изменения в условиях пластической деформации под давлением и свойства модифицированных металлов	1	83
Белошенко В.А., Матросов Н.И., Чишко В.В., Павловская Е.А., Сенникова Л.Ф., Медведская Э.А. Фазовый состав, структура и свойства сплава ниобий–титан после комбинированной пластической деформации и длительной термообработки	1	63
Бережная Л.В. (см. Постол П.Н.)	2	143
Богданова Т.П. (см. Гладковский С.В.)	3	125
Бойченко В.А., Дьяченко А.И., Таренков В.Ю., Криворучко В.Н. Электрон-фононная связь в манганите LCMO	3	15
Бойченко Д.И. (см. Дьяченко А.И.)	1	25
Борзенко А.П., Возняк А.В., Возняк Ю.В., Прохоренко С.В. Влияние интенсивной пластической деформации на термическое расширение полиамида	2	137
Борисенко Т.Ю. (см. Безус А.В.)	1	42
Борисенко Т.Ю. (см. Безус А.В.)	2	70
Бородин В.А., Дорошев В.Д., Каменев В.И., Мазур А.С., Тарасенко Т.Н., Товстолыткин А.И., Труханов С.В. Изменение транспортных свойств системы La_xMnO_3 при высоких давлениях	2	24
Бутько В.Г., Гусев А.А., Шевцова Т.Н. Влияние сверхвысокого давления на электронное строение углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3).....	3	67

Буханенко А.Д. (см. Шве́ц В.Т.).....	2	15
Валиев Р.З. Создание объемных наноструктурных материалов методами интенсивной пластической деформации для инновационных применений в технике и медицине.....	4	12
Вальков В.И., Варюхин Д.В., Головчан А.В. Особенности барической устойчивости низкотемпературных магнитоупорядоченных фаз в системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$	4	119
Варюхин В.Н., Мельник Т.Н., Пилюгин В.П., Стефанович Л.И., Эфрос Н.Б., Эфрос Б.М., Юрченко В.М. Аномальный гистерезис ε -фазы высокого давления в нанокристаллических сплавах Fe–Mn, полученных методом интенсивной пластической деформации.....	4	51
Варюхин Д.В. (см. Вальков В.И.)	4	119
Василенко Т.А. (см. Алексеев А.Д.)	1	110
Василенко Т.А., Кириллов А.К., Троицкий Г.А., Молчанов А.Н., Стариков Г.П. Исследование структуры ископаемых углей методом ЯМР-спектроскопии.....	2	128
Васьков Д.Г. (см. Маковецкий Г.И.).....	3	7
Венгеров И.Р. Диффузия электромагнитных полей в неоднородных твердых телах	3	62
Венгеров И.Р. Теплофизика деформируемых твердых тел (Обзор). IV. Модели макроуровня.....	1	7
Вичужанин Д.И. (см. Гладковский С.В.).....	3	125
Внуков В.И. (см. Карпов М.И.).....	4	70
Возняк А.В. (см. Борзенко А.П.).....	2	137
Возняк Ю.В. (см. Борзенко А.П.)	2	137
Волкова Г.К. (см. Дорошкевич А.С.).....	3	133
Волчок О.И. (см. Тихоновский М.А.).....	4	96
Высоцкий Е.Н. Некоторые аспекты применения электроэрозионной обработки	1	120
Габелков С.В., Тарасов Р.В., Миронова А.Г., Литвиненко Л.М. Эволюция структурной организации наноразмерного порошка оксида циркония при размоле и прессовании.....	2	98
Гангало А.Н. (см. Спусканюк В.З.).....	2	118
Геворкян Э.С. (см. Саенко С.Ю.).....	1	47
Гладковский С.В., Вичужанин Д.И., Смирнов С.В., Богданова Т.П., Эфрос Б.М. Эффекты циклического деформационного упрочнения сплавов с метастабильным аустенитом	3	125
Глазунова В.А. (см. Дорошкевич А.С.)	3	133
Глезер А.М., Метлов Л.С. Мегапластическая деформация твердых тел	4	21
Головчан А.В. (см. Вальков В.И.)	4	119
Горбенко Е.Е. (см. Троицкая Е.П.).....	2	32
Гришаев В.В. (см. Сергеева А.Е.)	4	138

Гундеров Д.В., Лукьянов А.В., Прокофьев Е.А. Формирование структуры и свойств сплава TiNi при воздействии тепловой интенсивной пластической деформации кручением	4	143
Гусев А.А. (см. Бутко В.Г.)	3	67
Давиденко А.А. (см. Спусканюк В.З.)	2	118
Давыдов В.А. (см. Филоненко В.П.)	4	129
Даниленко И.А. (см. Дорошкевич А.С.)	3	133
Даниленко И.А. (см. Саенко С.Ю.)	1	47
Даниленко Н.И. Формирование градиентной наноструктуры при интенсивной поверхностной пластической деформации в материалах с повышенным содержанием углерода	4	100
Добромыслов А.В., Талуц Н.И., Козлов Е.А. Физико-химические превращения в смеси кварца с алюминием под действием сферически сходящихся ударных волн и внутреннее строение земной мантии	4	155
Дорошев В.Д. (см. Бородин В.А.)	2	24
Дорошкевич А.С., Даниленко И.А., Ящишин И.А., Константинова Т.Е., Безусый В.Л., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Перекрестова Л.Д., Дорошкевич В.С. Влияние магнитоимпульсной модификации поверхности наночастиц ZrO ₂ на процессы их уплотнения ВГД	3	133
Дорошкевич В.С. (см. Дорошкевич А.С.)	3	133
Доценко Ф.Ф. (см. Рябцев С.И.)	1	53
Дьяконов В.П. (см. Матросов Н.И.)	3	98
Дьяченко А.И. (см. Бойченко В.А.)	3	15
Дьяченко А.И., Бойченко Д.И., Таренков В.Ю. Эффекты мартенсита в контактах с манганитами	1	25
Желтякова И.С. (см. Карпов М.И.)	4	70
Журавлев А.В., Пузыня А.И. Индуцированный гидростатическим давлением слабый ферромагнетизм в ромбическом антиферромагнетике (C ₂ H ₅ NH ₃) ₂ CuCl ₄	3	73
Зверев В.Н. (см. Карпов М.И.)	4	70
Зелинская Г.М. (см. Алексеев А.Д.)	3	35
Зибров И.П. (см. Филоненко В.П.)	4	129
Ильинский А.Г. (см. Алексеев А.Д.)	3	35
Кабан И.Г. (см. Алексеев А.Д.)	3	35
Каганова И.И. (см. Коршунов А.И.)	4	87
Казанцева Н.В., Мушников Н.В., Попов А.А., Сазонова В.А., Терентьев П.Б. Наноразмерные гидриды алюминидов титана	4	147
Каменев В.И. (см. Бородин В.А.)	2	24
Камышанченко Н.В. (см. Тихоновский М.А.)	4	96
Карпов М.И., Коржов В.П., Зверев В.Н., Внуков В.И., Желтякова И.С. Микроструктура и критическая плотность тока ленточных композитов с наноразмерными слоями из сверхпроводящих сплавов NbTi	4	70

Кириллов А.К. (см. Алексеев А.Д.)	1	110
Кириллов А.К. (см. Василенко Т.А.)	2	128
Кисель Н.Г. (см. Матросов Н.И.)	3	98
Кисляк И.Ф. (см. Тихоновский М.А.)	4	96
Коваленко И.М. (см. Спусканюк В.З.)	2	118
Козирев А.В. (см. Туркевич В.З.)	2	7
Козлов Е.А. (см. Добромыслов А.В.)	4	155
Комыса Ю.А. (см. Барбашов В.И.)	3	148
Кондратов В.М. (см. Скворцов А.И.)	4	152
Константинова Т.Е. (см. Дорошкевич А.С.)	3	133
Константинова Т.Е. (см. Саенко С.Ю.)	1	47
Коржов В.П. (см. Карпов М.И.)	4	70
Коротченкова И.В. (см. Коршунов А.И.)	4	87
Коршунов А.И., Смоляков А.А., Кравченко Т.Н., Поляков Л.В., Каганова И.И., Коротченкова И.В. Качество механических свойств после равноканального углового прессования	4	87
Косинский В.В. Определение пьезокоэффициента вязкости различных жидкостей и их смесей при высоких давлениях	1	93
Коссе А.И., Прохоров А.Ю., Хохлов В.А., Михеенко П.Н., Левченко Г.Г. Влияние рельефа поверхности пленки на критический ток гетероструктур YBCO–STO–LCMO	2	77
Коштовный Р.И., Орел С.М. Геометрия скин-слоя в проводящих композитах с упорядоченным расположением парамагнитных волокон	3	83
Кравченко Т.Н. (см. Коршунов А.И.)	4	87
Криворучко В.Н. (см. Бойченко В.А.)	3	15
Кузовой Н.В. (см. Троицкая Е.П.)	2	32
Кузьмин А.В. (см. Тихоновский М.А.)	4	96
Левченко Г.Г. (см. Коссе А.И.)	2	77
Левченко Г.Г. (см. Постол П.Н.)	2	143
Левченко Г.Г. (см. Шелест В.В.)	2	42
Лепеева Ю.В. (см. Алексеев А.Д.)	3	35
Литвиненко Л.М. (см. Габелков С.В.)	2	98
Лукьянов А.В. (см. Гундеров Д.В.)	4	143
Мазур А.С. (см. Бородин В.А.)	2	24
Маковецкий Г.И., Васьков Д.Г., Янушкевич К.И. Влияние термобарического взаимодействия на магнитные и электрические свойства сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$	3	7
Матросов Н.И. (см. Белошенко В.А.)	1	63
Матросов Н.И., Дьяконов В.П., Чишко В.В., Кисель Н.Г., Павловская Е.А., Сенникова Л.Ф., Медведская Э.А., Миронова О.Н. Влияние величины деформации равноканальным многоугловым прессованием на структуру и свойства сплава NbTi	3	98
Медведская Э.А. (см. Белошенко В.А.)	1	63

Медведская Э.А. (см. Матросов Н.И.)	3	98
Мельник Т.Н. (см. Варюхин В.Н.)	4	51
Метлов Л.С. (см. Глезер А.М.)	4	21
Метлов Л.С. Неравновесная эволюционная термодинамика. Теория и эксперимент	3	53
Миронова А.Г. (см. Габелков С.В.)	2	98
Миронова О.Н. (см. Матросов Н.И.)	3	98
Михайлов О.В. (см. Бейгельзимер Я.Е.)	1	69
Михайлов О.В. (см. Бейгельзимер Я.Е.)	3	92
Михеенко П.Н. (см. Коссе А.И.)	2	77
Могильный Г.С. (см. Алексеев А.Д.)	3	35
Молчанов А.Н. (см. Василенко Т.А.)	2	128
Москаль Д.С., Надточий В.А. Распределение термоупругих напряжений по поверхности монокристалла GaAs, облучаемой лазерным импульсом	3	154
Мушников Н.В. (см. Казанцева Н.В.)	4	147
Надточий В.А. (см. Москаль Д.С.)	3	154
Несова Е.В. (см. Барбашов В.И.)	3	148
Никулин И.С. (см. Тихоновский М.А.)	4	96
Олевский Е. (см. Бейгельзимер Я.Е.)	1	69
Орел С.М. (см. Коштовный Р.И.)	3	83
Павловская Е.А. (см. Белошенко В.А.)	1	63
Павловская Е.А. (см. Матросов Н.И.)	3	98
Пашинская Е.Г. (см. Сергеева А.Е.)	4	138
Пашинская Е.Г. Модель зернограничного проскальзывания при комбинированной пластической деформации со сдвигом	2	111
Пашинский В.В. Методика количественного стереологического анализа взаимного расположения частиц в спеченных материалах	1	101
Пашинский В.В. Фрактальная природа структурной неоднородности в спеченных твердых сплавах	2	91
Перекрестова Л.Д. (см. Дорошкевич А.С.)	3	133
Пилюгин В.П. (см. Варюхин В.Н.)	4	51
Поляков Л.В. (см. Коршунов А.И.)	4	87
Попов А.А. (см. Казанцева Н.В.)	4	147
Постол П.Н., Бережная Л.В., Скрыпарь А.И., Ховяков В.Ф., Терехов С.А., Левченко Г.Г. Азотный криостат для мессбауэровских измерений под давлением	2	143
Пріхна Т.О. (см. Туркевич В.З.)	2	7
Прокофьев Е.А. (см. Гундеров Д.В.)	4	143
Прохоренко С.В. (см. Борзенко А.П.)	2	137
Прохоров А.Ю. (см. Коссе А.И.)	2	77
Прохоров А.Ю. Идентификация механизма пиннинга вихрей в УВСО-пленках из магнитных измерений	3	29
Пузыня А.И. (см. Журавлев А.В.)	3	73

Рудычева Т.Ю. (см. Тихоновский М.А.).....	4	96
Рябцев С.И., Белецкая О.Е., Башев В.Ф., Доценко Ф.Ф., Сергеев Г.А. Метастабильные состояния в сплавах Со–С, полученных методом ионно-плазменного напыления.....	1	53
Саенко С.Ю., Белаш Н.Н., Геворкян Э.С., Константинова Т.Е., Сурков А.Е., Чишкала В.А., Даниленко И.А., Белкин Ф.В. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования.....	1	47
Сазонова В.А. (см. Казанцева Н.В.).....	4	147
Сенникова Л.Ф. (см. Белошенко В.А.).....	1	63
Сенникова Л.Ф. (см. Матросов Н.И.).....	3	98
Сергеев Г.А. (см. Рябцев С.И.).....	1	53
Сергеева А.Е., Столяров В.В., Пашинская Е.Г., Гришаев В.В. Влияние электропластической прокатки на мартенситное превращение в сплаве TiNi с эффектом памяти формы.....	4	138
Сирюк Ю.А. (см. Безус А.В.).....	1	42
Сирюк Ю.А. (см. Безус А.В.).....	2	70
Скворцов А.И., Кондратов В.М. Влияние упругопластической деформации на магнитомеханическое затухание в сплавах железа.....	4	152
Скрышарь А.И. (см. Постол П.Н.).....	2	143
Смирнов В.В. (см. Безус А.В.).....	1	42
Смирнов В.В. (см. Безус А.В.).....	2	70
Смирнов С.В. (см. Гладковский С.В.).....	3	125
Смоляков А.А. (см. Коршунов А.И.).....	4	87
Спусканюк В.З., Гангало А.Н., Давиденко А.А., Коваленко И.М. Прогнозирование силового режима равноканального углового прессования заготовок.....	2	118
Стариков Г.П. (см. Василенко Т.А.).....	2	128
Стефанович Л.И. (см. Варюхин В.Н.).....	4	51
Столяров В.В. (см. Сергеева А.Е.).....	4	138
Сурков А.Е. (см. Саенко С.Ю.).....	1	47
Сынков А.С. (см. Бейгельзимер Я.Е.).....	1	69
Сынков А.С. (см. Бейгельзимер Я.Е.).....	3	92
Талуц Н.И. (см. Добромислов А.В.).....	4	155
Тарасенко Т.Н. (см. Бородин В.А.).....	2	24
Тарасов Р.В. (см. Габелков С.В.).....	2	98
Таренков В.Ю. (см. Бойченко В.А.).....	3	15
Таренков В.Ю. (см. Дьяченко А.И.).....	1	25
Терентьев П.Б. (см. Казанцева Н.В.).....	4	147
Терехов С.А. (см. Постол П.Н.).....	2	143
Тихоновский М.А., Кисляк И.Ф., Волчок О.И., Рудычева Т.Ю., Яровой В.Г., Кузьмин А.В., Камышанченко Н.В., Никулин И.С. Физико-механические свойства титана после интенсивной пластической деформации волочением в криогенных (77 К) условиях.....	4	96

Товстольткин А.И. (см. Бородин В.А.)	2	24
Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е., Кузовой Н.В. Теплоемкость ГЦК-Kг под давлением	2	32
Троицкий Г.А. (см. Василенко Т.А.)	2	128
Труханов С.В. (см. Бородин В.А.)	2	24
Туркевич В.З., Прихна Т.О., Козирев А.В. Диаграмма stanu системы Mg–В при тиску 2 GPa	2	7
Ульянова Е.В. (см. Алексеев А.Д.)	3	35
Утяшев Ф.З. Роль масштабного фактора и механизмов деформации в измельчении структуры в металлах	4	60
Филоненко В.П., Хабашеску В.Н., Давыдов В.А., Зибров И.П., Агафонов В.Н. Перспективы синтеза новых алмазоподобных фаз в системе В–С–N	4	129
Хабашеску В.Н. (см. Филоненко В.П.)	4	129
Ховяков В.Ф. (см. Постол П.Н.)	2	143
Хохлов В.А. (см. Коссе А.И.)	2	77
Христов А.В. (см. Шелест В.В.)	2	42
Чабаненко В.В. (см. Троицкая Е.П.)	2	32
Чишкала В.А. (см. Саенко С.Ю.)	1	47
Чишко В.В. (см. Белошенко В.А.)	1	63
Чишко В.В. (см. Матросов Н.И.)	3	98
Швец В.Т., Буханенко А.Д., Швец Т.В. Температурная зависимость электрического сопротивления металлического водорода	2	15
Швец Т.В. (см. Швец В.Т.)	2	15
Шевцова Т.Н. (см. Бутько В.Г.)	3	67
Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. Оценка влияния фоновной подсистемы на спиновые переходы в соединениях типа Fe(phen) ₂ (NCS) ₂	2	42
Шпак А.П. (см. Алексеев А.Д.)	3	35
Штерн М.Б. (см. Бейгельзимер Я.Е.)	1	69
Штерн М.Б. (см. Бейгельзимер Я.Е.)	3	92
Эфрос Б.М. (см. Варюхин В.Н.)	4	51
Эфрос Б.М. (см. Гладковский С.В.)	3	125
Эфрос Н.Б. (см. Варюхин В.Н.)	4	51
Юрченко В.М. (см. Варюхин В.Н.)	4	51
Янушкевич К.И. (см. Маковецкий Г.И.)	3	7
Яровой В.Г. (см. Тихоновский М.А.)	4	96
Яцишин И.А. (см. Дорошкевич А.С.)	3	133

**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2009 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

Тематика журнала

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

**Правила оформления рукописей для авторов журнала
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 7-й или 97-й версий 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, английском, украинском (для граждан Украины) языках (на отдельных страницах).

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) 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 объясняющие рисунок подписи.

9. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- служебные и домашние адреса и телефоны авторов;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и 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 2009 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц | на 3 месяца – 20 |
| | на 6 месяцев – 40 |
| | на 12 месяцев – 80 |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40 |
| | на 6 месяцев – 80 |
| | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

Адрес редакции журнала:

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (062) 311–22–02.

Индекс 74528

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*
Корректор *Е.И. Сапего*

Отпечатано в ООО «Цифровая типография»
г. Донецк, ул. Челюскинцев, 291а

Подп. в печать 11.12.2008 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 11.13.
Уч.-изд. л. 12.68. Тираж 170 экз.