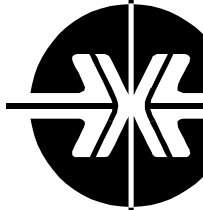


Национальная  
академия наук  
Украины  
Донецкий физико-  
технический  
институт  
им. А.А. Галкина



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 15  
**1** 2005

## Содержание

|  |    |
|--|----|
| <i>PODREZOV Yu.M.</i> Nanocrystalline structure formation under severe plastic deformation and its influence on mechanical properties .....  | 11 |
| <i>АЛЕКСАНДРОВ И.В., ЧЕМБАРИСОВА Р.Г., СИТДИКОВ В.Д.</i> Анализ деформационного поведения меди в различных структурных состояниях .....  | 19 |
| <i>NAZAROV A.A., ENIKEEV N.A., ROMANOV A.E., ORLOVA T.S., ALEXANDROV I.V., BEYERLEIN I.J.</i> Modeling of grain subdivision during severe plastic deformation by VPSC method combined with disclination analysis ..... | 31 |
| <i>ВОЛОШИН В.А., БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А., ШЕВЦОВА Т.Н.</i> Модели углеродных нанотрубок и распределение электронной плотности в них ....   | 38 |
| <i>NADTOCHIY V.A., ALYOKHIN V.P., GOLODENKO M.M.</i> Microplasticity of subsurface layers of diamond-like semiconductors under microindentation .....  | 44 |
| <i>ХЕЙФЕЦ О.Л., БАБУШКИН А.Н., ШКЕРИН С.Н.</i> Влияние давления на свойства сложных оксидов иттрия .....   | 50 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>ЭФРОС Б.М., ПРОКОФЬЕВА О.В., ГЛАДКОВСКИЙ С.В., ЛОЛАДЗЕ Л.В., БАРАЗ В.Р.</i> Влияние напряженно-деформированного состояния на разуплотнение и механические свойства сталей с метастабильной структурой .....   | 55  |
| <i>ВАЛЬКОВ В.И., ГОЛОВЧАН А.В.</i> Изменение энергии основного состояния MnAs при индуцированных давлением магнитоструктурных переходах «высокий спин–низкий спин» .....   | 61  |
| <i>ДЕГТЯРЕВ М.В., ЧАЩУХИНА Т.И., ВОРОНОВА Л.М.</i> Влияние высокого давления при предварительной холодной деформации стали 30XГCH2A на образование аустенита в межкритическом интервале температур .....   | 67  |
| <i>РААБ Г.И., МАКАРЫЧЕВ К.Н., ВАЛИЕВ Р.З.</i> Особенности напряженно-деформированного состояния при равноканальном угловом прессовании с противодавлением .....  | 72  |
| <i>СЕМЕНОВА И.П., ЛАТЫШ В.В., САДИКОВА Г.Х., ВАЛИЕВ Р.З.</i> Структура и механические свойства титановых длинномерных полуфабрикатов, полученных интенсивной пластической деформацией .....  | 81  |
| <i>ДЕРЯГИН А.И., МИЛЯВСКИЙ В.В., ЭФРОС Б.М., ЗАВАЛИШИН В.А., ЛОЛАДЗЕ Л.В., ГЛАДКОВСКИЙ С.В.</i> Влияние ударно-волнового нагружения на фазовый состав и свойства стали 05Г20С2 .....   | 86  |
| <i>БАБУШКИН А.Н., ВОЛКОВА Я.Ю., ОБРАЗЦОВА Е.Д., НАРЫГИНА О.В.</i> Электрические характеристики одностенных углеродных нанотрубок разной технологии получения при давлениях до 50 GPa .....   | 91  |
| <i>МАТРОСОВ Н.И., ЧИШКО В.В., ДМИТРЕНКО В.Ю., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., СЕННИКОВА Л.Ф., СПУСКАНЮК В.З., ЧАБАНЕНКО В.В., ВАСИЛЬЕВ С.В., МЕДВЕДСКАЯ Э.А., ШЕВЧЕНКО Б.А.</i> Влияние равноканального многоугольного прессования на структуру, фазовый состав и свойства сплава Nb–Ti ..... | 95  |
| <i>МОЛЛАЕВ А.Ю., АРСЛАНОВ Р.К., САЙПУЛАЕВА Л.А., БАБУШКИН А.Н., ЛЯХ Т.С., ТАТУР С.В., МАРЕНКИН С.Ф., МИХАЙЛОВ С.Г.</i> Фазовые превращения в CdAs <sub>2</sub> и ZnAs <sub>2</sub> при высоком давлении .....  | 102 |
| <i>БЕЛОШЕНКО В.А., ВАРЮХИН В.Н., ВОЗНЯК Ю.В.</i> Модификация кристаллизующихся полимеров с использованием равноканальной многоугольной экструзии .....   | 107 |
| <i>БУСОВ В.Л.</i> Поглощение ультразвуковых волн в пластически деформированных поликристаллах .....  | 112 |
| <i>АЛЕКСЕЕВ В.П., ДАРДА Ю.А., ДОМАРЕВА А.С., МИХАЙЛЕНКО Г.П., РЯБИНИНА Т.В., ПРЯДКО В.Н.</i> Изготовление изделий из карбидостали с использованием метода гидропрессования .....   | 121 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>МОЛЛАЕВ А.Ю., КАМИЛОВ И.К., АРСЛАНОВ Р.К., МАГОМЕДОВ А.Б., ЗАЛИБЕКОВ У.З., МАРЕНКИН С.Ф., НОВОТОРЦЕВ В.М., МИХАЙЛОВ С.Г.</i> Фазовые переходы в магнитных полупроводниках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$ при гидростатических давлениях до 9 ГПа ..... | 126 |
| <i>СПУСКАНЮК В.З., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., ЧИШКО В.В., ДМИТРЕНКО В.Ю., СЕННИКОВА Л.Ф., МАТРОСОВ Н.И.</i> Влияние деформации равноканальным многоугловым прессованием и длительной термообработки на фазовый состав сплава Nb–Ti .....   | 133 |
| <i>ШЕВЕЛЕВ А.И., ВАРЮХИН В.Н., СЫНКОВ С.Г., РЕШЕТОВ А.В.</i> Комбинированная деформационная обработка вторичных алюминиевых сплавов .....  | 139 |
| <i>ВАРЮХИН В.Н., МОРОЗ Т.Т., СЫНКОВ А.С., БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., ПУШЕНКО Е.И.</i> Влияние режима и способа обработки давлением на структуру и термическую устойчивость аморфного сплава $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$ .....  | 146 |
| <i>ДОВГИЙ В.Т., ЛИННИК А.И., ПРОКОПЕНКО В.К., МИХАЙЛОВ В.И., ХОХЛОВ В.А., КАДОМЦЕВА А.М., ШЕМЯКОВ А.А., ПАЩЕНКО В.П., КИСЕЛЬ Н.Г., ДАВЫДЕЙКО Н.В., ПИСЬМЕНОВА Н.Е., ПУЗЫНЯ А.И., СЫЧЕВА В.Я.</i> Магнитнеоднородное состояние манганитов La–Sr-системы .....   | 153 |
| Памяти Эдвальда Абрамовича ЗАВАДСКОГО .....  | 161 |

## Contents

|  |    |
|--|----|
| <i>PODREZOV Yu.M.</i> Nanocrystalline structure formation under severe plastic deformation and its influence on mechanical properties .....  | 11 |
| <i>ALEXANDROV I.V., CHEMBARISOVA R.G., SITDIKOV V.D.</i> Analysis of the deformation behaviour of copper in different structural states .....  | 19 |
| <i>NAZAROV A.A., ENIKEEV N.A., ROMANOV A.E., ORLOVA T.S., ALEXANDROV I.V., BEYERLEIN I.J.</i> Modeling of grain subdivision during severe plastic deformation by VPSC method combined with disclination analysis ..... | 31 |
| <i>VOLOSHIN V.A., BUT'KO V.G., GUSEV A.A., SHEVTSOVA T.N.</i> Models of carbon nanotubes and electron-density distribution .....   | 38 |
| <i>NADTOCHIY V.A., ALYOKHIN V.P., GOLODENKO M.M.</i> Microplasticity of subsurface layers of diamond-like semiconductors under microindentation .....  | 44 |
| <i>KHEIFETS O.L., BABUSHKIN A.N., SHKERIN S.N.</i> Influence of pressure on properties of complex yttrium oxides .....   | 50 |



|   |     |
|---|-----|
| <i>EFROS B.M., PROKOFYEVA O.V., GLADKOVSKII S.V., LOLADZE L.V., BARAZ V.R.</i> Effect of stress-strain state on fracture and mechanical properties of metastable steels .....   | 55  |
| <i>VAL'KOV V.I., GOLOVCHAN A.V.</i> Change in the energy of MnAs ground state under the pressure-induced «high spin–low spin» magnetostructural transitions .....   | 61  |
| <i>DEGTYAROV M.V., CHASHCHUKHINA T.I., VORONOVA L.M.</i> Effect of high pressure at preliminary cold deformation of steel 30XГCH2A on austenite formation in intercritical temperature range .....  | 67  |
| <i>RAAB G.I., MAKARYCHEV K.N., VALIEV R.Z.</i> Features of the stressed-strained state during the equal-channel angular pressing with backpressure .....  | 72  |
| <i>SEMEANOVA I.P., LATYSH V.V., SADIKOVA G.H., VALIEV R.Z.</i> Microstructure and mechanical properties of long-sized Ti rods with ultra-fine grained structure .....   | 81  |
| <i>DERYAGIN A.I., MILYAVSKY V.V., EFROS B.M., ZAVALISHIN V.A., LOLADZE L.V., EFROS N.B.</i> Influence of wave-impact loading on phase composition and properties of steel 05Г20С2 .....   | 86  |
| <i>BABUSHKIN A.N., VOLKOVA Ya.Yu., OBRAZTSOVA E.D., NARYGINA O.V.</i> Electric properties of different technology single-wall carbon nanotubes at pressures up to 50 GPa .....  | 91  |
| <i>MATROSOV N.I., CHISHKO V.V., DMITRENKO V.Yu., PAVLOVSKAYA E.A., SENNIKOVA L.F., SPUSKANYUK V.Z., CHABANENKO V.V., VASILYEV S.V., MEDVEDSKAYA E.A., SHEVCHENKO B.A.</i> Influence of deformation by equal-channel multiple-angle pressing on structure, phase composition and properties of Nb–Ti alloy ..... | 95  |
| <i>MOLLAEV A.Yu., ARSLANOV R.K., SAIPULAEVA L.A., BABUSHKIN A.N., LYAKH T.S., TATUR S.V., MARENKIN S.F., MIKHAILOV S.G.</i> Phase transformations in CdAs <sub>2</sub> and ZnAs <sub>2</sub> at the hydrostatic pressure ....   | 102 |
| <i>BELOSHENKO V.A., VARYUKHIN V.N., VOZNYAK Yu.V.</i> Modification of crystallizing polymers by the equal-channel multiple angular extrusion .....  | 107 |
| <i>BUSOV V.L.</i> Absorption of supersonic waves in plastically deformed polycrystals .....   | 112 |
| <i>ALEXEYEV V.P., DARDA Yu.A., DOMAREVA A.S., MIKHAILENKO G.P., RYABININA T.V., PRYADKO V.N.</i> Manufacture of products from carbidosteel by hydrostatic pressing .....  | 121 |

|   |     |
|---|-----|
| <i>MOLLAEV A.Yu., KAMILOV I.K., ARSLANOV R.K., MAGOMEDOV A.B., ZALIBEKOV U.Z., MARENKIN S.F., NOVOTORTSEV V.M., MIKHAILOV S.G.</i> Phase transitions in magnetic semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$ at hydrostatic pressure up to 9 GPa ..... | 126 |
| <i>SPUSKANYUK V.Z., PAVLOVSKAYA E.A., CHISHKO V.V., DMITRENKO V.Yu., SENNIKOVA L.F., MATROSOV N.I.</i> Influence of deformation by equal-channel multiple-angle pressing and of durable thermal treatment on phase composition of Nb–Ti alloy .....   | 133 |
| <i>SHEVELEV A.I., VARYUKHIN V.N., SYNKOV S.G., RESHETOV A.V.</i> Combined deformation working of secondary aluminium alloys .....   | 139 |
| <i>VARYUKHIN V.N., MOROZ T.T., SYNKOV A.S., BEYGELZIMER Ya.E., PUSHENKO E.K.</i> Influence of the regime and type of preliminary pressure treatment on the structure and thermal stability of amorphous $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$ alloy .....                               | 146 |
| <i>DOVGII V.T., LINNIK A.I., PROKOPENKO V.K., MIKHAILOV V.I., KHOKHLOV V.A., KADOMTSEVA A.M., SHEMYAKOV A.A., PASHCHENKO V.P., KISEL N.G., DAVYDEIKO N.V., PISMENOVA N.E., PUZYNYA A.I., SYCHEVA V.YA.</i> Inhomogeneous magnetic state of La–Sr system manganites .....  | 153 |
| To the memory of Edvald ZAVADSKII .....   | 161 |

## Зміст

|  |    |
|--|----|
| <i>PODREZOV Yu.M.</i> Nanocrystalline structure formation under severe plastic deformation and its influence on mechanical properties .....  | 11 |
| <i>АЛЕКСАНДРОВ І.В., ЧЕМБАРИСОВА Р.Г., СИТДИКОВ В.Д.</i> Аналіз деформаційної поведінки міді у різних структурних станах .....   | 19 |
| <i>NAZAROV A.A., ENIKEEV N.A., ROMANOV A.E., ORLOVA T.S., ALEXANDROV I.V., BEYERLEIN I.J.</i> Modeling of grain subdivision during severe plastic deformation by VPSC method combined with disclination analysis ..... | 31 |
| <i>ВОЛОШИН В.А., БУТЬКО В.Г., ГУСЄВ О.А., ШЕВЦОВА Т.М.</i> Моделі вуглецевих нанотрубок і розподіл електронної густини в них .....   | 38 |
| <i>NADTOCHIY V.A., ALYOKHIN V.P., GOLODENKO M.M.</i> Microplasticity of subsurface layers of diamond-like semiconductors under microindentation .....  | 44 |
| <i>ХЕЙФЕЦ О.Л., БАБУШКІН О.М., ШКЕРІН С.М.</i> Вплив тиску на властивості складних оксидів ітрію .....   | 50 |

|   |     |
|---|-----|
| <i>ЭФРОС Б.М., ПРОКОФ'ЄВА О.В., ГЛАДКОВСЬКИЙ С.В., ЛО-<br/>ЛАДЗЕ Л.В., БАРАЗ В.Р.</i> Вплив напружено-деформованого стану<br>на розушільнення і механічні властивості сталей з метастабільною<br>структурою .....   | 55  |
| <i>ВАЛЬКОВ В.І., ГОЛОВЧАН О.В.</i> Зміна енергії основного стану<br>MnAs при індукованих тиском магнітоструктурних переходах<br>«високий спін–низький спін» .....   | 61  |
| <i>ДЕГТЯРЬОВ М.В., ЧАЩУХІНА Т.І., ВОРОНОВА Л.М.</i> Вплив високо-<br>го тиску при попередній холодній деформації сталі 30ХГСН2А на<br>утворення аустеніту в міжкритичному інтервалі температур .....  | 67  |
| <i>РААБ Г.І., МАКАРИЧЕВ К.Н., ВАЛІЄВ Р.З.</i> Особливості напруже-<br>но-деформованого стану при рівноканальному кутовому пресу-<br>ванні з протитиском .....   | 72  |
| <i>СЕМЕНОВА І.П., ЛАТИШ В.В., САДИКОВА Г.Х., ВАЛІЄВ Р.З.</i><br>Структура і механічні властивості титанових довговимірних<br>напівфабрикатів, отриманих інтенсивною пластичною дефор-<br>мацією .....   | 81  |
| <i>ДЄРЯГІН А.І., МІЛЯВСЬКИЙ В.В., ЭФРОС Б.М., ЗАВАЛШИН В.А.,<br/>ЛОЛАДЗЕ Л.В., ГЛАДКОВСЬКИЙ С.В.</i> Вплив ударно-хвильового<br>навантаження на фазовий склад і властивості сталі 05Г20С2 .....   | 86  |
| <i>БАБУШКІН О.М., ВОЛКОВА Я.Ю., ОБРАЗЦОВА Є.Д., НАРИГІ-<br/>НА О.В.</i> Електричні характеристики одностінних вуглецевих нано-<br>трубок, отриманих різними технологіями, при тисках до 50 GPa .....  | 91  |
| <i>МАТРОСОВ М.І., ЧИШКО В.В., ДМИТРЕНКО В.Ю., ПАВЛОВСЬ-<br/>КА Є.О., СЄННІКОВА Л.Ф., СПУСКАНЮК В.З., ЧАБАНЕН-<br/>КО В.В., ВАСИЛЬЄВ С.В., МЄДВЄДСЬКА Е.О., ШЕВЧЕНКО Б.А.</i><br>Вплив рівноканального багатокуткового пресування на структуру,<br>фазовий склад і властивості Nb–Ti ..... | 95  |
| <i>МОЛЛАЄВ А.Ю., АРСЛАНОВ Р.К., САЙПУЛАЄВА Л.А., БАБУШ-<br/>КІН О.М., ЛЯХ Т.С., ТАТУР С.В., МАРЄНКІН С.Ф., МИХАЙЛОВ С.Г.</i><br>Фазові перетворення у CdAs <sub>2</sub> и ZnAs <sub>2</sub> при високому тиску .....  | 102 |
| <i>БЄЛОШЕНКО В.О., ВАРЮХІН В.М., ВОЗНЯК Ю.В.</i> Модифікація<br>полімерів, що кристалізуються, з використанням рівноканальної<br>багатокуткової екструзії .....   | 107 |
| <i>БУСОВ В.Л.</i> Поглинання ультразвукових хвиль в пластично де-<br>формованих полікристалах .....   | 112 |
| <i>АЛЕКСЄЄВ В.П., ДАРДА Ю.А., ДОМАРЄВА А.С., МИХАЙЛЕН-<br/>КО Г.П., РЯБІНІНА Т.В., ПРЯДКО В.Н.</i> Виготовлення виробів із<br>карбідосталей з використанням методу гідропресування .....  | 121 |

|   |     |
|---|-----|
| <i>МОЛЛАЄВ А.Ю., КАМІЛОВ І.К., АРСЛАНОВ Р.К., МАГОМЕДОВ А.Б., ЗАЛБЕКОВ У.З., МАРЄНКІН С.Ф., НОВОТОРЦЕВ В.М., МИХАЙЛОВ С.Г.</i> Фазові переходи у магнітних напівпровідниках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$ при гідростатичних тисках до 9 GPa .... | 126 |
| <i>СПУСКАНЮК В.З., ПАВЛОВСЬКА Є.О., ЧИШКО В.В., ДМИТRENKO В.Ю., СЕННІКОВА Л.Ф., МАТРОСОВ М.І.</i> Вплив деформації рівноканальним багатокутковим пресуванням і тривалої термообробки на фазовий склад сплаву Nb–Ti .....  | 133 |
| <i>ШЕВЕЛЄВ А.І., ВАРЮХІН В.М., СИНКОВ С.Г., РЕШЕТОВ А.В.</i> Комбінована деформаційна обробка вторинних алюмінієвих сплавів ....  | 139 |
| <i>ВАРЮХІН В.М., МОРОЗ Т.Т., СИНКОВ О.С., БЕЙГЕЛЬЗІМЕР Я.Є., ПУШЕНКО К.І.</i> Вплив режиму і способу обробки тиском на структуру і стійкість аморфного сплаву $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$ .....   | 146 |
| <i>ДОВГІЙ В.Т., ЛІННІК О.І., ПРОКОПЕНКО В.К., МИХАЙЛОВ В.І., ХОХЛОВ В.О., КАДОМЦЕВА А.М., ШЕМЯКОВ О.А., ПАЦЕНКО В.П., КІСЕЛЬ М.Г., ДАВИДЕЙКО Н.В., ПІСЬМЕНОВА Н.Є., ПУЗИН О.І., СИЧОВА В.Я.</i> Магнітнеоднорідний стан манганітів La–Sr-системи .....  | 153 |
| Пам'яті Едвальда Абрамовича ЗАВАДСЬКОГО .....   | 161 |



PACS: 62.20.Fe

Yu.M. Podrezov

## NANOCRYSTALLINE STRUCTURE FORMATION UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION AND ITS INFLUENCE ON MECHANICAL PROPERTIES

Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine  
3, Krzhizhanovsky Str., Kiev, 03142, Ukraine

*Consideration is given to the distinction between nanocrystal strengthening and Hall–Petch grain size strengthening which varies linearly with  $d^{-1/2}$ . The important role of grain boundary structure in the strengthening formation of nanomaterials is emphasized. Static and dynamic recoveries are the main reasons limiting the minimal size of structural elements under deformation in high-deformed materials. Structural relaxation proceeding by the recovery mechanism during both the plastic deformation and unloading causes loss of strengthening in high-deformed materials. At the initial stage of repeated deformation the recovered cell structure interacts with moving dislocations in a special way. In the microdeformation level the hardening stress is practically independent of previous deformation degrees in a wide interval of deformation. The usual increase of strengthening with rise of deformation is observed only from the yield point.*

### Introduction

The creation of new high deformation methods offers ample scope for both the strain hardening theory and deformed materials structure engineering. Equal-channel angular pressing (ECAP) method was created by Segal [1]. Simple shear uniform deformation of high intensity can be achieved on a 15×15×150 mm macrosample without changing its sizes (Fig. 1). Another method based on the deformation by twist extrusion (TE) scheme was proposed by Beygelzimer [2] (Fig. 2). The creation of uniform shear deformation without size changing allows to carry out repeated deformed treatment in the different (or the same) direction of deformation and, as a result, to control structure formation process under high deformation degrees.

The achievement of high strength in deformed materials with nanostructure is essentially a more complicated task than it follows from the microscopic theory of strength. According to the models of this theory, strength of materials is related with structural element dimension by Hall–Petch equation  $\sigma_T = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$  or its Holt variation for cells materials  $\sigma_T = \sigma_0 + k_y d^{-1}$ . The extrapolation to nanoscale of

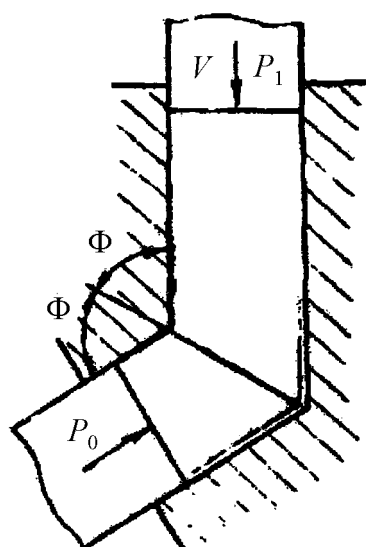


Fig. 1. ECAP scheme [1]

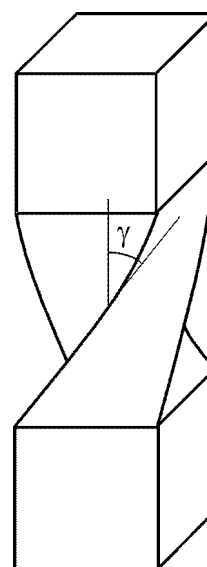


Fig. 2. Deformation by TE [5]

grain or cell dimension theoretically predicts a very high strength of nanocrystalline materials. But experimental results demonstrate essentially worse situation. A.W. Thompson [3] reviewed experimental data from variety of investigations obtained on high-deformed armco-Fe wires. Relation between flow stress increment  $\sigma - \sigma_0$  and substructure size is shown in Fig. 3. In this graph we add our data obtained on armco-Fe deformed by ECAP.

Important conclusions about interrelation of structural evolution and strengthening of high-deformed materials follow from these results. Firstly, it is the change of strengthening mechanism from grain size sensitivity (Hall–Petch equation) to cell size sensitivity (Holt equation) at critical grain size  $d < 0.4 \mu\text{m}$ . Secondly, it is the theoretical possibility to obtain superhigh strengthening in nanocrystalline armco-Fe. It follows from experimental data (see dashed line) that extrapolation of experimental data to nanostructure sizes (10 nm) gives, for such material, the value of yield point of approximately 6000 MPa. But the thread conclusion restricts such possibility. Difficulty is amplified due to the fact that the cell or subgrain size in armco-Fe obtained by different methods of severe plastic deformation (rolling, drawing, EC-pressure) cannot be less than 100 nm. As a result, the yield point for such material is only 1000 MPa [3–6].

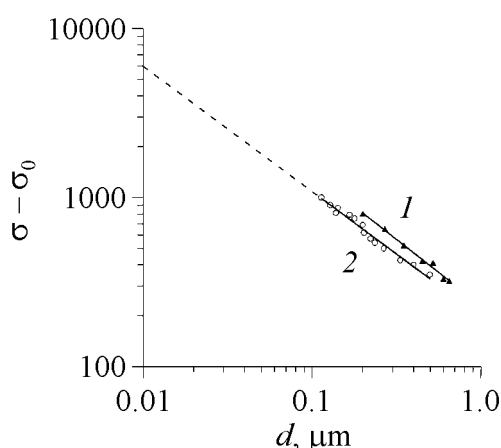


Fig. 3. Effect of cell size on yield point of high-deformed armco-Fe after ECAP (1) and wire drawing (2) [4]

As a result, the yield point for such material is only 1000 MPa [3–6].



### Experimental procedure

In order to explain the restriction of structural dispersion in deformed materials careful investigations of deformed substructure by TEM were carried out. More important experimental work was published by Langford and Cohen [6] who investigated high-deformed armco-Fe wires. Practically the same results were obtained in our work, where severe plastic deformation in armco-Fe was produced by rolling and ECAP.

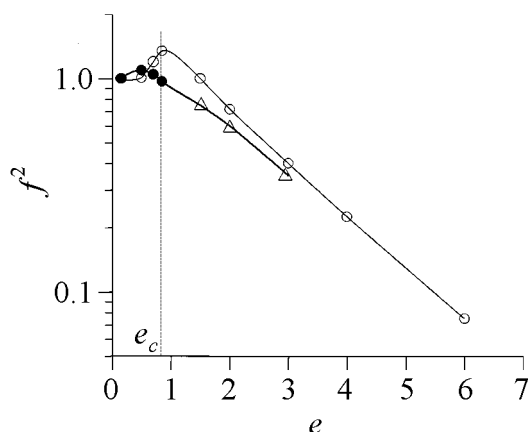
### Results and discussion

The following expression for  $f$ , the fraction of the initial number of cells in a cross section at any given deformation power can be written

$$f = \frac{N}{N_{in}} \exp[-(e - e_{in})], \quad (1)$$

where  $N_{in}$  is the initial number of cells per unit cross-sectional area as formed at some early strain  $e_{in}$  and  $N$  is the number of cells per unit cross-sectional area at some subsequent strain  $e$ . Measurements of  $N$  have been made during the deformation and corresponding values of  $f$  versus  $e$  are plotted in Fig. 4. As it can be deduced from Fig. 4,  $f$  is near unity both for wire drawing and for rolling deformation under low and medium deformation degrees. This result is in a good agreement with the Taylor–Pallany law: both bulk material and structural elements (grains, cell) have the same shape under deformation. Since ECAP is a process capable of producing plastic deformation without causing substantial change in geometric shape of billet, the cell size of ECAP deformed iron at the medium deformation degrees is substantially higher.

Under high deformation power principal changing in  $f(e)$  dependence takes place. There is the large decrease in  $f$  throughout the subsequent elongation, signifying that substantial dynamic recovery is operative during the cell refinement. This means that many cells are being lost from the structure simultaneously with



**Fig. 4.** The dependence of  $f$ -parameter on deformation degree  $e$ : ● – rolling, Δ – ECAP, ○ – wire drawing [4]

cross-sectional reduction of the remaining cells. It is clear that cell wall migration constitutes a very important aspect of the structural changes and the critical deformation degree  $e_c$ , under which changing in  $f(e)$  dependence takes place, is a very important magnitude. Cell size evolution under deformation is accompanied by the increasing of cell misorientation.

According to Thompson's model [3] of structural evolution, static and dynamic recoveries are the main reasons limiting the minimal size of structural elements under deformation in high-

deformed materials. On one hand, many cells are being lost from the structure during this process, on the other hand, the recovery process promotes boundary perfection and increases misorientation of cells. But this model cannot explain the existence of critical deformation degree  $e_c$ , which characterizes start or strong activation of this process.

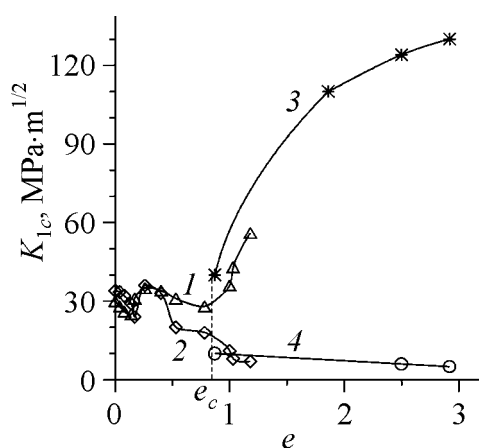
Rybin [7] proposed the disclination model of severe plastic deformation. This model is based on the analysis of micromechanical stress arising around a dislocation during plastic deformation. According to this model, plastic deformation in crystals is developed by moving dislocation at a low and medium deformation. But after transformation of substructure from dislocation forest to cells at  $e_i \sim 0.2$  a change of deformation mechanism takes place and severe deformation is evoked by generation of disclination modes without diminution in subgrain size.

Calculation in the framework of disclination model gives critical cell size  $\sim 0.2 \mu\text{m}$  for BCC metals. As far as the critical cell size depends on some physical constants (Burgers vector, elastic modulus, stacking fault energy), for some FCC metals its value is essentially lower. It is in a good agreement with recent experimental data, obtained on ECAP deformed Ni and Al where the average size of structural element was 30–50 nm [8]. The disclination theory predicts monotonic rise of misorientation with the increasing of deformation power and does not imply any spatial features of mechanical behaviour of high-deformed materials after critical deformation  $e_c$ .

Near the critical deformation  $e_c$  there is the change in the mechanical behavior of materials [9]. The parabolic strain hardening which was observed at the low and medium deformation degrees was followed by the linear stage of deformation at high deformation degrees. The growth of the fracture toughness for specimens

with cracks introduced into the plane perpendicular to the plane of deformation was shown.

Mechanical behavior near critical deformation  $e_c$  was observed in high-deformed armco-Fe after ECAP. The growth of the fracture toughness for specimens with cracks introduced into the plane perpendicular to the plane of deformation was shown, and the decreasing of the fracture characteristic for specimens with cracks introduced into the plane parallel to the plane of deformation was observed (Fig. 5). The increasing of the deformation degree ( $e > e_c$ ) promotes the change of the failure mechanism as: quasi-cleavage  $\rightarrow$  quasi-cleavage with delamination. On the contrary, transition

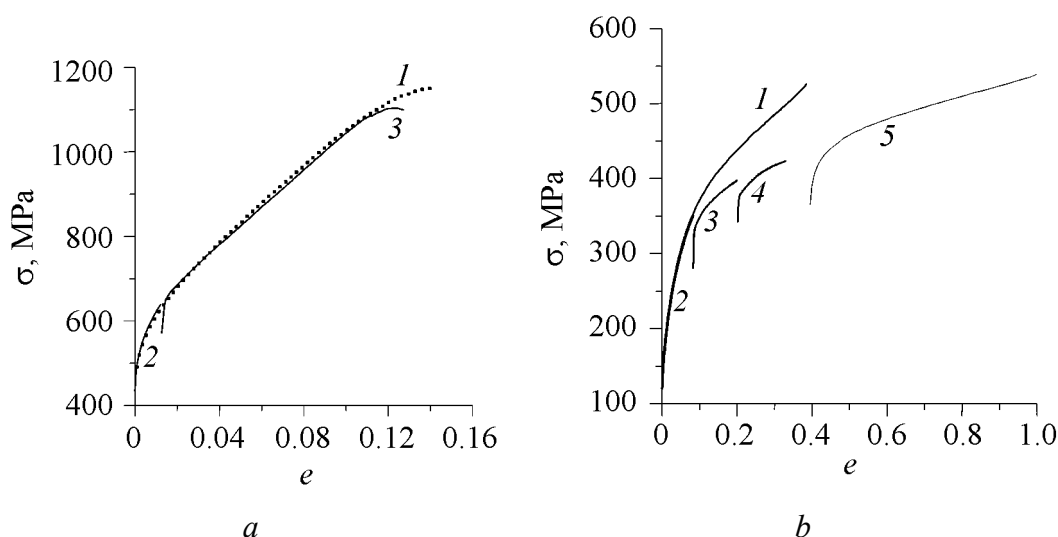


**Fig. 5.** Fracture toughness of strained iron: 1, 2 – rolling; 3, 4 – ECAP (1, 3 – crack introduced into the plane perpendicular to the plane of deformation; 2, 4 – crack introduced into the plane parallel to the plane of deformation)

from the parabolic stage of strain hardening to the linear one is not related with the change of the deformation mechanism. Therefore the processes occurring near critical deformation  $e_c$  are very important and must be investigated more carefully.

The noted features of structure formation in deformed materials predetermine regularities of designing their mechanical properties. Analysis of strengthening curves for a deformed material is made usually basing on structural changes occurring in the material at its continuous loading. And it is assumed that each successive structural condition follows from the evolution of the previous one, and a change of the deforming stress is a consequence of the evolution. Structure sensitive models of strain hardening have been described in detail by many authors [10–12].

Practically the same approaches are used to analyze structural sensitivity of mechanical properties of prestrained materials [5]. Widely used is the known postulate of mechanics that deforming stress being achieved in a material at repeated deformation corresponds exactly to deforming stress achieved in it at the unloading moment at initial deformation. This postulate does hold well in the range of low and medium deformation degrees for materials which have not susceptibility to recovery process [13]. For example, it was verified enough really in Al–Ti–Cr intermetallic specimens in our experiments under uniaxial compression tests, Fig. 6,*a*. But this postulate does not hold for materials which have inclination to recovery. Such results were obtained in aluminium (Fig. 6,*b*) which is inclined to recovery. Strain hardening curve obtained by single loading compression test (Fig. 6,*b*, curve 1) was compared with curves obtained after repeated deformation (second deformation – curve 2, third deformation – curve 3 and fourth deformation – curve 4). Experimental data show that prestrained materials have both lower yield point and lower strain hardening coefficient than it follows from the postulate.



**Fig. 6.** Stress-strain curves of Al–Ti–Cr alloys (*a*) (1, 2 – continuous deformation, 3 – repeated deformation) and of pure Al (*b*) (1, 2 – continuous deformation, 3–5 – repeated deformation)

Unfortunately, due to the fact that conditions of uniaxial deformation are limited by friction and size effects under compression and by neck formation process under tension, it is impossible to verify the postulate at high deformation powers (more than  $e = 0.4$ ). Therefore, in order to obtain strain hardening curve of high-deformed aluminium in unified loading condition we have made repeated grinding of lateral faces of a specimen deformed by single compression. As a result, the specimen was put into shape of rectangle and tested by repeated compression. This strain hardening curve (curve 5) lies essentially lower than single one (curve 1) but its start position coincides with the end of last curves obtained by repeated compression (curve 4). Since the summary hardening curve of predeformed materials could be obtained by mating results of consecutive loading cycles, but because of recovery process its strain hardening coefficient may be essentially lower than one obtained under continuous loading.

In titanium specimens we obtained similar effects [14]. Strain hardening curves obtained by uniaxial tension (subject to neck formation moment) and data on hardening of the material after high-deformed rolling were compared (Fig. 7). In this case, the hardening is stronger essentially for the specimens tested in continuous loading than that for the specimens tested in reloading of predeformed material. In particular, failure stress of 1600 MPa is achieved under uniaxial tension of pure titanium. In high-deformed rolled titanium the stress never exceeds 600–700 MPa. Undoubtedly, a difference of both loading conditions and of specimen texture should be taken into account in this case. However only these factors do not in any case explain essential difference in titanium properties in conditions of continuous loading and pre-deformation states.

Larikov [15] explains the recovery process by increasing the mobility of screw dislocation components and, as a result, activation of cross slip in plastic deformation mechanism. The processes of structural relaxation proceeding by recovery mechanism both during plastic deformation and during unloading seem to be the most important factors to promote loss of strengthening in high-deformed materials.

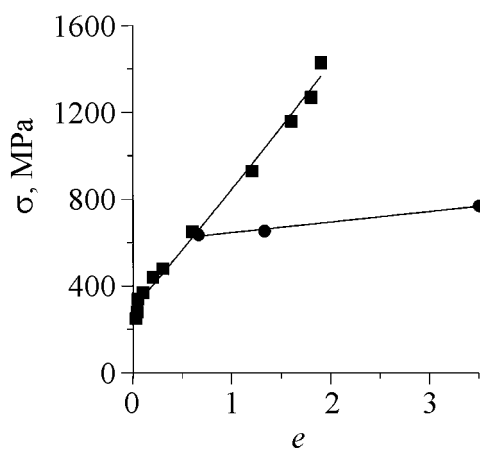
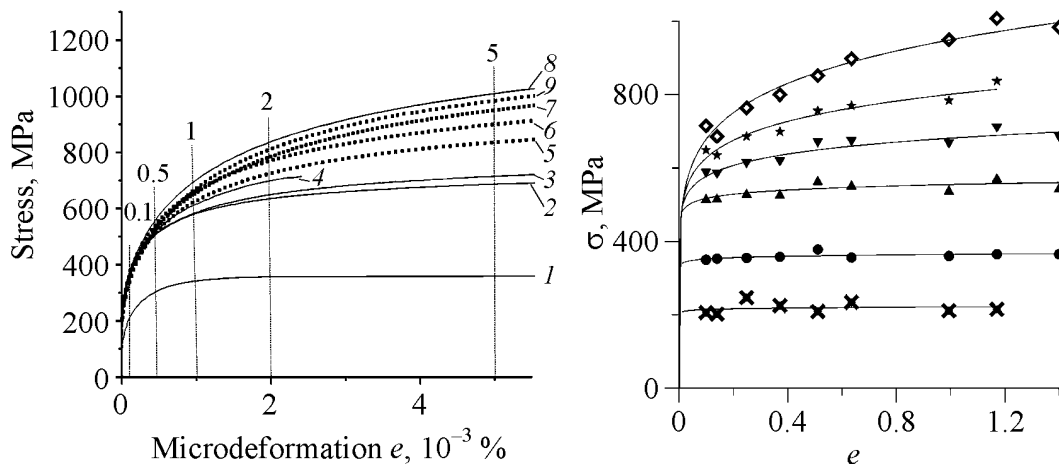


Fig. 7. Stress-strain curves for Ti: ■ – tension, ● – rolling

We analyzed microplasticity curves of predeformed rolled molybdenum specimens (range of deformation degrees 9–75%). It was found (Fig. 8) that at the initial stage of repeated deformation microplasticity stress-strain diagrams are insensitive to pre-deformation degrees (and therefore to structural state of deformed materials). In the microdeformation level at  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  and  $5 \cdot 10^{-4}$  deformation degrees (Fig. 9) the deformation stress is practically the same for all investigated materials. Differences start to be noticeable at  $2 \cdot 10^{-3}$  (yield point). And only



**Fig. 8.** Microplasticity curves of molybdenum deformed by rolling to different deformation degrees, %: 1 – initial, 2 – 9, 3 – 13, 4 – 23, 5 – 39, 6 – 53, 7 – 63, 8 – 68, 9 – 73

**Fig. 9.** Stress-prestrain dependences of molybdenum deformed by rolling for different microplasticity levels:  $\diamond$  –  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\star$  –  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $\nabla$  –  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $\blacktriangle$  –  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\bullet$  –  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $\times$  –  $1 \cdot 10^{-5}$

at comparatively high repeated deformation degree  $5 \cdot 10^{-3}$  the stable increase of stress with the rise of deformation is observed. Obviously, the hardening curves obtained at microdeformation levels cannot be explained in the framework of traditional structural model. In the initial stage of repeated deformation the recovered cells structure interacts with the moving dislocation in a spatial way.

These data are important for creation of an adequate model of mechanical behaviour of high-deformed materials, and may be useful in the explaining of anomalous dependence of fracture toughness on deformation power of materials tested in ductile-brittle transition temperature range (see Fig. 5). In this case, the laws of interaction of dislocations being emitted from a crack tip with primary structure, in conditions when number of the dislocations is not too large, should be accounted for.

### Conclusions

Cells or subgrain size in armco-Fe obtained by different methods of severe plastic deformation (rolling, drawing, EC-pressure), cannot be less than 100 nm. As a result, the yield point for such material is only 1000 MPa. Static and dynamic recovery are the main reasons limiting the minimal size of structural elements under deformation in high-deformed materials.

The change of mechanical behavior near critical deformation  $e_c$  was observed in high-deformed armco-Fe after ECAP. The growth of the fracture toughness for specimens with cracks introduced into the plane perpendicular to the plane of deformation was shown, and the decreasing of the fracture characteristic for specimens with cracks introduced into the plane parallel to the plane of deformation was observed. Increasing of the deformation degree ( $e > e_c$ ) promotes the change of the failure mechanism as: quasi-cleavage  $\rightarrow$  quasi-cleavage with delamination.

Postulate of mechanics, that deformation stress being achieved in a material at repeated deformation corresponds exactly to deformation stress achieved in it at unloading moment at the initial deformation, does hold well for materials which have no susceptibility to recovery process. But this postulate does not hold for materials which have inclination to recovery. Structural relaxation proceeding by recovery mechanism both during plastic deformation and during unloading promotes loss of strengthening in high-deformed materials.

In the initial stage of repeated deformation the recovered cells structure interacts with the moving dislocation in a spatial way. In the microdeformation level, the hardening stress is practically independent of previous deformation degrees in the wide interval of deformation. Usual increase of strengthening with rise of deformation is observed only starting from the yield point ( $\epsilon = 0.002$ ).

The author wishes to thank Prof. S. Firstov and Dr. M. Danylenko for fruitful discussion. I also thank Dr. D. Verbylo who assisted in the experiments.

1. *V.M. Segal, V.I. Reznikov, V.I. Kopilov, D.A. Pavlik, V.F. Malyshev*, Processes of Plastic Structural Formation of Metals, Nauka i tekhnika, Minsk (1994) (in Russian).
2. *Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, D. Orlov, B. Efros, A. Salimgareyev, V. Stolyarov*, Ultrafine Grained Materials: Processing and structure, Washington (2002), p. 137–142.
3. *A.W. Tompson*, Met. Trans. **8A**, 833 (1977).
4. *G. Langford, M. Cohen*, Trans. ASM **62**, 623 (1966).
5. *R.C. Clenn, G. Langford, A.S. Keh*, ASM Trans. Quart. **62**, 285 (1969).
6. *G. Langford, M. Cohen*, Met. Trans. **6A**, 901 (1975).
7. *V.V. Rybin*, Prob. Mater. Sci. **29**, 11 (2002) (in Russian).
8. *N.I. Noskova*, Prob. Mater. Sci. **29**, 309 (2002) (in Russian).
9. *Yu.N. Podrezov, N.I. Danilenko, V.I. Kopylov, S.A. Firstov*, FTVD **11**, № 2, 33 (2001).
10. *J. Bell*, Experimental Bases of the Mechanics of Deformed Bodies, Part 1, London (1984).
11. *V.I. Trefilov, V.F. Moiseyev, A.P. Pechcovsky*, Work Hardening and Fracture of the Polycrystal Metals, Trefilov V.I. (Ed.), Naukova Dumka, Kiev (1975) (in Russian).
12. *M.J. Zehetbauer*, Ultrafine Grained Materials: Processing and structure, Washington (2002), p. 39–57.
13. *Yu.V. Milman, D.B. Miracle, N.P. Korzhova, Yu.N. Podrezov*, Intermetallics **9** 839 (2001).
14. *Yu.N. Podrezov, M.V. Minakov*, Electron microscopy and strength of materials № 9, 60 (1998) (in Russian).
15. *L.N. Larikov*, Healing of defects in metals, Naukova Dumka, Kiev (1980) (in Russia).

PACS: 81.07.Bc

И.В. Александров, Р.Г. Чембарисова, В.Д. Ситдилов

## АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Уфимский государственный авиационный технический университет  
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия

*3D-версия дислокационной модели, разработанной Эстриным и др., применена для анализа деформационного поведения при растяжении чистой меди в различных состояниях: крупнокристаллическом равновесном, после первого прохода и второго прохода по маршрутам  $B_c$  и  $C$  равноканального углового прессования (РКУП). Выявлены стадии III и IV деформационного упрочнения, получены кривые эволюции плотности дислокаций и размера ячеек в зависимости от степени деформации. Оценены разориентировки между соседними ячейками, из которых следует, что с увеличением числа проходов ячейки становятся более разориентированными. На основе сопоставления с известными экспериментальными данными показано, что модель адекватно отражает изменения, произошедшие в структуре деформируемых образцов.*

### Введение

Исследования последних 10–15 лет убедительно продемонстрировали, что с помощью метода интенсивной пластической деформации (ИПД), реализующего большие деформации в условиях высоких приложенных давлений при относительно низких температурах, можно формировать наноструктурные состояния со средним размером зерен 100–300 nm в объемных заготовках из различных металлов и сплавов [1]. Сформированные объемные структуры и соответствующее им деформационное поведение зависят от особенностей ИПД (степени деформации, маршрута, температуры и т.д.). Однако механизмы деформационного поведения материалов, подвергнутых ИПД с различной степенью деформации и соответственно с различной микроструктурой, исследованы недостаточно. Кроме того, к настоящему времени уже достаточно надежно установлено, что определенным однородным наноструктурным состояниям с высокоугловыми границами зерен, полученным данным методом, соответствует необычное деформационное поведение [2]. В частности, обнаружено, что если наноструктура однородна, а границы ее зерен преимущественно высокоугловые, то для нее характерно отсутствие

деформационного упрочнения [3]. В данном случае увеличение степени деформации может сопровождаться ростом не только прочности, но и пластичности (парадокс ИПД) [4]. В ряде случаев наблюдается высокоскоростная и/или низкотемпературная сверхпластичность [5]. В то же время механизмы данных процессов все еще остаются малоизученными.

Одним из важных методов исследования механизмов деформационного поведения материалов является компьютерное моделирование. Для его осуществления используется целый ряд подходов, реализуемых на основе тех или иных теорий и моделей [6–9]. Одной из наиболее развитых моделей такого рода является дислокационная модель Эстрина–Тота [8], которая успешно применялась для анализа всех пяти стадий деформационного упрочнения при больших пластических деформациях [8,10,11]. В основу данной модели положено базирующееся на экспериментальных наблюдениях представление о ячеистой дислокационной структуре материалов [12].

Целью настоящих исследований было применение модернизированной 3D-модели Эстрина–Тота для анализа механизмов деформационного поведения при растяжении меди в разных структурных состояниях. Изучалась медь в исходном и в состояниях после первого и второго (маршруты С и В<sub>с</sub>) проходов РКУП, являющегося основным способом получения объемных наноструктурных заготовок в результате ИПД.

## 2. Методика моделирования

Приведем основные уравнения, положенные в основу 3D-версии модели Эстрина–Тота [13]. Предполагали, что образец имеет ячеистую структуру, состоящую из областей с низкой плотностью дислокаций (тело ячеек), окруженных стенками ячеек с высокой плотностью дислокаций [14]. Плотности дислокаций в стенках  $\rho_w$  и во внутренних областях ячеек  $\rho_c$  связывали с полной плотностью дислокаций  $\rho_{total}$  согласно правилу

$$\rho_{total} = f\rho_w + (1 - f)\rho_c, \quad (1)$$

где  $f$  – объемная доля стенок ячеек, которая не остается постоянной в процессе деформации. Согласно работам [8,10,13] считали, что относительная объемная доля стенок  $f$  уменьшается монотонно с деформацией

$$f = f_{\infty} + (f_0 - f_{\infty}) \exp(-\gamma^r / \tilde{\gamma}^r), \quad (2)$$

где  $f_0, f_{\infty}$  – начальное и предельное ее значения,  $\tilde{\gamma}^r$  – параметр, характеризующий скорость изменения величины  $f$  в зависимости от приведенной деформации. Расчет изменения объемной доли  $f$  проводили в процессе как РКУП, так и последующего растяжения.

Средний размер ячеек  $d$  связывали с полной плотностью дислокаций  $\rho_{total}$  с помощью зависимости



$$d = \frac{K}{\sqrt{\rho_{\text{total}}}}, \quad (3)$$

где  $K$  – постоянный коэффициент пропорциональности для данного интервала деформирования в меди, взятого в соответствующем состоянии.

Объемную долю стенок ячеек  $f$  определяли из уравнения

$$f = \frac{d^3 - (d - w)^3}{d^3}, \quad (4)$$

где  $w$  – толщина стенок ячеек.

Приведенные напряжения  $\tau_w^r$  и  $\tau_c^r$  соответственно в стенках и во внутренних областях ячеек рассчитывали с учетом соответствующих плотностей дислокаций  $\rho_w$  и  $\rho_c$ :

$$\tau_w^r = \alpha G b \sqrt{\rho_w} \left( \frac{\dot{\gamma}_w^r}{\dot{\gamma}_0} \right)^{1/m}, \quad (5)$$

$$\tau_c^r = \alpha G b \sqrt{\rho_c} \left( \frac{\dot{\gamma}_c^r}{\dot{\gamma}_0} \right)^{1/m}, \quad (6)$$

где  $\dot{\gamma}_w^r$ ,  $\dot{\gamma}_c^r$  – приведенные скорости деформации соответственно в стенках ячеек и во внутренних областях,  $G$  – модуль сдвига,  $b$  – величина вектора Бюргерса,  $\dot{\gamma}_0$  – исходная скорость деформации,  $1/m$  – чувствительность напряжения сдвига к скорости деформации,  $\alpha$  – константа, значение которой брали равным 0.25 [8,10,13].

Деформационное поведение композита определяли приведенным напряжением  $\tau^r$ , связанным с приведенными напряжениями  $\tau_w^r$  и  $\tau_c^r$  согласно правилу

$$\tau^r = f \tau_w^r + (1 - f) \tau_c^r. \quad (7)$$

Для выполнения условия совместности деформирования вдоль границы раздела фаз (внутренних областей и стенок ячеек) считали, что

$$\dot{\gamma}_w^r = \dot{\gamma}_c^r = \dot{\gamma}^r. \quad (8)$$

Уравнения (5) и (6) дополняли уравнениями динамики плотности дислокаций в стенках и во внутренних областях ячеек:

$$\dot{\rho}_w = \frac{6\beta^* \dot{\gamma}_c^r (1-f)^{2/3}}{b d f} + \frac{\sqrt{3}\beta^* \dot{\gamma}_c^r (1-f) \sqrt{\rho_w}}{f b} - k_0 \left( \frac{\dot{\gamma}_c^r}{\dot{\gamma}_0} \right)^{-1/n} \dot{\gamma}_c^r \rho_w, \quad (9)$$

$$\dot{\rho}_c = \alpha^* \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\sqrt{\rho_w}}{b} \dot{\gamma}_c^r - \beta^* \frac{6\dot{\gamma}_c^r}{b d (1-f)^{1/3}} - k_0 \left( \frac{\dot{\gamma}_c^r}{\dot{\gamma}_0} \right)^{-1/n} \dot{\gamma}_c^r \rho_c. \quad (10)$$

Параметр  $\alpha^*$  выражает долю активных источников дислокаций в стенках ячеек,  $\beta^*$  – долю дислокаций, поступающих из внутренних областей ячеек в ее стенки. Параметры  $k_0$  и  $n$  характеризуют соответственно интенсивность аннигиляционных процессов и их чувствительность к скорости деформации.

Эволюцию текстуры рассчитывали на основе вязкопластической самосогласованной (ВПСС) модели, основные положения которой изложены в работах [15–17]. Поликристалл представлялся значениями взвешенных ориентаций, которые были связаны с зернами, а веса представляли их объемные доли. С помощью этих величин описывали кристаллографическую текстуру образца.

Каждое зерно представляло собой вязкопластический эллипсоид, помещенный в эффективную вязкопластическую среду, усредненную по всем зернам. Деформацию осуществляли скольжением по всем системам скольжения, активируемым приведенными напряжениями сдвига. Считали, что для отдельного зерна справедлива зависимость тензора приведенной скорости деформации в зерне  $\dot{\gamma}^r$  от тензора напряжения  $\sigma^c$ :

$$\dot{\gamma}_{ij}^r = \dot{\gamma}_0 \sum_s \frac{g_{ij}^s g_{kl}^s}{\tau^s} \left( \frac{g^s : \sigma}{\tau^s} \right)^{m-1} \sigma_{kl} = M_{ijkl}^c \sigma_{kl}^c, \quad (11)$$

где  $s$  – номер системы скольжения,  $g^s$  – тензор Шмида,  $\tau^s$  – пороговое напряжение сдвига,  $m$  – величина, обратная скоростной чувствительности.

Уравнение взаимодействия между включением и эффективной средой, на котором базируется самосогласованная модель, использовали в виде

$$(\dot{\gamma}^r - \bar{\dot{\gamma}}^r) = n^{\text{eff}} (1 - E)^{-1} : E : \bar{M}^{\text{sec}} (\sigma^c - \bar{\sigma}), \quad (12)$$

где  $\bar{\dot{\gamma}}^r$  – скорость приведенной деформации,  $\bar{\sigma}$  – напряжение,  $E$  – тензор Эшелби, являющийся однородной функцией от податливости образца и отношения осей эллипсоида,  $\bar{M}^{\text{sec}}$  – податливость образца, зависящая от напряжения в образце. Параметр  $n^{\text{eff}}$  позволяет получить приближение Тейлора ( $n^{\text{eff}} = 0$ ), тангенциальное ( $n^{\text{eff}} = m$ ) и касательное ( $n^{\text{eff}} = 1$ ) приближения, приближение Закса ( $n^{\text{eff}} = \infty$ ). Случай, когда  $1 < n^{\text{eff}} < m$ , учитывает разницу взаимодействия между каждым отдельным зерном и эффективной средой [18]. В настоящей работе были выбраны значение  $m = 50$  согласно [13] и тангенциальное приближение, соответствующее модели Эстрина–Тота.

Фактор Тейлора определяли как отношение средней по всем взвешенным ориентировкам в поликристалле суммы приведенных скоростей деформации  $\dot{\gamma}_s^r$  по всем  $s$ -системам скольжения к заданной скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  [8]:

$$M = \frac{\sum_{i=1}^N \left( \sum_{s=1}^L \dot{\gamma}_s^r \right) V_i}{\dot{\epsilon}}, \quad (13)$$

где  $V_i$  – объемная доля зерен с данной ориентировкой,  $N$  – число зерен,  $L$  – число систем скольжения. Интегральный фактор Тейлора, соответствующий растяжению поликристалла, рассчитывали как

$$M_{\text{tens}}^* = \frac{\bar{\dot{\gamma}}^r}{\dot{\epsilon}}, \quad (14)$$

где  $\dot{\epsilon}$  – макроскопическая скорость деформации. При этом учитывали, что

$$\bar{\dot{\gamma}}^r = \int_0^t \left( \sum_{i=1}^N (V_i \dot{\gamma}_i^r) \right) dt. \quad (15)$$

При моделировании очередного прохода РКУП в качестве входных параметров использовали данные, полученные на предшествующем этапе деформации.

При моделировании растяжения образца в качестве входных параметров использовали данные, полученные в конце моделирования очередного прохода РКУП. По значениям объемных долей  $V_i$  и приведенных скоростей  $\dot{\gamma}_s^r$  в каждой системе скольжения рассчитывали факторы Тейлора на каждом деформационном шаге с помощью уравнения (13). Шаг деформирования был равен 0.015. Результаты моделирования справедливы вплоть до значений истинной скорости деформации, равной 0.51.

Модернизация дислокационной модели Эстрина–Тота заключалась в учете угла разориентировки между соседними ячейками.

Оценки разориентировок между ячейками проводили по методу, предложенному в [19] и примененному в [11]. При этом, исходя из рассчитанной избыточной плотности дислокаций  $\rho_{\text{exc}} = \rho^\perp - \rho^\parallel$ , вычисляли расстояние  $h$  между соседними дислокациями в стенках ячеек

$$h = \frac{1}{d\rho_{\text{exc}}} \quad (16)$$

и разориентировки между соседними ячейками по формуле

$$\theta = \frac{b}{h} = bd\rho_{\text{exc}}, \quad (17)$$

где  $\rho^\perp$  и  $\rho^\parallel$  – плотности дислокаций разных знаков.

В качестве плотности избыточных дислокаций приняли плотность дислокаций, поступающих в границы ячеек  $\dot{\rho}_{\text{exc}} = \dot{\rho}_w$ . Характер эволюции избыточных дислокаций рассчитывали с помощью уравнения (9). Дифференцируя выражение (17) по времени и учитывая вероятность  $P$  иммобилизации дислокаций, которая согласно вышеуказанным работам равна  $P = 1/3$ , получили

$$\dot{\theta} = Pbd\dot{\rho}_{\text{exc}} = Pbd\dot{\rho}_w. \quad (18)$$

Разориентировки определяли в результате интегрирования дифференциального уравнения (18):

$$\theta = \int_0^t Pbd\dot{\rho}_w dt = Pbd[\rho_w(t) - \rho_w(0)]. \quad (19)$$

Здесь  $\rho_w(0)$  – плотность дислокаций в недеформированной меди.

Для проведения расчетов в соответствии с указанными выше уравнениями был разработан алгоритм и написана программа на алгоритмическом языке Фортран 77. Расчеты выполняли для интервалов изменения варьируемых параметров, выбранных с учетом экспериментальных данных и физического смысла.

Значения приведенных скоростей  $\dot{\gamma}_s^r$  в каждой системе скольжения в зерне (ячейке) получали с помощью ВПСС-модели. Скорость сдвига в зерне при выбранной скоростной чувствительности принимали равной

$$\dot{\gamma}^r \approx \sum_{s=1}^K \dot{\gamma}_s^r, \quad (20)$$

справедливость последнего уравнения показана в работе [13].

Поликристаллический образец был представлен состоящим из 830 взвешенных ориентировок. Предполагалось, что в каждой ячейке могут действовать до 12 октаэдрических систем скольжения  $\{111\}\langle 110\rangle$ , типичных для ГЦК-решетки. Пороговое напряжение сдвига для всех систем скольжения было принято одинаковым. Параметры, используемые при моделировании деформации растяжением меди в исходном состоянии, после первого и второго проходов РКУП по маршрутам В<sub>с</sub> и С, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения параметров, используемых при моделировании

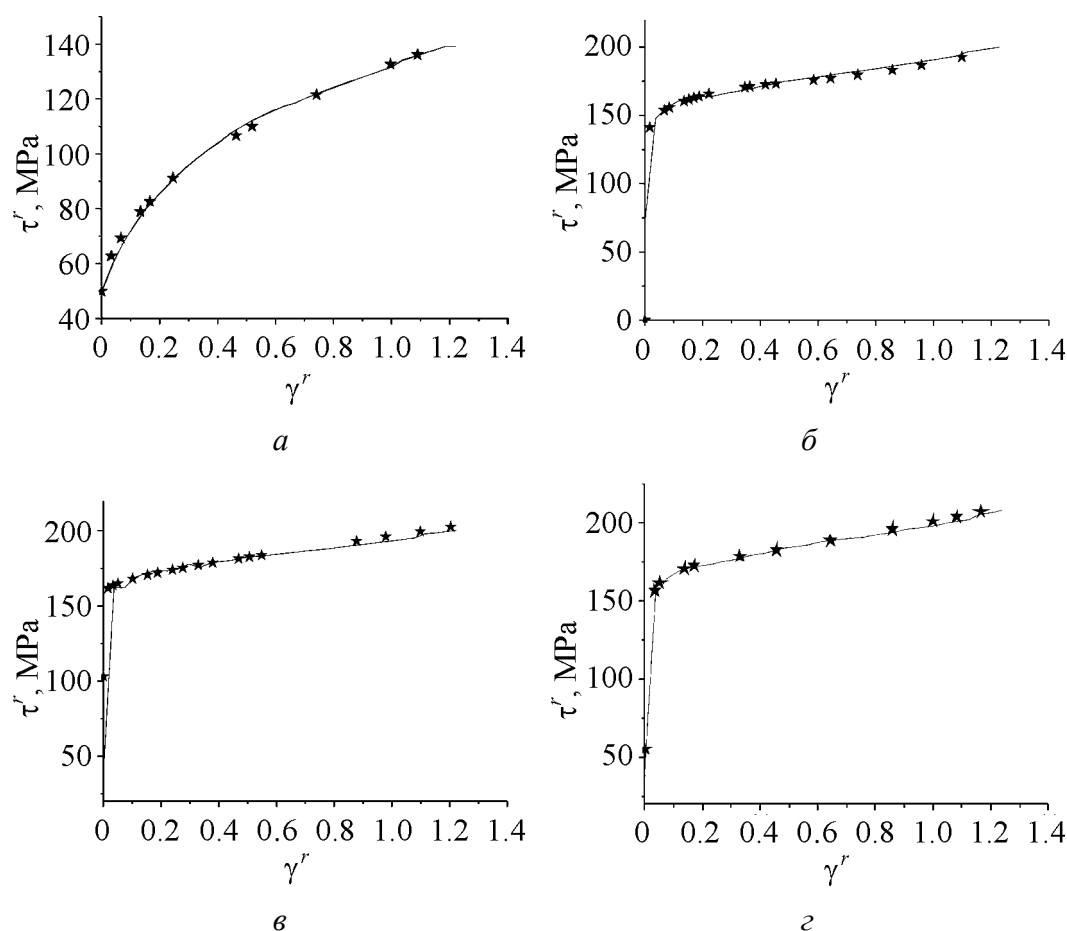
| Параметры                | Исходное состояние   | Первый проход       | Второй проход          |                     |
|--------------------------|----------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
|                          |                      |                     | маршрут В <sub>с</sub> | маршрут С           |
| $\rho_w, m^{-2}$         | $5 \cdot 10^{14}$    | $5 \cdot 10^{15}$   | $8 \cdot 10^{15}$      | $8 \cdot 10^{15}$   |
| $\rho_c, m^{-2}$         | $35.5 \cdot 10^{13}$ | $4.5 \cdot 10^{14}$ | $0.5 \cdot 10^{14}$    | $0.5 \cdot 10^{14}$ |
| $f_\infty$               | 0.060                | 0.060               | 0.060                  | 0.060               |
| $\tilde{\gamma}^r$       | 3.2                  | 3.2                 | 3.2                    | 3.2                 |
| $\dot{\gamma}_0, s^{-1}$ | 1                    | 1                   | 1                      | 1                   |
| $\alpha$                 | 0.25                 | 0.25                | 0.25                   | 0.25                |
| $G, GPa$                 | 47.4                 | 47.4                | 47.4                   | 47.4                |
| $m$                      | 50                   | 50                  | 50                     | 50                  |
| $n$                      | 10                   | 10                  | 10                     | 10                  |
| $b, nm$                  | 0.256                | 0.256               | 0.256                  | 0.256               |

Значения плотностей дислокаций  $\rho_w$  и  $\rho_c$  выбраны согласно данным [20–22]. При этом учтено, что результаты моделирования не чувствительны к начальным значениям переменных, как установлено в работе [10].

Оптимизации в результате моделирования подвергали параметры модели  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $k_0$ ,  $K$  путем сопоставления модельных кривых  $\tau^r = f(\gamma^r)$  с экспериментальными.

### 3. Результаты моделирования и их обсуждение

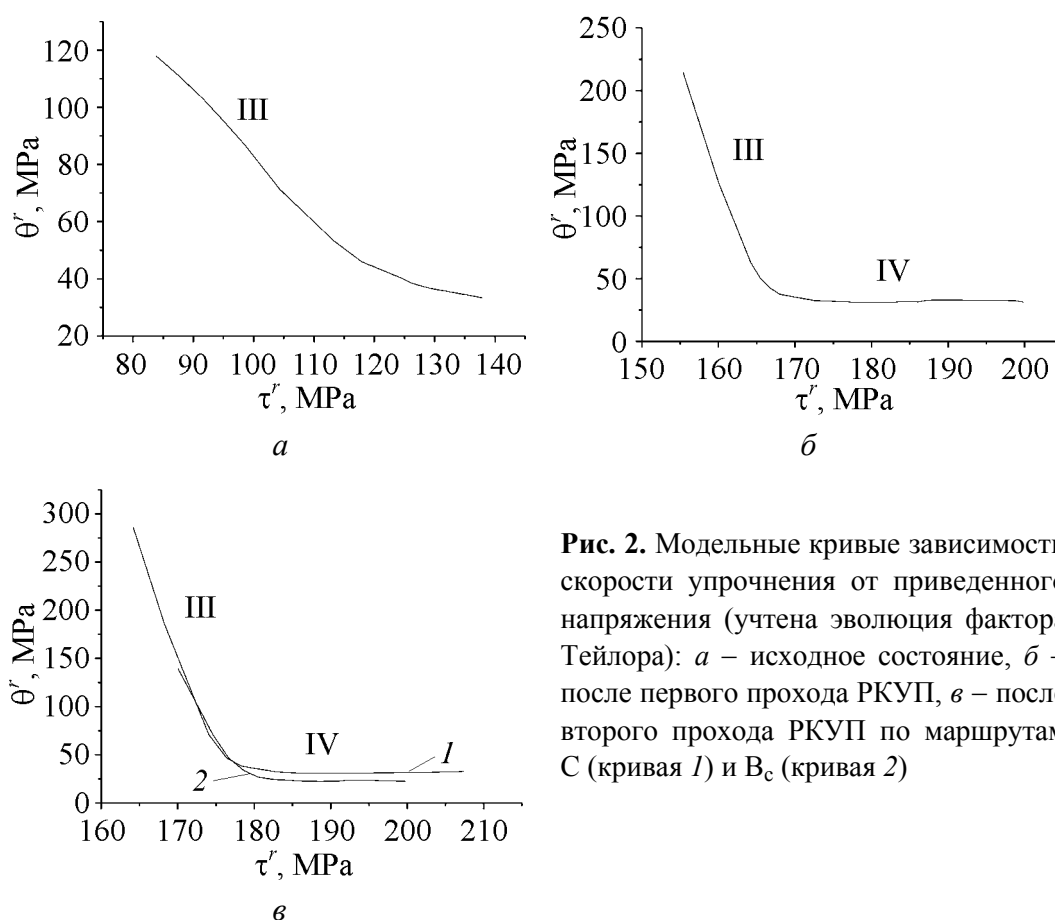
Экспериментальные данные, полученные при растяжении образцов меди в исходном состоянии, в состояниях после первого прохода и второго прохода РКУП по маршрутам В<sub>с</sub> и С, приведены на рис. 1.



**Рис. 1.** Экспериментальные (★) и модельные (—) зависимости деформации растяжением меди (учтена эволюция фактора Тейлора): *а* – исходное состояние, *б* – после первого прохода РКУП; *в*, *г* – после второго прохода РКУП по маршрутам соответственно В<sub>с</sub> и С

На деформационной кривой исходного состояния четко различима стадия III деформационного упрочнения. Характер деформационной кривой после первого прохода РКУП имеет более сложный характер. Различимы стадии III и IV деформационного упрочнения. Аналогичный характер имеет деформационная картина для меди после второго прохода РКУП по маршрутам В<sub>с</sub> и С. Модельные кривые, полученные для данных состояний, соответствуют

экспериментальным данным. Указанные выше особенности деформационного поведения меди передают также модельные кривые зависимости скорости упрочнения от приведенного напряжения (рис. 2). Для меди, подвергнутой РКУП, стадия III характеризуется более высокой скоростью упрочнения по сравнению со стадией III упрочнения исходной меди, что связано с более высокой степенью накопленной деформации.



**Рис. 2.** Модельные кривые зависимости скорости упрочнения от приведенного напряжения (учтена эволюция фактора Тейлора): *а* – исходное состояние, *б* – после первого прохода РКУП, *в* – после второго прохода РКУП по маршрутам С (кривая 1) и В<sub>с</sub> (кривая 2)

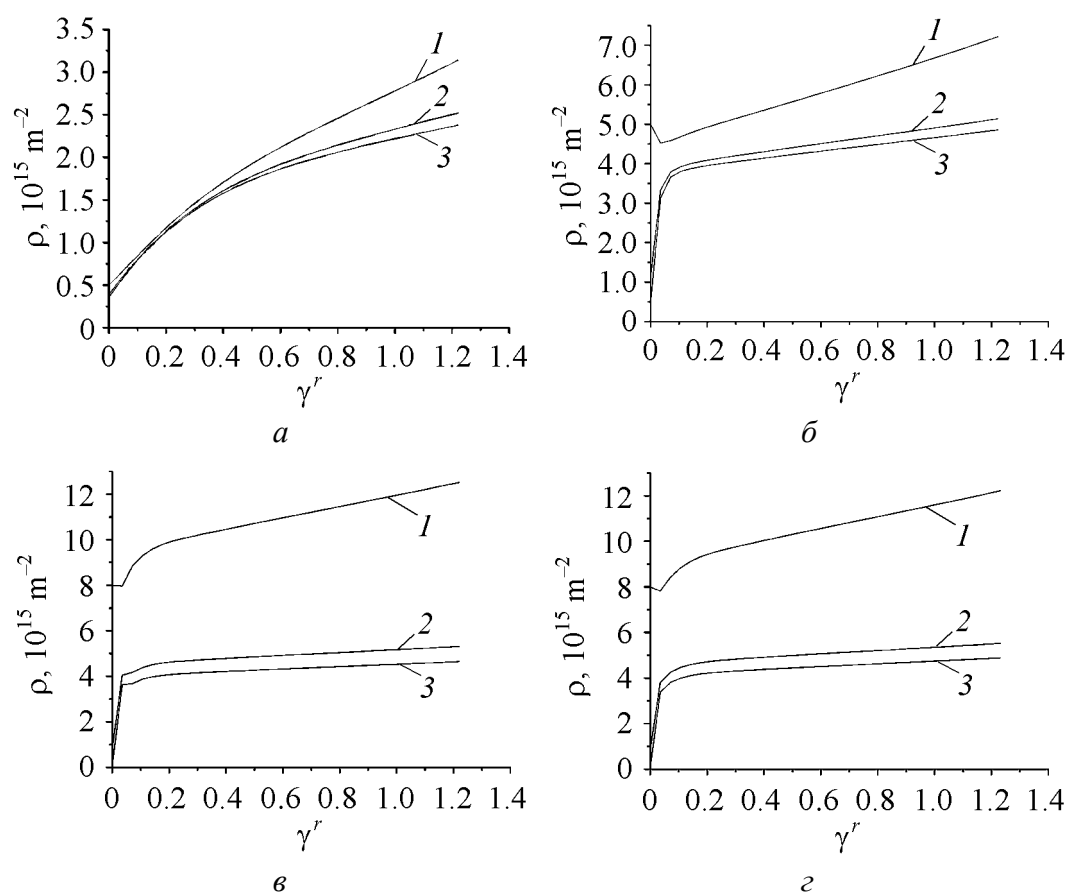
Для сопоставления с модельными кривыми экспериментальные кривые представлены в виде зависимости «приведенная деформация–приведенное напряжение». С этой целью вычисляли интегральные факторы Тейлора  $M^*$  для поликристалла, соответствующие деформации растяжением образцов в указанных выше состояниях (табл. 2). Значения истинных напряжений на экспериментальных кривых поделены на интегральный фактор Тейлора, а значения истинной деформации умножены на него.

С помощью дислокационной модели композитного образца предсказана эволюция плотностей дислокаций: общей  $\rho_{total}$ , в стенках ячеек  $\rho_w$  и окруженных ими внутренних областях – теле ячеек  $\rho_c$ . Графики зависимостей плотностей дислокаций от кристаллографических сдвигов, усредненных по всем взвешенным ориентировкам в поликристалле суммам, представлены на рис. 3.

Таблица 2

Параметры, полученные при моделировании деформации растяжением меди в различных структурных состояниях

| Параметры  | Исходное состояние | Первый проход | Второй проход          |           |
|------------|--------------------|---------------|------------------------|-----------|
|            |                    |               | маршрут В <sub>с</sub> | маршрут С |
| $\alpha^*$ | 0.1600             | 0.5468        | 0.5221                 | 0.4838    |
| $\beta^*$  | 0.012              | 0.028         | 0.035                  | 0.031     |
| $k_0$      | 3.96               | 10.68         | 14.89                  | 12.32     |
| $K$        | 10.5010            | 12.0040       | 11.9968                | 12.4381   |
| $M^*$      | 2.47               | 2.48          | 2.47                   | 2.50      |
| $f_0$      | 0.250              | 0.145         | 0.096                  | 0.099     |

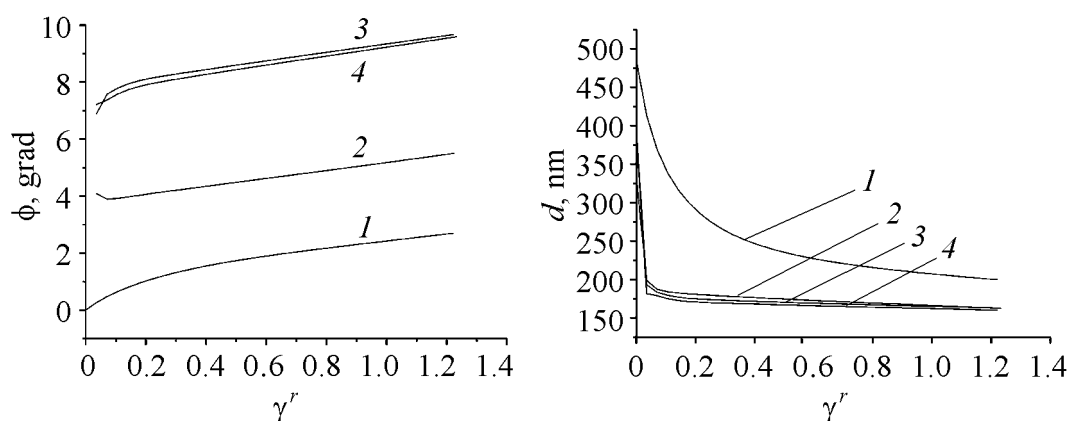


**Рис. 3.** Плотности дислокаций (1 – в стенках ячеек, 2 – общая, 3 – в ячейках) в меди в зависимости от приведенной деформации (учтена эволюция фактора Тейлора) при растяжении из исходного состояния (а), после первого прохода РКУП (б), после второго прохода РКУП по маршрутам В<sub>с</sub> (в) и С (г)

Как следует из табл. 2, растяжение после первого прохода РКУП сопровождается увеличением активности источников в стенках ячеек, характеризуемой параметром  $\alpha^*$ , по сравнению с образцом, деформируемым в исходном состоянии. Это можно объяснить тем, что в процессе РКУП уже произошло накопление дислокаций. Например, согласно результатам моделирования,

полная плотность дислокаций при растяжении после первого прохода РКУП почти в два раза выше, чем при растяжении меди в исходном состоянии для степени деформации  $\gamma^r = 0.8$ . При деформации по маршруту С второй проход приводит к сдвигу в той же плоскости, но только в противоположном направлении, что не должно изменить величину потока дислокаций, поступающих в стенки. При деформации по маршруту В<sub>с</sub> второй проход приводит к изменению направления сдвига. Плоскости сдвига пересекаются, и, как следствие, образуются сидячие дислокации. Значит, поток дислокаций, поступающих в стенки, уменьшается. Сидячие дислокации увеличивают внутренние поля напряжений, что ведет к активизации источников Франка–Рида в стенках. Соответственно коэффициент  $\alpha^*$ , характеризующий долю активных источников, растет. В результате также растет поток дислокаций, поступающих из стенок во внутренние области. Соответственно выше и коэффициент  $\beta^*$ , характеризующий долю дислокаций, поступающих из внутренних областей в стенки.

При увеличении степени деформации во всех рассмотренных случаях плотность дислокаций в стенках ячеек растет, что должно привести к качественным изменениям их структуры. М. Zehetbauer и др. [22] сделали предположение о постепенной трансформации дипольных стенок в наклонные. Такой процесс ведет к увеличению разориентировок между ячейками. Данное явление наблюдалось нами как результат проведенного моделирования. При этом разориентировки при деформировании после прохождения по маршруту В<sub>с</sub> выше, чем по маршруту С (рис. 4). Это объясняется тем, что избыточных дислокаций в стенках в первом случае больше, чем во втором. Размеры ячеек после РКУП находятся в окрестности значения 200 nm (рис. 5) и практически не изменяются при дальнейшем растяжении, что также находится в согласии с данными экспериментальных наблюдений [5].



**Рис. 4.** Эволюция разориентировок при деформации растяжением меди в зависимости от приведенной деформации сдвига: 1 – исходное состояние; 2 – после первого прохода РКУП; 3, 4 – после второго прохода РКУП по маршрутам соответственно В<sub>с</sub> и С

**Рис. 5.** Эволюция размера ячеек при деформации растяжением меди: 1 – исходное состояние; 2 – после первого прохода РКУП; 3, 4 – после второго прохода РКУП по маршрутам соответственно С и В<sub>с</sub>



### Выводы

1. 3D-версия модели адекватно описывает деформационное поведение меди как в исходном состоянии, так и после РКУП.

2. Увеличение числа проходов при РКУП приводит к активизации источников дислокаций в стенках более чем в 3 раза и доли дислокаций, поступающих из внутренних областей ячеек в их стенки, более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием.

3. Увеличение коэффициента  $k_0$  в меди, подвергнутой РКУП, более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием указывает на активизацию аннигиляционных процессов.

Данная работа была выполнена в рамках проекта CRDF № 10505 Model-driven manufacturing of nanocrystalline structures (координатор проекта Dr. I.J. Beyerlein) и при поддержке фонда ОАО «ММК», ИТЦ «Аусферр» и ФНиО «Интелс» (грант № 19-04-02).

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, ДАН **380**, 34 (2001).
3. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
4. R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, J. Mater. Res. **17**, 5 (2002).
5. G.T. Gray III, T.C. Lowe, C.M. Cady, R.Z. Valiev, I.V. Aleksandrov, Nanostructured Materials **9**, 477 (1997).
6. H. Mecking, U.F. Kocks, Acta metall. **29**, 1865 (1981).
7. S. Kok, A.J. Beaudoin, D.A. Tortorelly, Acta mater. **50**, 1653 (2002).
8. Y. Estrin, L.S. Tóth, A. Molinari, Y. Bréchet, Acta mater. **46**, 5509 (1998).
9. E. Nes, Prog. Mater. Sci. **41**, 129 (1998).
10. S.C. Baik, R.J. Hellmig, Y. Estrin, H.S. Kim, Z. Metallkde. **94**, 6 (2003).
11. N.A. Enikeev, H.S. Kim, I.V. Alexandrov, S.I. Hong, Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, M. Zehetbauer, R.Z. Valiev (eds.) (2002).
12. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
13. L.S. Tóth, A. Molinari, Y. Estrin, J. Eng. Mater. Technol. **124**, 71 (2002).
14. H. Mughrabi, Acta metall. **31**, 1367 (1983).
15. R.A. Lebensohn, C.N. Tome, Acta metall. mater. **41**, 2611 (1993).
16. U.F. Kocks, C.N. Tome, H.-R. Wenk, Texture and Anisotropy, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2000).
17. R.A. Lebensohn, D. Solas, G.R. Canova, Y. Brechet, Acta mater. **44**, 315 (1996).
18. C.N. Tome, Mod. Sim. Mats. Sc. Eng. **7**, 723 (1999).
19. W. Pantleon, Acta mater. **46**, 451 (1988).
20. M. Zehetbauer, V. Zeumer, Acta metall. mater. **41**, 577 (1993).
21. T. Ungár, I. Alexandrov, P. Hanák, in: Investigation and Applications of Severe Plastic Deformation, T.C. Lowe, R.Z. Valiev (eds.), Kluwer Academia Pub. (2000), p. 133.

22. M. Zehetbauer, E. Schafner, T. Ungár, S. Kopacz, S. Bernstorff, ASME J. Eng. Mater. Technol. **124**, 41 (2002).

*I.V. Alexandrov, R.G. Chembarisova, V.D. Sitdikov*

## ANALYSIS OF THE DEFORMATION BEHAVIOUR OF COPPER IN DIFFERENT STRUCTURAL STATES

A 3D dislocation-based model developed by Estrin et al. has been applied to conduct a comparative analysis of the deformation behaviour of pure Cu in different states: in well-annealed coarse-grained equilibrium state, after 1 and 2 passes of equal-channel angular pressing (ECAP) by the routes B<sub>c</sub> and C. There have been revealed stages III and IV of the strain hardening, the curves of dislocation density evolution as well as curves of cell size depending on the strain level have been constructed. Misorientations between neighbouring cells have been evaluated. It follows that with an increase in the number of passes, cells become more misoriented. On the basis of comparison with the well-known experimental data, it has been shown that the model reflects adequately changes occurring in the structure of the deformed samples.

**Fig. 1.** Experimental (★) and model (—) dependences of the tensile strain of copper (the Taylor factor evolution has been included): *a* – initial state, *б* – after 1<sup>st</sup> ECAP pass; *в*, *г* – after 2<sup>nd</sup> ECAP pass by routes B<sub>c</sub> and C, respectively

**Fig. 2.** Model curves for the dependence of strain hardening rate on reduced stress (the evolution of Taylor factor is included): *a* – initial state, *б* – after 1<sup>st</sup> ECAP pass, *в* – after 2<sup>nd</sup> ECAP pass by routes C (curve 1) and B<sub>c</sub> (curve 2)

**Fig. 3.** Dislocation densities (1 – in cell walls, 2 – total, 3 – in cells) in copper depending on reduced deformation (the Taylor factor evolution is included) upon tension from initial state (*a*), after 1<sup>st</sup> ECAP pass (*б*), after 2<sup>nd</sup> ECAP pass by routes B<sub>c</sub> (*в*) and C (*г*)

**Fig. 4.** Misorientation evolution during tensile deformation of copper depending on the reduced shear strain: 1 – initial state; 2 – after 1<sup>st</sup> ECAP pass; 3, 4 – after 2<sup>nd</sup> ECAP pass by routes B<sub>c</sub> and C, respectively

**Fig. 5.** Evolution of the cell size during tensile straining of copper: 1 – initial state; 2 – after 1<sup>st</sup> ECAP pass; 3, 4 – after 2<sup>nd</sup> ECAP pass by routes C and B<sub>c</sub>, respectively

PACS: 61.63.Bn

A.A. Nazarov<sup>1,2</sup>, N.A. Enikeev<sup>1</sup>, A.E. Romanov<sup>3</sup>, T.S. Orlova<sup>3</sup>,  
I.V. Alexandrov<sup>1</sup>, I.J. Beyerlein<sup>4</sup>

## MODELING OF GRAIN SUBDIVISION DURING SEVERE PLASTIC DEFORMATION BY VPSC METHOD COMBINED WITH DISCLINATION ANALYSIS

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University  
Ufa, 450000, Russia

<sup>2</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences  
Ufa, 450001, Russia

<sup>3</sup>Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences  
St. Petersburg, 194021, Russia

<sup>4</sup>Los Alamos National Laboratory  
Los Alamos, NM 87545, USA

*Microstructure development during severe plastic deformation by simple shear is modeled using a combination of the visco-plastic self-consistent (VPSC) method and a disclination model. Strain incompatibilities between a homogeneous effective medium and a grain are calculated by VPSC. These are assumed to result in an accumulation of disclinations in the junctions of a grain that are relaxed by a growth of low-angle dislocation boundaries from the junctions. Predicted misorientation distributions between subgrains and their parent grains agree semi-quantitatively with experimental misorientation distributions for geometrically necessary boundaries. The texture after 100% simple shear was found to be insensitive to the presence of subgrains with misorientations less than 15°.*

### Introduction

Grain fragmentation and refinement is one of the most important consequences of dislocation substructure evolution during large plastic deformation common for crystals of different types [1,2]. Mechanisms and characteristics of microstructural refinement is a matter of great theoretical and practical importance, particularly in producing ultrafine grained materials using equal-channel angular pressing (ECAP) and other methods of severe plastic deformation [3]. In principle, the refinement process can be rigorously described in terms of dislocation dynamics, though full 3-D modeling is a challenging task due to the complex nature of dislocation multiplication, interaction and annihilation in real crystals. Recently, the

disclination approach has been shown to be very helpful for the description of elementary processes of grain subdivision [1,4]. It has been proposed that grains subdivide by the growth of low-angle boundaries due to the motion of partial disclinations generated at grain boundaries and grain boundary junctions. In turn, this formalism alone cannot be used to analyze the whole process of grain subdivision, since it neglects the distribution of plastic deformation on slip systems and does not consider important crystallographic and geometric factors influencing grain refinement.

On the other hand, polycrystal models are successfully used to study the plastic deformation of polycrystals and texture formation. These models account for the distribution of strain among crystallographic slip systems and grains, albeit as an approximate continuum approach. The VPSC model is one such approach [5]. This model considers each grain as an ellipsoidal inclusion deforming in a homogeneous equivalent medium (HEM) representing the whole polycrystal. Very recently, this model has been applied to simulate the texture evolution during ECAP [6]. However, the one-site VPSC model used in the cited paper neglects the non-uniformities of the stress and strain within grains that lead to subdivision. Instead, a very simple geometric criterion of grain subdivision was used and thus internal grain microstructural development was neglected.

The joint use of disclination models with polycrystal modeling combines the advantages of both methods and makes a powerful tool for modeling microstructure development during large plastic deformation. In this combination, VPSC provides the data on the incompatibilities of strain between the HEM and a grain, while the disclination model predicts subgrain formation and characteristics. The aim of the present paper is to develop such a combined simulation scheme for severe plastic deformation. By modeling simple shear we will demonstrate that this scheme allows one to describe the main microstructural characteristics of grain subdivision, such as the evolution of misorientations and texture.

### Description of the model

Following the basic ideas of the VPSC method, consider an ellipsoidal grain, Fig. 1,*b*, deforming in a HEM, representing the average behavior of the aggregate. Let the strain rate of the HEM be given by a tensor  $\dot{\mathbf{E}}$ . For the case of simple shear, Fig. 1,*a*, with a velocity gradient tensor in the 1, 2, 3 coordinate system

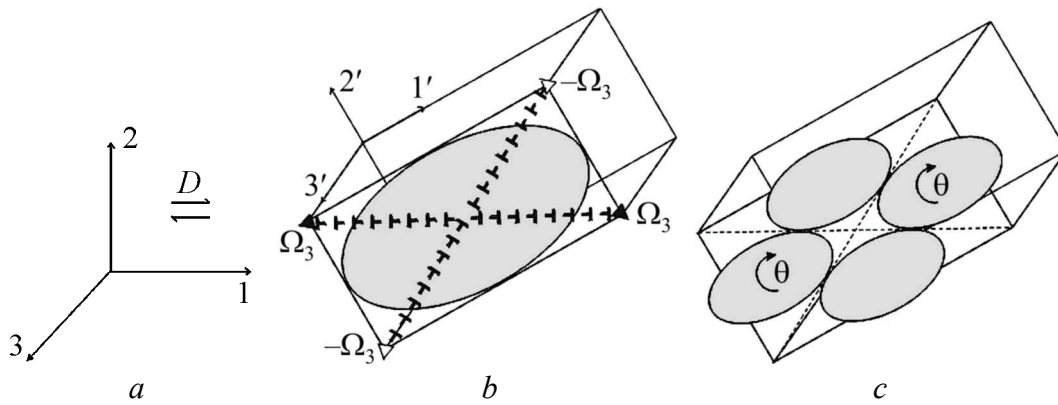
$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} 0 & D & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

the strain rate of the HEM is  $\dot{E}_{12} = \dot{E}_{21} = D/2$ , equal to the applied strain rate. The strain rate tensor of a grain is denoted as  $\dot{\mathbf{\epsilon}}$  and depends on its orientation. If the grain deforms differently than the HEM, strain incompatibilities will result in an accumulation of disclinations in the junctions of this grain that will force its

splitting. Splitting occurs by redistribution of slip in different domains of the grain and formation of low-angle dislocation boundaries. To be able to introduce junction disclinations and obtain a criterion for the splitting, we approximate the grain by a parallelepiped circumscribing the corresponding ellipsoid (Fig. 1,*b*). Edges of this parallelepiped coincide with the axes of ellipsoid. The difference between the shear strain rates of the HEM and a grain,  $\dot{E}_{12} - \dot{\epsilon}_{12}$ , are then transformed to the coordinate frame made by the axes of the ellipsoid ( $1', 2', 3'$ ) (Fig. 1,*b*). Let  $\varsigma_{ij}$  denote the components of this transformed tensor. Using the formulae in [7] one can calculate the rates of disclination accumulation on the edges of the parallelepiped as follows:

$$\dot{\Omega}_1 = [2\varsigma_{23}, \varsigma_{13}, \varsigma_{12}], \quad \dot{\Omega}_2 = [\varsigma_{23}, 2\varsigma_{13}, \varsigma_{12}], \quad \dot{\Omega}_3 = [\varsigma_{23}, \varsigma_{13}, 2\varsigma_{12}]. \quad (2)$$

If  $\dot{E}_{12} - \dot{\epsilon}_{12} > 0$  and when the maximum of  $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$  exceeds the critical value of  $\Omega_c = 1^\circ$ , it is assumed that a pair of dislocation boundaries with a misorientation vector  $\theta = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3$  is formed along the diagonals of the parallelepiped as shown in Fig. 1,*b*. Full relaxation of junction disclinations and a rotation of two of the four subgrains formed with this misorientation vector result (Fig. 1,*c*). The sense of this rotation is chosen such that the subgrains rotate in a direction nearly opposite to that of the parent grain. Nucleation of subgrain boundaries as described above will be referred to as the *splitting* of a grain.



**Fig. 1.** A model of grain subdivision by a growth of a pair of subboundaries along the grain diagonals: *a* – coordinate frame: 1 – shear direction, 2 – normal direction, 3 – transverse direction; *b* – a junction disclination quadrupole and a mode of its relaxation; *c* – new grains (subgrains) formed due to subdivision

Further straining accumulates new disclinations on the junctions unless the strength of one of them exceeds  $\Omega_c$ . These subsequent disclinations will relax by evolving along the initially formed low-angle boundaries causing a step-by-step increase in their misorientation angle. The rotation matrix for these stepwise subgrain rotations is accumulated unless the angle of rotation becomes larger than a value delimiting low- and high-angle grain boundaries ( $\theta_0 = 10^\circ$  to  $15^\circ$ ). When

this occurs, the grain is considered to *subdivide* into four grains, which are assigned corresponding orientations and further included into the aggregate simulated by VPSC. In turn, these new grains can split and subsequently subdivide during further straining thus leading to the formation of next-generation subgrains and new grains. Thus, the number of grains will progressively increase during deformation. Each time a grain can contain only one generation of subgrains; new generations will form when subgrains become independent grains and accumulate their own internal misorientation.

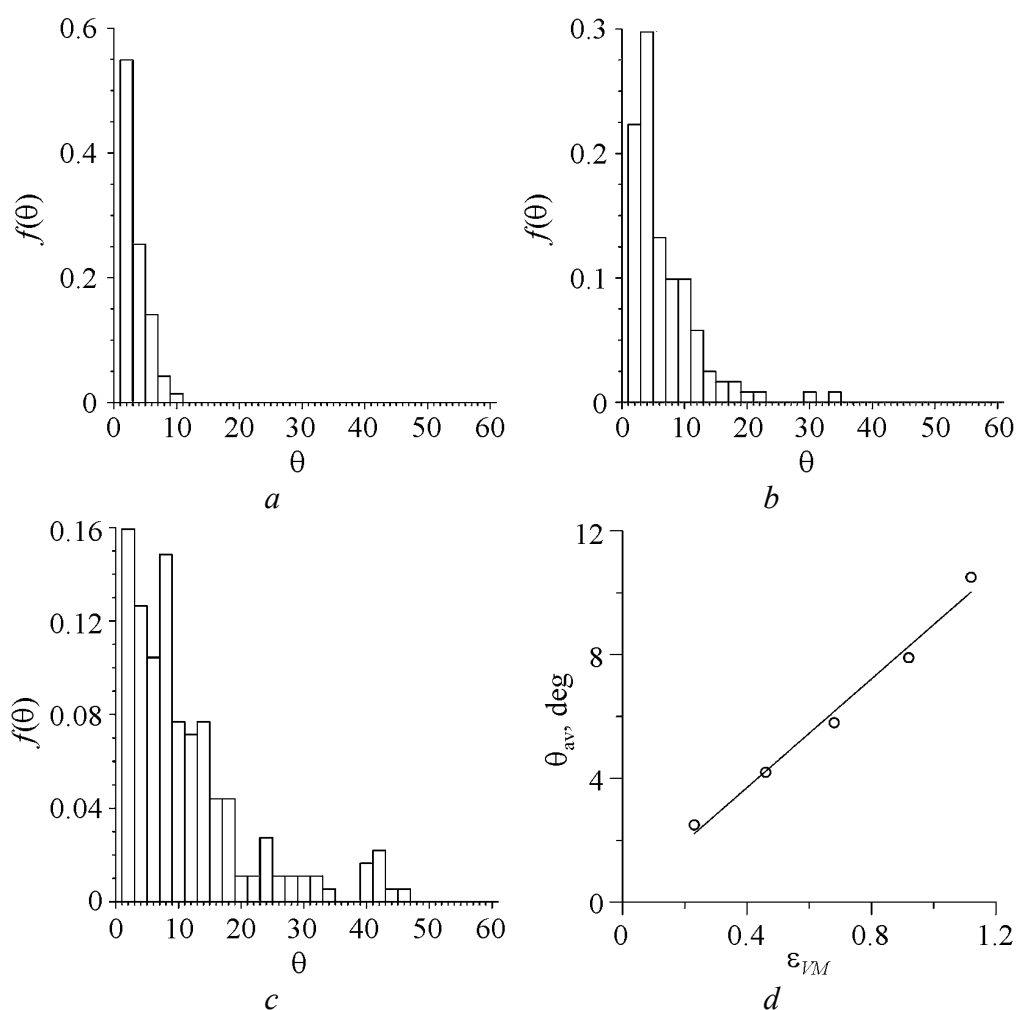
### Results of simulations

To test the proposed simulation scheme simple shear of a polycrystalline aggregate containing initially 200 randomly oriented grains is modeled (Fig. 1,*a*). The evolution of the microstructure is described in terms of the calculated number of splitting/subdivision events per original grain, total number of split/subdivisions, misorientation distributions and texture for different values of applied strain. The low/high angle boundary limit is assumed to be  $15^\circ$ .

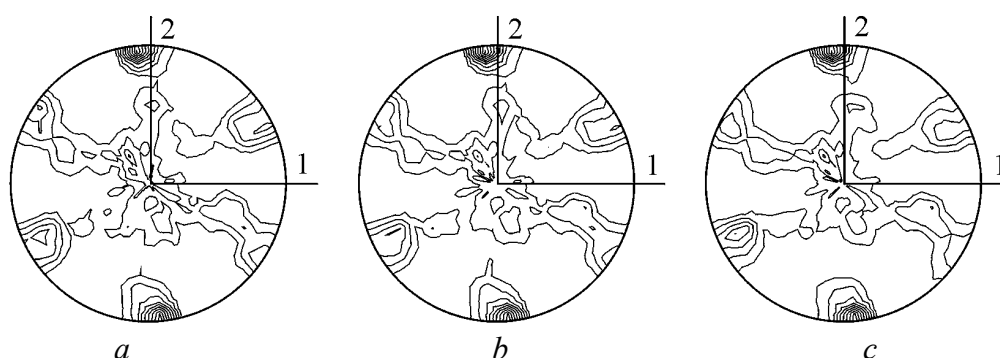
For the aggregate a simulated shear strain of  $E_{12} = 1.0$  (equivalent von Mises strain  $E_{VM} = 1.12$ ) resulted in 30 subdivisions; one grain subdivided 6 times, some grains 2 and 3 times, and others only once. The lower the strain rate of a grain, the more rapidly it divides into subgrains. Accumulation of a  $15^\circ$  misorientation sufficient for the first subdivision occurred after  $E_{12} = 0.36$ . Among 230 grains in the final aggregate, 152 grains are split into subgrains with misorientations less than  $15^\circ$ .

For each new grain and subgrain, the identity of their parent grain is recorded, which allowed a conditional misorientation distribution function  $f(\theta)$  to be calculated. In calculating this function, misorientations  $\theta$  of all new grains and subgrains with respect to the current orientation of their parent grain is taken into account. This function is calculated instead of the true distribution function, since in the 1-site VPSC neighborhood of grains is not defined. Nevertheless,  $f(\theta)$  can give semi-quantitative information on the distribution of misorientations of subboundaries. Histograms representing the distribution for three values of the shear strain are plotted in Fig. 2,*a–c*. In accordance with trends observed in experimental data [8–10], the distribution becomes wider and the average misorientation increases with increasing strain. The dependence of the average misorientation angle on the strain plotted in Fig. 2,*d* agrees quantitatively well with experimental data obtained on the substructure of cold-rolled metals [8–10].

Presented in Fig. 3 are the pole figures calculated for the polycrystal subjected to  $E_{12} = 1.0$ . Fig. 3,*a* has been calculated using output from the standard VPSC code, Fig. 3,*b* for the aggregate of 230 grains resulting from combined VPSC/disclination simulations, i.e. taking into account the orientations of only grains including those newly formed during deformation, while Fig. 3,*c* additionally includes all subgrains rotated to less than  $15^\circ$  with respect to their parent grains. Generally, during the simulation with grain subdivision texture develops in the same way as in the standard VPSC code. Maxima are located along the same



**Fig. 2.** Evolution of the conditional misorientation distribution function during simple shear strain up to  $E_{VM} = 0.23$  (a), 0.68 (b), and 1.12 (c) and a plot of the average misorientation angle of subgrains with strain (d)



**Fig. 3.** Pole figures for a polycrystal with 200 initially random grains deformed by simple shear up to  $E_{VM} = 1.12$ : a – after a standard VPSC simulation (number of grains 200); b – after a VPSC/disclination simulation neglecting subgrains with misorientations  $\theta < \theta_0 = 15^\circ$  (final number of grains 230); c – as in b, additionally including subgrains (final number of grains and subgrains 382). Intensity level increment is equal to 0.95. Direction of shearing and axes are defined in Fig. 1,a

directions and have nearly the same value for all three cases (9.54, 9.64, and 9.56, respectively). It would be expected that the presence of low-angle misorientations of up to  $15^\circ$  inside grains would result in a significant spread of the texture. Surprisingly, however, only slight differences in the pole density in the vicinity of some maxima are observed in Fig. 3,c as compared to Fig. 3,a. Nevertheless, all the simulated pole figures are in a good qualitative agreement with well-known experimental data on standard textures for simple shear (see, for example [15]). This result may not be too surprising as standard VPSC has proven to predict well first ECAP pass textures in many materials (See [13] and [14] and references therein). However, the coupling between misorientation evolution and texture is expected to become stronger under larger strains and strain path changes, such as in ECAP.

### Discussion

We have presented a simple model, which combines the advantages of both the VPSC polycrystal model and a disclination model for subgrain boundary nucleation and evolution and provides a possibility to study the substructure evolution during large plastic deformation. The key feature of this model is a splitting/subdivision criterion that is based on the disclination concept.

The relaxation of junction disclinations occurs by a complicated process of redistribution of slip near the junctions under the combined action of applied and internal stresses. This process has to be analyzed with a model that accounts for the non-uniformity of stress and strain inside grains. This can be done in terms of the n-site VPSC model [11] or a finite-element simulation. However for multiscale modeling, these methods would be computationally too expensive. Instead, physically-based models can be used to understand the modes of relaxation of disclinations. The model presented here is the simplest one of these. More sophisticated models can be put forward on the basis of an energetic analysis of disclination systems. The development of such models is under way [12]. Nevertheless, even with the simplest disclination subdivision criterion, this combined approach is capable of describing some important structural characteristics of heavily deformed polycrystals and thus can be used to simulate the ECAP process.

Recent electron microscope studies of cold-rolled polycrystals provided extensive data on the substructure evolution during large deformation. One of the important findings of those works is that geometrically-necessary boundaries (GNBs) form on two different scales [9]. The boundaries formed on a smaller scale slightly larger than the cell size have misorientations less than  $6^\circ$ , whereas the GNBs formed on a larger scale slightly smaller than the grain size can have misorientations exceeding  $15^\circ$ . It is the latter type whose average misorientation angle increases with strain in good accordance with the predictions presented in Fig. 2,d [9]. One can suggest that the first type of GNBs forms due to an inhomogeneity of strain inside grains, while the second type forms due to the incompatibility of strain of neighboring grains, by an accumulation and relaxation of junction disclinations.



Thus, the model presented in this paper describes well the formation and parameters of the largest-scale substructure in deformed metals, which is characterized by truly large-angle misorientations and most important for grain refinement by severe plastic deformation.

Finally, only slight differences of the final texture are found between the standard and modified VPSC codes for the case of simple shear up to 100%. However, for deformation with strain path changes, such as in multi-pass ECAP, a more significant influence of grain subdivision on texture can be expected.

This research is funded by a Los Alamos National Laboratory – Initiatives for Proliferation Prevention Project № T2-0197.

1. *V.V. Rybin*, Large Plastic Deformations and Fracture of Metals, Metallurgija, Moscow (1986).
2. *N. Hansen*, Scripta Metall. Mater. **27**, 1447 (1992).
3. *R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov*, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
4. *A.E. Romanov, V.I. Vladimirov*, Dislocations in Solids, F.R.N. Nabarro (ed.), North-Holland, Amsterdam (1992), vol. 9, p. 191.
5. *R.A. Lebensohn, C.N. Tome*, Acta Metall. Mater. **41**, 2611 (1993).
6. *I.J. Beyerlein, R.A. Lebensohn, C.N. Tome*, Mater. Sci. Eng. **A345**, 122 (2003).
7. *V.V. Rybin, A.A. Zisman, N.Yu. Zolotarevsky*, Acta Metall. Mater. **41**, 2211 (1983).
8. *D.A. Hughes, Q. Liu, D.C. Chrzan, N. Hansen*, Acta Mater. **45**, 105 (1997).
9. *Q. Liu, D.J. Jensen, N. Hansen*, Acta Mater. **46**, 5819 (1998).
10. *D.A. Hughes, N. Hansen*, Acta Mater. **48**, 2985 (2000).
11. *R.A. Lebensohn*, Acta Mater. **49**, 2723 (2001).
12. *T.S. Orlova, A.A. Nazarov, N.A. Enikeev, I.V. Alexandrov, R.Z. Valiev, A.E. Romanov*, Phys. Solid State, submitted.
13. *S. Li, I.J. Beyerlein, C.T. Necker, D.J. Alexander, N.A.M. Bourke*, Acta Mater. **52**, 4859 (2004).
14. *S.C. Vogel, D.J. Alexander, I.J. Beyerlein, M.A.M. Bourke, D.W. Brown, B. Clausen, C.N. Tome, R.B. Von Dreele, C. Xu, T.G. Langdon*, Mater. Sci. Forum **426–432**, 2661 (2003).
15. *U.F. Kocks, C.N. Tome, H.-R. Wenk*, Texture and Anisotropy, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2000).

PACS: 61.82.Rx, 62.50.+p, 71.10.-w

В.А. Волошин, В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова

## МОДЕЛИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В НИХ

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

*Построены некоторые модели углеродных нанотрубок, как максимально приближенных к реальным структурам, так и виртуальных. Рассчитано распределение электронной плотности (ЭП) в них. Показана возможность целенаправленного образования областей повышенной ЭП определенной формы, предполагающая изменения электрических, магнитных и прочностных свойств.*

### Введение

В работе рассчитывается распределение ЭП в нанотрубках модифицированным статистическим методом (МСМ). В этом методе ЭП получается непосредственно как реакция электронной подсистемы на ионные псевдопотенциалы, минуя промежуточную стадию расчета электронного спектра [1–3].

МСМ позволяет находить распределение ЭП для кристаллов, состоящих из ионов любых элементов таблицы Менделеева. При этом под ЭП понимается плотность электронов только нескольких внешних (валентных) электронных конфигураций данного атома [4]. Остальные электроны совместно с ядром составляют остов атома. Использование МСМ в расчетах электронной структуры сжимающихся тел имеет естественные границы применимости, а именно, атомные остовы не должны перекрываться. В результате расчета можно получить электронную плотность в каждой точке элементарной ячейки, а затем – карту распределения этой величины на любом срезе.

В предыдущих публикациях МСМ применялся для объяснения или предсказания свойств конкретных реальных кристаллов [4–7]. В настоящей работе он впервые используется для анализа свойств виртуальных моделей.

### Построение моделей

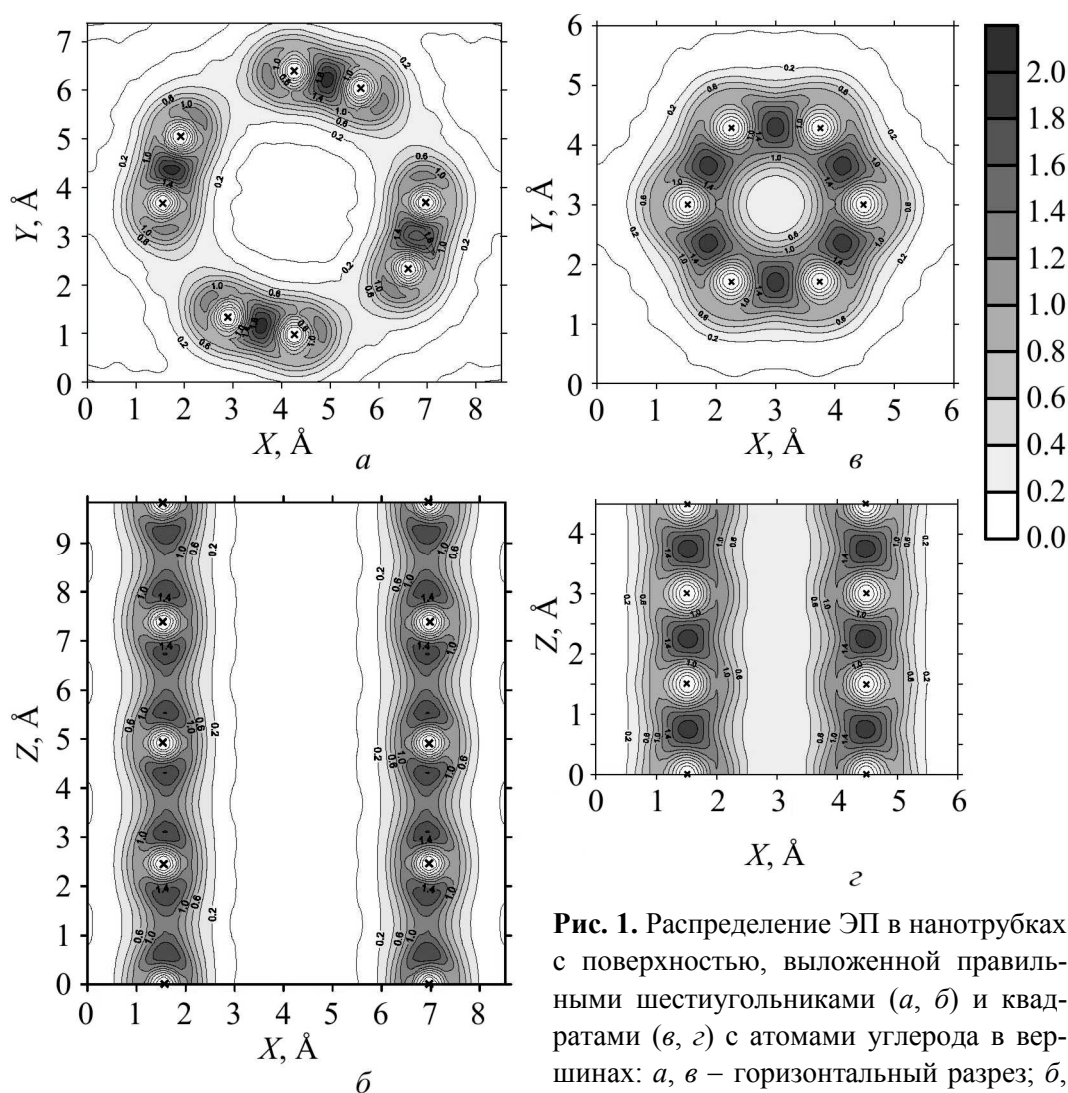
Для построения моделей можно пользоваться разными методиками. Наиболее общей является методика, когда основным звеном выбирается кольцо

из любого числа углеродных атомов. Атомы в кольце могут находиться на одинаковых расстояниях друг от друга или на разных, но расположенных в определенном порядке. Верхнее кольцо может наслаиваться на нижнее с заданным поворотом или без него и т.д.

Но можно в качестве звена выбрать сумму нескольких колец, построенных в определенном порядке. Так, из чередования суммы двух колец, находящихся друг от друга на расстоянии  $\sqrt{3}/2a$ , в котором атомы расположены на расстояниях:  $a - 2a - a - 2a$  (причем верхнее кольцо повернуто на один шаг по отношению к нижнему), получается трубка, поверхность которой будет состоять из гексагонов – равносторонних шестиугольников. Такая связь называется «креслом» [8,9], она построена на рис. 1,а,б. Если расстояния и между кольцами, и между атомами в кольце будут одинаковыми, то поверхность трубки будет состоять из квадратов (рис. 1,в,г). Наконец, совокупность трубок составляет кристалл определенной симметрии. В работе приводятся структуры, определяемые двумерными гексагональной (кресло) и квадратной решетками. Целенаправленное изменение распределения ЭП возможно при определенном изменении расстояния, а значит, и взаимодействия между ионами, составляющими кристалл. Расстояния между ионами в звене, между звеньями и, наконец, между трубками в моделях могут быть изменены отдельно для каждого из этих расстояний, а также в любой комбинации, что позволяет получать довольно широкий спектр различных видов распределения ЭП.

### **Модели, в которых расстояния между атомами углерода соответствуют связям в алмазе и графите при атмосферном давлении**

На рис. 1,а,б слева изображено распределение ЭП в двух взаимно перпендикулярных срезах модели углеродной трубки, максимально приближенной к реально существующим структурам. Ее однослойная поверхность состоит из гексагонов с расстояниями между ионами углерода  $d = C-C = 1.42 \text{ \AA}$  (аналогично структуре графита). Диаметр трубки  $D = 5.42 \text{ \AA}$ , расстояние между осями ближайших трубок  $c = 8.52 \text{ \AA}$ . Расстояние между ионами углерода в кольце меньше, чем между кольцами. Поэтому в первом случае связь между углеродами ковалентная, а во втором – ионная, т.е. более слабая. По всей длине трубок вдоль поверхности, как внутренней, так и внешней, имеются слои одинаковой по величине ЭП, что может предполагать электропроводность. В любых направлениях, перпендикулярных осям трубок, имеются области минимальной ЭП, что свидетельствует о невозможности в данном случае электропроводимости между трубками. Трубки в кристалле находятся на достаточно большом расстоянии, чтобы мало влиять друг на друга. (В данном случае  $c = 8.52 \text{ \AA}$ . Между ближайшими атомами соседних трубок  $8.52 - 5.42 = 3.1 \text{ \AA}$ , при этом достигается минимально возможное в данном расчете взаимодействие между трубками). ЭП на внешних поверхностях этих трубок быстро спадает до нуля на середине расстояния между ними.

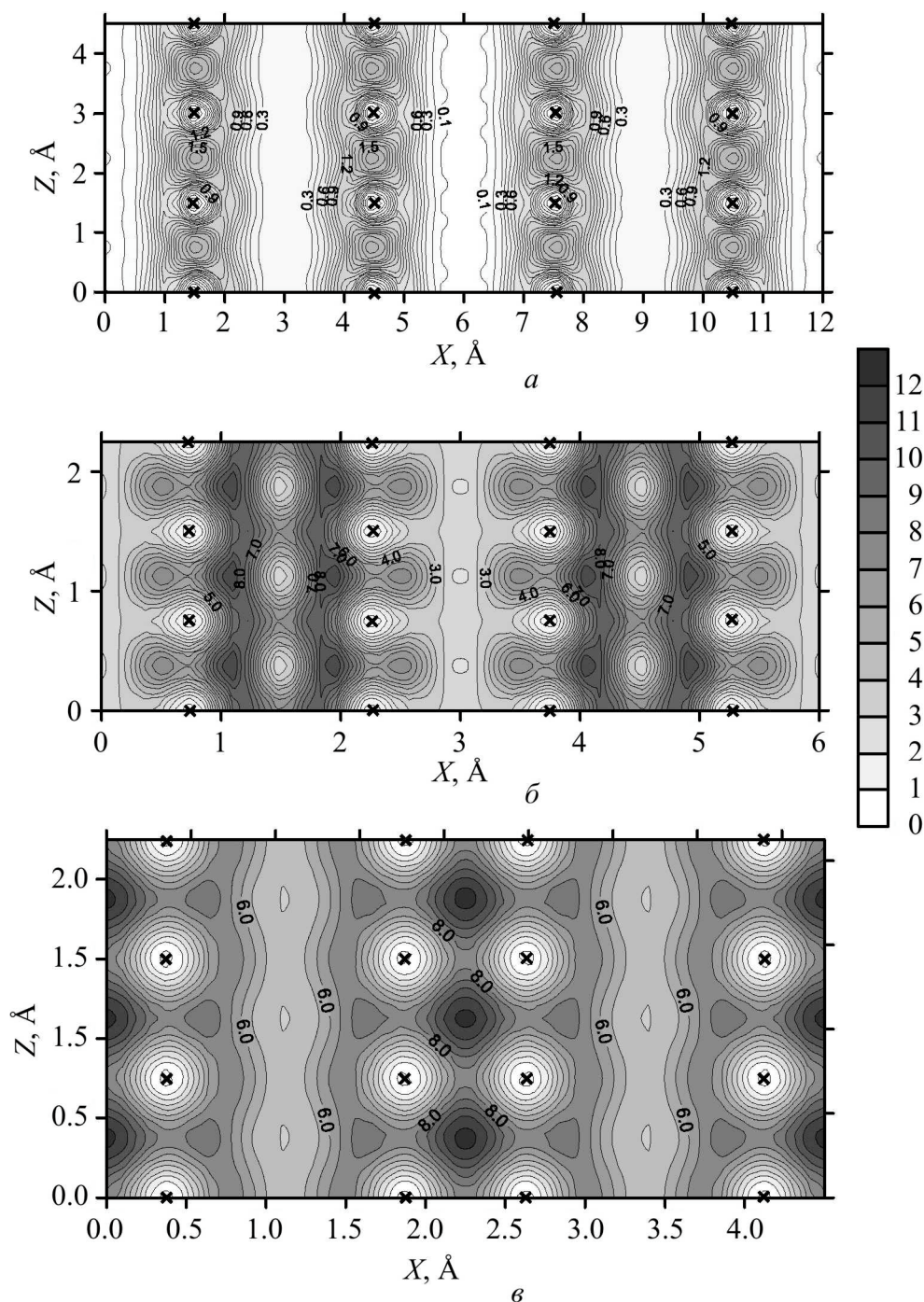


**Рис. 1.** Распределение ЭП в нанотрубках с поверхностью, выложенной правильными шестиугольниками (*а, в*) и квадратами (*в, з*) с атомами углерода в вершинах: *а, в* – горизонтальный разрез; *б, з* – вертикальный. Крестики – ионы углерода, цифры – ЭП в  $\text{e}/\text{\AA}^3$

На рис. 1, *в, з* изображено распределение ЭП в двух взаимно перпендикулярных срезах углеродной трубки, однослойная поверхность которой состоит из тетрагонов с расстояниями между ионами углерода как в кольце, так и между кольцами  $d = \text{C-C} = 1.5 \text{ \AA}$  (аналогично структуре алмаза). Диаметр трубки  $D = 3 \text{ \AA}$ . Расстояние между осями трубок  $c = 6 \text{ \AA}$ , поскольку расстояние между ионами углерода в кольце и между кольцами одинаковое, и связи между углеродами во всех случаях одинаковые, ковалентные, прочные. Соответственно минимальное взаимодействие между ближайшими атомами соседних трубок принимается на расстоянии, равном  $6 - 3 = 3 \text{ \AA}$ . Так же, как на рис. 1, *б*, по всей длине трубок вдоль поверхности, как внутренней, так и внешней, имеются слои одинаковой по величине ЭП. И в этой модели взаимное влияние трубок минимально.

### Сильно сжатые модели трубок

Изменение влияния трубок при их сближении последовательно показано на рис. 2. Как видим, это влияние минимально на рис. 2,*а*, поскольку ЭП между трубками приближается к нулю.



**Рис. 2.** Изменение ЭП в кристалле из нанотрубок с поверхностью, выложенной квадратами (вертикальный разрез): *а* – расстояние между осями трубок 6 Å; *б* – кристалл сжат в два раза, расстояние между осями трубок 3 Å; *в* – в кристалле, сжатом в два раза, расстояние между осями трубок дополнительно уменьшено до 2.25 Å

Распределение ЭП на вертикальном срезе трубки из тетрагонов, в которой все расстояния уменьшены вдвое, изображено на рис. 2,б. Расстояние между осями 3 Å. При этом исчезли признаки электропроводности по внешней поверхности трубки, а ЭП на внутренней поверхности резко возросла. Впечатление таково, что электроны сблизившихся трубок взаимно отталкиваются и увеличивают ЭП внутренних слоев.

На рис. 2,г трубки сближены до расстояния между осями 2.25 Å, а между ближайшими атомами соседних трубок – до 0.75 Å. Попытка получить бесконечный слой одной плотности между двумя трубками из тетрагонов при слиянии их внешних локальных ЭП привела к тому, что такого слоя не образовалось. Вместо него сформировался локальный сгусток высокой ЭП, связывающий ковалентно наперекрест четыре ближайшие иона двух колец.

### Заключение

В заключение можно сказать, что закономерности (наличие непрерывных линий одинаковой плотности по всей длине трубки, максимальной плотности между ионами и т.д.), вытекающие из сравнения реальной структуры с виртуальной, аналогичны. Это позволяет для дальнейшей работы использовать более простые модели.

1. И.М. Резник, Электронная плотность в теории свойств основного состояния кристалла, Наукова думка, Киев (1992).
2. И.М. Резник, ФНТ **22**, 524 (1996).
3. И.М. Резник, ФТВД **6**, № 3, 45 (1996).
4. В.А. Волошин, П.Н. Михеенко, В.В. Бабенко, В.Г. Бутько, И.М. Резник, Я.И. Южелевский, ФНТ **21**, 514 (1995).
5. В.В. Бабенко, В.Г. Бутько, В.А. Волошин, И.М. Резник, Е.В. Фоскарино, Письма в ЖЭТФ **61**, 643 (1995).
6. В.А. Волошин, А.А. Гусев, А.И. Дьяченко, И.М. Резник, ЖЭТФ **110**, 2135 (1996).
7. V.A. Voloshin, P.N. Mikheenko, A.A. Gusev, Supercond. Sci. Technol. **11**, 1146 (1998).
8. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London (1998).
9. А.Б. Елецкий, УФН **174**, 1191 (2004).

V.A. Voloshin, V.G. But'ko, A.A. Gusev, T.N. Shevtsova

### MODELS OF CARBON NANOTUBES AND ELECTRON-DENSITY DISTRIBUTION

Several models of carbon nanotubes, that are maximally approximated to real structures or virtual, have been constructed. Electron-density (ED) distribution in the tubes has been calculated. It is shown that a purposeful formation of regions of increased ED and of a definite shape is possible involving changes in the electric, magnetic and strength properties.

**Fig. 1.** ED distribution in nanotubes with the surface composed of regular hexagons ( $a$ ,  $\bar{b}$ ) and squares ( $\vartheta$ ,  $\varrho$ ) and with carbon atoms at vertices:  $a$ ,  $\vartheta$  – horizontal section;  $\bar{b}$ ,  $\varrho$  – vertical one. Small crosses – carbon ions, numerals – ED in  $\text{e}/\text{\AA}^3$

**Fig. 2.** Change in ED in crystal from nanotubes with the surface composed of squares (vertical section):  $a$  – distance between the axes of tubes makes 6  $\text{\AA}$ ;  $\bar{b}$  – double compression of the crystal, distance between the axes of tubes makes 3  $\text{\AA}$ ;  $\vartheta$  – in doubly compressed crystal, distance between the axes of tubes has been additionally decreased to 2.25  $\text{\AA}$

PACS: 61.72.Ff

V.A. Nadtochiy<sup>1</sup>, V.P. Alyokhin<sup>2</sup>, M.M. Golodenko<sup>1</sup>

## MICROPLASTICITY OF SUBSURFACE LAYERS OF DIAMOND-LIKE SEMICONDUCTORS UNDER MICROINDENTATION

<sup>1</sup>Slovyansk State Pedagogical University  
19 Gen. Batyuk St, Slovyansk, 84116, Donetsk Reg., Ukraine  
E-mail: slavgpi@slav.dn.ua

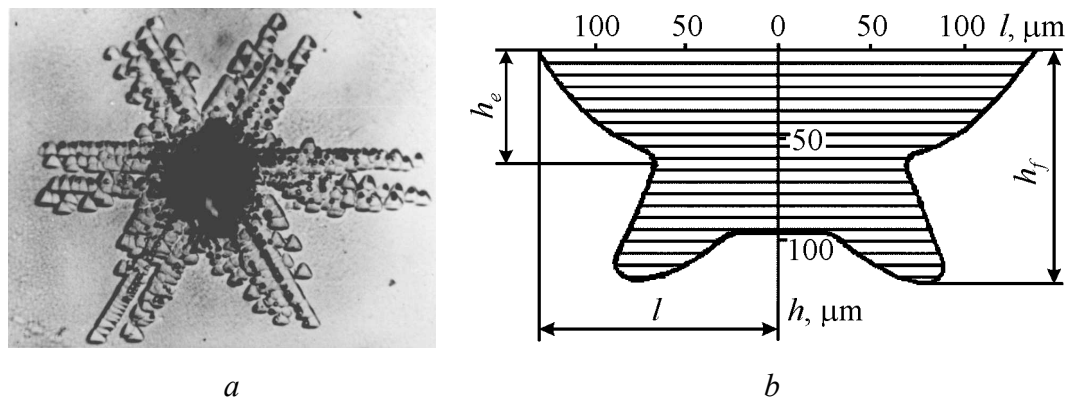
<sup>2</sup>Moscow State Industrial University  
16 Avtozavodskaya St, Moscow, 109280, Russia  
E-mail: topstaff@msiu.ru

*Experimental confirmations of the influence of the free surface of a chip on processes of plastic deforming under indentation such as a decrease of the effective activation energy of dislocations with reduction of load on the indenter and a considerable decrease of temperature of the beginning of polygonization processes, when annealing microhardness rosettes in the field of small impresses, are obtained. A possibility of dislocation motion by means of creeping at temperatures lower than brittleness threshold temperature was shown on the example of GaAs.*

The researches of last years have shown a possibility of plastic deformation in diamond-like chips below plasticity threshold temperature down to temperature of liquid nitrogen. However the mechanism by which the crystal form is changed is not completely clarified with reference to conditions of microindentation (the main technique of microplasticity detection in conditions of high brittleness of objects). A number of experimental data testifies to an essential influence of abnormal features of the facilitated origination and motion of dislocations in near-surface area of a chip on the general kinetics of the deforming of stuff, including the area below the brittleness threshold temperature. Considerations about possibility of non-dislocation mass transfer mechanism and about essential part of point defects in dislocation motion in covalent crystals under indentation have been suggested, though in the structural plan these problems have not been treated yet.

In this work a special role of the surface in dislocation motion facilitated, as contrasted to the motion in the volume, was investigated. By the straight structural methods on the example of GaAs the change of dislocation motion mechanism from slip to creeping at the transition into the temperature range of brittle failure has been shown. The point defects are playing the determining role in this process.

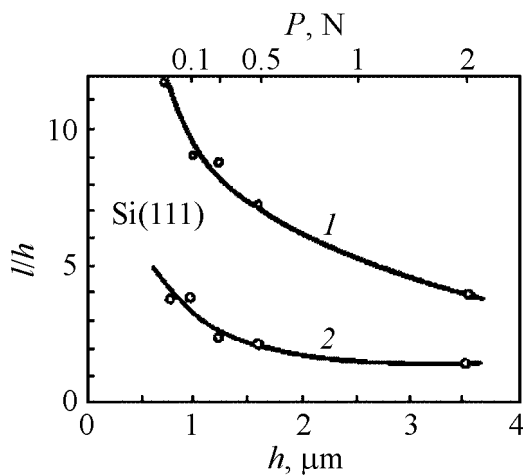




**Fig. 1.** A dislocation rosette near to the indenter impress on the plane (111) of Si single crystal (test temperature 1000 K) (a) and the deformed area detected by the level-by-level etching (b)

The tests were conducted on Si single crystals. The sample was deformed with indenter on plane (111) at 1000 K by means of the device PMT-3 equipped with a heater. After processing with the selective Sirtl etchant a characteristic rosette (Fig. 1,a) from dislocations moving in slip planes  $\{111\}$  inclined to the chip surface and intersecting it along directions  $\langle 110 \rangle$  was revealed near to the impress.

In Fig. 1,b the configuration of plastically deformed area obtained during the level-by-level analysis of dislocation structure is shown. The deformed area is shown in section along a ray of the rosette. It was important to find out how the deformed area changes at reduction of the penetration depth of the indenter into semiconductor. The ratios of the characteristic dimensions  $l/h_e$  and  $l/h_f$  were taken as criteria for estimation. Here  $l$  – the maximum ray length,  $h_e$  – bedding depth of rays,  $h_f$  – full bedding depth of dislocations.



**Fig. 2.** The change of the geometrical parameters  $l/h_e$  (curve 1) and  $l/h_f$  (curve 2) of the deformed area depending on the penetration depth of the indenter. For curve 1  $h = h_e$ , for curve 2  $h = h_f$

The results of researches in coordinates  $l/h = f(h)$  are represented in Fig. 2. The obtained data demonstrate evident tendency to primary propagation of dislocation half-loops of the rays in a thin near-surface layer i.e. to some stretching of the deformed area along the surface, while the size of the impress decreases. The observed regularities can be explained from a position that motility of dislocations increases when deformations are localized in a thin near-surface layer [1].

It was of interest to find out, how the energy parameters of plastic flowing under indenter change when deformation is localized in a thin near-

surface layer. With this purpose impresses of a standard Vickers indenter were made at temperature 300 K under loads from 25 up to 200 mN on a chemically polished surface of dislocationless mark GDG-10 Ge. Then indenter was removed and the chips were annealed in inert medium at different temperatures in the interval 700–800 K during 45 min. After detecting the dislocation structure in selective etchant the measurement of rays of maximum length were carried out (1-2 rays in each rosette). For each load the measurements were carried out on 25-30 rosettes.

A simple method of estimating the running velocity of single dislocations in chips with diamond grating from the analysis of dislocation rosettes detected near impresses and obtained at temperatures higher than the brittleness threshold or after the annealing of impresses made at room temperature was offered in [2]. The method is based on usage of an empirical equation for velocity of dislocations

$$v = B\tau^m \exp(-U/kT), \quad (1)$$

where  $U$  – activation energy of motion of dislocations;  $B$ ,  $m$  – constants;  $\tau$  – acting stresses,  $k$  – Boltzmann constant;  $T$  – absolute temperature. Having accepted stress acting on dislocation, which moves in the force field under indenter, according to [3]:

$$\tau = \frac{P(1-2\nu)y^2 - x^2}{\sqrt{6}\pi(y^2 + x^2)}, \quad (2)$$

where  $\nu$  – Poisson's ratio;  $P$  – load on indenter;  $x$ ,  $y$  – coordinates of an analyzed point, Kabler et al. [4] have derived the final relation for the maximum length of a rosette ray in the form

$$l \sim B^{\frac{1}{2m+1}} P^{\frac{m}{2m+1}} t^{\frac{1}{2m+1}} \exp\left(-\frac{U}{(2m+1)kT}\right), \quad (3)$$

where  $t$  – time of exposure under loading, constant  $m \approx 1$ .

This method allows to determine the value of activation energy of dislocation motion from the temperature relation  $\lg l = f(T^{-1})$ . The values of effective activation energy of growth of dislocation rays in a rosette with temperature depending on load on the indenter are adduced in Table.

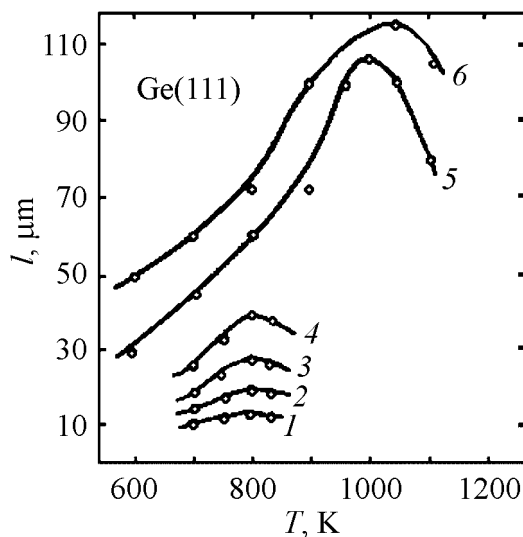
Table

| Load on indenter $P$ , mN | Activation energy $U_e$ , eV |
|---------------------------|------------------------------|
| 200                       | $0.59 \pm 0.09$              |
| 100                       | $0.51 \pm 0.23$              |
| 50                        | $0.3 \pm 0.2$                |
| 25                        | $0.26 \pm 0.08$              |

Adduced in Table values of  $U_e$  are much lower than that known from literature for Ge and obtained by direct measurement of the velocity of single dislocations and dislocations moving at the head of a line. Chaudhuri et al. [4] for dislocations

moving at the head of a line have received  $U = 1.6 \pm 0.05$  eV. The low limit of the spread corresponded to the highest tensions and upper one to the lowest. Kabler [5] has established that for single screw dislocations the activation energy  $U = 1.47$  eV at all stresses and for  $60^\circ$  it changes from 1.49 eV at  $\tau = 80$  MPa up to 2.25 eV at  $\tau = 8$  MPa. According to Schäfer [6], who investigated mobility of stabilized single dislocations in the stress range 1–150 MPa, the activation energy is  $1.62 \pm 0.1$  eV. Johnson [7] for high levels of stresses (up to 600 MPa) adduces  $U = 1.4$ –2.2 eV.

Our data in coordinates  $l = f(T)$  are adduced in Fig. 3. The curves 5 and 6 are taken from [8]. They also are obtained while testing Ge single crystals on a plane (111), but at loads on indenter of 1 kN and 2 kN. It is known [8] that the maxima on curve  $l = f(T)$  correspond to homologous temperature  $t^* = T/T_m \approx 0.85$  ( $T_m = 1209$  K – Ge melting temperature) at which a sharp temperature dependence of critical shearing stress begins. At the annealing temperature  $t > t^*$  the process of formation of a dislocation rosette is more and more determined by the development of polygonization processes which hamper the scattering of dislocations in their slip planes. In the mentioned temperature range the rapid deceleration of growth of dislocation rays is observed. The value  $t^*$  characterizes a changing of the plastic deformation mechanism. It is intimately connected to rigidity of the crystal lattice relatively to motion of dislocations [8]. The results in Fig. 3 demonstrate that while load on the indenter is decreasing the maximum on the curves  $l = f(T)$  is essentially moving into the area of lower temperatures down to  $t \approx 0.55$ .



**Fig. 3.** Dependence of ray length of a dislocation rosette on the annealing temperature for the samples tested at room temperature by microindenting with different loads on the indenter  $P$ ,  $10^{-3}$  N: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200, 5 – 1000, 6 – 2000

The results of the first and second series of experiments testify to changes of plastic deformation conditions at indenting thin near-surface layers of diamond-like semiconductors.

It was shown [9,10] that conditions of slip of dislocation loops resting on the surface of the chip do not correspond directly to any model [10–12] owing to essential influencing of the surface on motion of dislocations. Shown on the example of Ge and Si [1] the capability of the surface to act as a source and sink for vacancies comes to the accelerated movement of steps as a result of channel diffusion of point defects that eases the motion of bends. It is marked [13] that shape and size of dislocation loops at their thermally actuated slip in Ge and Si are largely determined by vacancy

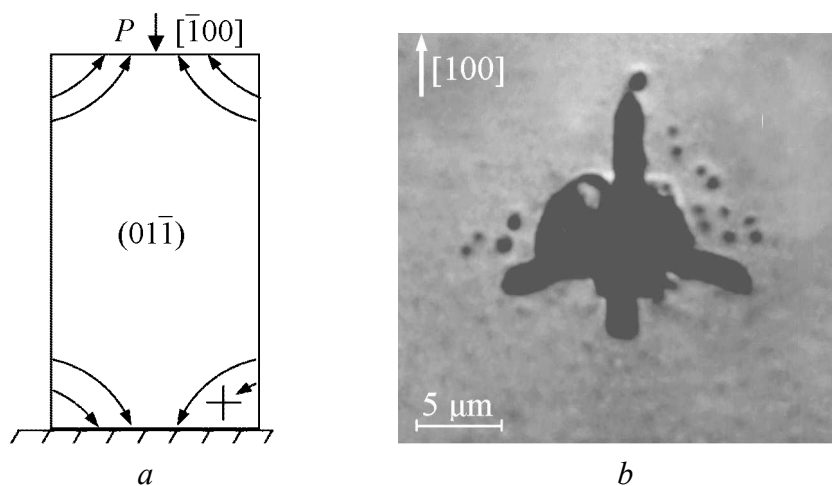
equilibrium concentration and rate of their diffusion, while in combinations  $A_3B_5$ , where differences in motility of adjacent  $60^\circ$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  dislocations are very great, these parameters are determined mainly by concentration and rate of diffusion of vacancies of a definite type.

The determining role of point defects in the facilitated motion of dislocation loops near to the chip surface is demonstrated in our experiments on microindentation. The experiments were conducted in the temperature range of brittle failure of diamond-like semiconductors. The scattering of dislocations near to an indenter impress in the mentioned semiconductors at  $T \approx 300$  K is not detected by optical methods [14] because of availability and stringent directivity of covalent bonds. At the same time experiments on the uniaxial pressing of Ge [15–18] as well as our experiments on microindentation of GaAs demonstrate a capability of scattering of dislocations if a chip with the marked impresses is subjected to a long-term deformation by uniaxial pressing.

GaAs (AGChT-1-25a-1) single crystals in the shape of rectangular parallelepipeds with dimensions of ribs  $2.4 \times 3.1 \times 3.2$  mm oriented in the stated succession accordingly to crystallographic directions  $[01\bar{1}]$ ,  $[011]$  and  $[100]$  (Fig. 4,*a*) were used. The impresses were put on the lateral surfaces  $(01\bar{1})$  and  $(0\bar{1}1)$  at loads on the indenter of 200 mN. Then the sample was pressed along the direction  $[100]$  up to the stress  $\sigma = 83$  MPa and was maintained under loading during 120 h at 300 K. After the removing of loading the dislocation structure shown in Fig. 4,*b* was detected near to the impress by means of selective chemical etching. Each couple of pits introduces apparently outlets of prismatic half-loop having stepped aside from the area of stress concentration by creeping. In Fig. 4,*a* the flow of vacancies from the right-hand side to the indenter impress is represented with the broken lines.

Under the uniaxial loading by pressure  $p = \sigma_{xx}$  the equilibrium vacancy concentration on end faces reduces to [10,19]:

$$C = C_0 \exp(-\sigma_{xx} V_a / kT), \quad (4)$$



**Fig. 4.** The deformed sample of GaAs with the marked indenter impress (labeled with a dagger). The arrows indicate flows of vacancies (*a*). The dislocation structure near to the indenter impress (*b*)

where  $C_0$  – equilibrium vacancy concentration in the unloaded chip,  $V_a$  – atomic volume. For lateral surfaces  $p = 1/3\sigma_{xx}$  and  $C = C_0 \exp(-\sigma_{xx}V_a/3kT)$ . The flow of vacancies from the lateral surfaces to the end faces (and to the indenter impress) appears owing to the arising difference of concentrations. Simultaneously the flow of atoms in opposite direction appears. Near to an impress there is a supersaturation on interstitial sites [20]. Prismatic interstitial dislocation loops can arise under the action of stresses and mentioned supersaturation. The flow of vacancies will promote their movement and partial stress relief near to the impress.

Thus in near-surface layers of diamond-like semiconductors the process alternate to the thermally actuated mechanism of overcoming high Peierls barriers by the slip of dislocations is realized. The thermally actuated mechanism requires, in the brittle failure field, stresses of the order of idealized shear strength of chips. It was shown that at high temperatures the motion of dislocations near to the surface can occur owing to simultaneous slipping and creeping [1]. That conditions high mobility of dislocations.

1. *L.S. Milevskiy, I.L. Smolskiy*, Fizika Tvyordogo Tela **16**, 1028 (1974).
2. *I.V. Gridneva*, Ph. D. Thesis, Kiev Polytechnic Institute, Kiev (1970).
3. *B. Rösner*, Acta Phys. Acad. Sci. Hungarical **20**, 289 (1966).
4. *A.R. Chaudhuri, J.R. Patel, L.G. Rubin*, J. Appl. Phys. **33**, 2736 (1962).
5. *M.N. Kabler*, Phys. Rev. **131**, 54 (1963).
6. *C. Schäfer*, Phys. Status Solidi **19**, 297 (1967).
7. *O.W. Johnson*, J. Appl. Phys. **36**, 3247 (1965).
8. *V.I. Trefilov, L.I. Datsenko, Yu.V. Milman, M.Ya. Skorokhod, I.V. Gridneva*, Metallofizika № 24, 187 (1968).
9. *L.S. Milevskiy, I.L. Smolskiy*, Doklady Akademii Nauk SSSR **212**, 591 (1973).
10. *V.P. Alyokhin*, Physics of Strength and Plasticity of Surface Layers of Stuffs, Nauka, Moscow (1983) (in Russian).
11. *V.V. Rybin, A.N. Orlov*, Fizika Tvyordogo Tela **11**, 3251 (1969).
12. *B.V. Petukhov*, Fizika Tvyordogo Tela **13**, 3679 (1971).
13. *L.S. Milevskiy, I.L. Smolskiy*, Fizika Tvyordogo Tela **17**, 1333 (1975).
14. *Yu.S. Boyarskaya, D.Z. Grabko, M.S. Kats*, Physics of microindenting processes, Shtiintsa, Kishinev (1986) (in Russian).
15. *V.P. Alyokhin, V.A. Nadtochiy, N.K. Nechvolod, M.Kh. Shorshorov*, Structure Defects in Semiconductors, Institute of Physics of Semiconductors, Novosibirsk (1973) (in Russian).
16. *V.P. Alyokhin, V.A. Nadtochiy, N.K. Nechvolod, M.Kh. Shorshorov*, Single Crystals of High-melting, Rare Metals, Alloys and Combinations, Science, Moscow (1977) (in Russian).
17. *V. Nadtochiy, N. Nechvolod, N. Golodenko*, Functional Materials **10**, 702 (2003).
18. *M.K. Nechvolod, M.M. Golodenko, V.O. Nadtochiy, Yu.M. Gritsenko, D.G. Sushchenko*, Zhurnal Fizichnykh doslidzhen' **4**, 298 (2000).
19. *A.M. Kosevich*, Uspekhi Fizichnykh Nauk **114**, 509 (1974).
20. *Yu.I. Golovin, A.I. Tyurin*, Fizika Tvyordogo Tela **42**, 1818 (2000).

PACS: 62.50.+p

О.Л. Хейфец<sup>1</sup>, А.Н. Бабушкин<sup>1</sup>, С.Н. Шкерин<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ИТТРИЯ

<sup>1</sup>Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
ул. Академическая/С. Ковалевской, 22/20, г. Екатеринбург, 620219, Россия

*Методом импедансной спектроскопии исследованы электрические свойства оксидов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  при давлениях 15–45 GPa. Определены области существования в оксидах фазовых переходов. Исследовано влияние замены части кислорода на серу.*

В настоящей работе выполнены исследования импеданса соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ . Изучение сложных сверхпроводящих оксидов, находящихся в условиях сверхвысоких сжатий, методом импедансной спектроскопии до сих пор не проводилось.

Для генерации давлений до 50 GPa использовали камеру высокого давления с наковальнями типа закругленный конус–плоскость из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо». Эти камеры были впервые предложены для создания статических давлений мегабарного диапазона Л.Ф. Верещагиным и Е.Н. Яковлевым [1].

В экспериментах использовали закругленный конус с радиусом приблизительно 1 см. Толщина образцов, измеренных в месте контакта наковален после обработки, составляла 2–15  $\mu\text{m}$ . Диаметр контактного пятна  $\sim 0.2$  mm. Погрешность оценки давления зависит от механических свойств сжатого материала и не превышает 15% для диапазона 15–50 GPa.

Электрические свойства образцов исследовали методом импедансной спектроскопии в области частот  $1\text{--}10^5$  Hz на приборе Solartron FRA 1174. Для исключения электрического пробоя напряжение на образце не превышало 20 mV.

При анализе результатов учитывали вклад импеданса наковален в общий импеданс. Описание результатов осуществляли по схеме, в которую введены элементы, характеризующие различные процессы, происходящие в образце: сопротивление, емкость, элемент постоянной фазы (ЭПФ). Импеданс ЭПФ

описывается выражением  $Z = A i \omega^{-n}$  (где  $\omega$  – частота,  $A$  – постоянная, не зависящая от частоты,  $n$  – величина показателя степени ЭПФ).

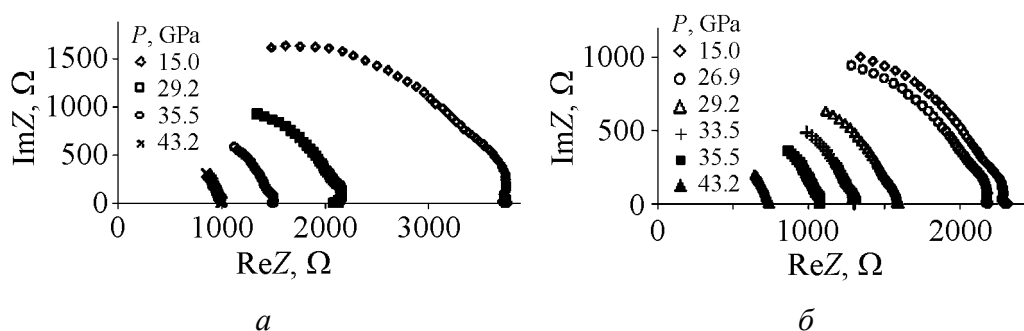
Концепция ЭПФ часто используется при моделировании импеданса сложных электрохимических систем и позволяет анализировать эффекты, которые затруднительно исследовать прямыми способами (дополнительный транспорт заряда, шероховатость и неоднородность поверхности электродов и т.п.) [2].

Необходимо подчеркнуть, что процессы составления и проверки электрической эквивалентной схемы (позволяющей определить из годографов вклады в импеданс от исследуемого образца и контактов электрод/образец, величину  $n$ ) весьма трудоемки и выбор такой схемы не всегда является однозначным [2]. Поэтому в настоящей работе мы не приводим составленные эквивалентные схемы, рассматривая их как предварительные. Кроме того, на данных образцах нам не удалось выделить вклад в сопротивление ячейки от образца и границы электрод/образец на низких частотах, поскольку при этих частотах сопротивление ячейки превышает 20 МΩ.

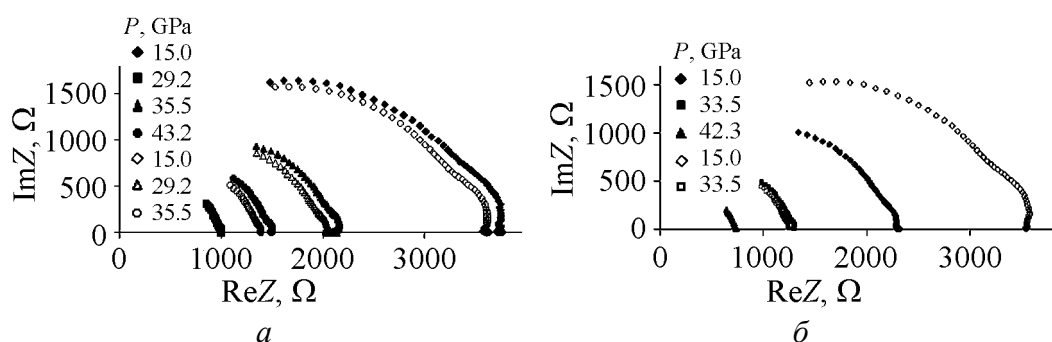
Были получены годографы импеданса  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  при давлениях 15–50 GPa при комнатной температуре и исследованы частотные зависимости проводимости при указанных давлениях. Анализ вида годографов, а также зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и сопротивления на постоянном и переменном токе от давления позволил определить области существования фазовых переходов в исследуемых соединениях. Показано влияние на свойства этих соединений замены части кислорода на серу.

При нормальном давлении оксиды  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  являются сверхпроводниками с температурой сверхпроводящего перехода соответственно 67 и 62 К. Удельная проводимость при 300 К составляет 3.98  $\mu\text{S}/\text{m}$  для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  и 0.87  $\mu\text{S}/\text{m}$  для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ .

На рис. 1 приведены годографы импеданса для исследованных образцов при нагружении. Годографы импеданса для обоих образцов хорошо аппроксимируются полуокружностью в области высоких частот. Центр полуокружности смещен ниже оси абсцисс. С ростом давления сопротивление, отсекаемое полуокружностью при низких частотах, уменьшается. При повышении



**Рис. 1.** Годографы импеданса образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  (а) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  (б) при нагружении

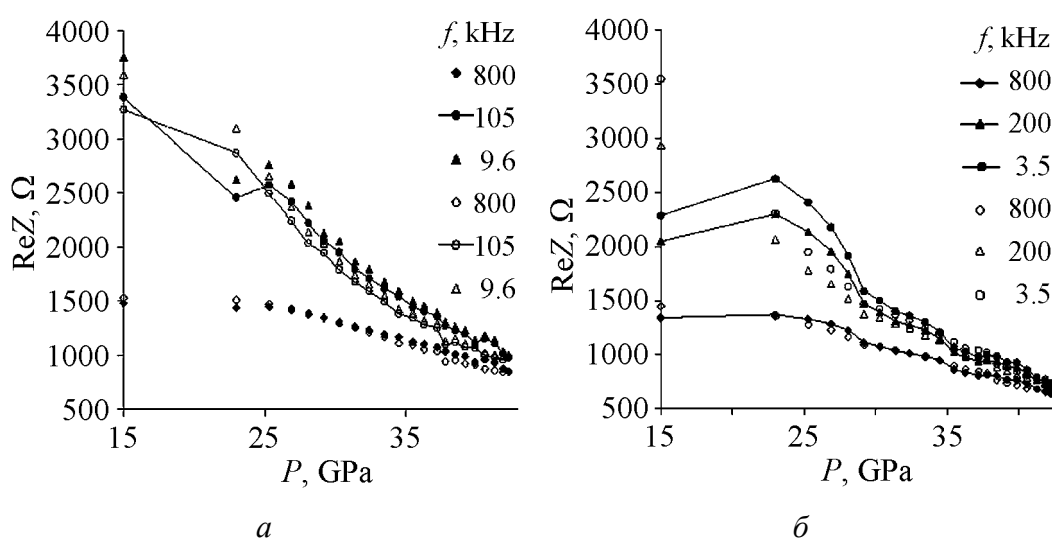


**Рис. 2.** Годографы импеданса образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  (а) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  (б) при нагружении и снятии нагружения

давления вид низкочастотной части годографа искажается. Искажения наблюдаются в областях давлений 27–28 и 36–37 GPa для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  и 23–26 и 31–33 GPa для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ . При разгрузке образцов годограф импеданса для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  лежит ниже, чем при нагружении, а для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  – выше. С ростом давления различие годографов уменьшается (рис. 2).

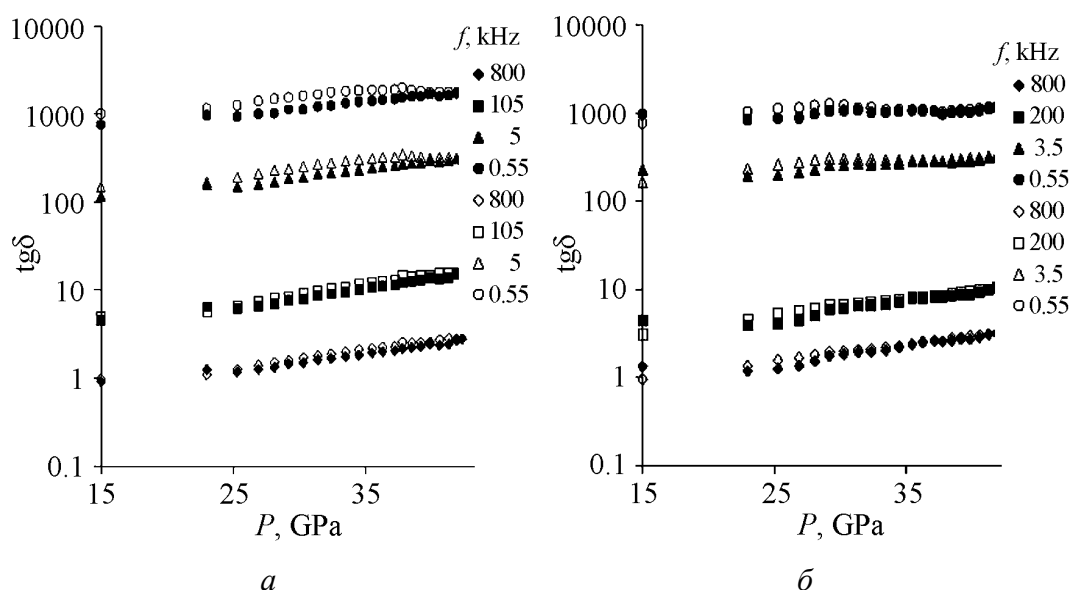
На рис. 3 представлены зависимости сопротивления от давления при разных частотах переменного тока. С ростом давления сопротивление уменьшается. Небольшие его скачки наблюдаются в области давлений 23–25 и 37–40 GPa для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  и 23–25 и 36–38 GPa для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ .

На зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  (рис. 4) обнаружены максимумы в области давлений 38–40 GPa для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  и 29–32 и 35–36 GPa для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ . Наличие максимума свидетельствует о возникновении вблизи этой области фазового перехода (максимум  $\text{tg}\delta$  может предшествовать фазовому переходу).



**Рис. 3.** Барические зависимости сопротивления образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  (а) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  (б) при разных частотах переменного тока  $f$





**Рис. 4.** Барические зависимости  $\text{tg}\delta$  образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  (а) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  (б) при разных частотах переменного тока  $f$

Из проведенных исследований были сделаны следующие выводы.

В соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  существует обратимый фазовый переход при давлениях 38–40 ГПа, а в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  – при 30–32 и 36–38 ГПа. Замена части кислорода на серу приводит к смещению области фазового перехода в область более низких давлений и к появлению дополнительного фазового перехода.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ek-005-X1), гранта CRDF и Министерства образования РФ (BRHE, Post Doctoral Fellowship, award EK-005-X1, annex 7, No Y1-05-09).

1. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
2. *Impedance Spectroscopy*, J.R. Macdonald (ed.), Wiley, N.Y. (1988).

*O.L. Kheifets, A.N. Babushkin, S.N. Shkerin*

## INFLUENCE OF PRESSURE ON PROPERTIES OF COMPLEX YTTRIUM OXIDES

The electrical properties of oxides  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  at pressure 15–45 GPa have been investigated by the method of impedance spectroscopy. The regions for the existence of phase transitions are determined. The influence of substitution of a part of oxygen by sulphur was investigated.

**Fig. 1.** Hodographs of impedance for samples of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  (a) and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  (b) at loading

**Fig. 2.** Hodographs of impedance for samples of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  (a) and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  (b) at loading and unloading

**Fig. 3.** Barometric dependences of the resistance for samples of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  (a) and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  (b) at different frequencies  $f$  of the alternating current

**Fig. 4.** Barometric dependences of  $\text{tg}\delta$  for samples of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$  (a) and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$  (b) at different frequencies  $f$  of the alternating current

PACS: 81.40.-z, 81.40.Vw

Б.М. Эфрос<sup>1</sup>, О.В. Прокофьева<sup>1</sup>, С.В. Гладковский<sup>2</sup>, Л.В. Лоладзе<sup>1</sup>,  
В.Р. Бараз<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ НА РАЗУПЛОТНЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ С МЕТАСТАБИЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

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

<sup>2</sup>Уральский государственный технический университет  
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия

*Изучены структурные и фазовые превращения в метастабильных аустенитных сталях на основе Fe–Cr–Ni- и Fe–Mn–Cr-твердых растворов при термомеханической обработке (ТМО). Реализация данных превращений в исследованных сталях с метастабильным аустенитом при пластической деформации под давлением и/или отпуске в цикле ТМО сопровождается повышением комплекса механических свойств.*

### Введение

Для слабостареющих нержавеющей сталей эффективным способом достижения высоких значений прочностных свойств является ТМО [1]. В этой связи в работе изучены деформационно-мартенситные превращения (ДМП) в сталях на основе системы Fe–Cr–Ni(Mn) с разной стабильностью аустенита при деформации в цикле ТМО.

### Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили как сталь 01X18H10Г3С2М2 (ЗИ98) со стабильным аустенитом, так и стали 01X17H8Г2С1.5 (ЗИ126) и 03Г21Х13 с метастабильным аустенитом. Предварительную пластическую деформацию сталей в цикле ТМО осуществляли методами холодного волочения и гидроэкструзии (ГЭ).

В работе исследовали структурно-фазовое состояние указанных сталей в зависимости от степени пластической деформации и последующего отпуска с помощью рентгеноструктурного анализа, дилато- и волюмометрии, а также испытаний на растяжение стандартных образцов.

### Результаты эксперимента и обсуждение

Для нержавеющей сталей с различной стабильностью аустенита достижение высоких значений прочности обеспечивается ТМО. Ведущая роль ее заключительной операции (отпуска) проявляется в этих сталях благодаря структурным изменениям, подготовленным предшествующим деформированием [1,2].

Эффективность ТМО сталей данного класса тесно связана с проблемой стабильности  $\gamma$ -твердого раствора и полнотой протекания ДМП. При этом существует прямая зависимость интенсивности упрочнения от объемной доли  $\alpha$ -фазы деформации. Наиболее продуктивно присутствие  $\alpha$ -мартенсита сказывается при отпуске.

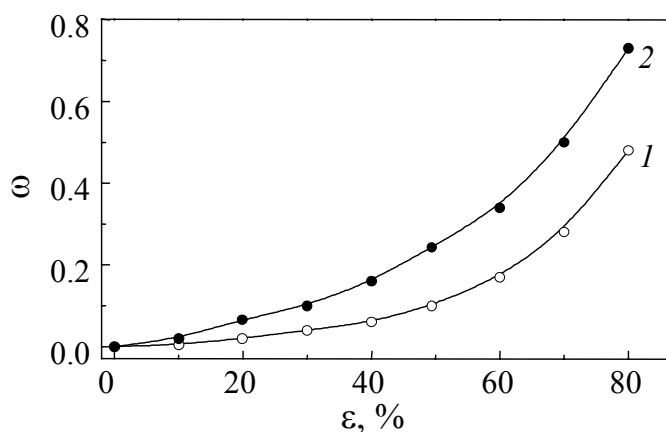
В цикле ТМО аустенитных сталей важная роль пластического деформирования представляется вполне очевидной. При этом необходимо учитывать, что пластическая деформация является одновременно причиной возникновения в материале несплошностей, эволюция которых способна привести к необратимому разрыхлению и последующему разрушению.

На рис. 1 для исследованных сталей ЗИ98 и ЗИ126 приведены кривые, описывающие зависимость показателя поврежденности  $\omega$  от величины деформации при волочении. Видно, что характер изменения  $\omega$  связан со стабильностью  $\gamma$ -фазы по отношению к ДМП, протекающему в ходе пластического течения.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что при холодном волочении наблюдается процесс накопления несплошностей, который более активен при деформации метастабильной стали ЗИ126. В ней с большей вероятностью могут быть получены критические значения показателя поврежденности  $\omega_{cr}$  [3].

Необходимо отметить, что эффективность накопления поврежденности в металлических материалах может быть ослаблена за счет регулирования реализуемой схемы напряженного состояния при деформации [4].

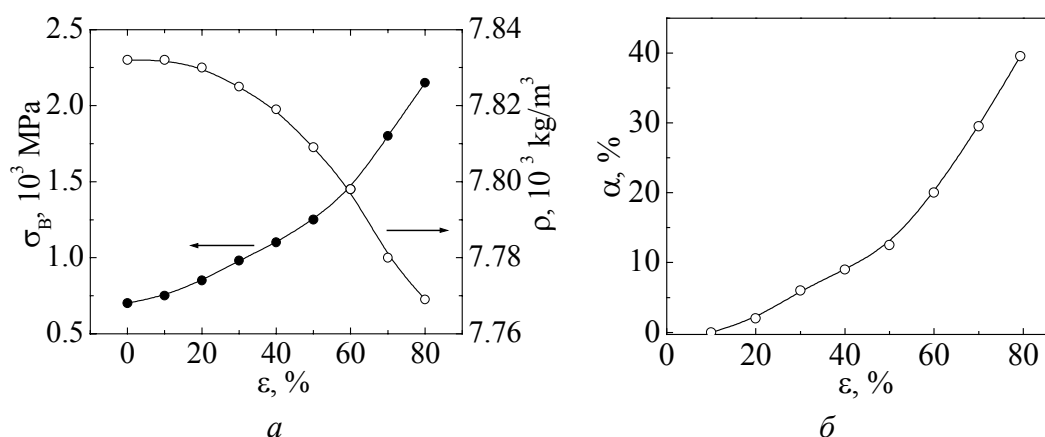
Для наиболее известных способов обработки металлов давлением [5] низкие значения показателя напряженного состояния  $\eta$  ( $\eta = \sigma/T$ , где  $\sigma$  – среднее



**Рис. 1.** Накопление поврежденности  $\omega$  в процессе холодного волочения сталей ЗИ98 (1) и ЗИ126 (2)

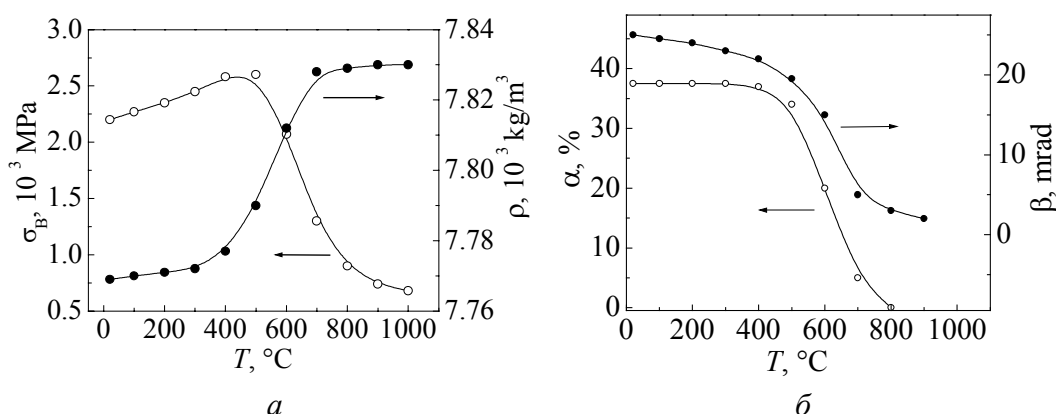
гидростатическое напряжение ( $\sigma = -P$ ,  $T$  – интенсивность касательных напряжений) достигаются при использовании технологий деформирования под давлением, например ГЭ. Для указанного способа нагружения  $\eta \approx (-6.0) - (-1.15)$ , в то время как для схемы обычного волочения  $\eta \approx (-1.15) - 0.5$  [4].

На рис. 2 представлены зависимости изменения предела прочности  $\sigma_B$ , плотности  $\rho$ , а также объемной доли  $\alpha$ -мартенсита от степени деформации  $\varepsilon$  при холодном волочении метастабильной стали ЗИ126.



**Рис. 2.** Изменение предела прочности  $\sigma_B$ , плотности  $\rho$  (а) и количества  $\alpha$ -мартенсита (б) в зависимости от степени деформации  $\varepsilon$  при холодном волочении метастабильной стали ЗИ126

В результате холодного волочения стали ЗИ126 со степенью обжатия  $\varepsilon \approx 80\%$  предел прочности  $\sigma_B$  увеличивается примерно в 3 раза. При этом количество  $\alpha$ -мартенсита деформации достигает  $\sim 40\%$ . Одновременно наблюдается разрыхление стали, о чем свидетельствует снижение плотности  $\rho$ . Изменение указанных характеристик для степени обжатия  $\varepsilon = 80\%$  при последующем отпуске стали ЗИ126 (нагрев холоднодеформированных образцов проводился в интервале температур  $T = 0 - 1000^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 h) приведено на рис. 3.



**Рис. 3.** Влияние температуры отпуска  $T$  на изменение предела прочности  $\sigma_B$  и плотности  $\rho$  (а), а также объемной доли  $\alpha$ -мартенсита деформации и физической ширины рентгеновской линии  $(220)_{\gamma\beta}$  (б) в стали ЗИ126

Видно, что восстановление  $\rho$  в ходе последующего отпуска происходит в температурном интервале  $\Delta T \approx 400\text{--}700^\circ\text{C}$ . При этом можно отметить, что дальнейшее повышение температуры отпуска практически не изменяет величину плотности.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что в процессе ТМО метастабильной стали ЗИ126 наиболее высокий уровень прочностных свойств достигается при последующем отпуске в интервале  $\Delta T \approx 500^\circ\text{C}$  (рис. 3). Наблюдаемое уменьшение плотности  $\Delta\rho \approx 0.7\%$  (см. рис. 2) отражает развивающийся процесс разрыхления в результате формирования и эволюции дефектной структуры. Изменение величины  $\rho$  следует связать, по-видимому, в основном с образованием упругоравновесных субмикротрещин, возникающих в вершинах дислокационных скоплений, и появлением  $\alpha$ -мартенсита деформации [6]. Поскольку отпуск стали ЗИ126 приводит к полному восстановлению исходной величины  $\rho$ , можно считать, что процесс разрыхления не выходил за пределы докритического роста микротрещин. Кроме того, эффект восстановления  $\rho$  дополнительно усиливается протекающим обратным  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращением.

Как было отмечено выше, способность аустенитных сталей (особенно с метастабильной  $\gamma$ -фазой) к накоплению несплошностей может регулироваться путем выбора такой схемы деформирования, при которой доминирующими становятся сжимающие напряжения.

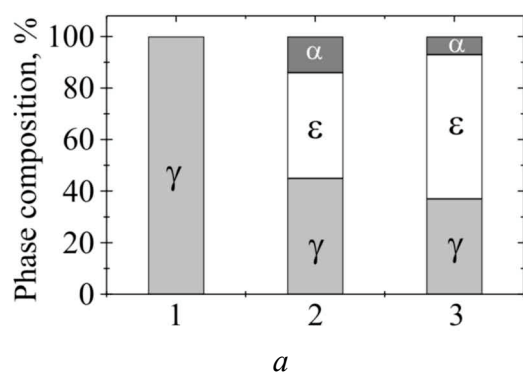
В этой связи в работе были выполнены эксперименты по деформированию методами ГЭ и одноосного растяжения (для сравнения) метастабильной аустенитной стали 03Г21Х13. Результаты данных исследований, характеризующие фазовый состав и механические свойства в исходном состоянии (закалка от  $1050^\circ\text{C}$ ) и после ГЭ со степенью обжатия  $\varepsilon = 30\%$ , приведены на рис. 4.

Видно, что после ГЭ сталь 03Г21Х13 испытывает активное ДМП (прирост  $\varepsilon$ -фазы составляет  $56\%$ , а  $\alpha$ -мартенсита –  $7\%$ ).

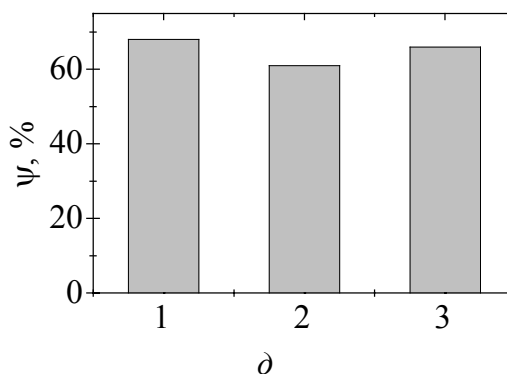
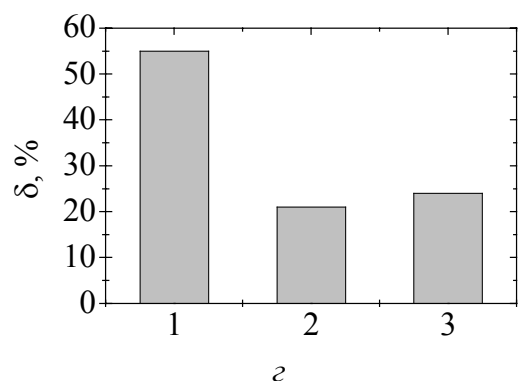
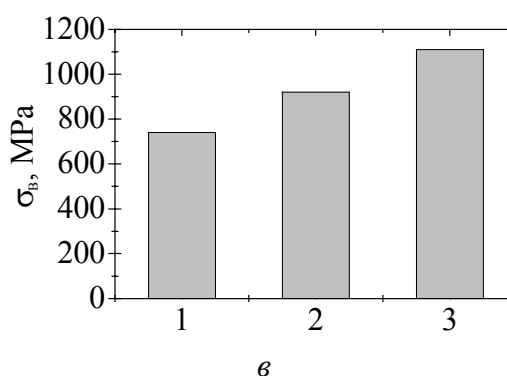
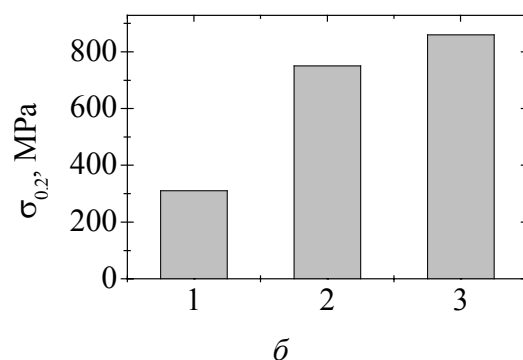
В то же время после деформации растяжением сталь 03Г21Х13 при сопоставимой полноте развития  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -ДМП характеризуется более высокой интенсивностью образования  $\alpha$ -мартенсита ( $C_\alpha \approx 14\%$ ). Наблюдаемое снижение содержания  $\alpha$ -мартенсита после ГЭ можно отнести за счет эффекта подавления  $\gamma$ ,  $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращения при деформации под давлением. Необходимо отметить, что дополнительный вклад в упрочнение метастабильной стали 03Г21Х13 при ГЭ может быть вызван образованием деформационных двойников в  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -фазах.

### Выводы

Для аустенитных сталей на основе системы Fe–Cr–Ni эффективным способом достижения высоких значений прочностных свойств является ТМО. Однако при пластической деформации в цикле ТМО наблюдается разрыхление аустенитных сталей вследствие накопления несплошностей (микропор и микротрещин), которое заметнее проявляется в сталях с метастабильным аустенитом.



**Рис. 4.** Влияние пластической деформации на фазовый состав (а) и механические свойства (б–д) стали 03Г21Х13 ( $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$ ): 1 – исходное состояние; 2 – растяжение ( $\epsilon = 30\%$ ); 3 – ГЭ ( $\epsilon = 30\%$ )



В этой связи более эффективно осуществлять деформацию под давлением, например ГЭ.

Более высокая интенсивность деформационного упрочнения при ГЭ метастабильной стали на основе системы Fe–Cr–Mn связывается с реализацией мартенситного  $\gamma \rightarrow \epsilon$ -ДМП и активизацией процессов деформационного двойникования в  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -фазах.

1. С.В. Грачев, В.Р. Бараз, Теплостойкие коррозионно-стойкие пружинные стали, Металлургия, Москва (1979).
2. В.Р. Бараз, МиТОМ № 10, 17 (1987).
3. А.А. Богатов, О.И. Мижирецкий, С.В. Смирнов, Ресурс пластичности металлов при обработке давлением, Металлургия, Москва (1984).
4. Б.И. Береснев, К.И. Езерский, Е.В. Трушин, Б.И. Каменецкий, Высокие давления в современных технологиях обработки материалов, Наука, Москва (1988).

5. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос, Физическая механика гидростатической обработки материалов, ДонФТИ НАН Украины, Донецк (2000).
6. Б.М. Эфрос, ФТВД **8**, № 2, 82 (1998).

*В.М. Efros, O.V. Prokofyeva, S.V. Gladkovskii, L.V. Loladze, V.R. Baraz*

## EFFECT OF STRESS-STRAIN STATE ON FRACTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF METASTABLE STEELS

The deformation structure and phase transformations in metastable austenitic steels based on Fe–Cr–Ni- and Fe–Mn–Cr-solid solutions at thermomechanical treatment are studied. The realization of these transformations in the investigated metastable austenitic steels at plastic deformation and tempering in the whole cycle of thermomechanical treatment is accompanied by the changes of their mechanical properties.

**Fig. 1.** Accumulation of structure damage  $\omega$  during cold drawing of steels 3И98 (1) and 3И126 (2)

**Fig. 2.** Changes in ultimate strength  $\sigma_B$ , density  $\rho$  ( $a$ ) and quantity of  $\alpha$ -martensite ( $\delta$ ) depending on degree of deformation  $\varepsilon$  at cold drawing of metastable steel 3И126

**Fig. 3.** Influence of tempering temperature  $T$  on changes in ultimate strength  $\sigma_B$  and density  $\rho$  ( $a$ ), as well as on volume fraction of deformation  $\alpha$ -martensite and physical width of the  $(220)_\gamma$  X-ray line ( $\delta$ ) in steel 3И126

**Fig. 4.** Influence of plastic deformation on phase composition ( $a$ ) and mechanical properties ( $\delta$ – $\vartheta$ ) of steel 03Г21Х13 ( $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$ ): 1 – initial state; 2 – tension ( $\varepsilon = 30\%$ ); 3 – HE ( $\varepsilon = 30\%$ )



PACS: 71.20.Be, 75.10.Lp

В.И. Вальков, А.В. Головчан

# ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ MnAs ПРИ ИНДУЦИРОВАННЫХ ДАВЛЕНИЕМ МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДАХ «ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН»

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

*Первопринципным методом FP-LMTO исследовалось основное состояние MnAs с гексагональной ( $B8_1$ ) и искаженной ромбической ( $B31$ ) кристаллической структурой. Показано, что в этом соединении при изменении объема решетки происходит непрерывный переход от высоко- к низкоспиновому состоянию. Исходя из результатов расчета полной энергии исследуемой системы как функции параметров структурных искажений, установлено, что высокоспиновое состояние подавляет структурные искажения, а низкоспиновое – наоборот, усиливает их. Предположено, что качественная интерпретация механизма магнитоструктурных переходов в MnAs должна исходить из представления о главенствующей роли степени заполнения «антисвязующих» состояний коллективизированных носителей магнетизма.*

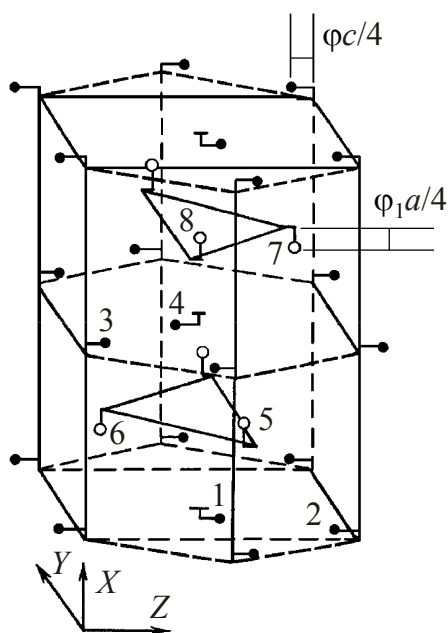
## Введение

При атмосферном давлении основному состоянию MnAs соответствует «высокоспиновая» ферромагнитная (FM) фаза с никель-арсенидной кристаллической структурой  $B8_1$  (группа  $P6_3/mmc$ ). Под давлением  $P \approx 8$  kbar наблюдается «низкоспиновая» FM-фаза с ромбической кристаллической структурой  $B31$  (группа  $P_{nma}$ ) [1,2]. Последняя может быть описана как искаженная  $B8_1$ -структура (рис. 1). Количественной мерой искажения решетки  $B8_1$  могут служить параметры  $\varphi = \pm |g_z|/c$ ,  $e = \pm |g_x|/a \ll \varphi$  для марганца и  $\varphi_1 = \pm |a_{1x}|/a$ ,  $e_1 = \pm |a_{1z}|/c \ll \varphi_1$  для мышьяка [3], где

$$\begin{aligned} g &= u_1 - u_2 + u_3 - u_4, \\ a &= u_1 - u_2 - u_3 + u_4; \end{aligned} \tag{1a}$$

$$\begin{aligned} g_1 &= u_5 - u_6 + u_8 - u_7, \\ a_1 &= u_5 - u_6 + u_7 - u_8; \end{aligned} \tag{16}$$

$u_n$  – вектор смещения атомов  $n$ -й подрешетки.



**Рис. 1.** Элементарная кристаллическая ячейка MnAs в ромбической установке. Атомы Mn (•) и As (○) показаны смещенными из своего положения в исходной никель-арсенидной решетке.  $a$  и  $c$  соответствуют обозначениям для структуры  $B31$ . Цифры – номера атомов базиса

Приближенно структурный фазовый переход  $B8_1 \leftrightarrow B31$  можно описать, выбрав в качестве параметров структурного порядка безразмерные величины  $\phi$ ,  $\phi_1$ .

К настоящему времени имеется достаточно много экспериментального и теоретического материала, чтобы полагать, что переходы «высокий спин–низкий спин» в MnAs и родственных ему соединениях связаны с изменением локального магнитного момента ионов марганца, создаваемого коллективизированными  $3d$ -электронами. Следует отметить, что в рассматриваемом случае изменение полного спина Mn не связано с перераспределением локализованных электронов по атомным уровням под действием кристаллического поля. В пниктидах  $3d$ -металлов, к которым относится MnAs, локальный магнитный момент определяется обменным расщеплением локальной спиновой плотности в результате жесткой конкуренции между внутриатомной обменной энергией и кинетической энергией электронов в кристалле. Эти энергии на несколько порядков превышают энергию

кристаллического поля. Изменение обменного расщепления, например, в результате увеличения ширины зоны приводит к изменению заселенности спиновых полос и, как следствие, к изменению магнитного момента всей системы электронов и локального магнитного момента атома в частности. Поэтому исторически устоявшиеся для MnAs термины «высокий спин», «низкий спин» [1,2] взяты в кавычки, поскольку не связаны с традиционным определением спиновых состояний в магнетиках с локализованными носителями магнетизма.

Целью настоящей работы является анализ механизма магнитоструктурных переходов «высокий спин–низкий спин» в MnAs под давлением на основе первопринципных расчетов полной энергии.

## 1. Исходные предпосылки и методики расчетов

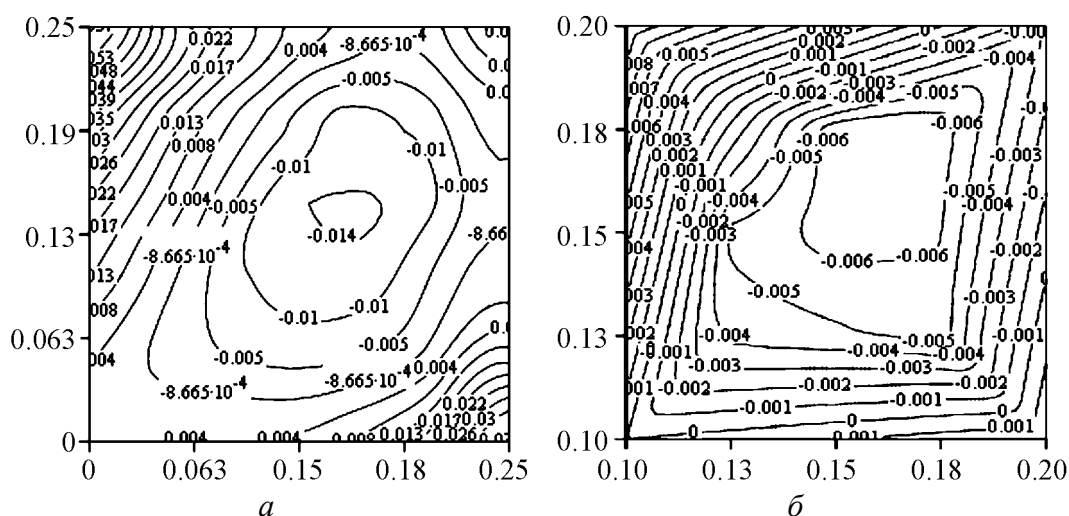
Наиболее полный первопринципный расчет арсенида марганца был проведен в [4], где изучалась только структура  $B8_1$ . Нам не известны работы, в которых бы из первых принципов изучалась возможность структурного фазового перехода  $B8_1 \leftrightarrow B31$  и появления «низкоспиновой» фазы  $B31(\text{FM})$ .

Чтобы изучить влияние гидростатического давления на основное состояние системы, мы провели самосогласованный расчет энергии основного состояния MnAs как функции двух параметров структурного порядка  $\phi$  и  $\phi_1$  при различных объемах элементарной ячейки, что позволило проследить условия устойчивости высокоспиновой ( $B8_1$ ,  $\phi = \phi_1 = 0$ ) и искаженной низкоспиновой ( $B31$ ,  $\phi = \phi_1 > 0$ ) магнитоупорядоченных фаз.

Расчеты проводили полнопотенциальным нерелятивистским методом FP-LMTO [5], который учитывает эффекты несферичности электронной плотности и кристаллического потенциала, определяющие структурный фазовый переход типа смещения. Спин-орбитальное взаимодействие для валентных состояний не учитывали. Максимальные значения углового момента в разложениях по сферическим гармоникам базисных функций внутри МТ-сфер, в переразложениях МТ-орбиталей вне МТ-сфер, а также при разложении кристаллического потенциала и зарядовой плотности равны соответственно 2, 4 и 6. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводили с использованием в ее неприводимой части 50 ( $B8_1$ ) и 45 ( $B31$ )  $k$ -точек. Согласно эксперименту  $(c/a)_{B8_1} = 1.532$ ,  $(c/a)_{B31} = 0.8845$ ,  $(b/a)_{B31} = 0.57735$ . Поскольку нас интересовало влияние градиента электронной плотности (GGA) на соотношение между экспериментальными и расчетными значениями структурных параметров, полную энергию двух структурных фаз MnAs вычисляли в двух приближениях для обменно-корреляционного функционала: приближении локальной плотности (LDA) и GGA с параметризацией по Воско [6–8].

## 2. Результаты расчетов

На рис. 2 приведены зависимости полной энергии основного состояния гипотетического парамагнитного MnAs от параметров структурного порядка  $\phi$ ,  $\phi_1$  с использованием LDA- (а) и GGA- (б) приближений. При этом объем

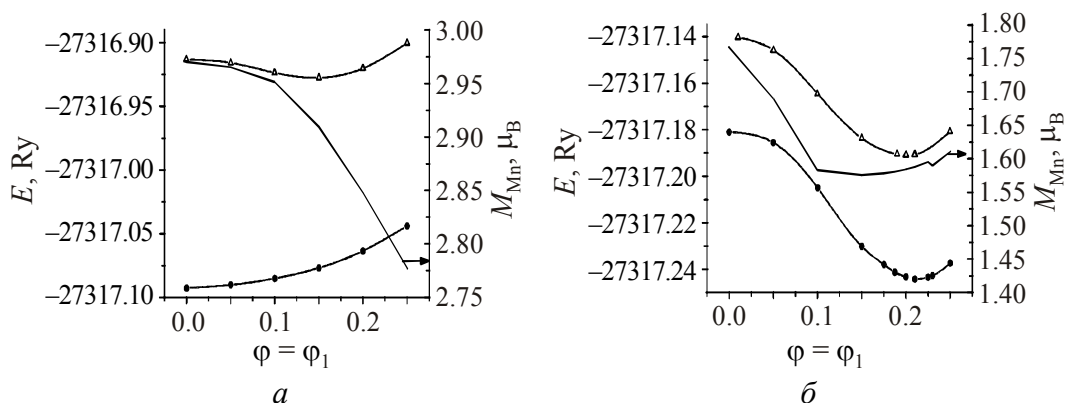


**Рис. 2.** Зависимость полной энергии  $E(\phi, \phi_1) - E(0,0)$  от величины структурных искажений  $\phi$ ,  $\phi_1$  без учета (а) и с учетом (б) градиентных поправок

элементарной ячейки на формульную единицу  $V_0$  выбран равным экспериментальному значению при комнатной температуре и атмосферном давлении  $33.72 \text{ \AA}^3$ . Оба приближения дают минимум полной энергии при конечных значениях параметров структурного порядка:  $\phi = 0.16$ ,  $\phi_1 = 0.14$  (LDA),  $\phi \approx \phi_1 = 0.17$  (GGA) и  $\phi = 0.2$ ,  $\phi_1 = 0.24$  (эксперимент [9]). Это означает, что при атмосферном давлении и отсутствии магнитного порядка MnAs в низкотемпературном состоянии должен иметь структуру  $B31$ . При этом расхождение расчетных ( $T = 0$ ) и экспериментальных ( $314 < T < 400 \text{ K}$ ) значений параметров структурного порядка может быть вызвано как недостаточно полным учетом градиента электронной плотности, который только частично учтен в GGA, так и тем, что экспериментальные данные получены при конечных температурах.

В дальнейшем исследования устойчивости структуры  $B31$  относительно структурного фазового перехода  $B31 \leftrightarrow B8_1$  проводили вдоль линии  $\phi = \phi_1$  с использованием LDA-приближения для обменно-корреляционного функционала. На рис. 3 приведены зависимости полной энергии от параметров структурного порядка при различных давлениях. При атмосферном давлении  $V/V_0 = 1$  (рис. 3,а) существование метастабильной немагнитной фазы  $B31$  с  $\phi = 0.15$  допустимо, однако энергетически более выгодной оказывается «высокоспиновая» неискаженная FM-фаза  $B8_1$  с  $\phi = 0$ . Под давлением ( $V/V_0 = 0.8$ , рис. 3,б) ситуация меняется. Минимуму полной энергии соответствует искаженная «низкоспиновая» FM-фаза с  $\phi = 0.21$ . Возможно также существование метастабильной немагнитной фазы  $B31$  с  $\phi = 0.2$ . Таким образом, в полном соответствии с экспериментальными данными [1,2] установлено:

1. При атмосферном давлении «высокоспиновый» FM-порядок не допускает существование стабильной искаженной структуры  $B31$ . Минимуму полной энергии соответствует «высокоспиновая» FM-фаза со структурой  $B8_1$ .
2. Гидростатическое давление стабилизирует «низкоспиновый» FM-порядок. Минимуму полной энергии соответствует «низкоспиновая» FM-фаза с искаженной структурой  $B31$ .

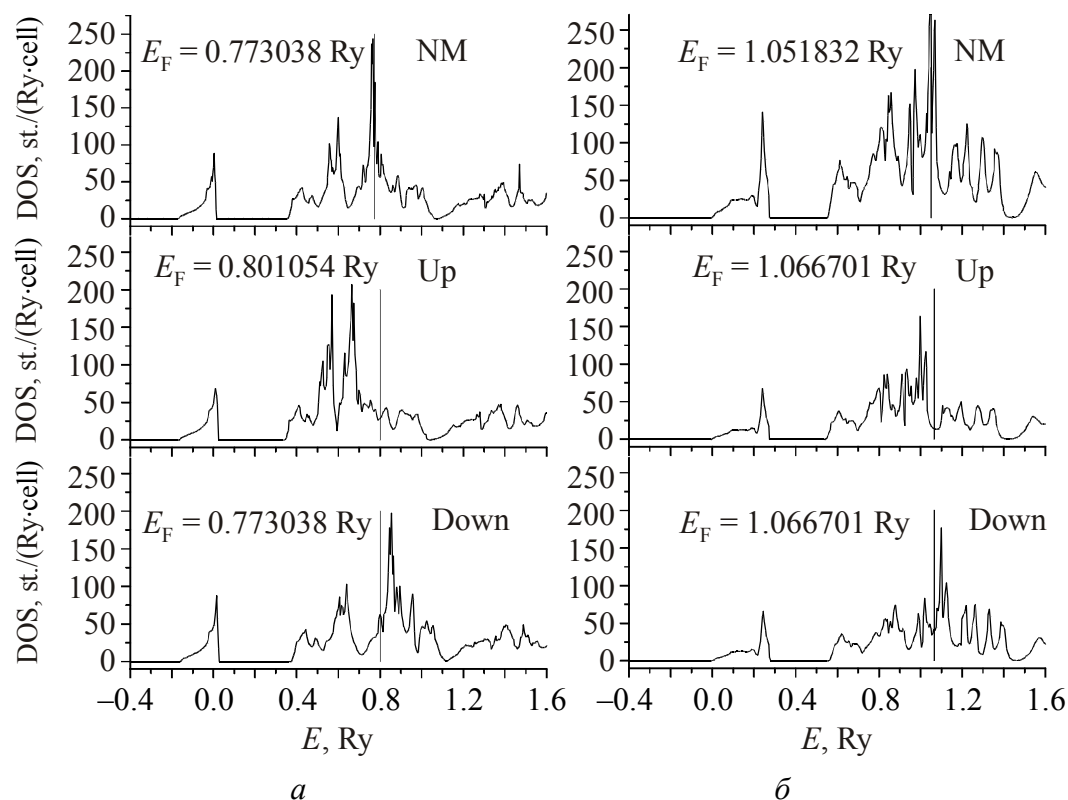


**Рис. 3.** Зависимости полной энергии  $E$  и магнитного момента марганца  $M_{Mn}$  (сплошная линия) от величины структурных искажений при  $V = V_0$  (а) и  $V = 0.8V_0$  (б) вдоль линии  $\phi = \phi_1$  в LDA-приближении:  $\Delta$  –  $M = 0$ ,  $\bullet$  – FM

### Выводы

На основе полученных результатов мы пришли к выводу, что качественная интерпретация механизма магнитоструктурных переходов в MnAs должна исходить из представления о главенствующей роли заполнения антисвязующих  $d$ -состояний. Под антисвязующими понимаются состояния, которые лежат выше середины  $d$ -зоны в немагнитном случае. При атмосферном давлении их вклад в плотность электронных состояний (рис. 4) приближенно описывается фрагментом кривой в интервале энергии от 0.75 до 1.1 Ry (рис. 4,а, NM). На этом рисунке нижний изолированный пик соответствует  $s$ -состояниям немагнитного элемента, а основная группа пиков, через которую проходит уровень Ферми, принадлежит  $p$ - $d$ -гибридизированным состояниям ( $4p$ -As,  $3d$ -Mn). Основной вклад в плотность состояний на уровне Ферми вносят  $3d$ -состояния Mn. Поскольку вклады состояний  $4p$ -As незначительны, то приближенно можно полагать, что дну  $d$ -зоны соответствует 0.4 Ry, ее середине – 0.75 Ry, а потолку – 1.1 Ry.

При существенном заполнении антисвязующих состояний, возникающем в «высокоспиновой» фазе (например, для подзоны «спин-вверх» (Up), рис. 4,а) энергетические связи Mn–Mn обеспечивают минимум полной энергии для никель-арсенидной решетки ( $\phi = \phi_1 = 0$ ). В немагнитной (рис. 4,а, NM) или



**Рис. 4.** Влияние гидростатического давления и структурных искажений на плотность состояний MnAs: а –  $V = V_0$ ,  $\phi = 0$ ; б –  $V = 0.8V_0$ ,  $\phi = 0.2$ . Вертикальной линией показан уровень Ферми  $E_F$

слабромагнитной «низкоспиновой» (рис. 4,б) фазе указанные связи ослабевают из-за частичного опустошения антисвязующих состояний. Это приводит к повышению роли других типов связей, обеспечивающих минимум полной энергии для структуры  $B31$  (см. рис. 3,а,  $M = 0$  или рис. 3,б, FM).

1. S. Haneda, N. Kazama, Y. Yamaguchi, H. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan. **42**, 1212 (1977).
2. Э.А. Завадский, Е.Г. Галкина, Б.М. Тодрис, В.И. Каменев, В.И. Вальков, ДАН УССР № 12, 52 (1981).
3. В.И. Вальков, А.В. Головчан, ФНТ **30**, 945 (2004).
4. S. Sanvito, N.A. Hill, cond-mat/0004184.
5. S.Yu. Savrasov, D.Yu. Savrasov, Phys. Rev. **B46**, 12181 (1992); MindLab, <http://physics.njit.edu/~savrasov/>
6. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
7. С. Лундквист, Н. Марч, Теория неоднородного электронного газа, Мир, Москва (1987).
8. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
9. K. Selte, A. Kjekshus, P.G. Petterzens, A.F. Andersen, Acta Chem. Scand. **A30**, 671 (1976).

V.I. Val'kov, A.V. Golovchan

## CHANGE IN THE ENERGY OF MnAs GROUND STATE UNDER THE PRESSURE-INDUCED «HIGH SPIN–LOW SPIN» MAGNETOSTRUCTURAL TRANSITIONS

The first-principles method FP-LMTO was used to investigate the ground state of MnAs with the hexagonal ( $B8_1$ ) and distorted rhombic ( $B31$ ) crystal structure. It is shown that in the compound, during the change of lattice volume, there occurs a continuous transition from the high- to the low-spin state. Basing on the results of calculation of the total energy of the investigated system as a function of parameters of structure distortions, it has been determined that the high-spin state suppresses structure distortions, while the low-spin one enhances the same. It is assumed that a qualitative interpretation of the mechanism of magnetostructural transitions in MnAs should proceed from the idea of the predominant role of the degree of filling the «antibonding» states of collective magnetism carriers.

**Fig. 1.** Unit cell of rhombic MnAs structure. Mn (•) and As (○) atoms are displaced from their position in the initial nickel-arsenide lattice,  $a$  and  $c$  correspond to notation for structure  $B31$ . Numerals stand for numbers of basal-plane atoms

**Fig. 2.** Dependence of the total energy  $E(\varphi, \varphi_1) - E(0,0)$  on value of structure distortions  $\varphi$ ,  $\varphi_1$  with no allowance ( $a$ ) and with allowance ( $b$ ) for gradient corrections

**Fig. 3.** Dependences of the total energy  $E$  and magnetic moment of manganese  $M_{\text{Mn}}$  (solid line) on value of structure distortions for  $V = V_0$  ( $a$ ) and  $V = 0.8V_0$  ( $b$ ) along line  $\varphi = \varphi_1$  within the LDA-approximation:  $\Delta - M = 0$ , • – FM

**Fig. 4.** Influence of hydrostatic pressure and structure distortions on density of MnAs states:  $a - V = V_0$ ,  $\varphi = 0$ ;  $b - V = 0.8V_0$ ,  $\varphi = 0.2$ . The vertical line shows the Fermi level  $E_F$

PACS: 81.30.Kf, 81.40.Vw

М.В. Дегтярев, Т.И. Чашухина, Л.М. Воронова

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТАЛИ 30ХГСН2А НА ОБРАЗОВАНИЕ АУСТЕНИТА В МЕЖКРИТИЧЕСКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

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

*Исследовано влияние высокого давления при предварительной деформации на образование аустенита при нагреве деформированной стали 30ХГСН2А в межкритическом интервале (МКИ) температур. Деформация в условиях высокого давления обеспечивает большую плотность мест зарождения аустенита – высокоугловых границ, приводя к повышению скорости и полноты превращения. Это вызывает кажущееся снижение температуры  $A_{C3}$ . В условиях изотермического нагрева предварительная деформация под высоким давлением не влияет на температуру начала образования аустенита ( $A_{C1}$ ).*

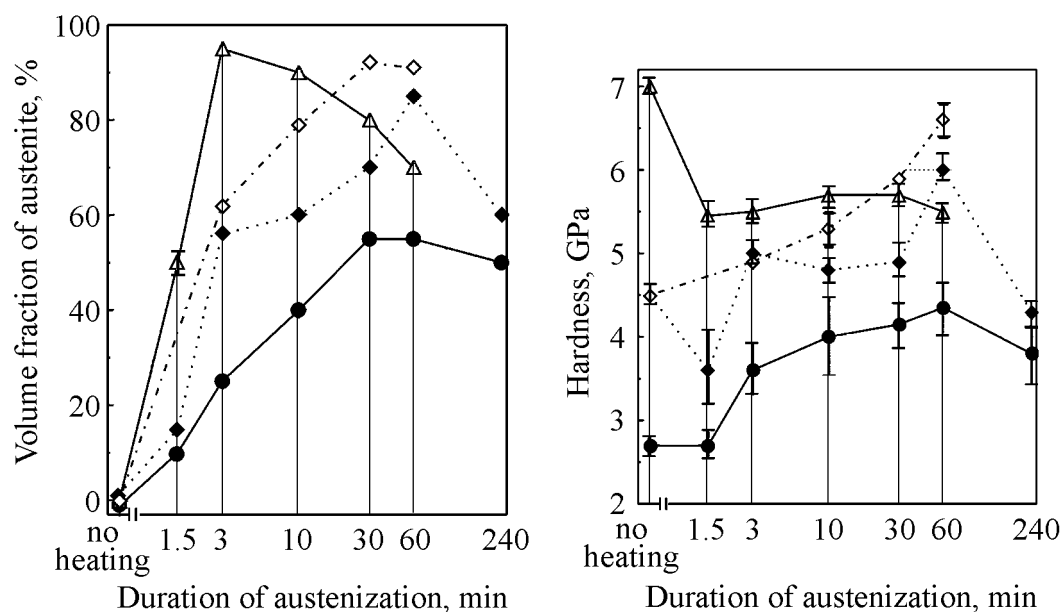
Структурное состояние стали существенно влияет на процесс образования аустенита при нагреве [1,2]. Увеличение дефектности исходной структуры повышает скорость и полноту  $\alpha$ – $\gamma$ -превращения в МКИ температур и одновременно интенсифицирует рекристаллизацию непревращенного феррита. Отжиг при температуре ниже температуры  $A_{C1}$  стали, имеющей после деформации прокаткой и сдвигом под давлением одинаковую твердость и средний размер элементов структуры, показал, что развитие рекристаллизации зависит от квазигидростатического давления при деформации [3].

Целью работы было исследование влияния высокого давления при деформации в наковальнях Бриджмена на образование аустенита в МКИ температур.

Сталь 30ХГСН2А после улучшения (закалки и отпуска при 650°C, 60 min) деформировали сдвигом под давлением 10–11 GPa и перекрестной прокаткой. Расчетная степень деформации при сдвиге составила  $e = 3.5$  и  $e = 6.5$ , а при прокатке  $e = 3.5$ . Затем образцы нагревали в соляной ванне с выдержками от 1.5 до 240 min и охлаждали в воде. Объемную долю аустенита определяли по количеству мартенсита в структуре после закалки. После деформации с  $e = 3.5$  и  $e = 6.5$  твердость и размер элементов структуры составили соответственно 4.5 и 7 GPa; 0.15 и 0.05  $\mu\text{m}$ . В результате сдвига под давле-

нием с обеими степенями деформации структура стали образована микрокристаллитами с высокоугловой разориентировкой по границам. После прокатки в структуре наблюдаются как микрокристаллиты, так и дислокационные ячейки с малоугловой разориентировкой.

Объемная доля аустенита возрастает с увеличением выдержки при 750°C (рис. 1), достигая максимума после отжига в течение 60 min (90 и 85% соответственно после сдвига с  $e = 3.5$  и прокатки). В ходе дальнейшей выдержки доля аустенита уменьшается, но и после 240 min она на 10–20% выше равновесного значения. В образцах, деформированных сдвигом под давлением с  $e = 3.5$ , после всех выдержек доля образовавшегося аустенита на 5–20% больше, чем в образцах, деформированных прокаткой с той же степенью. После выдержки 10 min и более твердость стали коррелирует с объемной долей мартенсита в структуре (рис. 2).



**Рис. 1.** Влияние исходного состояния стали 30ХГСН2А на кинетику образования аустенита при 750°C: • – без деформации; ♦ – прокатка с  $e = 3.5$ ; ◇ – сдвиг с  $e = 3.5$ ; Δ – сдвиг с  $e = 6.5$

**Рис. 2.** Твердость после закалки из МКИ стали 30ХГСН2А с различным исходным состоянием: • – без деформации; ♦ – прокатка с  $e = 3.5$ ; ◇ – сдвиг с  $e = 3.5$ ; Δ – сдвиг с  $e = 6.5$

Увеличение степени деформации до  $e = 6.5$  в условиях высоких давлений существенно ускоряет  $\alpha$ – $\gamma$ -превращение, и максимум достигается после выдержки 3 min. Объемная доля аустенита при этом составляет 95–100% [2]. То есть такая деформация приводит к кажущемуся снижению температуры  $A_{C3}$  от 770 (определенной дилатометрически в недеформированной стали) до 750°C. Образовавшийся аустенит оказывается метастабильным, поскольку при увеличении выдержки его объемная доля уменьшается.



Высокое давление при деформации вызывает ускорение образования и увеличение доли метастабильного аустенита, но не влияет на время выдержки, приводящей к образованию его максимального количества.

Увеличение степени деформации в исследованных пределах приводит к снижению точки  $A_{C3}$ .

Доля аустенита в первые минуты выдержки должна быть пропорциональна количеству образовавшихся зародышей, т.е. мест зарождения. После деформации сдвигом и прокаткой с  $e = 3.5$  твердость стали, отражающая плотность деформационных дефектов, была одинаковой. При этом в структуре после прокатки при равных размерах доля микрокристаллитов, а следовательно, и высокоугловых границ меньше, чем после сдвига. Значит, большая полнота превращения в стали, деформированной сдвигом под давлением, не может быть объяснена, как в [1], большей общей плотностью дефектов. После сдвига с  $e = 6.5$  микрокристаллиты в 3 раза мельче, чем после сдвига с  $e = 3.5$ , и аустенита образовалось больше. Следовательно, полнота превращения соответствует плотности высокоугловых границ в исходной структуре.

Степень деформации и давление не оказывают существенного влияния на растворение карбидной фазы при изотермической выдержке в МКИ. Обогащение аустенита углеродом, проходящее с увеличением выдержки, приводит к более высокой твердости закаленной стали при равной объемной доле мартенсита (рис. 2) и появлению остаточного аустенита после выдержки 30 min и более.

В ряде работ, например [1], обнаружено, что предварительная холодная деформация приводит к снижению температуры  $A_{C1}$ .

Температура начала образования аустенита в стали 30ХГСН2А, определенная dilatометрическим методом, составила 715°C. Образцы нагревали при 720; 710 и 700°C с выдержками от 1.5 до 240 min и последующей закалкой в воде. Сравнивали развитие превращения при изотермическом нагреве стали 30ХГСН2А после следующих обработок: 1 – улучшения без деформации; 2 – улучшения и перекрестной прокатки с  $e = 3.5$ ; 3 – закалки на мартенсит, гидроэкструзии с противодавлением с  $e = 0.6$  и отпуска при 200°C, 60 min; 4 – улучшения и сдвига под давлением с  $e = 6.5$ . Дефектность структуры оценивали по твердости стали, которая после исходных обработок составляла соответственно 2.7; 4.5; 5.4 и 7 GPa.

Аустенит образуется при изотермической выдержке как выше, так и ниже температуры  $A_{C1}$ , определенной dilatометрически, независимо от исходной обработки. Образованию аустенита в изотермических условиях всегда предшествует инкубационный период. С увеличением степени деформации инкубационный период уменьшается, а при снижении температуры существенно увеличивается (таблица).

При 710–720°C в деформированной стали, содержащей большую плотность дефектов, аустенит образуется быстрее и в большем количестве (особенно после обработки 4), чем в недеформированной. Снижение температуры

Таблица

Изменение объемной доли аустенита (%) в стали 30ХГСН2А  
в процессе изотермической выдержки вблизи температуры  $A_{C1}$

| Температура<br>изотермической<br>выдержки, °С | Обработка | Продолжительность выдержки, min |     |     |     |
|---|-----------|---------------------------------|-----|-----|-----|
|   |           | 1.5                             | 10  | 60  | 240 |
| 720   | 1         | 0                               | 0   | 20  | 20  |
|   | 2         | 0                               | 10  | 30  | –   |
|   | 3         | 0                               | 5   | 25  | 25  |
| 710   | 1         | –                               | 0   | < 1 | 5   |
|   | 2         | –                               | < 1 | 7   | 10  |
|   | 3         | –                               | < 1 | 7   | 10  |
|   | 4         | –                               | 5   | 10  | 10  |
| 700   | 1         | –                               | 0   | < 1 | < 1 |
|   | 2         | –                               | 0   | < 1 | < 1 |
|   | 3         | –                               | 0   | < 1 | < 1 |
|   | 4         | –                               | < 1 | < 1 | < 1 |

нивелирует этот эффект. При 700°С во время инкубационного периода, превышающего 10 min, деформированная (обработки 2 и 3) сталь рекристаллизуется, и к началу образования аустенита дефектность структуры понижается до близкого уровня. Обработка 4 обуславливает после такого нагрева рекристаллизованную структуру с ферритным зерном размером 0.5  $\mu\text{m}$ . В стали с такой субмикрозернистой структурой инкубационный период образования аустенита заметно короче (таблица). Однако, независимо от исходной обработки, объемная доля аустенита, образовавшегося при 700°С, составляет около 1%. При температуре ниже 700°С образование аустенита не обнаружено.

Таким образом, приложение высокого квазигидростатического давления при деформации увеличивает полноту  $\alpha$ – $\gamma$ -превращения при нагреве в МКИ, тем самым приводя к снижению точки  $A_{C3}$ . В условиях изотермического нагрева предварительная деформация под высоким давлением не влияет на температуру начала образования аустенита  $A_{C1}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 04-03-96132 и гранта поддержки ведущих научных школ НШ-778.2003.

1. С.С. Дьяченко, Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах, Металлургия, Москва (1982).
2. Т.И. Чащухина, М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Л.С. Давыдова, В.П. Пилюгин, ФММ 87, № 1, 64 (1999).
3. Т.И. Чащухина, М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Л.С. Давыдова, В.П. Пилюгин, ФММ 91, № 5, 75 (2001).

*M.V. Degtyarov, T.I. Chashchukhina, L.M. Voronova*

## EFFECT OF HIGH PRESSURE AT PRELIMINARY COLD DEFORMATION OF STEEL 30XГCH2A ON AUSTENITE FORMATION IN INTERCRITICAL TEMPERATURE RANGE

Effect of high pressure at preliminary deformation on austenite formation upon heating the deformed steel 30XГCH2A in the intercritical temperature range (ITR) has been investigated. Deformation under high pressure ensures a high density of sites for austenite origination, i.e. the large-angle incoherent grain boundaries, thus increasing the rate and completeness of transformation. As a result, the temperature  $A_{C3}$  seems decreasing. During the isothermal heating the preliminary deformation under high pressure does not influence the temperature of initial austenite formation ( $A_{C1}$ ).

**Fig. 1.** Influence of the initial state of steel 30XГCH2A on kinetics of austenite formation at 750°C: • – no deformation; ♦ – rolling with  $e = 3.5$ ; ◇ – shear with  $e = 3.5$ ; Δ – shear with  $e = 6.5$

**Fig. 2.** Hardness of the ITR quenched steel 30XГCH2A of different initial state: • – no deformation; ♦ – rolling with  $e = 3.5$ ; ◇ – shear with  $e = 3.5$ ; Δ – shear with  $e = 6.5$

PACS: 81.40.-z

Г.И. Рааб, К.Н. Макарычев, Р.З. Валиев

## ОСОБЕННОСТИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИИ С ПРОТИВОДАВЛЕНИЕМ

Институт физики перспективных материалов,  
Уфимский государственный авиационный технический университет  
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия  
Email: k\_makarychev@mail.ru

*Целью работы являлось изучение влияния параметров обработки на характеристики и поведение ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов. Проведено исследование напряженно-деформированного состояния (НДС) медной заготовки методом сеток и методом конечных элементов (МКЭ) при равноканальном угловом прессовании с противодавлением (РКУПП) и без него (РКУП). Максимальный уровень противодавления для исследуемого материала меди марки М1 составлял 450 МПа. В результате исследования получены численные значения уровня накопленной деформации в продольном и поперечном диаметральных сечениях заготовки, а также сравнительные данные параметров НДС при прессовании в условиях противодавления и без него. Выявлены особенности НДС в очаге деформации и его влияние на деформируемость меди при создании противодавления жестким пуансоном и ее механическое поведение в УМЗ-состоянии.*

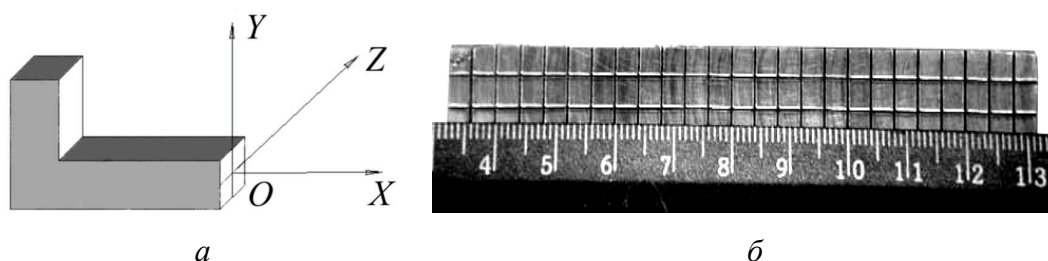
### Введение

На формирование УМЗ-структуры при РКУП большое влияние оказывают параметры прессования [1]. К наиболее важным параметрам при РКУП относятся НДС и маршрут прессования [1]. Об этом также свидетельствуют работы [2,3], в которых показана тенденция получения более мелких зерен и дальнейшего повышения прочности УМЗ-меди при использовании противодавления. Вызывает интерес, какое же влияние оказывает противодавление на деформационное поведение и деформированное состояние заготовок. Учитывая, что существует прямая зависимость между деформированным состоянием и структурными изменениями в материалах, необходимость подобных исследований является актуальной. Также следует учитывать положительное влияние высокого уровня гидростатического давления в условиях, близких к всестороннему сжатию, на деформируемость материалов. Это обстоятельство должно приводить к повышенной деформируемости при

РКУПП [4]. Обозначенные проблемы были предметом исследований и представляли интерес с точки зрения влияния противодействия на однородность деформированного состояния и деформируемость заготовок.

### Методика эксперимента и основные результаты

Исследование деформированного состояния при РКУП проводили на стадии устойчивого течения материала. Для эксперимента брали заготовки размерами  $16 \times 16 \times 100$  mm из меди марки М1. При изучении деформированного состояния использовали методику, базирующуюся на положениях теории конечных деформаций, где параметры деформированного состояния определяются при сопоставлении исходных и конечных форм и параметров ячейки. Координатную сетку ( $4 \times 4$  mm) наносили механическим способом на одну из равных частей заготовки, разрезанную в продольной вертикальной или горизонтальных плоскостях (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема разрезки с указанием исследуемых плоскостей (а) и общий вид исходной координатной сетки (б)

Физическое состояние материала и работу, затрачиваемую на формоизменение, характеризовали интенсивностью деформации сдвига [1]:

$$\Gamma = \sqrt{2} \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2} \quad (1)$$

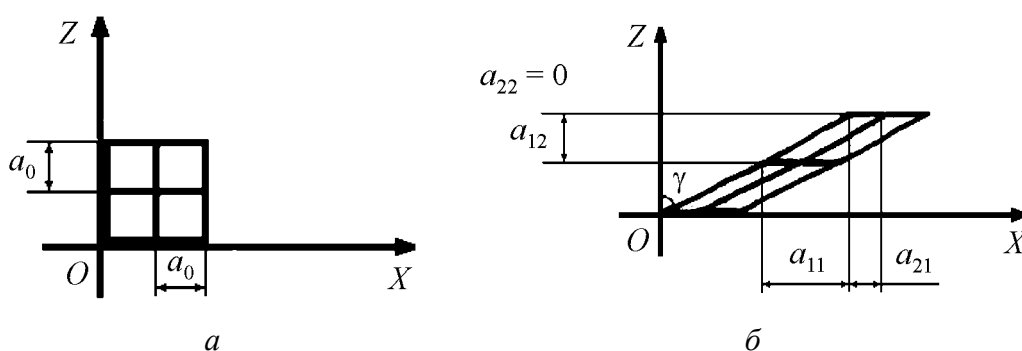
или накопленной деформацией

$$\varepsilon_i = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2}, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  – интенсивность деформации сдвига;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  – главные деформации;  $\varepsilon_i$  – истинная накопленная деформация.

Главные деформации определяли по изменению координат делительной сетки по методике, представленной в [1] (рис. 2). Результаты, полученные по вышеописанной методике, сравнивали с результатами, полученными по методике, представленной в [1], где интенсивность деформации определяли по углу наклона ячеек сетки после деформации

$$\Gamma = \operatorname{tg} \gamma. \quad (3)$$



**Рис. 2.** Общий вид ячеек координатной сетки до (а) и после (б) деформации для стадии устойчивого течения материала (медь марки М1) в продольной вертикальной диаметральной плоскости после одного цикла прессования (где  $a_0$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{11}$ ,  $a_{21}$  – параметры измененной ячейки,  $\gamma$  – угол ее наклона)

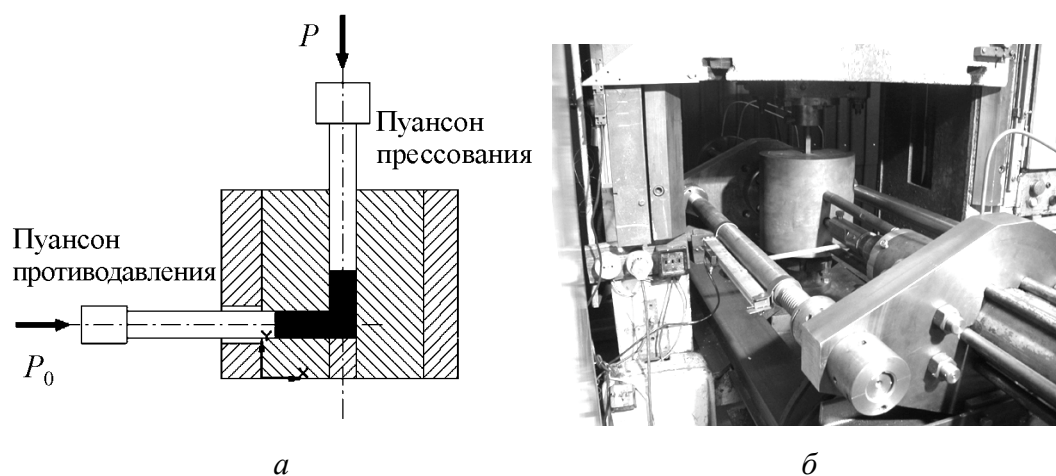
Гидростатическое давление в очаге деформации при РКУП определяли согласно [5] по формуле

$$p = \frac{p_0 + k(\mu + \operatorname{ctg}\Phi)}{1 - \mu \operatorname{ctg}\Phi}, \quad (4)$$

где  $p_0$  – величина осевого противодействия со стороны выходного канала, создаваемого жестким пуансоном;  $k$  – предел текучести материала;  $\mu$  – коэффициент трения на рабочих поверхностях матрицы;  $\Phi$  – половина угла пересечения каналов (в данном случае  $45^\circ$ ).

### Основные результаты и их обсуждение

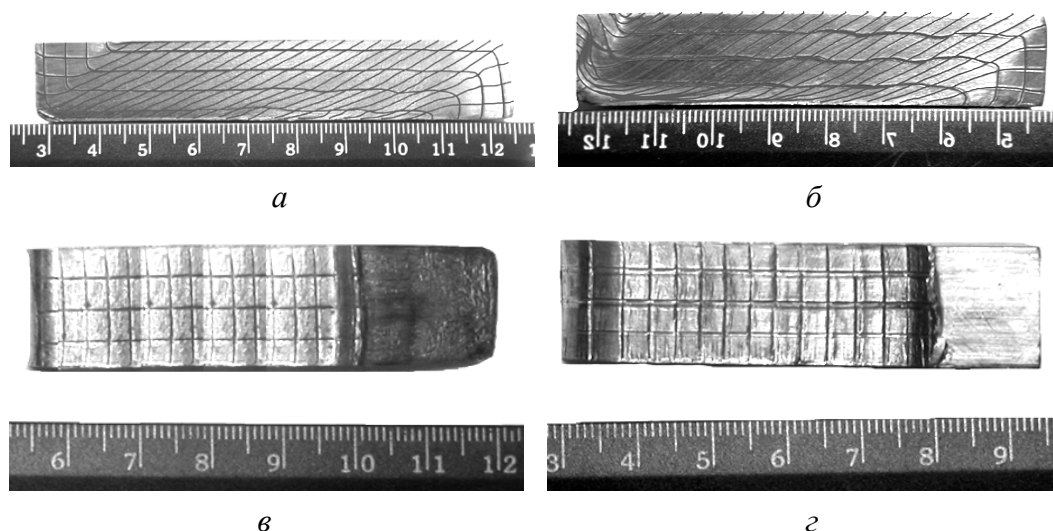
Для проведения экспериментов была создана установка для РКУПП с максимальной силой противодействия 900 МПа. Ее схема и общий вид представлены на рис. 3. Установка оснащена компьютерным управлением.



**Рис. 3.** Установка для РКУПП: а – схема оснастки, б – общий вид

*Исследование НДС заготовок*

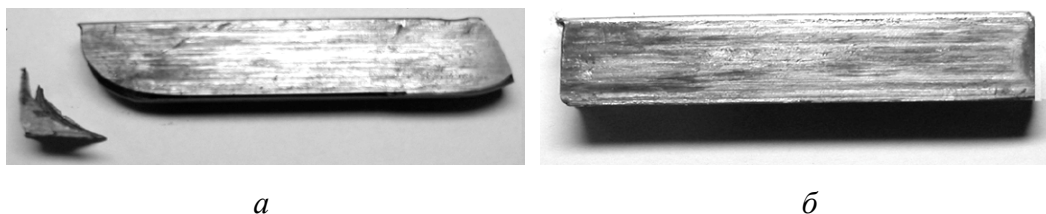
В результате исследований получены деформационные картины после одного цикла РКУП и РКУПП меди (рис. 4).



**Рис. 4.** Общий вид координатной сетки после одного цикла прессования медной заготовки в сечениях  $XOY$  ( $a$ ,  $б$  – соответственно после РКУП и РКУПП) и  $ZOX$  ( $в$ ,  $г$  – после РКУП и РКУПП)

Форма заготовки, представленная на рис. 5, $a$ , получена после 5 циклов РКУП. Она свидетельствует о том, что в процессе деформации может отделяться часть заготовки, находящаяся в застойной зоне оснастки. Срез заготовки происходит по наиболее естественному пути течения металла, отвечающему действиям максимальных сдвиговых напряжений. Полученная после деформации форма сетки (см. рис. 4, $a$ ) также свидетельствует о срезе части материала на начальной стадии прессования. При этом в момент среза и некоторое время после него нижний ряд ячеек приобретает неправильную форму, искажаются верхние ряды ячеек, и только ближе к завершению процесса наблюдается стабилизация течения.

При создании противодействия отделение части заготовки не происходит, однако застойная зона притормаживает течение металла в приконтактной нижней зоне заготовки. Эта зона определяется по резкому изменению наклона ячеек сетки (рис. 4, $б$ ). Она расположена в нижней части исследуемого



**Рис. 5.** Формы медной заготовки после 5 циклов РКУП ( $a$ ) и 28 циклов РКУПП ( $б$ )

сечения и составляет около 20% от общего объема заготовки. При этом неоднородность деформации возрастает и в нижней приконтактной зоне примерно в два раза превышает значения накопленной деформации относительно остальной части заготовки на стадии устойчивого течения. Судя по виду сетки, срез заготовки, по-видимому, все-таки происходит, но из-за большого гидростатического давления и условий всестороннего сжатия имеет место залечивание образующихся трещин.

Анализ картин координатной сетки после деформации в плоскости  $ZOX$  (рис. 4, в, г) указывает на более однородное течение материала в этом сечении при использовании противодавления.

Оценки НДС процессов для устойчивой стадии прессования представлены в табл. 1. Анализ данных таблицы свидетельствует о том, что при РКУП получено более равномерное деформационное поле. Однако в приконтактной нижней зоне накопленная деформация ниже, чем в остальной заготовке. При использовании РКУПП для этой зоны получена обратная картина.

Таблица 1  
Значения истинных деформаций для стадии устойчивого течения при РКУП и РКУПП после одного цикла

| Вид обработки | Накопленная истинная деформация               |   |                   | Гидростатическое давление в очаге деформации, МПа |
|---------------|---|---|-------------------|---|
|               | центральной части заготовки в плоскости $YOX$ | в нижней приконтактной зоне плоскости $YOX$ | в плоскости $ZOX$ |   |
| РКУП          | 1.13  | 0.90  | 0.02              | 780   |
| РКУПП         | 1.10  | 2.10  | 0.05              | 1204  |

### *Влияние противодавления на деформируемость материалов*

Деформируемость меди в процессе РКУП и РКУПП оценивали для маршрута Вс, как наиболее эффективного для формирования УМЗ-структуры. При РКУП заготовка до момента разрушения выдержала 20 циклов прессования. Общий вид заготовки с трещиной в направлении плоскости сдвига после 20 циклов представлен на рис. 6. Полученный вид разрушения наиболее характерен для процесса РКУП.



Рис. 6. Заготовка после 20 циклов РКУП по маршруту Вс



При РКУПП деформируемость меди значительно выше. После 28 циклов прессования не наблюдалось даже признаков, свидетельствующих о возможном разрушении. Наиболее важным признаком является возникновение «гребенки» на верхней поверхности образца. Нами же получен образец с абсолютно ровными поверхностями (см. рис. 5,б). Дальнейшее деформирование было приостановлено.

Похожие результаты были получены при обработке малопластичных высокопрочных алюминиевых сплавов типа 6061. Если без противодействия материал разрушался после второго цикла прессования, то при использовании противодействия силой около 600 МПа – только после 5–6 циклов.

### Механическое поведение УМЗ-меди

Влияние противодействия на механическое поведение меди было изучено для маршрута прессования Вс (табл. 2). При этом сравнивали состояния, полученные после 1, 4 и 16 циклов РКУП и РКУПП. Машинные графики нагрузка–перемещение при испытании на растяжение стандартных образцов диаметром 3 mm представлены на рис. 7.

Таблица 2

Результаты механических испытаний при температуре 20°C и скорости растяжения 1 mm/min меди М1 после РКУП и РКУПП по маршруту Вс

| Вид обработки | Число циклов | Предел текучести, МПа | Предел прочности при растяжении, МПа | Относительное удлинение, % |
|---------------|--------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Отжиг         | –            | 100                   | 145                                  | 40                         |
| РКУП          | 1            | 307                   | 318                                  | 11                         |
|               | 4            | 404                   | 422                                  | 10                         |
|               | 16           | 380                   | 400                                  | 13                         |
| РКУПП         | 1            | 291                   | 302                                  | 10                         |
|               | 4            | 471                   | 482                                  | 10                         |
|               | 16           | 414                   | 425                                  | 12                         |

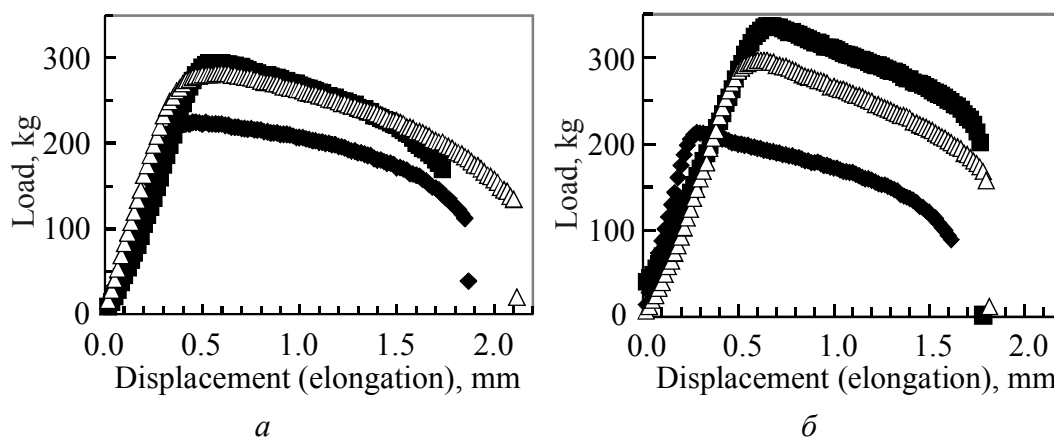


Рис. 7. Машинные графики нагрузка–перемещение при испытании на растяжение стандартных медных образцов диаметром 3 mm: а – после РКУП; б – после РКУПП: ♦ – 1 цикл, ■ – 4 цикла, Δ – 16 циклов

Анализ полученных результатов показывает, что противодействие способствует повышению общего уровня прочности. Максимальная разница наблюдается после 4 циклов и составляет 15% по сравнению с деформированием без противодействия (см. табл. 2). Такой факт, видимо, закономерен и свидетельствует о более напряженной структуре и более острой текстуре для этого состояния. Анализ пластических характеристик позволяет проследить тенденцию к повышению пластических свойств для обоих видов обработки к 16 циклу прессования. При этом происходит некоторое снижение прочности. Данные факты свидетельствуют о происходящих процессах релаксации напряжений, структурных и текстурных изменениях.

Следует обратить внимание на тот факт, что уже после одного цикла прессования доля равномерной деформации при растяжении незначительна. В табл. 3 приведены вклады равномерной и локальной деформации для всех испытанных образцов.

Таблица 3

**Результаты исследования вкладов равномерной и локальной деформации при растяжении образцов из меди М1 после РКУП и РКУПП по маршруту Вс**

| Вид обработки | Число циклов | Вклад деформации, % |           |
|---------------|--------------|---------------------|-----------|
|               |              | равномерной         | локальной |
| Отжиг         | —            | 82                  | 18        |
| РКУП          | 1            | 4.5                 | 95.5      |
|               | 4            | 4                   | 96        |
|               | 16           | 6.5                 | 93.5      |
| РКУПП         | 1            | 2                   | 98        |
|               | 4            | 3                   | 97        |
|               | 16           | 4.2                 | 95.8      |

Анализ полученных данных показывает, что по сравнению с РКУП при РКУПП доля равномерной деформации снижается. В то же время с увеличением количества циклов и соответственно накопленной деформации для обоих процессов прослеживается тенденция к увеличению вклада равномерной деформации.

### Заключение

Использование противодействия силой, равной 450 МПа, при прессовании меди марки М1 приводит к повышению гидростатического давления в очаге деформации с 780 до 1204 МПа. При этом в приконтактной нижней области заготовки для стадии устойчивого течения возникает зона с неоднородно повышенной интенсивностью деформации относительно остальной части исследуемого сечения. Эта зона составляет около 20% от исследованного сечения заготовки.

При РКУПП повышается деформируемость меди и, соответственно, подавляются процессы трещинообразования. Использование противодействия

влияет на механическое поведение УМЗ-материалов, полученных РКУП. При противодавлении силой, равной 450 МПа, возрастают характеристики прочности после 4 и 16 циклов. Также для этих условий прослеживаются тенденции по увеличению пластичности.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. Г.И. Рааб, Н.А. Красильников, И.В. Александров, Р.З. Валиев, ФТВД **10**, № 4, 73 (2000).
3. Г.И. Рааб, А.В. Боткин, И.В. Александров, А.В. Ошнуров, Р.З. Валиев, ФТВД **12**, № 4, 47 (2002).
4. Р.Е. Лаповок, Металлы № 1, 45 (2004).
5. Е.П. Унксов, У. Джонсон, В.Л. Колмогоров и др., Теория пластических деформаций металлов, Е.П. Унксов, А.Г. Овчинников (ред.), Машиностроение, Москва (1983).
6. V.S. Zhernakov, I.N. Budilov, G.I. Raab, et al., Scripta mater. **44**, 1765 (2001).
7. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, Процессы пластического структурообразования металлов, Навука і тэхніка, Минск (1994).

G.I. Raab, K.N. Makarychev, R.Z. Valiev

## FEATURES OF THE STRESSED-STRAINED STATE DURING THE EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING WITH BACKPRESSURE

Influence of parameters of pressure treatment on characteristics and behavior of ultrafine-grained (UFG) materials has been studied. The stressed-strained state (SSS) of copper billet has been investigated by net method and finite-element method during the equal-channel angular pressing with backpressure (ECAPBP) and without it (ECAP). For copper of quality M1 the maximum level of backpressure was 450 MPa. Numerical values of the level of accumulated strain in the diametrical cross- and longitudinal sections of the billet have been estimated, comparative data for SSS parameters during pressing under backpressure and without the same have been obtained. Peculiarities of the SSS at deformation site and its influence on deformability of copper during backpressure generation by rigid punch and on its mechanical behavior in the UFG-state have been revealed.

**Fig. 1.** Slitting scheme with the investigated planes shown (*a*) and general view of the initial coordinate net (*b*)

**Fig. 2.** General view of coordinate net cells before (*a*) and after (*b*) deformation for the stage of steady flow of material (copper of quality M1) in the longitudinal vertical diametrical plane past one cycle of pressing (where  $a_0$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{11}$ ,  $a_{21}$  – parameters of modified cell,  $\gamma$  – angle of its inclination)

**Fig. 3.** Plant for ECAPBP: *a* – attachment scheme; *b* – general view

**Fig. 4.** General view of coordinate net past one cycle of pressing copper billet in sections XOY (*a*, *b* – past ECAP and ECAPBP) and ZOX (*c*, *d* – past ECAP and ECAPBP)

**Fig. 5.** Shapes of copper billet past 5 cycles of ECAP (*a*) and 28 cycles of ECAPBP (*б*)

**Fig. 6.** Billet past 20 ECAP cycles by route Bc

**Fig. 7.** Machine-made load-displacement plots during tensile tests for standard copper samples, 3 mm in diameter: *a* – after ECAP; *б* – after ECAPBP: ♦ – 1 cycle, ■ – 4 cycles, Δ – 16 cycles

PACS: 81.40.-z

И.П. Семенова<sup>1</sup>, В.В. Латыш<sup>2</sup>, Г.Х. Садикова<sup>1</sup>, Р.З. Валиев<sup>1</sup>

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТИТАНОВЫХ ДЛИННОМЕРНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

<sup>1</sup>Институт физики перспективных материалов,  
Уфимский государственный авиационный технический университет  
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия

<sup>2</sup>Научно-конструкторское технологическое бюро «Искра»  
ул. Пушкина, 81, г. Уфа, 450000, Россия

*Представлены результаты исследований влияния комбинированных режимов термомеханической обработки (ТМО) на микроструктуру и механические свойства полуфабрикатов из технически чистого титана. Комбинированный технологический процесс включал в себя равноканальное угловое прессование (РКУП) и ТМО. Использование данной схемы деформации позволило получить ультрамелкозернистые (УМЗ) заготовки из технически чистого титана Grade 2 диаметром 6.5 мм и длиной до 1000 мм. Изучены особенности формирования УМЗ-структуры в заготовках, эволюция механических свойств на различных этапах технологического процесса. Установлено, что формирование однородной УМЗ-структуры в полуфабрикате из технически чистого титана с размером зерен  $\alpha$ -фазы около 70 нм позволяет повысить прочностные характеристики в 2.5 раза по сравнению с исходным отожженным состоянием. Пластичность при этом составила 12%.*

### Введение

К настоящему времени исследователями доказано, что измельчение зерна в металлах и сплавах и создание в них специальной УМЗ-структуры позволяют значительно улучшить их физико-механические свойства, такие как прочность, сопротивление усталости, сверхпластичность [1]. Проведенные ранее исследования [2–4] показали возможность формирования УМЗ-структуры в объемных заготовках из технически чистого титана, используя РКУП, сохраняющее без изменения геометрические размеры заготовки. Однако изготовление высокопрочных полуфабрикатов заданных размеров с УМЗ-структурой в промышленных условиях представляет собой самостоятельную проблему. С одной стороны, это решение задач, связанных с трудоемкостью, производительностью технологического процесса, с уменьшением коэффициента использования металла и др. С другой стороны, это фор-

мирование в заготовках по всей длине однородной УМЗ-структуры и стабильно высоких механических свойств.

В данной работе рассмотрен материаловедческий аспект процесса получения высокопрочных полуфабрикатов из чистого титана длиной более 1 м. В его основе лежит РКУП, в результате которого формируется УМЗ-состояние в исходной заготовке. Последующие стадии ТМО являются в основном формообразующими операциями, в процессе которых деформационное воздействие также оказывает заметную роль в структурообразовании полуфабриката и его свойств. Цель данной работы – систематические исследования эволюции микроструктуры и механических свойств титана на каждой стадии изготовления полуфабриката.

### Материалы и методы исследования

Для проведения исследований были использованы горячекатаные прутки диаметром 40 mm из технически чистого титана Grade 2 (Ti – основа, C – 0.07%, O<sub>2</sub> – 0.25%, Fe – 0.3%, N – 0.05%) производства США. Структура прутков Grade 2 представляет собой глобулярную структуру с размером зерна  $\alpha$ -фазы и в поперечном, и в продольном сечении 25–30  $\mu\text{m}$ .

Заготовки подвергали РКУП по режиму:  $T = 450^\circ\text{C}$ , угол  $90^\circ$ , маршрут Bc, 4 прохода [3]. Последующие ТМО проводили в несколько стадий с общей накопленной деформацией около 80%. Вид заготовок на промежуточных стадиях представлен на рис. 1.

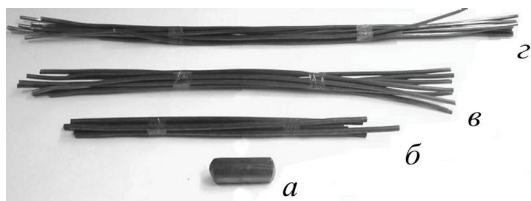
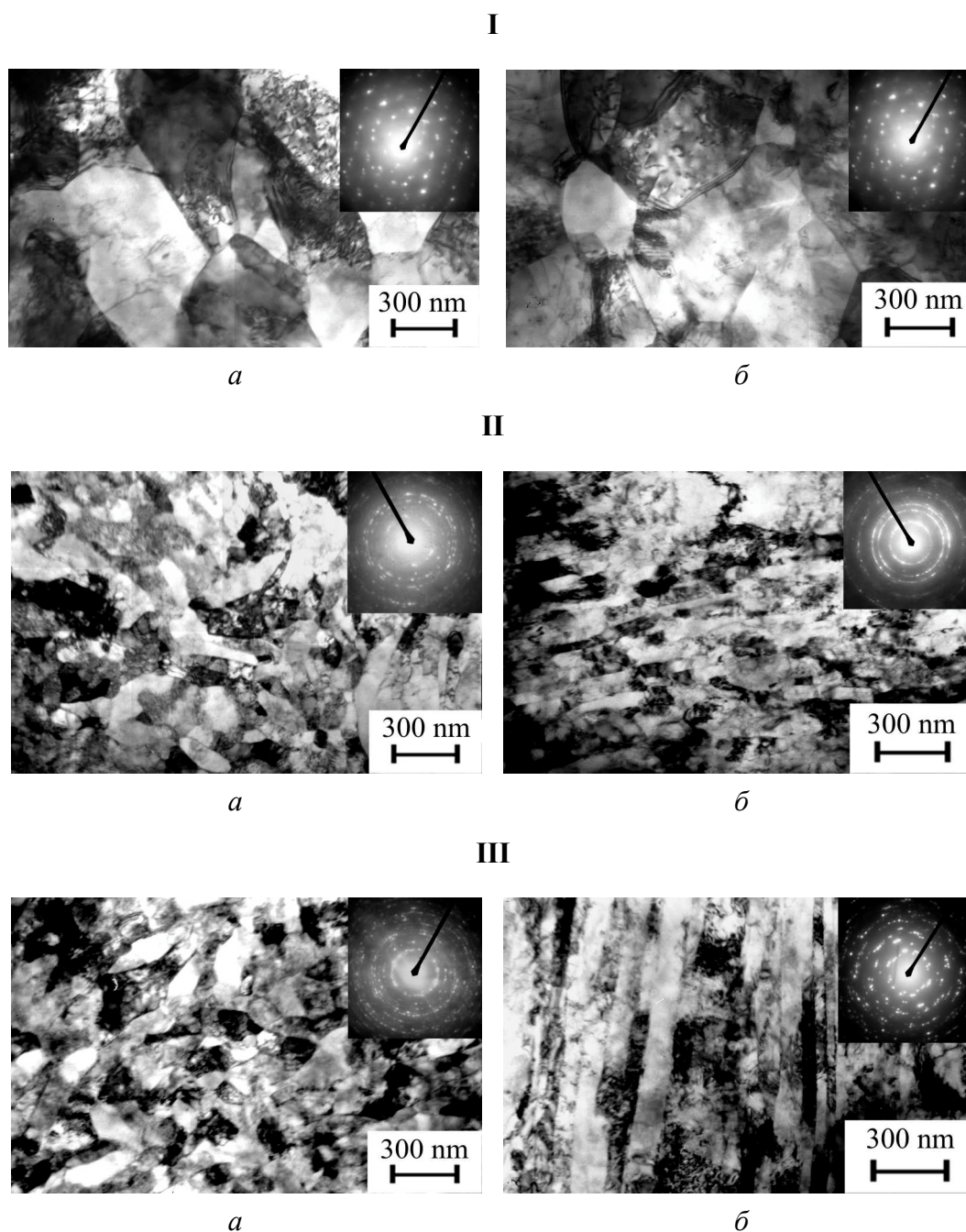


Рис. 1. Заготовки из титана Grade 2 на различных стадиях изготовления

Исследования микроструктуры промежуточных заготовок на стадиях технологического процесса проводили методами оптической металлографии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Механические испытания на растяжение выполнены при комнатной температуре на машине Instron со скоростью нагружения 1 mm/min на стандартных образцах с диаметром рабочей части 5 mm.

### Результаты исследования и их обсуждение

Экспериментальные результаты исследования эволюции структуры в заготовке методом ПЭМ представлены на рис. 2. Установлено, что после 4 проходов РКУП как в продольном, так и в поперечном сечениях формируется равноосная УМЗ-структура с размером зерен 0.3–0.7  $\mu\text{m}$  (рис. 2, I). Незначительное размытие рефлексов свидетельствует о достаточно низком уровне внутренних напряжений. Большое количество четких рефлексов по кольцам электронограммы говорит о том, что большинство зерен в структуре имеют высокоугловые границы.



**Рис. 2.** Микроструктура титана Grade 2 после: I – РКУП, 4 прохода; II – РКУП, 4 прохода + ТМО ( $\varepsilon = 60\%$ ); III – РКУП, 4 прохода + ТМО ( $\varepsilon = 80\%$ ); *a* – поперечное сечение, *б* – продольное; ПЭМ

На первых стадиях ТМО происходило дополнительное измельчение и формирование в сплаве зеренно-субзеренной структуры. Размер отдельных зерен достигал 150 nm. Анализ электронограмм показал, что в структуре присутствуют как высоко-, так и малоугловые границы, азимутальное размытие точечных рефлексов указывает на увеличение внутренних напряжений (рис. 2, II).

После конечной операции ТМО в поперечном сечении заготовки структура становится однородной и равноосной, в продольном – сохраняется ее вытянутость в направлении деформации (рис. 2, III). При этом видно, что происходит дальнейшее измельчение зеренно-субзеренной структуры. В продольном сечении заготовки зерна с явно выраженной субструктурой сильно вытянуты вдоль направления деформации, а в поперечном – имеют равноосную форму со средним размером около 100 нм. Дифракционная картина характерна для УМЗ-состояния с преимущественно высокоугловыми границами. Плотность дислокаций очень высокая и по ПЭМ-изображениям структуры подсчитать ее величину не представилось возможным.

Из таблицы видно, что формирование структуры с размером зерна 0.5–0.7 мкм на стадии интенсивной деформации РКУП дает заметное упрочнение сплава. Последующая операция ТМО с суммарной накопленной деформацией до 60% за счет дополнительного измельчения структуры до размера зерен 150 нм и накопления дефектов кристаллического строения позволила повысить прочность до 1030 МПа, что уже в 2.5 раза выше прочности сплава в состоянии поставки. При этом наблюдалось снижение пластичности до 12%. Увеличение накопленной деформации до 80% за счет создания высокой плотности дислокаций в структуре и формирования металлографической текстуры способствовало повышению предела текучести по сравнению с отожженным состоянием почти в 3 раза. Величина сужения  $\psi$  немного уменьшилась, что обусловлено более высокой локализацией деформации в УМЗ-образцах при растяжении при комнатной температуре.

Таблица

**Механические свойства заготовок из титана на различных стадиях деформационно-термической обработки**

| Состояние                                      | $\sigma_B$ , МПа | $\sigma_{0.2}$ , МПа | $\delta$ , % | $\psi$ , % |
|--|------------------|----------------------|--------------|------------|
| Исходное                                       | 440              | 370                  | 38           | 60         |
| РКУП, 4 прохода                                | 630              | 545                  | 22           | 51         |
| РКУП, 4 прохода + ТМО ( $\varepsilon = 60\%$ ) | 1030             | 845                  | 12           | 51         |
| РКУП, 4 прохода + ТМО ( $\varepsilon = 80\%$ ) | 1150             | 1100                 | 11           | 56         |

Исследование механических свойств по длине полуфабриката проводили на стандартных образцах, вырезанных по длине заготовки. Разброс значений пределов прочности и текучести образцов составляет в среднем 5%, что свидетельствует о формировании УМЗ-структуры, однородной по длине заготовки.

### Заключение

Таким образом, результаты исследования эволюции микроструктуры и механических свойств длинномерных заготовок на разных стадиях их изготовления показали возможность получения высокопрочного состояния в длинномерных титановых полуфабрикатах, используя интенсивную пласти-



ческую деформацию. Основная роль в технологической схеме обработки принадлежит РКУП, в результате которого упрочнение достигается за счет интенсивного измельчения структуры. Сохранение достаточной пластичности УМЗ-титана после РКУП позволяет провести формообразующие операции ТМО, которые способствуют дополнительному измельчению зеренной структуры заготовки и формированию высокой плотности дислокаций. В итоге в полуфабрикате из технически чистого титана длиной до 1 м обеспечивается формирование однородной УМЗ-структуры с размером зерна около 70 nm, что приводит к повышению прочностных свойств сплава в 2.5 раза по сравнению с отожженным состоянием и к сохранению хорошей пластичности до 11%.

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.A. Alexandrov, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
2. Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Acta Mater. **46**, 3317 (1998).
3. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I. Alexandrov, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, Mater. Sci. Eng. **A303**, 82 (2001).
4. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I. Alexandrov, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, MRS **A343**, 43 (2003).

*I.P. Semenova, V.V. Latysh, G.H. Sadikova, R.Z. Valiev*

## MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF LONG-SIZED Ti RODS WITH ULTRA-FINE GRAINED STRUCTURE

Recent studies of the effect of processing routes on microstructure and mechanical properties of long-sized rods out of nanostructured Ti are reported. The developed processing consisted of equal-channel angular pressing (ECAP) and thermomechanical treatment (TMT), it enabled to process ultra-fine grained (UFG) rods out of Ti of commercial purity Grade 2 6.5 mm in diameter and more than 1000 mm long. The paper presents the features of UFG structure in processed rods and evolution of mechanical properties at various stages of the technological process. It was established that the formation of homogeneous UFG structure in the rods out of CP Ti with  $\alpha$ -phase grain size about 70 nm allowed a 2.5 times increase of the ultimate strength in comparison with the initial annealed state. Ductility of the rods constituted more than 12%.

**Fig. 1.** Billets out of Ti Grade 2 at various stages of their fabrication

**Fig. 2.** Microstructure of Ti Grade 2 after: I – ECAP, 4 passes; II – ECAP, 4 passes + TMT ( $\varepsilon = 60\%$ ); III – ECAP, 4 passes + TMT ( $\varepsilon = 80\%$ ); *a* – cross section, *b* – longitudinal; TEM

PACS: 62.50.+p, 81.40.Vw, 81.40.Rs

А.И. Дерягин<sup>1</sup>, В.В. Милявский<sup>2</sup>, Б.М. Эфрос<sup>3</sup>, В.А. Завалишин<sup>1</sup>,  
Л.В. Лоладзе<sup>3</sup>, Н.Б. Эфрос<sup>3</sup>

## ВЛИЯНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СТАЛИ 05Г20С2

<sup>1</sup>Институт физики металлов УрО РАН  
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620219, Россия

<sup>2</sup>Институт теплофизики экстремальных состояний РАН  
ул. Ижорская, 13/19, г. Москва, 127412, Россия

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

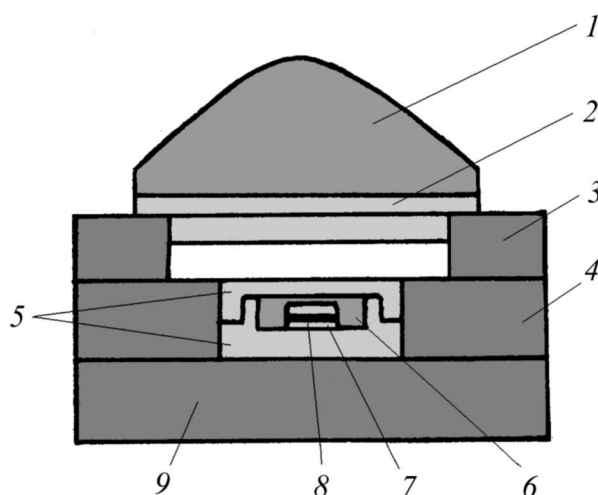
*Исследовано влияние ударно-волнового нагружения на образцы стали 05Г20С2. Показано, что образцы, подвергнутые адиабатическому ударно-волновому сжатию импульсом давления 45 GPa длительностью 1  $\mu$ s, испытывают частичное обратное  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, обусловленное экстремально высоким давлением.*

Экстремальные плотности энергии, высокие давления, сдвиговые напряжения в ударной волне могут вызвать различные фазовые переходы в сплавах. Ранее было исследовано влияние высокого давления на фазовые превращения в сталях. По правилу Ле-Шателье давление должно задерживать  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение, поскольку этот процесс идет с увеличением объема [1]. Действительно, в [2] показано, что под воздействием всестороннего сжатия под давлением  $\sim 1$  GPa снижается температура начала мартенситного превращения, уменьшается эффект превращения аустенита в мартенсит. Высокое давление при всестороннем сжатии также уменьшает температуру и эффект обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения [3]. В исходном состоянии парамагнитная сталь 05Г20С2 содержит малое, магнитометрически контролируемое количество  $\alpha$ -фазы, что позволяет магнитометрически контролировать фазовый состав стали при воздействии высокого давления до 45 GPa, развиваемого при ударно-волновом нагружении.

### Материал и методика исследования

Образцы стали 05Г20С2, закаленные от 950°C в масло, имели диаметр 10 mm и толщину 1 mm. Один из наиболее эффективных способов создания

в исследуемых образцах экстремальных плотностей энергии и высокого давления – использование химической энергии, выделяющейся при детонации конденсированных взрывчатых веществ за время порядка нескольких микросекунд. В рамках данной работы применялись взрывные метательные устройства (ВМУ) для создания в образце импульсных давлений до  $\sim 45$  GPa с длительностью  $\sim 1$   $\mu$ s посредством удара металлических пластин, разогнанных продуктами детонации взрывчатого вещества. Данные устройства позволяют плоским образом метать дюралюминиевые пластины толщиной 4–10 mm и диаметром 90–100 mm со скоростью 1.13–3 km/s. Схематическое изображение и параметры ВМУ приведены на рис. 1. Данное устройство способствовало прохождению плоской ударной волны через образец с амплитудой, обеспечивающей указанное выше импульсное давление.

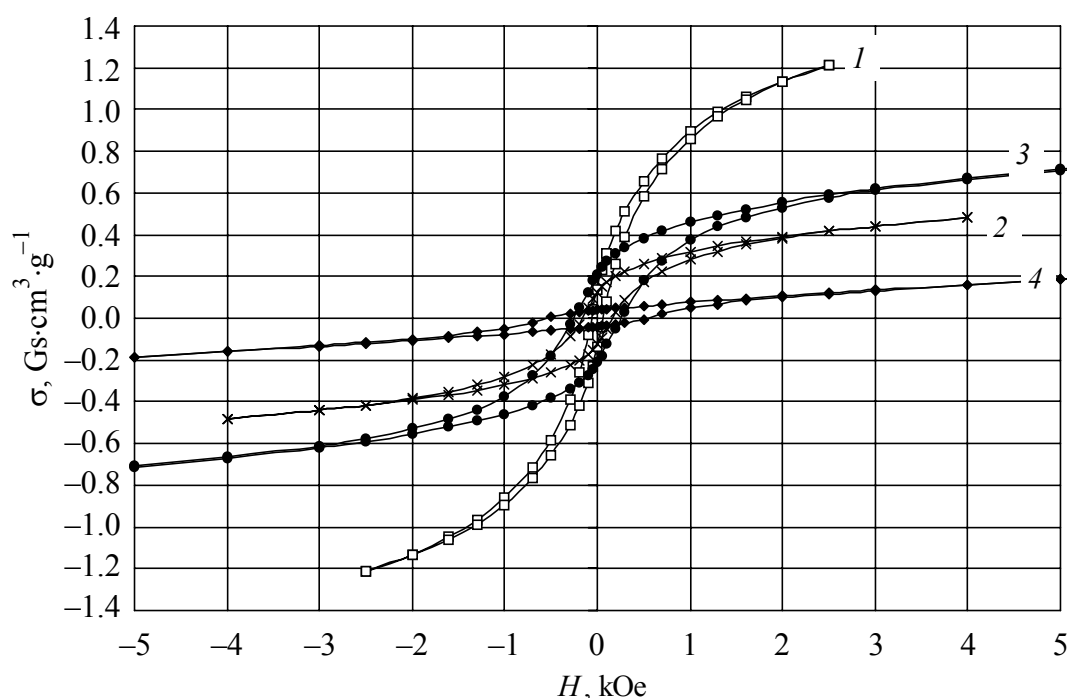


**Рис. 1.** Схема устройства для сохранения образца в сборе со взрывным метательным устройством: 1 – взрывная линза; 2 – ударник; 3 – фокусирующее кольцо; 4 – охрannое кольцо; 5 – ампула для сохранения образца; 6 – таблетка; 7 – медная пробка; 8 – исследуемый образец; 9 – охрannая пластина

Для проведения магнитометрических исследований исходные образцы и подвергнутые ударно-волновому нагружению проходили электрохимическую полировку поверхности для удаления возможного загрязнения при обработке. Измерение магнитных свойств образцов осуществляли на магнитных весах Фарадея с автокомпенсацией.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На исходных закаленных образцах стали 05Г20С2 и образцах после ударно-волнового нагружения при комнатной температуре проведены измерения удельной намагниченности  $\sigma$  в зависимости от напряженности магнитного поля  $H$  (рис. 2). Видно, что в исходном состоянии образцы представляют собой парамагнетики с включением некоторой доли ферромагнитной фазы (кривая 1), о чем свидетельствует гистерезисная зависимость  $\sigma(H)$ . Следовательно, в исходном состоянии в парамагнитной стали присутствует некоторое количество  $\alpha$ -фазы ( $\sim 0.7\%$  по величине намагниченности). По коэрцитивной силе оценен размер кристаллитов  $\sim 300$  nm. Образцы, подвергнутые адиабатическому ударно-волновому сжатию до давления 45 GPa, также являются аустенитными с включением некоторой доли  $\alpha$ -фазы, поскольку



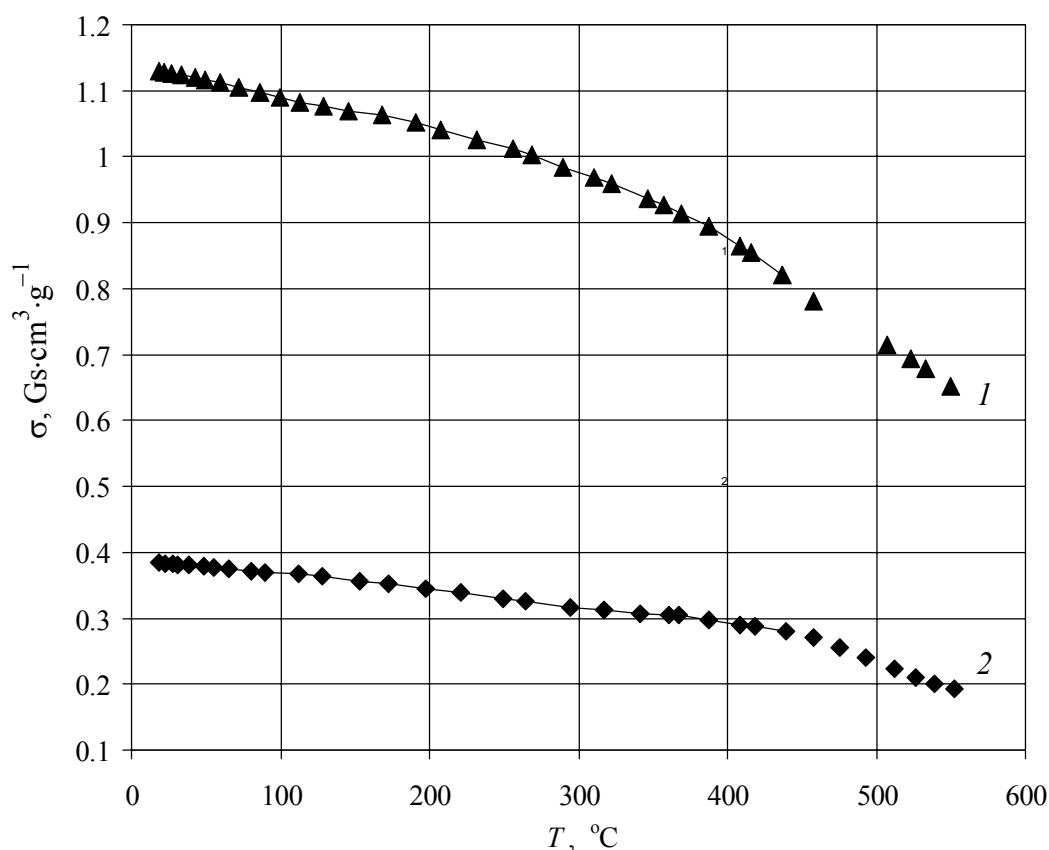
**Рис. 2.** Зависимость удельной намагниченности  $\sigma$  стали 05Г20С2 от напряженности магнитного поля  $H$  при комнатной температуре: 1 – исходный закаленный образец; 2 – образец после ударно-волнового нагружения  $P = 45$  ГПа; 3 – исходный образец после выдержки 15 min при  $T = 600^\circ\text{C}$ ; 4 – образец после ударно-волнового нагружения  $P = 45$  ГПа и выдержки 15 min при  $T = 600^\circ\text{C}$

сохраняется гистерезисная зависимость  $\sigma(H)$  (кривая 2). Однако видно, что удельная намагниченность в 3 раза меньше, чем в исходном образце, и соответствует содержанию 0.2%  $\alpha$ -фазы с размером кристаллитов  $\sim 150$  nm.

Нагрев исходных образцов до температуры  $600^\circ\text{C}$  с 15-минутной выдержкой при этой температуре приводит к двукратному понижению содержания  $\alpha$ -фазы (кривая 3). Аналогичный нагрев образцов, испытывавших ударно-волновое воздействие, приводит практически к исчезновению  $\alpha$ -фазы (кривая 4).

Проведены исследования температурной зависимости удельной намагниченности исходных образцов и подвергнутых ударно-волновому воздействию со скоростью их нагрева  $2 \text{ deg/min}$ . На рис. 3 представлены зависимости  $\sigma(T)$  в поле  $H = 2 \text{ kOe}$ . Видно, что удельная намагниченность понижается с ростом температуры и при  $600^\circ\text{C}$  как исходные образцы, так и подвергнутые ударно-волновому воздействию полностью переходят в парамагнитное состояние. Таким образом, температура Кюри  $\alpha$ -фазы составляет  $600^\circ\text{C}$ , что типично для  $\alpha$ -мартенсита, и не изменяется после ударно-волнового воздействия.

В условиях адиабатического ударно-волнового сжатия до давления 45 ГПа возможные сдвиговые напряжения в образцах не приводят к образованию мартенсита деформации, поскольку не происходит увеличение намагниченности



**Рис. 3.** Зависимость удельной намагниченности  $\sigma$  стали 05Г20С2 в магнитном поле  $H = 2$  кОе от температуры: 1 – исходный закаленный образец; 2 – образец после ударно-волнового нагружения  $P = 45$  ГПа

образцов. Напротив, высокое давление и экстремальные плотности энергии, получаемые в ударной волне, не только подавляют образование мартенсита, но и приводят к уменьшению его доли в образцах. Это может быть обусловлено пиковым разогревом образцов, способствующим обратному  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращению, но в условиях высоких скоростей теплоотвода образца, заключенного в медную ампулу, наблюдается лишь частичное либо только в локальных областях  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение. Причем, как показано в [3], высокое давление значительно понижает температуру обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения и его эффект. Поэтому наблюдается сохранение в образцах до 0.2%  $\alpha$ -фазы после ударно-волнового воздействия. Ранее в [4] нами наблюдалось в стабильных марганцевых аустенитных сталях, подвергнутых сдвигу под высоким давлением 8 ГПа, образование  $\alpha$ -мартенсита в локальных областях. Это объяснялось процессами расслоения, которые приводят к понижению содержания марганца в микрообластях, что переводит их в метастабильное состояние. В данном случае такие процессы, вероятно, не идут, поскольку это приводило бы к повышению удельной намагниченности образцов, испытавших ударно-волновое воздействие. Не происходит и изменение состава микрорекристаллитов  $\alpha$ -фазы, поскольку сохраняется постоянная температура Кюри образцов.

Таким образом, образцы стали 05Г20С2, подвергнутые адиабатическому ударно-волновому сжатию импульсом давления 45 ГПа длительностью 1 мкс, испытывают частичное обратное  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, обусловленное экстремально высоким давлением.

1. *M. Cohen*, Acta metall. **1**, 85 (1953).
2. *А.И. Стрегулин, Л.А. Мельников*, ФММ **8**, 406 (1959).
3. *Л.А. Мельников, Б.К. Соколов, А.И. Стрегулин*, ФММ **15**, 357 (1963).
4. *А.И. Дерягин, Б.М. Эфрос, В.А. Завалишин, Л.В. Лоладзе, Н.Б. Эфрос, В.П. Пулюгин*, ФТВД **13**, № 3, 55 (2003).

*A.I. Deryagin, V.V. Milyavsky, B.M. Efros, V.A. Zavalishin, L.V. Loladze, N.B. Efros*

## INFLUENCE OF WAVE-IMPACT LOADING ON PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF STEEL 05Г20С2

Influence of wave-impact loading on 05Г20С2 steel samples has been investigated. It is shown that the samples subjected to the adiabatic wave-impact compression by pressure pulse of 45 GPa during 1  $\mu$ s experience partial reverse  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation due to extremely high pressure.

**Fig. 1.** Scheme of device for keeping sample as a unit with exploder-thrower unit: 1 – lens-exploder; 2 – striker; 3 – focusing ring; 4 – guard ring; 5 – ampoule for sample preservation; 6 – tablet; 7 – copper plug; 8 – investigated sample; 9 – guard plate

**Fig. 2.** Dependence of specific magnetization  $\sigma$  of steel 05Г20С2 on magnetic field strength  $H$  at room temperature: 1 – initial quenched sample; 2 – sample after wave-impact loading,  $P = 45$  GPa; 3 – initial sample after a 15 min holding,  $T = 600^\circ\text{C}$ ; 4 – sample after wave-impact loading,  $P = 45$  GPa and a 15 min holding,  $T = 600^\circ\text{C}$

**Fig. 3.** Temperature dependence of specific magnetization  $\sigma$  of steel 05Г20С2 in magnetic field  $H = 2$  kOe: 1 – initial quenched sample; 2 – sample after wave-impact loading,  $P = 45$  GPa

PACS: 72.80.Rj, 81.40.Vw

А.Н. Бабушкин<sup>1</sup>, Я.Ю. Волкова<sup>1</sup>, Е.Д. Образцова<sup>2</sup>, О.В. Нарыгина<sup>1</sup>

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК РАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 50 GPa

<sup>1</sup>Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
ул. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620142, Россия

<sup>2</sup>Институт общей физики РАН  
ул. Губкина, 38, г. Москва, 119991, Россия

*Исследованы температурные зависимости сопротивления образцов, включающих одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и полученных по разным технологиям при давлениях от 20 до 50 GPa, в интервале температур от 100 до 400 К. Обнаружен ряд особенностей в поведении электрических характеристик образцов в интервале давлений 27–42 GPa. Наблюдаемые изменения электрических свойств необратимы.*

### Введение

Углеродные нанотрубки обладают уникальными физико-химическими свойствами, такими как зависимость электронной структуры нанотрубки от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки (хиральности), капиллярный эффект, аномально-высокая прочность на растяжение и изгиб, высокие эмиссионные характеристики (см., напр., [1]).

Известно, что под действием высокого давления в образцах, содержащих ОУНТ, происходят необратимые изменения электрических свойств, что может быть связано как с разрушением структуры образца, так и с зарождением новых фаз. Цель нашего исследования – изучение влияния процентного содержания ОУНТ в образце на характер изменения его электрических свойств в результате сжатия под высоким давлением.

### Эксперимент

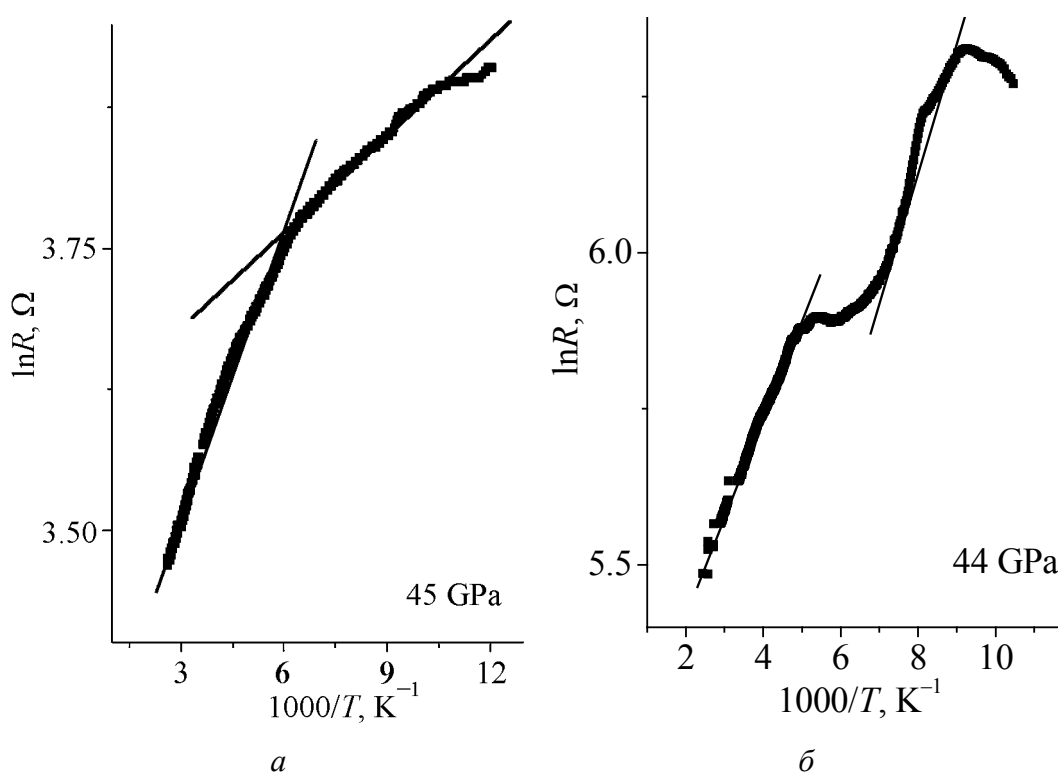
Исследованы образцы ОУНТ двух типов: полученных методом термического распыления графита (содержание ОУНТ ~ 40%) [1] и методом HiPCO (содержание ОУНТ ~ 90%) [2].

Для изучения электрических свойств образца в условиях давлений до 50 GPa использовали камеру высокого давления (КВД) с наковальнями, изготов-

ленными из синтетических поликристаллических алмазов «карбонадо» [3]. Необходимо отметить, что наковальни такого типа проводят электрический ток, и их сопротивление практически не зависит от давления и температуры. Для нагружения КВД использовали низкотемпературный пресс, обеспечивающий возможность изменения давления при любой температуре образца в интервале 4.2–400 К. Более подробно методика эксперимента описана в [4].

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Обнаружено, что в результате сжатия под высоким давлением электрические свойства образцов меняются необратимо, в частности сопротивление увеличивается почти в полтора раза. На рис. 1 приведены типичные зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры для образцов с разным содержанием примесей.

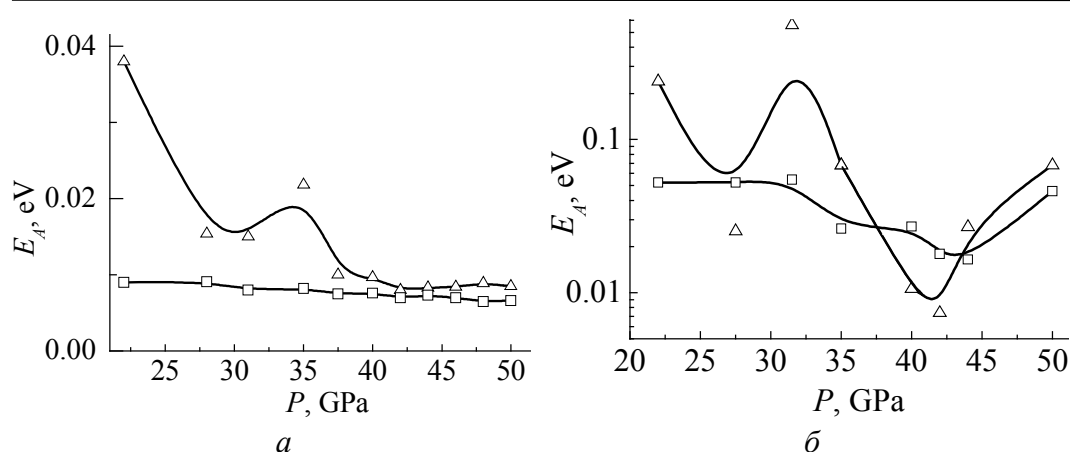


**Рис. 1.** Зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры для образцов с 40- (а) и 90%-ным (б) содержанием ОУНТ

Видно, что и в первом, и во втором случаях можно выделить две области с различными значениями энергии активации, но на температурной зависимости сопротивления образца с высоким содержанием ОУНТ имеется еще и переходная область.

При сопоставлении барических зависимостей энергии активации образцов для двух температурных интервалов (рис. 2) также можно выделить некоторые общие черты.





**Рис. 2.** Барические зависимости энергии активации образцов с 40- (а) и 90%-ным (б) содержанием ОУНТ для двух температурных интервалов:  $\square$  –  $T < 250$  К,  $\Delta$  –  $T > 250$  К

Для образца с 40%-ным содержанием ОУНТ (рис. 2,а) при низкой температуре энергия активации мала (порядка тепловой энергии) и практически не меняется с ростом давления. С повышением температуры ее величина возрастает и в интервале от 25 до 37 ГПа сильно меняется в зависимости от давления (экстремумы вблизи 30 и 35 ГПа). Несмотря на малую величину энергии активации, наблюдаемые особенности можно связать с активационными процессами, т.к. подобные закономерности обнаружены и для образцов с 90%-ным содержанием ОУНТ (рис. 2,б). Величина энергии активации при  $T > 250$  К значительно больше, чем в первом случае. В интервале от 25 до 37 ГПа также имеются экстремумы, но они смещены в стороны меньших давлений, и возникает еще один минимум при 42 ГПа. При температурах меньше 250 К величина энергии активации мала. Тем не менее особенности, возникающие на барической зависимости в интервале от 30 до 45 ГПа, скорее всего связаны не с тепловыми эффектами, а с активационными процессами, поскольку в этом интервале давлений имеются экстремумы, такие же, как в предыдущих случаях.

Результаты проведенных исследований показали, что процентное содержание ОУНТ в образце, несомненно, влияет на характер изменения его электрических свойств под действием высоких давлений. Причем, чем чище образец, тем более детально можно проследить эти изменения. Таким образом, очевидно, что представленные в данной работе результаты отражают поведение электрических характеристик непосредственно компакта ОУНТ, а не примесей, содержащихся в образце.

1. А.В. Елецкий, УФН **172**, 402 (2002).
2. V.A. Karachevtsev, A.Yu. Glamazda, U. Dettlaff-Weglikowska, V.S. Kurnosov, E.D. Obratsova, A.V. Peschanskii, V.V. Eremenko, S. Roth, HiPCO SWNT: Raman spectroscopy at 300 and 5 K. Photoelectric and optic properties of fullerenes P128.

3. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Т.Н. Степанов, К.Х. Бибеев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
4. Я.Ю. Волкова, Г.В. Бабушкина, А.Н. Бабушкин, Метастабильные состояния и фазовые переходы, Сб. научных трудов ин-та теплофизики УрО РАН, вып. 5. 198 (2001).

*A.N. Babushkin, Ya.Yu. Volkova, E.D. Obraztsova, O.V. Narygina*

#### ELECTRIC PROPERTIES OF DIFFERENT TECHNOLOGY SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES AT PRESSURES UP TO 50 GPa

Temperature dependences of resistance of samples of single-wall carbon nanotubes (SWNT) of different technology have been investigated in the pressure and temperature range between 20 and 50 GPa, and 100 and 400 K, respectively. Some peculiarities in behaviour of electric properties (resistance and activation energy) of samples have been found in the pressure range 27–42 GPa. These changes are irreversible.

**Fig. 1.** Temperature dependences of resistance of samples containing 40 (*a*) and 90% (*b*) of SWNT

**Fig. 2.** Baric dependences of activation energy of samples containing 40 (*a*) and 90% (*b*) of SWNT for two temperature ranges:  $\square$  –  $T < 250$  K,  $\Delta$  –  $T > 250$  K

PACS: 81.40.Ef, 61.72.Mm

Н.И. Матросов, В.В. Чишко, В.Ю. Дмитренко, Е.А. Павловская,  
Л.Ф. Сенникова, В.З. Спусканюк, В.В. Чабаненко, С.В. Васильев,  
Э.А. Медведская, Б.А. Шевченко

## ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО МНОГОУГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВА Nb–Ti

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: chishko@ukr.net

*Исследовано поведение сплава ниобий–титан, изменение его структурного, фазового состояний и свойств при обработке равноканальным многоугловым прессованием (РКМУП). Показана возможность формирования в сплаве структуры, благоприятной для повышения токонесущей способности.*

### Введение

Согласно литературным данным [1–4] изменение критического тока сверхпроводников на основе сплава Nb–Ti после деформации и термообработки связано с изменением внутреннего строения сверхпроводящего материала, размеров субструктурных элементов и плотности дефектов. При этом наибольшее влияние на увеличение критического тока оказывает распад  $\beta$ -твердого раствора с выделением  $\alpha$ -фазы.

Настоящая работа посвящена изучению поведения материала, изменений его структурного и фазового состояний и свойств при РКМУП, когда большая пластическая деформация приводит к формированию специфической субмикроструктурной (СМК) структуры.

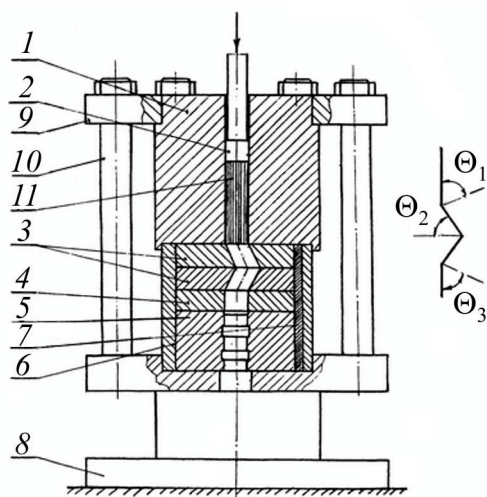
Цель данной работы – выяснение условий получения СМК-структуры и исследование ее влияния на степень  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения сплава Nb–Ti и его физические свойства.

### Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследований использовали биметаллические прутки сплава ниобий–титан (Nb–60 at.% Ti) в медной (МОб) матрице. Выбор материала обусловлен широтой его применения и тем, что деформация при комнатной температуре не вызывает в нем релаксацию по механизмам динами-

ческой рекристаллизации, поэтому обеспечены условия для непрерывного накопления дефектов и соответствующего изменения структуры.

Прутки из сплава 60Т, полученные горячим прессованием при 750°C, диаметром 15 mm подвергали РКМУП без изменения сечения заготовки на лабораторной установке, смонтированной на базе гидравлического прессы усилием 250 tf (рис. 1).



**Рис. 1.** Установка для РКМУП и ее угловая схема: 1 – контейнер, 2 – пуансон, 3 – рабочая втулка с наклонным каналом, 4 – рабочая втулка с вертикальным каналом, 5 – калибрующая втулка, 6 – обойма, 7 – шпонка, 8 – подставка, 9 – фланец, 10 – шпилька, 11 – заготовка.  $\Theta_1 = \Theta_3 = 80^\circ$ ,  $\Theta_2 = 70^\circ$

Образцы для деформации вырезали высотой от 45 до 80 mm. Исследовали схему прессования с четырьмя каналами с единичной интенсивностью деформации за один цикл  $\Delta\Gamma = 1.42$  и эквивалентной степенью деформации  $e_1 = 0.82$ . Степень единичной истинной деформации  $e$  определяли согласно рекомендациям работы [5]. Накопление деформации при указанных выше условиях осуществляли повторением циклов прессования в интервале от 1 до 20.

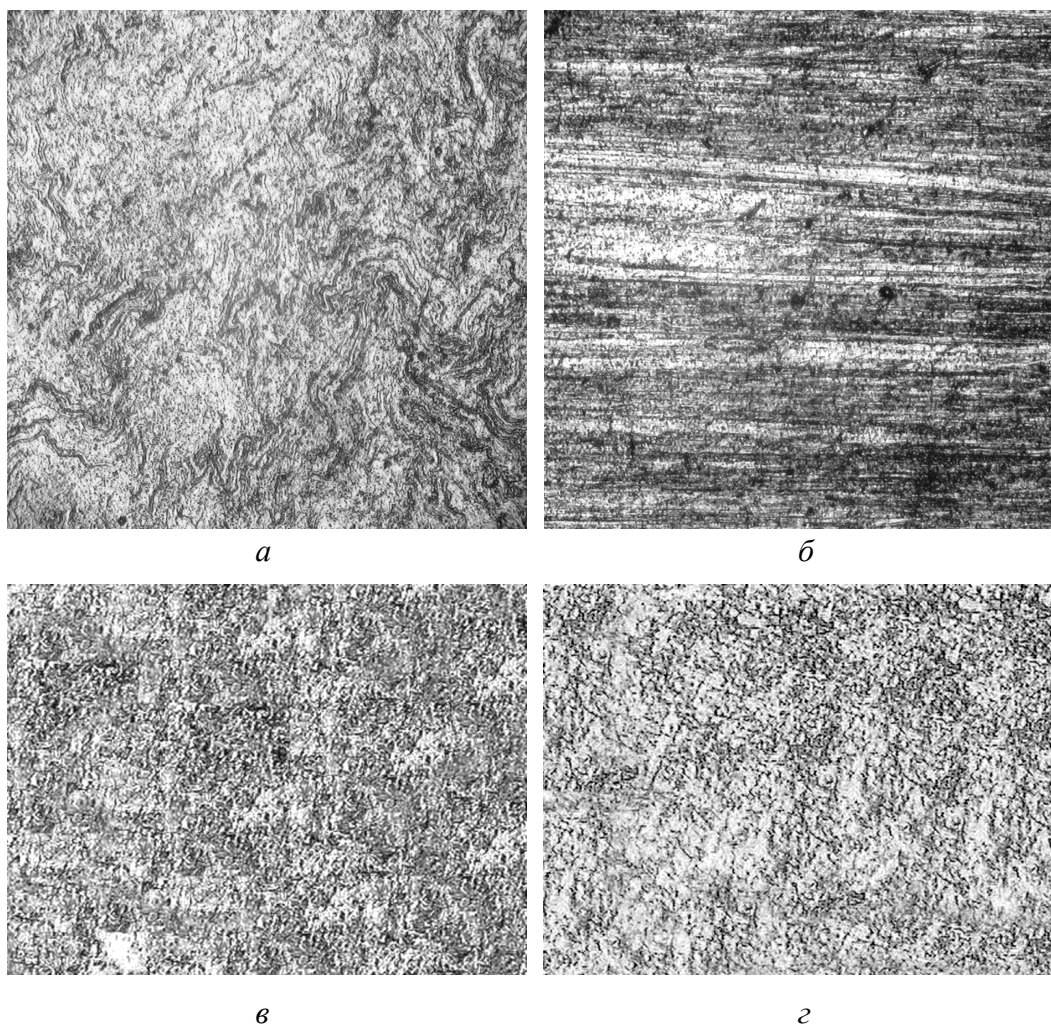
Для целенаправленного формирования структуры сплава в каждом последующем цикле прессования прутковую заготовку переворачивали на  $180^\circ$  вокруг оси поперечного направления и поворачивали на  $90^\circ$  вокруг ее продольной оси. Давление прессования составляло 600–800 МПа. Структуру образцов исследовали методом оптической микроскопии с помощью металлографического микроскопа «Неофот». Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 g.

О степени  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения судили по объемной доле гексагональной  $\alpha$ -фазы, образовавшейся при деформации, на основании результатов измерений микротвердости и рентгеноструктурных исследований. Рентгеновский фазовый анализ и изучение параметров тонкой структуры ( $D_{\text{окт}}$ ,  $\Delta a/a$ ) проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 с применением методов качественного и количественного анализов.

Токонесущую способность исходного и деформированного РКМУП сплава оценивали пересчетом кривых намагничивания образцов, вырезанных из заготовок в виде куба со стороной 5 mm, снятых при 4.2 К во внешнем магнитном поле до 15 Т и ориентацией образца в нем по трем главным направлениям.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

В исходном горячепрессованном состоянии сплава 60Т наблюдается (рис. 2, а, б) типичная текстурированная полосчатая структура с поперечным размером зерен  $1.1 \text{ мкм}$ , в поперечном сечении образца видна вихревая структура линий течения. Сплав имеет однофазный состав, представляющий  $\beta$ -твердый раствор с ОЦК-решеткой, хотя согласно равновесной фазовой диаграмме при достаточно медленном охлаждении состав сплава может быть двухфазным. По результатам измерений микротвердости сплава в исходном состоянии  $H_u = 1400 \text{ МПа}$  можно предположить о наличии малой объемной доли (следов) второй гексагональной  $\alpha$ -фазы. Рентгенографическим методом при съемке образца обнаруживается только  $\beta$ -фаза, выделения  $\alpha$ -фазы не выявляются ввиду малого ( $< 1\%$ ) объемного содержания при выбранной чувствительности измерений.



**Рис. 2.** Микроструктура сплава 60Т после РКМУП ( $\times 500$ ): а, б – исходный образец, соответственно поперечное и продольное сечение; в, г – деформированный ( $e = 16.4$ ), соответственно поперечное и продольное сечение

Исследуемая схема РКМУП и маршрут обработки заготовок формируют в сплаве 60Т СМК-структуру, которая характеризуется сильно размытой текстурой или практическим ее отсутствием (рис. 2, в, г).

Степень деформации  $e = 3.28$  (4 цикла прессования) соответствует началу формирования СМК-структуры. Ленточные зерна становятся намного уже, вытянутость менее выраженной; скопления дислокаций как бы разбивают длинные зерна на короткие участки. По мере увеличения суммарной деформации размерная структурная однородность повышается. При  $e \geq 10$  формируется стабильная однородная СМК-структура при размытой текстуре.

В деформированном РКМУП образце уровень напряжений II рода повышается и составляет  $1.18 \cdot 10^{-3}$  для степени деформации  $e = 3.28$  и  $1.22 \cdot 10^{-3}$  – для  $e = 16.4$  (рис. 3). Из этого следует, что с увеличением степени деформации в интервале  $e = 3.28$ –16.4 уровень микронапряжений  $\Delta a/a$  изменяется незначительно. Другой параметр тонкой структуры – величина блоков  $D_{окр}$  – в интервале степени деформации до  $e = 3.28$  резко уменьшается с 1088 до 162 nm, затем стабилизируется, выходя на насыщение до 151 nm вплоть до степени деформации  $e = 16.4$ . Аналогичный характер влияния накопленной деформации РКМУП наблюдается и для изменения микротвердости сплава (рис. 4). При деформации  $e = 3.28$  значение микротвердости возрастает с 1400 до 1700 МПа, при накоплении деформации  $e = 16.4$  величина микротвердости мало изменяется, что отражает особенности влияния знакопеременной немонотонной деформации на механизмы и интенсивность упрочнения.

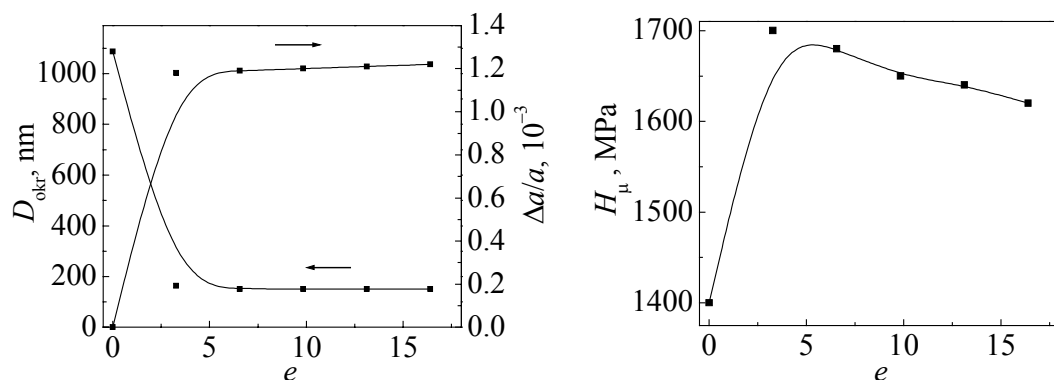


Рис. 3. Изменение параметров тонкой структуры  $D_{окр}$ ,  $\Delta a/a$  при деформации сплава

Рис. 4. Изменение микротвердости в процессе деформации сплава

Для монотонной деформации, например традиционного гидропрессования по данным работ [6,7], характерна иная (с монотонным ростом) зависимость микротвердости от степени деформации. Для гидропрессования с  $e = 3.28$  микронапряжения  $\Delta a/a$  достигают значений  $\sim 4.3 \cdot 10^{-3}$ . При РКМУП в дробном режиме интенсивность увеличения микроискажений кристаллической решетки меньше ввиду некоторой релаксации микронапряжений в результате как более интенсивного дробления структуры, так и прерывистого знакопеременного протекания процесса деформирования [8].



Меньшую величину остаточных микронапряжений можно объяснить многократным перераспределением микроискажений кристаллической решетки и остаточных напряжений II рода при каждом последующем очаге и цикле деформации в результате появления большого числа направлений, по которым может произойти элементарный сдвиг в микрообъемах деформируемого сплава. Одновременно с этим перераспределение микроискажений между отдельными микрообъемами сплава, пластически деформируемого по дробному режиму РКМУП, способствует интенсивному процессу дробления блоков мозаики, интенсивному деформированию отдельных кристаллитов, в результате чего и наблюдается мелкодисперсная СМК-структура.

Эффективность границ СМК-структуры как центров пиннинга магнитного потока может быть значительно усилена образованием на них выделений  $\alpha$ -фазы. Специфическая структура, созданная при РКМУП сплава, с ее высокой однородностью и плотностью границ обуславливает облегченное зародышеобразование за счет уменьшения диффузионных путей атомов титана к границам. Нагрев и деформация такой структуры приведут к ускорению  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и повышению полноты его протекания. Стабильность параметров тонкой структуры, сформированной РКМУП, сохраняется в диапазоне температур до 400°C.

Анализ изменения относительной интенсивности рентгеновских линий  $\alpha$ -фазы образцов, свидетельствующей о ее количестве, показывает, что в деформированном РКМУП ( $e = 16.4$ ) образце присутствует до 3%  $\alpha$ -фазы.

На рис. 5 приведены результаты изменения в зависимости от магнитного поля токнесущей способности массивного образца, прошедшего РКМУП ( $e = 16.4$ ), в сравнении с образцом, не подвергавшимся такой обработке. Как следует из рисунка, РКМУП приводит к более высокому уровню токнесущей способности во всем диапазоне магнитных полей. После деформации РКМУП наблюдается отчетливое повышение намагничивания сплава вследствие закрепления магнитного потока на границах кристаллитов и выделениях  $\alpha$ -фазы.

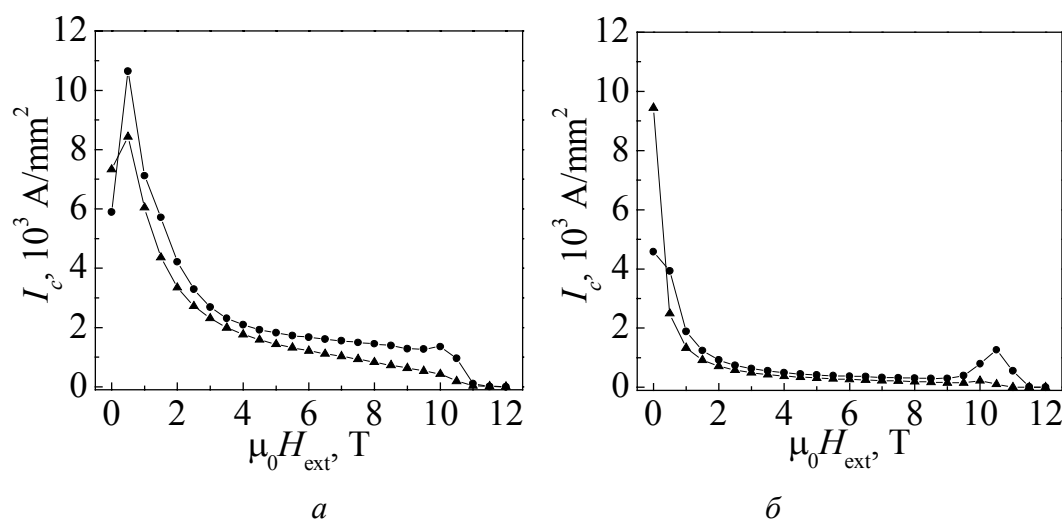


Рис. 5. Токнесущая способность сплава 60Т в исходном (—▲—) и деформированном РКМУП (—●—) состояниях: *a* – направление 1, *б* – направления 2 и 3

### Выводы

1. Обработка сверхпроводящего сплава 60Т методом РКМУП приводит к формированию СМК-структуры с рассеянной текстурой (при большой плотности границ зерен) и высокой однородностью, облегчающей зарождение выделений  $\alpha$ -фазы.

2. В образцах, изготовленных из деформированных РКМУП заготовок,  $\alpha$ -фазы больше, чем в горячепрессованных, а степень текстурированности ниже или практически отсутствует.

3. Величина микротвердости и микронапряжений у образцов, обработанных РКМУП и традиционными методами, по-разному зависит от степени накопленной деформации. Применение РКМУП на начальной стадии передела заготовок сплава 60Т в изделие улучшает деформируемость материала.

4. Повышения функциональных свойств сплава Nb–Ti можно достичь сочетанием оптимизированных деформационно-термических методов обработки, реализацией комбинации немонотонной знакопеременной деформации РКМУП и монотонной деформации традиционным гидропрессованием и волочением, обеспечивающим возможность варьирования размером и плотностью выделений в более широких пределах.

1. А.А. Галкин, В.И. Трефилов, В.П. Буряк, В.Н. Минаков, Е.В. Турцевич, А.И. Байков, Г.А. Корнеева, С.А. Фирстов, *Металлофизика* вып. 68, 55 (1977).
2. В.П. Буряк, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская и др., в сб.: *Вопросы технической сверхпроводимости*, Черноголовка (1979), вып. 3, с. 76–80.
3. M.T. Naus, R.W. Henssner, D.C. Larbalestier, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 7, 1122 (1997).
4. А.И. Скворцов, Ю.Н. Сокурский, Б.Н. Левитский и др., в кн.: *Сверхпроводимость*, Атомиздат, Москва (1977), т. IV, с. 115–123.
5. В.М. Сегал, *Металлы* № 1, 115 (1981).
6. В.П. Буряк, Е.А. Павловская, А.И. Петрусенко, Г.А. Корнеева, *ФТВД* вып. 30, 73 (1989).
7. В.П. Буряк, Е.А. Павловская, А.Б. Дугадко, *ФТВД* вып. 32, 99 (1991).
8. В.П. Северденко, *Теория обработки металлов давлением*, Высшая школа, Минск (1986).

*N.I. Matrosov, V.V. Chishko, V.Yu. Dmitrenko, E.A. Pavlovskaya, L.F. Sennikova, V.Z. Spuskanyuk, V.V. Chabanenko, S.V. Vasilyev, E.A. Medvedskaya, B.A. Shevchenko*

### INFLUENCE OF DEFORMATION BY EQUAL-CHANNEL MULTIPLE-ANGLE PRESSING ON STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF Nb–Ti ALLOY

Behavior of niobium-titanium alloy, changes in its structural, phase states and in properties have been investigated for the case of treatment by equal-channel multiple-angle



pressing (ECMAP). A possibility of structure formation favorable for increasing the current-carrying capacity has been shown.

**Fig. 1.** ECMAP plant and its angular scheme: 1 – container, 2 – punch, 3 – operating bush with inclined channel, 4 – operating bush with vertical channel, 5 – calibrating bush, 6 – holder, 7 – key, 8 – support, 9 – flange, 10 – stud, 11 – billet

**Fig. 2.** Microstructure of alloy 60T after ECMAP ( $\times 500$ ):  $a$ ,  $b$  – initial sample, cross-section and longitudinal section, respectively;  $c$ ,  $d$  – deformed ( $e = 16.4$ ), cross-section and longitudinal section, respectively

**Fig. 3.** Changes in parameters of fine structure  $D_{\text{окр}}$ ,  $\Delta a/a$  during alloy deformation

**Fig. 4.** Changes in microhardness in the process of alloy deformation

**Fig. 5.** Current-carrying capacity of alloy 60T in the initial state ( $-\blacktriangle-$ ) and ECMAP-deformed state ( $-\bullet-$ ):  $a$  – direction 1,  $b$  – directions 2 and 3.  $\Theta_1 = \Theta_3 = 80^\circ$ ,  $\Theta_2 = 70^\circ$

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев<sup>1</sup>, Р.К. Арсланов<sup>1</sup>, Л.А. Сайпулаева<sup>1</sup>, А.Н. Бабушкин<sup>2</sup>,  
Т.С. Лях<sup>2</sup>, С.В. Татур<sup>2</sup>, С.Ф. Маренкин<sup>3</sup>, С.Г. Михайлов<sup>3</sup>

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $\text{CdAs}_2$ И $\text{ZnAs}_2$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского научного центра РАН  
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия  
E-mail: a.mollaev@mail.ru

<sup>2</sup>Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Москва, Россия

*На ориентированных монокристаллах  $\text{CdAs}_2$  и  $\text{ZnAs}_2$  измерены удельное электро-сопротивление и коэффициент Холла при гидростатическом давлении до 9 GPa и определены барические зависимости электросопротивления при квазигидростатике до 50 GPa. В  $\text{CdAs}_2$  на барических зависимостях электросопротивления и коэффициента Холла при подъеме давления при  $P \approx 5.5$  GPa наблюдаются фазовые переходы, положения которых не зависят от кристаллографической ориентации образца. В  $\text{ZnAs}_2$  предполагается наличие двух фазовых переходов: 1) в диапазоне давлений  $P = 10\text{--}15$  GPa и 2) при  $P = 25\text{--}30$  GPa.*

### Введение

Диарсениды цинка и кадмия относятся к полупроводникам  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$  и кристаллизуются в моноклинной и тетрагональной сингониях соответственно. Особенностью структур этих соединений является наличие, наряду со связями  $\text{M}\text{--}\text{As}$ , связей между атомами As, которые образуют зигзагообразные структуры, вытянутые вдоль оси  $C$ , что обуславливает значительную анизотропию электрических свойств [1].

$\text{ZnAs}_2$  и  $\text{CdAs}_2$  – наименее исследованные соединения группы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ . Литературные данные, посвященные изучению фазовых переходов в этих соединениях под давлением, крайне ограничены и противоречивы. Для поликристаллических образцов  $\text{ZnAs}_2$  удельное электросопротивление измерено на наковальнях Бриджмена при давлениях до 11 GPa при 25°C [2], а для  $\text{CdAs}_2$  – в аппаратах высокого давления типа «наковальня с лункой» [2,3].

Представляло интерес исследование удельного электросопротивления и эффекта Холла на монокристаллических образцах  $\text{ZnAs}_2$  и  $\text{CdAs}_2$ .

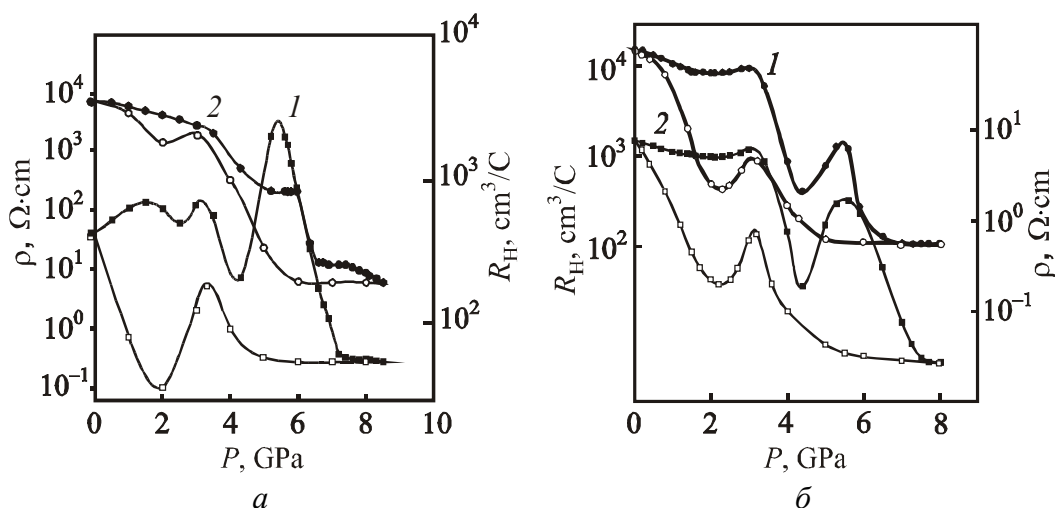
### Методика эксперимента

Были измерены удельное электросопротивление  $\rho$  и коэффициент Холла  $R_H$  на образцах  $\text{CdAs}_2$  и  $\text{ZnAs}_2$  при гидростатическом давлении до 9 ГПа в аппаратах высокого давления типа «Тороид» [4,5] и до 50 ГПа в алмазных камерах высокого давления с наковальнями типа «закругленный конус–плоскость», изготовленными из синтетических алмазов [6,7].

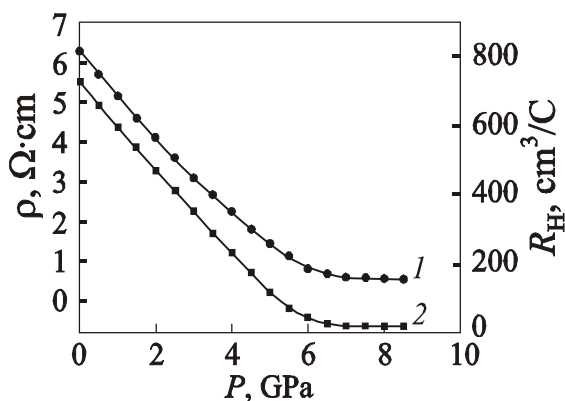
Исследованы две группы образцов  $n\text{-CdAs}_2$ , которые имели следующие параметры:  $n = (3\text{--}4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $\rho = 7\text{--}11 \text{ }\Omega\cdot\text{см}$  и  $n = (1\text{--}2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $\rho = 27\text{--}40 \text{ }\Omega\cdot\text{см}$  соответственно. Образцы были ориентированы так, чтобы ребра параллелепипедов совпадали с кристаллографическими направлениями [100] и [001]. Монокристаллы  $p\text{-ZnAs}_2$  при гидростатическом давлении до 9 ГПа имели следующие параметры:  $\rho = 6.3 \text{ }\Omega\cdot\text{см}$ ,  $|R_H| = 7.25 \text{ см}^3/\text{C}$ . Контакты для измерения электрических свойств изготовляли пайкой припоями на основе олова. Погрешность измерений электросопротивления, эффекта Холла и давления не превышала соответственно  $\pm 3$ ; 3.5 и 3%.

### Результаты и обсуждения

В монокристаллах  $\text{CdAs}_2$  вырезанных по кристаллографическим направлениям [100] и [001] на барических зависимостях  $\rho(P)$  и  $R_H(P)$  при компрессии наблюдается структурный фазовый переход при  $P = 5.5 \text{ ГПа}$  (рис. 1). На образцах, ориентированных по кристаллографическому направлению [100], при  $P = 3 \text{ ГПа}$  наблюдается еще один максимум (рис. 1,а). Картина в образцах, вырезанных по кристаллографическому направлению [001], имеет



**Рис. 1.** Барические зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  (кривая 1) и коэффициента Холла  $R_H$  (кривая 2) для образцов  $\text{CdAs}_2$ , ориентированных по кристаллографическим направлениям [100] (а) и [001] (б), при комнатной температуре



**Рис. 2.** Барические зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  (кривая 1) и коэффициента Холла  $R_H$  (кривая 2)  $\text{ZnAs}_2$  при комнатной температуре

более сложный характер. В них обнаружено два максимума: при  $P = 1.8 \text{ GPa}$  и  $P = 3 \text{ GPa}$  (рис. 1,б). Появление этих максимумов, вероятно, связано с особенностями зонной структуры  $\text{CdAs}_2$ , поскольку известно, что в его запрещенной зоне имеются один мелкий и два глубоких донорных уровня [1]. Фазовый переход наблюдается также и при декомпрессии давления  $P \approx 3.1 \text{ GPa}$ .

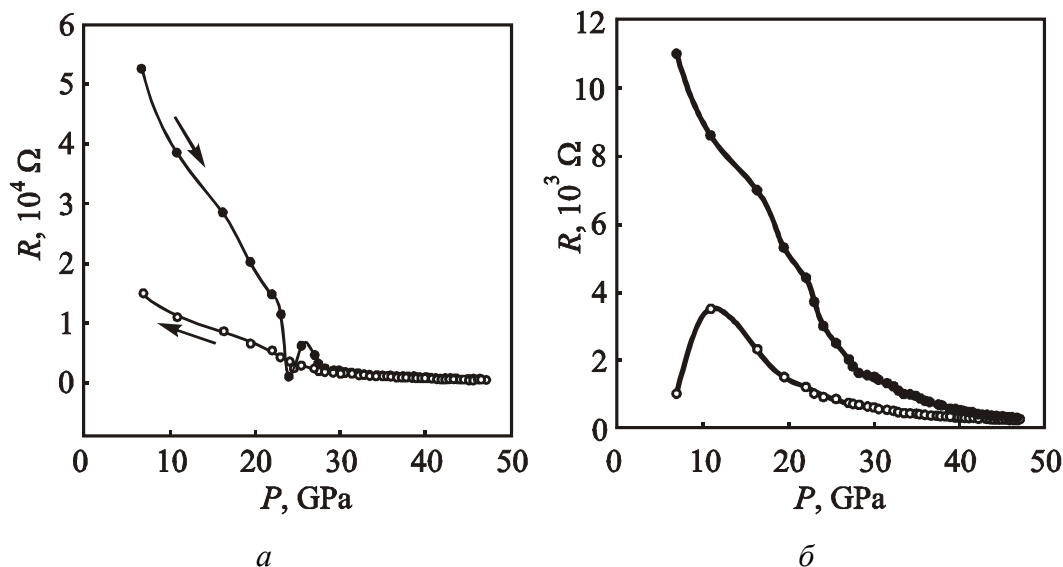
Анализ значений концентраций и подвижностей  $\text{CdAs}_2$  до и после фазового перехода для образцов,

ориентированных по направлениям  $[100]$  и  $[001]$ , позволяет сделать вывод, что в обоих случаях мы имеем фазовый переход полупроводник–полупроводник.

С ростом давления величина  $\rho$  в  $\text{ZnAs}_2$  падает на порядок, а  $R_H$  – на два порядка. При  $P = 7 \text{ GPa}$   $\rho$  и  $R_H$  выходят на насыщение (рис. 2).

Так как в  $\text{ZnAs}_2$  по аналогии с  $\text{CdAs}_2$  ожидаемый фазовый переход не был обнаружен, мы предположили, что он должен наблюдаться при более высоких давлениях. С этой целью были проведены исследования в алмазных камерах при давлениях до  $50 \text{ GPa}$ .

При увеличении давления, начиная с некоторого значения  $P \geq 10 \text{ GPa}$ , сопротивление образца  $p\text{-ZnAs}_2$  уменьшается и при  $35\text{--}40 \text{ GPa}$  имеет максимум (рис. 3,а), который был нами интерпретирован как фазовый переход.



**Рис. 3.** Барические зависимости сопротивления  $R$   $\text{ZnAs}_2$  для 1-го (а) и 3-го (б) циклов подъема и сброса давления при комнатной температуре

Сравнительный анализ результатов, полученных при гидростатическом давлении и в алмазных камерах, позволяет предположить, что в диапазоне давлений  $P = 10\text{--}15$  ГПа наблюдается растянутый фазовый переход. Необработанный давлением материал при давлении около 10 ГПа имеет весьма высокое ( $\sim 3 \cdot 10^3$   $\Omega$ ) сопротивление.

При снижении давления после достижения его максимального значения барическая зависимость сопротивления не совпадает с таковой для исходного материала. В последующих циклах повышения и снижения давления сопротивление образца изменяется с некоторым гистерезисом. Заметим, что если снизить давление до атмосферного, то при последующем нагружении барическое поведение сопротивления сохраняется и отличается от исходного.

Полученные данные свидетельствуют, что при обработке давлением в  $\text{ZnAs}_2$  возникают необратимые изменения, и образующаяся фаза высокого давления остается устойчивой при нормальных условиях.

### Заключение

На ориентированных по кристаллографическим направлениям  $[100]$  и  $[001]$  образцах  $n\text{-CdAs}$  наблюдались фазовые переходы полупроводник–полупроводник при  $P = 5.5$  ГПа при подъеме давления и  $P = 3.1$  ГПа при сбросе давления. Сделан вывод о независимости положения фазового перехода от кристаллографических направлений.

На основе анализа барических зависимостей  $p\text{-ZnAs}_2$   $\rho(P)$  при гидростатическом давлении до 9 ГПа и  $R(P)$  при квазигидростатике до 50 ГПа авторы пришли к заключению, что в диапазоне давлений  $P = 10\text{--}15$  ГПа, вероятно, имеется фазовый переход. Второй фазовый переход наблюдается на кривой  $R(P)$  при квазигидростатическом давлении  $P = 25\text{--}30$  ГПа. Для однозначного решения о природе фазовых переходов в арсенидах кадмия и цинка необходимо провести рентгеноструктурные исследования в изучаемом диапазоне давлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-02-17888 и № 03-02-17677) и проекта РАН «Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения земли и планет».

1. С.Ф. Маренкин, В.А. Морозова, Неорган. материалы **35**, 1190 (1999).
2. J.B. Clark, C.W.F.T. Pistorius, High Temp.–High Pressures **5**, 319 (1973).
3. В.Б. Шупило, Е.М. Плышевский, И.М. Бельский, Физика газовых и твердофазных давлений, Наука, Москва (1978).
4. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov, Phys. Status Solidi **A64**, 379 (1981).
5. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорган. материалы **37**, 403 (2001).

6. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибеев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
7. A.N. Babushkin, High Pressure Research **6**, 349 (1992).

*A.Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, L.A. Saipulaeva, A.N. Babushkin, T.S. Lyakh, S.V. Tatur, S.F. Marenkin, S.G. Mikhailov*

## PHASE TRANSFORMATIONS IN CdAs<sub>2</sub> AND ZnAs<sub>2</sub> AT THE HYDROSTATIC PRESSURE

In the oriented monocrystals of CdAs<sub>2</sub> and ZnAs<sub>2</sub> there have been measured the specific resistance and Hall coefficient at the hydrostatic pressure up to 9 GPa and baric dependences of electrical resistance at the quasi-hydrostatics up to 50 GPa have been determined. Phase transitions whose locations are independent of the crystallographic orientation of the sample have been observed in CdAs<sub>2</sub> on the baric dependences of electrical resistance and Hall coefficient at pressure rise for  $P \approx 5.5$  GPa. Two phase transitions have been supposed to be in ZnAs<sub>2</sub>, the first one in the pressure range  $P = 10$ –15 GPa and the second one at  $P = 25$ –30 GPa.

**Fig. 1.** Baric dependences of the specific resistance  $\rho$  (curve 1) and Hall coefficient  $R_H$  (curve 2) for samples of CdAs<sub>2</sub> oriented along crystallographic directions [100] (a) and [001] (b) at the room temperature

**Fig. 2.** Baric dependences of the specific resistance  $\rho$  (curve 1) and Hall coefficient  $R_H$  (curve 2) of ZnAs<sub>2</sub> at the room temperature

**Fig. 3.** Baric dependences of ZnAs<sub>2</sub> resistance  $R$  for the 1<sup>st</sup> (a) and 3<sup>rd</sup> (b) cycles of pressure rise and relief at the room temperature

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк

## МОДИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАВНОКАНАЛЬНОЙ МНОГОУГЛОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

*На примере полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиамида-6 (ПА-6) исследованы возможности равноканальной многоугольной экструзии (РКМУЭ) для осуществления структурной модификации кристаллизующихся полимеров. Показано, что деформация полимерных заготовок указанным методом приводит к характерным изменениям в спектрах широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР), поведении микротвердости, которые вызываются перестройками кристаллической структуры.*

### Введение

Традиционными схемами деформирования полимерных материалов, приводящими к накоплению больших пластических деформаций, являются кручение дисковых заготовок на наковальнях Бриджмена [1] и равноканальная угловая экструзия (РКУЭ) цилиндрических или призматических заготовок [2]. Результаты многочисленных исследований продемонстрировали значительные потенциальные возможности указанных методов для структурной модификации полимеров. Вместе с тем каждый из них обладает существенными недостатками. Кручению под высоким давлением могут быть подвержены небольшие объемы вещества, что ограничивает его применение. Для достижения необходимого результата РКУЭ требует многократного повторения процесса деформирования, что снижает ее производительность. Кроме того, после такой обработки искажается форма заготовки, она приобретает вид изогнутого стержня, что усложняет проведение многоциклового деформирования.

В последние годы получили распространение новые методы накопления больших пластических деформаций, основанные на простом сдвиге. Один из них – метод РКМУЭ [3], в процессе которой цилиндрическая заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного

диаметра, пересекающихся под заданными углами (в отличие от РКУЭ, где присутствует только одна пара каналов).

РКМУЭ широко используется для формирования наноструктурных состояний металлических материалов [4] и подтвердила свою высокую эффективность. Можно ожидать, что применение этого метода будет так же эффективно и для структурной модификации полимеров, хотя предполагаемый результат не связан с образованием наноструктур. В настоящей работе впервые исследованы возможности РКМУЭ по отношению к аморфно-кристаллическим полимерам.

### Материалы и методика эксперимента

В работе использовали устройство для РКМУЭ с четырьмя деформирующими каналами (трехугольная экструзия). Углы пересечения каналов составляли:  $\theta_1 = 75^\circ$ ,  $\theta_2 = 60^\circ$ ,  $\theta_3 = 75^\circ$ . Экструзию осуществляли на гидравлическом прессе со скоростью перемещения заготовки 1 mm/s. Деформирование производили при комнатной и повышенных температурах. В последнем случае деформирующий блок нагревали с помощью печи. Процесс многоциклового экструзии выполняли многократным прямым перемещением материала относительно деформирующих втулок. Величину эквивалентной деформации рассчитывали по формуле:

$$e = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\operatorname{ctg} \theta_i}{\sqrt{3}}.$$

Объектами исследования были ПЭНП, ПЭВП и ПА-6. Заготовками для РКМУЭ служили прутки полимеров, полученные экструзией из расплава. Они имели цилиндрическую форму с диаметром 15 mm и длиной 50 mm.

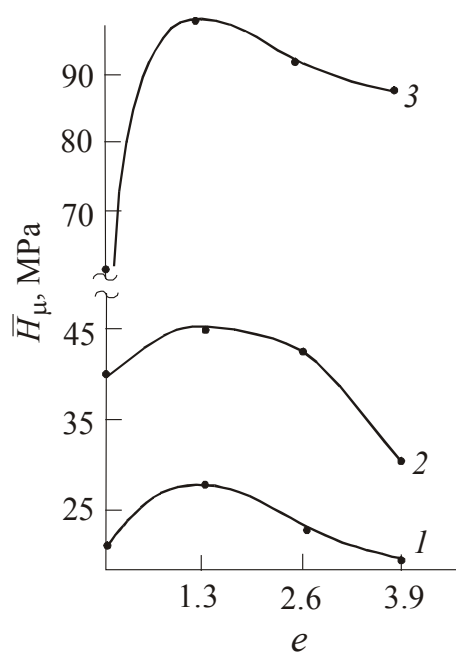
Измерение микротвердости  $H_\mu$  проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.2 N на полированных торцах образцов после каждого цикла деформирования. Среднее значение  $H_\mu$  определяли по 20 отпечаткам.

Рентгеноструктурные исследования выполняли методом ШУРР на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. При этом использовали Fe  $K_\alpha$ -излучение, фильтрованное Mn. Съемку вели в режиме на отражение (фокусировка по Бреггу–Брентано). Система управления гониометром содержала блок управления рентгеновским дифрактометром, обеспечивающий режим его работы с параметрами, заданными через ЭВМ типа IBM. Изучение микроструктуры и микрофотографирование проводили на оптическом микроскопе в отраженном свете. Выявление структуры осуществляли на полированных поверхностях образцов после их травления.

### Полученные результаты и их обсуждение

Известно, что для полимеров величина микротвердости  $H_\mu$  пропорциональна пределу текучести  $\sigma_T$  материала [4], поэтому об изменении последне-





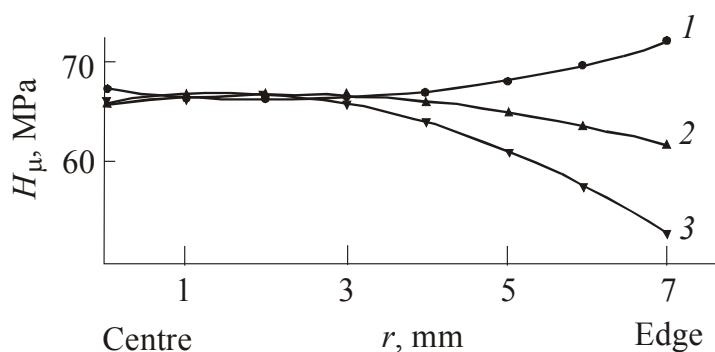
**Рис. 1.** Зависимости среднего значения микротвердости от величины эквивалентной деформации для ПЭНП (1), ПЭВП (2), ПА-6 (3)

го судили по поведению  $H_\mu$ . Такой подход позволил не только упростить процедуру механических испытаний, но и получить информацию об однородности деформации по сечению экструдатов. На рис. 1 приведены типичные зависимости усредненных по сечению образца значений микротвердости от величины эквивалентной деформации  $\bar{H}_\mu(e)$  для исследованных полимеров, полученных при температурах экструзии  $T_3 = 80^\circ\text{C}$  (ПЭНП, ПЭВП) и  $200^\circ\text{C}$  (ПА-6). Кривые имеют экстремальный вид с максимумом, вершина которого соответствует первому циклу деформирования. Такое же поведение  $\bar{H}_\mu$  установлено и для

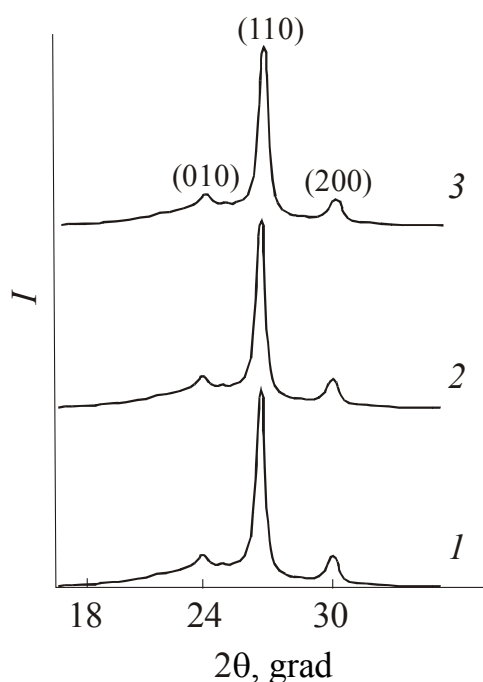
других  $T_3$ . Распределение  $H_\mu$  по сечению экструдатов при первом цикле деформации неоднородное, микротвердость монотонно увеличивается по направлению от центра к краю образца (рис. 2). Мно-

гократное циклирование, уменьшая средние значения  $H_\mu$ , одновременно изменяет и характер ее распределения. С ростом числа циклов происходит инверсия в поведении  $H_\mu$ : ее значения у края изделия становятся меньшими, чем в центре. При этом величина  $H_\mu$  в центральной части заготовки при ее многократном деформировании не изменяется. Измерения распределения  $H_\mu$  на продольном сечении экструдата в направлении от центра к краю образца (перпендикулярно оси цилиндра) показали аналогичный результат.

Данные рентгеноструктурных исследований свидетельствуют о перестройке кристаллической структуры, вызываемой процессом РКМУЭ. На это указывают изменения в интегральных интенсивностях  $I$  дифракционных максимумов. В качестве примера на рис. 3 приведены спектры ШУРР, полученные



**Рис. 2.** Распределение микротвердости по сечению образца ПА-6 после первого (1), второго (2), третьего (3) циклов РКМУЭ



**Рис. 3.** Дифрактограммы исходного (1) и деформированных образцов ПЭВП после первого (2) и второго (3) циклов РКМУЭ

для ПЭВП. Накопление пластической деформации приводит к уменьшению интенсивностей (110) и (200) максимумов, соответствующих орторомбической решетке, и интенсивности (010), соответствующей моноклинной решетке. По сравнению с исходным образцом  $I_{110}$  уменьшается в 1.1 раза при первом и в 1.2 раза при втором цикле деформирования. Для  $I_{200}$  это уменьшение составляет 1.4 и 1.5 раз, а интенсивность  $I_{010}$  уменьшается соответственно в 1.1 и 1.2 раза.

Данные оптической микроскопии показывают, что РКМУЭ обуславливает формирование ориентированных надмолекулярных образований, по-видимому, представляющих собой пакеты ламелей.

Приведенные результаты позволяют считать, что РКМУЭ является эффективным методом структурной модификации аморфно-кристаллических полимеров, способным повышать их прочностные характеристики. Образцы, полученные методом РКМУЭ, в отличие от РКУЭ имеют неискаженную форму.

Максимальное упрочнение наблюдается при первом цикле деформирования. Установленная закономерность существенно отличается от того, что наблюдается для металлических материалов. Для них предпочтительным является накопление больших деформаций в результате многократного циклирования [3].

1. В.А. Жорин, М.Р. Киселев, В.И. Ролдугин, А.П. Тихонов, ДАН **378**, 64 (2001).
2. H.-J. Sue, C.K.-Y. Li, J. Mater. Sci. Lett. **17**, 853 (1998).
3. В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов, Э.А. Медведская, Л.Ф. Сенникова, А.Б. Дугадко, А.В. Спусканюк, ФТВД **13**, № 1, 48 (2003).
4. F.J. Balta Calleja, Structure development during polymer processing, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000).

V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, Yu.V. Voznyak

## MODIFICATION OF CRYSTALLIZING POLYMERS BY THE EQUAL-CHANNEL MULTIPLE ANGULAR EXTRUSION

Potentialities of the equal-channel multiple angular extrusion (ECMAE) for structural modification of crystallizing polymers have been investigated on the example of low-density

polyethylene (LDPE), high-density polyethylene (HDPE) and polyamide-6 (PA-6). It is shown that deformation of polymeric billets by the mentioned method results in typical changes in spectra of the large-angle X-ray scattering and in the behavior of microhardness as a result of crystal structure rearrangements.

**Fig. 1.** Dependences of the average value of microhardness on amount of equivalent deformation for LDPE (1), HDPE (2), PA-6 (3)

**Fig. 2.** Distribution of microhardness in the cross-section of PA-6 sample after the first (1), second (2) and third (3) cycles of ECMAE

**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of the initial (1) and deformed HDPE samples after the first (2) and second (3) cycles of ECMAE

PACS: 62.20.Fe, 62.80.+f

В.Л. Бусов

## ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛАХ

Донбасская государственная машиностроительная академия  
ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск, 84313, Украина

*Для пластически деформированных поликристаллов ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-металлов и сплавов выполнен расчет коэффициента поглощения ультразвуковых волн (УЗВ) на всех этапах эволюции дислокационных структур, включая однородную фрагментацию. Показано, что для ГЦК- и ОЦК-металлов на акустической кривой усталости (зависимости коэффициента затухания от числа циклов) возможно появление минимума.*

### Введение

Известно, что коэффициент затухания УЗВ  $\alpha_d$  в поликристаллах определяется суммой коэффициентов рассеяния  $\alpha_s$  и поглощения  $\alpha_{ab}$ . В [1] рассмотрено рассеяние УЗВ в фрагментированных поликристаллах на границах зерен деформационного происхождения. Поглощение УЗВ определяется суммой вкладов от: термоупругого эффекта, дислокационного трения, магнитоупругого взаимодействия, взаимодействия с электронами проводимости и колебаниями решетки и т.д. [2,3]. В условиях пластической деформации (ПД)  $\epsilon^{pl}$  основным вкладом поглощения, зависящим от  $\langle \hat{\epsilon}^{pl} \rangle_V = \hat{E}$ , является дислокационное поглощение – потери на трение при колебаниях дислокационных сегментов в поле распространяющейся упругой волны. В качестве элементов закрепления могут быть примесные атомы и пересечения подвижных дислокаций при множественном скольжении [4], приводящие к образованию дислокационной сетки.

За последние десять лет зависимость  $\alpha_{ab}$  от ПД в мегагерцевом диапазоне УЗВ рассматривали только на ранних стадиях деформации для моно- [5] и поликристаллических [6] образцов чистых металлов. Основное внимание было уделено зависимости полного затухания  $\alpha_d$  и скорости распространения УЗВ от ПД во всем диапазоне значений деформаций вплоть до разрушения [7–9]. В данной работе рассмотрено поглощение УЗВ в образцах, подвергаемых цикли-

ческому нагружению  $f_n = 10\text{--}100$  Hz с амплитудой деформации  $\varepsilon_a^{\text{ext}} = (0.5\text{--}4) \cdot 10^{-3}$  в условиях плоского чистого изгиба и симметричного цикла испытаний. При эксклюзивном воздействии деформационной волны с частотой  $f_n$  и амплитудой деформации  $\varepsilon^{\text{ext}} < \varepsilon_l$  (см. приложение, для железа  $\varepsilon_l \approx 7.67 \cdot 10^{-4}$ ) элементами закрепления колеблющихся сегментов являются примесные атомы, а при  $\varepsilon_l < \varepsilon^{\text{ext}} < \varepsilon_a^{\text{ext}}$  – узлы дислокационной сетки. Характер аналогичных потерь УЗВ является резонансным при  $\varepsilon^{\text{ext}} < \varepsilon_l$ , где длина сегментов  $L_s$  равна среднему расстоянию между примесными атомами  $L_c$ , и при  $\varepsilon_l < \varepsilon < \varepsilon_a^{\text{ext}}$ , где  $L_s$  равна расстоянию между узлами дислокационной сетки  $L_N$  [3].

Представляет интерес для пластически деформированных поликристаллов различных металлов и сплавов в условиях циклических испытаний произвести расчеты  $\alpha_{\text{ab}}$  во всем диапазоне значений  $E$ , включая область однородной фрагментации, в интервале частот  $10^6\text{--}10^7$  Hz вблизи максимума механического спектра поглощения [2,10].

### Теоретическая модель

В струнной модели [2,3] выражение  $\alpha_{\text{ab}}$  имеет вид:

$$\alpha_{\text{ab}} = aN \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 F(\omega) d \Lambda L^2. \quad (1)$$

Здесь  $a$  – числовой коэффициент,  $a = 8.686$ ;

$$N = \frac{2(1-\nu)}{c_p \pi^3} \quad (2)$$

(где  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $c_p$  – скорость распространения УЗВ ( $p = l, t$ ) в поликристаллах);  $\Lambda$  – плотность дислокаций,  $\text{см}^{-2}$ ;  $\omega = 2\pi f_U$ ,  $f_U = 10^7$  Hz;  $\omega_0$  – собственная частота колебаний сегмента,

$$\omega_0 = \frac{1}{L} \left[ \frac{2G}{\rho(1-\nu)} \right]^{1/2} \quad (3)$$

(где  $G$  – модуль сдвига,  $\rho$  – плотность материала);

$$F(\omega) = \left\{ \left[ 1 - \left( \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) \right]^2 + \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \left( \frac{d}{\omega_0} \right)^2 \right\}^{-1} \quad (4)$$

(где  $d$  – величина демпфирования,

$$d = \frac{B}{\pi \rho b^2}, \quad (5)$$

$B$  – коэффициент динамического торможения,  $P$  (пуаз);  $b$  – величина вектора Бюргерса).

Эта теория удовлетворяет эксперименту при значениях  $B$  в пределах 0.05–0.8 мР и длине сегментов  $L_s = 10^{-5}$ – $10^{-7}$  м [3]. Из выражений (1)–(5) ясно, что все параметры, за исключением  $\Lambda$  и  $L_s \equiv L$ , остаются неизменными в процессе ПД. Приведем экспериментальные результаты, отражающие зависимость  $\Lambda$  и  $L$  от  $E$  для четырех основных этапов эволюции дислокационных структур [11]:

1. Однородное распределение дислокаций. Плотность  $\Lambda$  меняется в пределах от  $10^6$  до  $10^8$  см $^{-2}$ .

2. Образование клубковых дислокационных структур (жгуты, клубки, косы, кластеры и т.п.). Плотность  $\Lambda$  меняется в диапазоне  $10^8$ – $10^{10}$  см $^{-2}$ .

3. Формирование ячеистой структуры с углами разориентировки  $\approx 0.1^\circ$ . Внутри ячеек размером 0.1–1.5  $\mu\text{м}$  дислокации равномерно распределены с плотностью  $\Lambda \approx 10^{11}$  см $^{-2}$ . Внутри стенок ячеек толщиной  $t = 0.01$ – $0.1$   $\mu\text{м}$  равномерность распределения сохраняется, но  $\Lambda$  в несколько раз больше.

4. Формирование однородной фрагментированной структуры. Внутри фрагментов имеет место однородное распределение дислокаций. Плотность  $\Lambda$  зависит от типа кристаллической решетки: для ГЦК-металлов она снижается по отношению к ячеистой структуре до  $\sim 10^{10}$  см $^{-2}$ , для ОЦК-металлов  $\Lambda$  не превышает  $\sim 10^9$  см $^{-2}$ , для ГПУ-металлов значения  $\Lambda$  занимают промежуточное положение.

В.В. Рыбин выявил характер эволюции структурных состояний в процессе ПД: «каждое последующее структурное состояние (однородное распределение дислокаций, ячейки, фрагменты) зарождается в недрах предыдущего ... лишь после того, как последнее завершит свое эволюционное развитие и стабилизируется» [11, с. 57]. Следуя сказанному, предположим, что дислокационная сетка является пространственной и кубической, а длина  $L_N$  может быть найдена через среднее расстояние  $r$  между однородно распределенными дислокациями [11]:

$$L_x = L_y = L_z = r, \quad r \approx \Lambda^{-1/2}. \quad (6)$$

Коэффициент динамического торможения  $B$  подробно рассмотрен в [12, с. 265]. Его значения, измеренные по подвижности индивидуальных дислокаций, составляют (в мР) 0.17–0.7 (для Cu), 0.19–0.26 (Al), 0.4 (Zn); измеренные по амплитудно-независимому внутреннему трению – 0.12–0.85 (Cu), 1.7–3.1 (Al), 0.37 (Pb). Для металлов с ОЦК-решеткой произведем оценку по кривым подвижности индивидуальных дислокаций из соотношения

$$B = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{b\sigma}{v(\sigma)}, \quad (7)$$

где  $\sigma$  – приложенное напряжение,  $v$  – скорость движения индивидуальных дислокаций. Для молибдена  $B_{\text{Mo}} \approx 1.77$  мР [13, с. 53], для железа  $B_{\text{Fe}} \approx 1.62$  мР [12, с. 233].

Подставим (6) в (1) и придем к следующей зависимости  $\alpha_{ab}$  от  $\Lambda$ :

$$\alpha_{ab} = mF(\omega, \omega_0(\Lambda))\Lambda^{-1}. \quad (8)$$

В работе использованы табличные значения  $G$ ,  $\nu$ ,  $\rho$ ,  $c_l$ ,  $c_t$ ,  $b$  [14] (в струнной модели дефекты модуля  $\Delta_G$  и скорости  $\Delta_c$  принимаются малыми [2], и зависимостями  $G(\omega)$ ,  $\nu(\omega)$  в расчете пренебрегаем). Для Cu, Al, Zn, Pb, Fe, Mo значения  $m$  приведены в таблице.

Таблица

| Металл | $(m_l \cdot 10^{16})^*$ | $(m_t \cdot 10^{16})^*$ |
|--------|-------------------------|-------------------------|
| Al     | 0.223–2.232             | 0.454–4.537             |
| Cu     | 0.192–0.958             | 0.398–1.992             |
| Fe     | 1.703                   | 3.084                   |
| Mo     | 0.334                   | 0.628                   |
| Pb     | 2.686                   | 8.287                   |
| Mg**   | 3.333                   | 6.306                   |
| Zn***  | 0.337                   | 0.657                   |

\*Коэффициенты  $m_l$  и  $m_t$  для продольных и поперечных волн.

\*\*Для Mg и Zn принимается  $\nu = 0.3$ .

\*\*\*Для Zn взято расчетное значение  $G = c_{11} - c_{12}/2$  [10].

## Результаты расчета

### 1. Металлы с ГЦК-решеткой

До появления дислокационных сеток сегменты длиной  $L_c$  определяют значение коэффициента поглощения УЗВ исходного поликристалла  $\alpha_{ab}^{\text{in}}$ . На второй и третьей стадиях кривой упрочнения ПД поликристаллов осуществляется по нескольким системам скольжения, что приводит к объемным дислокационным сеткам. Если исходное состояние – отожженный поликристалл, то сетки возможны, начиная с образования клубковых структур – второго этапа эволюции и в течение последующих этапов. Опишем предполагаемый ход изменения  $\alpha_{ab}$  с помощью (6).

На втором этапе  $\alpha_{ab}$  возрастает от  $\alpha_{ab}^{\text{in}}$  до значений 222.38–3304.0  $\text{m}^{-1}$  (для Al) и 191.78–1916.2  $\text{m}^{-1}$  (для Cu), а затем монотонно убывает соответственно до 2.23–45.37  $\text{m}^{-1}$  и 1.92–19.92  $\text{m}^{-1}$  в результате формирования ячеистой структуры. Согласно утверждению [11, с. 4] на этапе образования однородной фрагментированной структуры  $\alpha_{ab}$  определяется выражением

$$\alpha_{ab} = f_1\alpha_1 + f_2\alpha_2, \quad (9)$$

где  $f_1$ ,  $\alpha_1$ , и  $f_2$ ,  $\alpha_2$  – объемные доли и коэффициенты поглощения ячеистой и фрагментированной структур соответственно. На данном этапе  $f_2$  изменяется

в диапазоне 0.1–0.3 и  $\alpha_2$  монотонно растет до 22.32–451.98 м<sup>-1</sup> (Al) и 19.16–199.12 м<sup>-1</sup> (Cu) в зависимости от  $B$  и типа падающей волны ( $l, t$ ).

## 2. Металлы с ГПУ-решеткой

Особенности ПД поликристаллов Zn, Mg, Pb известны [15–17]:

1. ПД по одной системе скольжения всегда осуществляется совместно с поворотом зерна как целого и в приграничных зонах (зонах стесненной деформации) путем межзеренного проскальзывания. Фрагментация как аккомодационный процесс сосредоточена в тех же приграничных зонах, причем  $f_2 \approx 0.01$ –0.1 [16,17].

2. Повороты зерен обуславливают возникновение мелких трещин практически с самого начала циклирования. Согласно (6) и (9) на этапе однородной фрагментации  $\alpha_{ab}$  составляет 8.42–259.81 м<sup>-1</sup> (Pb), 9.93–187.9 м<sup>-1</sup> (Mg) и 1.06–20.8 м<sup>-1</sup> (Zn).

## 3. Металлы с ОЦК-решеткой

Механизм ПД и характер эволюции дислокационных структур для ОЦК-металлов такие же, как и для ГЦК-металлов. Для расчета  $\alpha_{ab}$  используем выражения (6) и (9). Значения  $\alpha_{ab}$  составят на данном этапе 444.4–804.3 м<sup>-1</sup> (Fe) и 99.53–186.88 м<sup>-1</sup> (Mo) при  $f_2 = 0.3$  для обоих типов волн.

## 4. Сплавы

В настоящей работе ограничимся сталями после закалки и отпуска. В закаленных сталях при одноосном растяжении образование фрагментированной структуры происходит без формирования ячеистой [11, с. 74]. Плотность  $\Lambda$  монотонно возрастает от  $\sim 1.2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup> (при относительном сужении  $\psi = 0$ ) до  $5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> (при  $\psi = 0.55$ ). Ясно, что потерями на дислокационное трение для этих сталей можно пренебречь. Известно [18, с. 158], что при отпуске сталей при температурах от 100 до 400°C плотность дислокаций снижается до  $10^{10}$ – $10^{11}$  см<sup>-2</sup>, а при температурах от 400 до 700°C – еще на порядок: до  $10^9$  см<sup>-2</sup>. Анализ показывает, что при усталостных испытаниях отпущенных стальных образцов на первых трех этапах эволюции  $\alpha_{ab}$  снижается от 880.56–1595.21 м<sup>-1</sup> до 9.2–16.7 м<sup>-1</sup>, а на этапе фрагментации – возрастает к величине  $\alpha_{ab}^{\text{in}} f_2$ .

В заключение определим влияние других видов потерь на поглощение УЗВ [2,3,19]:

1. Термоупругие потери в металлах для продольных волн при  $f_U = 10^7$  Hz порядка 0.01–0.54 м<sup>-1</sup> (для Pb 2.5 м<sup>-1</sup>). Для поперечных волн эти потери отсутствуют.

2. Взаимодействие упругих волн с электронной подсистемой становится заметным при температурах ниже 10 K [2,3].



3. При комнатной температуре и в диапазоне частот  $< 10^8$  Hz затухание упругих волн является практически температурно-независимым [3, с. 218].

4. Экспериментальные данные о влиянии большой ПД, в частности фрагментации, на магнитоупругое взаимодействие в литературе отсутствуют, но отмечается [19, с. 119], что доменная магнитная структура в кремнистом железе претерпевает существенные изменения, вызванные циклическим нагружением.

### Обсуждение результатов и выводы

Сравним расчетные значения  $\alpha_{ab}$ , полученные для пластически деформированных поликристаллов вышеназванных металлов и сплавов, с экспериментальными значениями  $\alpha_s$  [20,21] недеформированных поликристаллов при средней величине зерен  $D = 30\text{--}60 \text{ }\mu\text{m}$  и  $f_U = 10^7$  Hz. Определим совместное влияние рассеяния и поглощения на характер теоретической акустической кривой усталости [1] – зависимости  $\alpha_d$  от числа циклов  $N_c$ .

1. На первом этапе эволюции дислокационных структур поглощение вызвано колебаниями дислокационных сегментов на примесных атомах и  $\alpha_{ab} \ll \alpha_s$  для всех металлов, кроме Mg.

2. На втором этапе для отожженных ГЦК- и ОЦК-металлов  $\alpha_{ab}$  испытывает положительный скачок  $[\alpha_{ab}] < \alpha_s$ . Для ГПУ-металлов дислокационные сетки не возникают, и  $\alpha_d(N_c)$  вырождается в плато (отсутствие скачка): а) при комнатной температуре для Pb; б) при 100–200°C и выше – для Mg и Zn.

3. На третьем этапе ячеистой структуры соотношение  $\alpha_{ab} \ll \alpha_s$  имеет место для всех без исключения металлов.

4. На этапе однородной фрагментированной структуры рассеяние и дислокационное поглощение как составляющие затухания являются противоположно направленными, конкурирующими факторами. Если согласно [1]  $\alpha_s$  снижается в 1.5–2.6 раза, то  $\alpha_{ab}$  возрастает на один-два порядка. Для ГЦК- и ОЦК-металлов рост  $\alpha_{ab}$  в основном определяется значениями динамического торможения  $B$  и объемной доли  $f_2$ . Для этих металлов совместное влияние  $\alpha_s$  и  $\alpha_{ab}$  может привести либо к выходу на плато, либо к появлению минимума на  $\alpha_d(N_c)$ . Существование нескольких форм акустической кривой усталости может быть вызвано относительно большим разбросом  $B$  вследствие различных причин: неоднородного распределения дислокаций леса по объему образца, экспериментальными погрешностями и т.д. Форма минимума  $\alpha_d(N_c)$  определяется, по-видимому, также степенью силового воздействия. Для ГПУ-металлов, в частности для Pb, влияние дислокационного поглощения на порядок превышает термоупругие потери (данные о  $\alpha_s$  для Pb и Zn в литературе отсутствуют); для Mg значения  $\alpha_{ab}$  и  $\alpha_s$  [20] – величины одного порядка, что может привести к существованию минимума на акустической кривой усталости.

5. Для сталей важную роль играет исходная структура. Для закаленных сталей влияние  $\alpha_{ab}$  на характер акустической кривой усталости незначительно. Для отпущенных сталей на первых трех этапах эволюции имеет место монотонное снижение  $\alpha_{ab}$  на один-два порядка, на этапе однородной фрагментации – возврат к значению  $\alpha_{ab}^{\text{in}} f_2$ .

#### Приложение

Рассмотрим влияние примесных атомов на дислокационное поглощение УЗВ, в частности атомов углерода в  $\alpha$ -Fe, при вышеуказанных значениях силовых и частотных характеристик и комнатной температуре. Примесные атомы и сегменты дислокационной сетки являются потенциальными барьерами для подвижных дислокаций. Оценим степень их воздействия на подвижные дислокации с помощью среднего времени термически активируемого преодоления барьера  $\tau_{ac}$  [11, с. 161]:

$$\tau_{ac} = \tau_0 \exp\left(\frac{U(\sigma)}{kT}\right), \quad (\text{П.1})$$

где  $\tau_0 = f_d^{-1}$  ( $f_d$  – частота колебаний дислокаций под действием теплового движения атомов,  $f_d \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$  [15, с. 137]);

$$U(\sigma) = U_0 - \sigma b \Delta x L_a, \quad (\text{П.2})$$

$U_0$  – высота потенциального барьера,

$$U_0 = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) dx, \quad (\text{П.3})$$

$F(x)$  – сила взаимодействия как функция расстояния  $x$  вдоль направления  $l_i$  в плоскости скольжения с нормалью  $n_j$ ;  $\sigma$  – величина сдвигового напряжения в системе скольжения  $(l_i, n_j)$ ,

$$\sigma = l_i (\sigma_{ij}^{\text{ext}} + \sigma_{ij}^U) n_j, \quad (\text{П.4})$$

где  $\sigma_{ij}^{\text{ext}}$  – тензор внешнего силового напряжения;  $\sigma_{12}^{\text{ext}} = \sigma_{21}^{\text{ext}} = (0.5-4) \cdot 10^{-3} G$ ;  $\sigma_{ij}^U$  – тензор напряжения, возникающего в УЗВ; при жидкостной связи пьезопреобразователя с образцом амплитудное значение  $\sigma_a^U \sim P_U$ , где  $P_U$  – амплитуда звукового давления в жидкости,  $P_U = \rho_w c_w \omega_U u_0$ ,  $u_0$  – амплитуда смещения частиц,  $u_0 = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  [22, с. 30];  $P_U \approx 10^3 \text{ N/m}^2$ ;  $\Delta x$  – ширина энергетического барьера;  $L_a$  – длина отрезка дислокации, принимающего участие в активации.

Для примесных атомов  $U_0$  равна энергии взаимодействия атомов углерода или азота с дислокацией,  $U_0 \approx 0.55 \text{ eV}$  [15, с. 133];  $G_{\text{Fe}} = 4.8 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  [14, с. 37];

$$L_a = \Delta x = 3b = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}; \sigma_a^U \approx \left( \frac{\rho_{\text{Fe}} c_{\text{Fe}} P_U^2}{\rho_w c_w} \right)^{1/2} = 4.15 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2; \sigma_a^U \approx 10^{-7} G,$$

где  $c_{\text{Fe}} \equiv c_t = 3.23 \cdot 10^3 \text{ м/с}$  [14],  $\rho_{\text{Fe}} = 7.87 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  [14] и  $\sigma b \Delta x L_a = 0.675 \text{ эВ}$ ,  $kT = 2.53 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$ . Отсюда из (П.1)  $\tau_{\text{ac}} \approx 7.43 \cdot 10^{-14} \text{ с}$ . Аналогично для атомов Cu, растворенных в матрице Al, Al – в Cu, Mg и Zn значения  $U_0 \sim 0.1\text{--}0.3 \text{ эВ}$  [15, с. 133] и величины  $\tau_{\text{ac}}$  малы по сравнению с  $\tau_0$ .

В отношении вакансий отметим, что радиальные смещения вокруг внедренного атома примерно в 6 раз больше, чем вокруг вакансии [4, с. 181], и энергия взаимодействия дислокации с вакансией  $W_i = U_0 \leq 0.015 \text{ эВ}$ , т.е. влиянием вакансий можно пренебречь.

Для пересечений дислокаций  $U_0$  определяется суммой  $W_c$  и  $W_{ef}$ , где  $W_c$  – энергия взаимодействия ядер дислокаций,  $W_c \approx aGb^3$ ,  $a = 0.1\text{--}0.2$  [4, с. 248], например для железа  $W_c \approx 7.49 \text{ эВ}$ ; энергия взаимодействия упругих полей дислокаций  $W_{ef}$  зависит от типа дислокаций, образующих сетку, характера пересечений (от притягивающихся или отталкивающихся соединений), углов встречи дислокаций, пересекающихся плоскостей и т.д. [4, с. 200]. Энергия  $W_{ef}$  может изменяться от нуля до значений порядка  $\pm \frac{1}{2} Gb^2 L_a$ . При  $L_a = 20\text{--}100 \text{ \AA}$ ,  $\max |W_{ef}| \approx 83 \text{ эВ}$ , при  $\Delta x > 20b$ ,  $\sigma b \Delta x L_a \approx 6.7\text{--}13.4 \text{ эВ}$ . При  $W_{ef} = 0$  и  $U(\sigma) > 0.24 \text{ эВ}$ , где  $\sigma \geq 2.24 \cdot 10^{-3} G$  время активации  $\tau_{\text{ac}} \sim T_0$ , где  $T_0$  – период УЗВ.

Из соотношения

$$\exp\left(\frac{U(\sigma)}{kT}\right) \geq 10^5, \quad (\text{П.5})$$

при котором  $\tau_{\text{ac}} \ll T_0$ , найдем предельное значение  $|\sigma_l|$ , ниже которого не происходит отрыв подвижных дислокаций от атомов углерода или азота:  $\sigma_l \approx \varepsilon_l G = 7.67 \cdot 10^{-4} G$ , и длина колеблющихся сегментов резко сокращается до значений  $r \approx \frac{a}{1/c^3}$ , [15, с. 155], где  $r$  – расстояние между атомами углеро-

да в решетке,  $c$  – объемное содержание углерода,  $a$  – параметр решетки. При  $c = 0.1\text{--}0.15\%$  значение  $r \approx 3a$ . Отметим, что в данном расчете влиянием известных атмосфер примесей и корреляционных эффектов между примесными атомами (образование зон) при циклических испытаниях пренебрегаем.

1. В.Л. Бусов, Т.Д. Шермергор, ФТВД **12**, № 1, 60 (2002).
2. В.С. Постников, Внутреннее трение в металлах, Металлургия, Москва (1969).
3. Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, Б. Чик, Ультразвуковые методы в физике твердого тела, Мир, Москва (1972).
4. Л.И. Миркин, Физические основы прочности и пластичности (введение в теорию дислокаций), Изд-во МГУ, Москва (1968).

5. *A.J. Eiras Jose*, Alloys and Compounds **310**, 68 (2000).
6. *S. Hagayoshi, O. Hirotsugu, H. Masahiko*, J. Jap. Inst. Met. **62**, 820 (1998).
7. *Б.С. Семухин, К.И. Бушмелева, А.Б. Зуев*, Металлофизика и новейшие технологии **20**, № 5, 68 (1998).
8. *С.В. Коновалов, С.Н. Горлова, О.С. Лейкина, О.В. Соснин, В.В. Целлермайер, В.Е. Громов*, в сб.: Материалы 3-й Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение», Пенза (2000), с. 25–26.
9. *O. Hirotsugu, M. Yoshikiyo, H. Masahiko*, J. Appl. Phys. **91**, 1849 (2002).
10. *Л.А. Шувалов, А.А. Урусовская, И.С. Желудев и др.*, Современная кристаллография. В 4 т. Т. 4. Физические свойства кристаллов, Наука, Москва (1981).
11. *В.В. Рыбин*, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
12. *В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом*, в сб.: Динамика дислокаций, Наукова думка, Киев (1975).
13. *Е.Б. Лейко, Э.М. Надгорный*, в сб.: Динамика дислокаций, Наукова думка, Киев (1975).
14. *Таблицы физических величин*, Справочник, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).
15. *Р. Хоникомб*, Пластическая деформация металлов, Мир, Москва (1972).
16. *В.Е. Панин, Т.Ф. Елсукова*, в сб.: Синергетика и усталостные разрушения металлов, В.С. Иванова (ред.), Наука, Москва (1989).
17. *В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев*, Структурные уровни деформации твердых тел, Наука, Новосибирск (1985).
18. *Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин*, Превращения в железе и сталях, Наука, Москва (1977).
19. *С. Коцаньда*, Усталостное растрескивание металлов, Металлургия, Москва (1990).
20. *Л.Г. Меркулов*, Изв. ЛЭТИ **31**, 4 (1957).
21. *Л.Р. Федорова*, в сб.: Контроль надежности изделий с помощью ультразвука, Труды Харьковского авиационного института, Киев (1964).
22. *И.Н. Ермолов, Н.П. Алешин, А.И. Потапов*, Неразрушающий контроль. Акустические методы. Кн. 2, Высшая школа, Москва (1991).

*V.L. Busov*

## ABSORPTION OF SUPERSONIC WAVES IN PLASTICALLY DEFORMED POLYCRYSTALS

Coefficient of the supersonic wave absorption has been calculated for plastically deformed polycrystals of BCC, FCC, FCP metals and alloys at all stages of dislocation-structure evolution, including the uniform fragmentation. It is shown that in the case of FCC and BCC metals a minimum may occur on the acoustic curve of fatigue (the dependence of attenuation factor on the number of cycles).

PACS: 81.20.Ev

В.П. Алексеев, Ю.А. Дарда, А.С. Домарева, Г.П. Михайленко,  
Т.В. Рябинина, В.Н. Прядко

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КАРБИДОСТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГИДРОПРЕССОВАНИЯ

Научно-производственное предприятие «Эталон»  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

*Проведено исследование влияния гранулометрического состава быстрорежущей стали на плотность прессовок. Изучены микроструктура и свойства изделий после жидкофазного спекания и последующей термообработки. Методом порошковой металлургии в сочетании с гидропрессованием получены малопористые изделия из карбидостали, имеющие высокий уровень эксплуатационных свойств.*

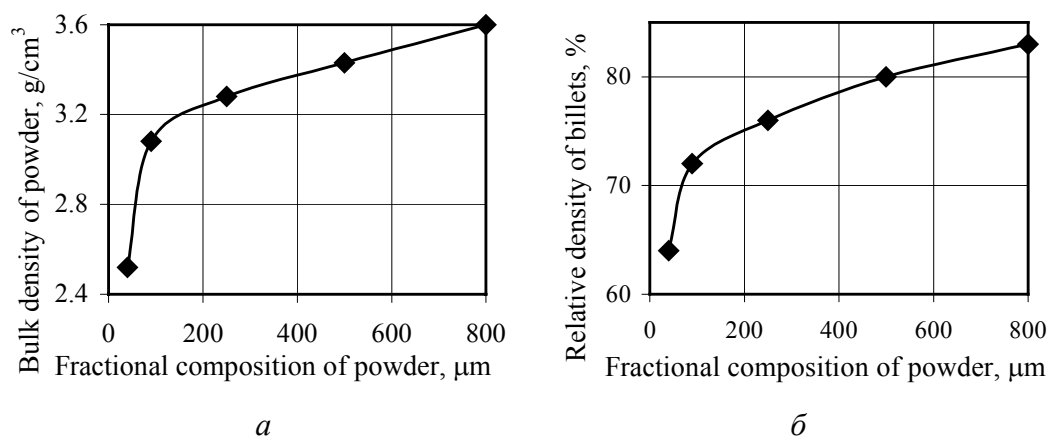
Карбидостали – это новый класс инструментальных материалов, которые интенсивно используются в настоящее время. Они представляют собой композиционные материалы, состоящие из зерен карбидов или карбонитридов тугоплавких металлов, равномерно распределенных в матрице из легированной стали. Получают их методами порошковой металлургии [1]. Карбидостали служат для изготовления металлорежущего инструмента. Однако не менее эффективно они могут использоваться для изготовления износостойких изделий, работающих при высоких скоростях и тепловых знакопеременных нагрузках (например, роликов вводных коробок прокатных станов). По служебным характеристикам они занимают промежуточное положение между твердыми сплавами и легированными сталями, сочетая твердость и износостойкость первых с прочностью и вязкостью последних [2].

В данной работе изучены условия получения плотных износостойких изделий из смеси порошков быстрорежущей стали Р6М5Ф3 и 20% карбида титана TiC (карбидостали) методом гидростатического прессования и последующего спекания.

Свойства карбидостали зависят от состава, дисперсности и морфологии частиц быстрорежущей стали и TiC, микроструктуры матрицы, наличия в ней дефектов и др. Технология получения карбидостали заключается в смешивании порошков тугоплавких карбидов со стальной связкой, измельчении смеси, формовании прессовок и спекании их в вакуумных печах при температуре 1350–1400°C. Уплотнение прессовок происходит в результате жидко-

фазного спекания. Преимущество этой технологии – возможность получения заготовок, максимально приближенных по форме к готовым изделиям.

С целью оптимизации режима изготовления изделий исследовано влияние гранулометрического состава быстрорежущей стали на плотность прессовок (рис. 1,б). Характеристика порошка стали после измельчения в течение 8 h в вибрационной мельнице представлена в таблице.



**Рис. 1.** Зависимость насыпной плотности порошка (а) и относительной плотности заготовок после гидростатической обработки (б) от фракционного состава порошка Р6М5Ф3

Таблица

**Фракционный состав порошка быстрорежущей стали Р6М5Ф3**

| Процентное содержание фракции | Размер частиц, $\mu\text{m}$ |                |                |               |              |              |      |
|-------------------------------|------------------------------|----------------|----------------|---------------|--------------|--------------|------|
|                               | < 800<br>≥ 500               | < 500<br>≥ 250 | < 250<br>≥ 160 | < 160<br>≥ 90 | < 90<br>≥ 63 | < 63<br>≥ 40 | < 40 |
| < 800                         | 5                            | 34             | 27             | 14            | 6            | 14           | 3    |
| < 250                         | –                            | –              | 12             | 22            | 13           | 27           | 26   |
| < 90                          | –                            | –              | –              | –             | 8            | 48           | 44   |
| < 40                          | –                            | –              | –              | –             | –            | –            | 100  |

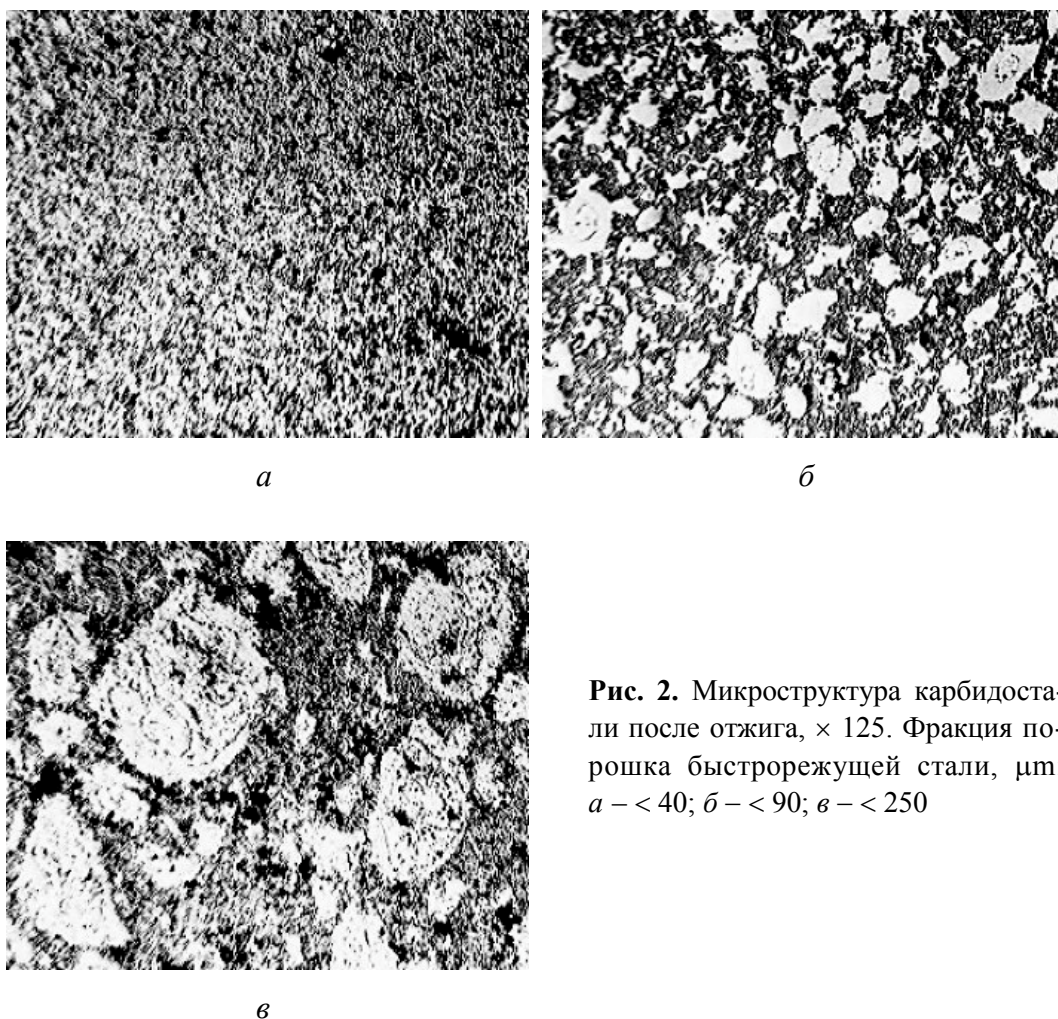
Использовали порошок быстрорежущей стали Р6М5Ф3 фракции (< 40)–(< 250)  $\mu\text{m}$ , средний размер частиц карбида титана  $\leq 10 \mu\text{m}$ . Смешение порошков быстрорежущей стали и карбида титана осуществляли в вибрационных мельницах, где одновременно происходит и измельчение частиц порошка. Для более равномерного смешивания шихту дополнительно помещали в смеситель. Формование смеси осуществляли в гидростате на гидравлическом прессе. Оптимальный уровень давления составлял 5–6 kbar, так как при давлениях, меньших 5 kbar, прочность прессовки недостаточна для дальнейшей работы с заготовкой. При давлениях выше 6 kbar плотность практически не возрастает (кривая выходит на насыщение). Кроме того, при относительной плотности заготовок более 75% в процессе спекания затруднено выделение окиси углерода, образующейся при взаимодействии углерода с поверхностными окисными пленками, что может привести к разбуха-

нию заготовок в процессе спекания [3]. Гидростатическое давление положительно влияет на равномерность усадки изделий при спекании и обеспечивает однородную плотность изделий. Уже при обработке порошков давлением (до спекания) сцепление между частицами и прочность прессовок увеличиваются. Образовавшиеся при обработке давлением места соединения частиц при последующем спекании являются областями интенсивных диффузионных процессов. С увеличением размера частиц быстрорежущей стали плотность изделий после гидростатической обработки повышается: для порошка фракции  $< 40 \text{ }\mu\text{m}$  плотность изделия составляет 65–67%, в то время как для фракции  $< 800$  – 83%. Это связано с разной насыпной плотностью порошка различной фракции (рис. 1,а).

Спрессованные изделия подвергали жидкофазному спеканию – одной из важнейших технологических операций, применяемых в порошковой металлургии. Спекание приводит к усадке прессованного изделия и повышению его механических свойств, прежде всего прочности, способствует снятию остаточных напряжений после прессования, восстановлению окислов. Основными технологическими параметрами спекания являются температурный режим и продолжительность процесса.

Спекание проводили в вакууме  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  mm Hg. Технологический цикл спекания составлял 30 h. Нагрев заготовок в камере осуществляли ступенчато. Изотермическая выдержка при жидкофазном спекании приводит к более равномерному распределению жидкой фазы по объему. Температура спекания составляла  $T = 1370$ – $1390^\circ\text{C}$ , выдержка 2 h. Ступенчатое охлаждение проводили с выдержками при температурах фазового превращения. Описанный режим позволяет получать изделия с относительной плотностью  $\rho = 95$ – $97\%$ .

Основными показателями оптимальной микроструктуры карбидостали являются распределение карбидов титана в стальной матрице, плотность материала и фазовый состав матрицы. Микроструктура стали после отжига представлена на рис. 2. После отжига карбидосталь имеет твердость 38–45 HRC, что позволяет ее механически обрабатывать. После закалки микроструктура состоит из смеси высоколегированного бесструктурного мартенсита, нерастворенных карбидов и остаточного аустенита. Величина зерна после закалки сталей от оптимальных температур соответствует 9-му балу шкалы ГОСТ 5939–82. Отпуск быстрорежущей стали заключается в выделении дисперсных карбидов из мартенсита и превращении остаточного аустенита в мартенсит. Это сопровождается увеличением твердости (вторичная твердость) и получением необходимой износостойкости и прочности. Максимально возможное превращение остаточного аустенита в мартенсит можно осуществить лишь после нескольких циклов нагрева и охлаждения. После третьего отпуска количество остаточного аустенита минимально и практически весь мартенсит отпущен. После закалки и трехкратного отпуска карбидосталь, полученная жидкофазным спеканием, имеет высокую (64–67 HRC) твердость.



**Рис. 2.** Микроструктура карбидостали после отжига,  $\times 125$ . Фракция порошка быстрорежущей стали,  $\mu\text{m}$ : *a* –  $< 40$ ; *б* –  $< 90$ ; *в* –  $< 250$

Таким образом, методом порошковой металлургии в сочетании с гидростатическим прессованием удастся получать малопористые изделия из несплавляющихся компонентов с равномерным распределением мелкозернистых фаз (без применения пластификатора). Для изготовления режущего инструмента рекомендуется использовать порошок мелкой ( $< 40 \mu\text{m}$ ) фракции, а для изделий, работающих на износ, – фракции  $< 250 \mu\text{m}$ .

Проведенные производственные испытания показали, что износостойкость полученных изделий находится на уровне аналогичных зарубежных изделий.

1. Т.А. Пумпянская, В.Я. Буланов, В.Г. Зырянов, Атлас структур порошковых материалов на основе железа, Наука, Москва (1986).
2. Л.А. Позняк, Инструментальные стали, Наукова думка, Киев (1996).
3. С.С. Кипарисов, Г.А. Меерсон, В.С. Панов и др., в сб.: Спеченные износостойкие материалы. Научные труды МИСиС, Металлургия, Москва (1977).



*V.P. Alexeyev, Yu.A. Darda, A.S. Domareva, G.P. Mikhailenko, T.V. Ryabinina, V.N. Pryadko*

## MANUFACTURE OF PRODUCTS FROM CARBIDOSTEEL BY HYDROSTATIC PRESSING

Influence of granulometric composition of high-speed steel on density of pressed products has been investigated. Microstructure and properties of products after the liquid-phase sintering followed by thermal treatment have been studied. Low-porous carbido-steel products possessing high service properties have been manufactured by the powder metallurgy method combined with the hydrostatic pressing.

**Fig. 1.** Dependence of the bulk density of powder ( $a$ ) and relative density of billets past the hydrostatic processing ( $\bar{o}$ ) on fractional composition of powder P6M5Φ3

**Fig. 2.** Microstructure of as-annealed carbido-steel,  $\times 125$ . Fraction of high-speed steel powder,  $\mu\text{m}$ :  $a - < 40$ ;  $\bar{o} - < 90$ ;  $\bar{e} - < 250$

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев<sup>1</sup>, И.К. Камилов<sup>1</sup>, Р.К. Арсланов<sup>1</sup>, А.Б. Магомедов<sup>1</sup>,  
У.З. Залибеков<sup>1</sup>, С.Ф. Маренкин<sup>2</sup>, В.М. Новоторцев<sup>2</sup>, С.Г. Михайлов<sup>2</sup>

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ  
 $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  И  $Cd_{1-x}Cr_xGeAs_2$  ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ  
ДАВЛЕНИЯХ ДО 9 GPa

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского научного центра РАН  
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия  
E-mail: a.mollaev@mail.ru

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Москва, Россия

*Измерена температурная зависимость удельного электросопротивления и коэффициента Холла при атмосферном давлении в температурном интервале 77–420 К на новых магнитных полупроводниках  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  с различным содержанием марганца ( $x = 0.06$  и  $0.18$ ). По барическим зависимостям удельного электросопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  обнаружены структурные фазовые переходы на образцах  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  и  $Cd_{1-x}Cr_xGeAs_2$ . Из зависимостей  $\rho(T)$  и  $R_H(T)$  рассчитаны механизмы рассеяния носителей при атмосферном давлении. В области комнатных температур по зависимостям  $\rho(P)$  и  $R_H(P)$  определены характеристические точки и параметры фазового превращения, динамика изменения фазового состава от давления.*

### Введение

Семейство тройных полупроводников с общей формулой  $A^{II}B^{IV}C_2^V$ , являющейся кристаллохимическим аналогом полупроводников  $A^{II}B^{IV}$ , интенсивно изучается последние 40 лет. Однако до недавнего времени твердые растворы, содержащие марганец, не рассматривались [1]. В последние годы большое внимание уделяется разбавленным магнитным полупроводникам ввиду возможного применения в устройствах, одновременно использующих магнитные и полупроводниковые свойства. Наиболее изученной является система GaAsMn, однако температура Кюри  $T_C$  в ней не превышает 110 К. Для использования в спинтронике нужны ферромагнитные полупроводники с  $T_C > 300$  К. Недавно высокотемпературный ферромагнетизм был обнаружен в халькопиритах  $CdGeP_2 : Mn$ ,  $ZnGeP_2Mn$  [2–4] и  $ZnSnAs_2Mn$  [5], в ко-

торых  $T_C > 300$  К. В ИОНХ РАН впервые был получен халькопирит  $\text{CdGeAs}_2 : \text{Mn}$ , в котором  $T_C = 355$  К [6]. По данным рентгенофазового анализа все образцы имели структуру халькопирита и являлись однофазными. Измерения намагниченности производили СКВИД-магнитометром, а электросопротивления – четырехзондовым методом. Парамагнитная восприимчивость была измерена весовым методом с электромагнитной компенсацией. Температура Кюри  $T_C$  определяется как температура максимума на кривой зависимости  $dM/dT$  от  $T$  (где  $M$  – намагниченность) для составов 3 и 6%. Величина  $T_C$  достигала 355 К – это самое высокое значение в системах  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}} : \text{Mn}$ . Все вышеизложенное на примере  $\text{CdGeAs}_2 : \text{Mn}$  позволяет сделать вывод об актуальности исследований энергетического спектра подобных соединений при атмосферном и высоком давлении и их поведения в области полиморфного превращения при всестороннем сжатии.

### Методика и техника эксперимента

Измерения проводили на моно- и поликристаллических образцах  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  (соответственно  $x = 0.06$  и  $0.18$ ) в аппаратах высокого давления типа «Тороид» при гидростатических давлениях до  $P < 9$  ГПа в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления [7,8]. Синтез образцов проводили из высокочистых порошков  $\text{CdAs}_2$  и  $\text{Ge}$ , приготовленных из монокристаллов. Марганец и хром использовали марки ЧДА. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами  $3 \times 1.0 \times 1.0$  мм, однородность образцов контролировали по значениям  $\rho$  и  $R_H$  четырехзондовым методом. Основные электрофизические параметры исследованных образцов представлены в табл. 1, где  $\rho$ ,  $R_H$  и  $\mu_H$  – соответственно удельное сопротивление, коэффициент Холла и подвижность носителей.

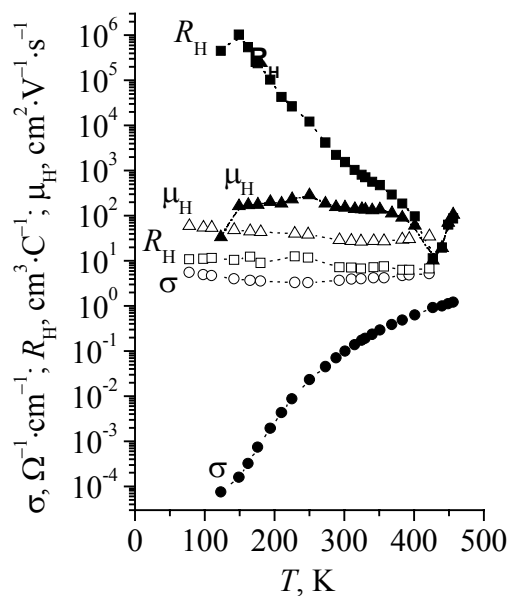
Таблица 1

Электрофизические параметры образцов при комнатной температуре и атмосферном давлении

| Образцы                                     | № | $x$  | $R_H, \text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ | $\rho, \Omega \cdot \text{cm}$ | $\mu_H, \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|---|---|------|--|--------------------------------|--|
| $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ | 1 | 0.06 | 2250                                   | 10                             | 225  |
|   | 2 | 0.18 | 10                                     | 0.23                           | 43.4   |
| $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$ | 3 | 0.01 | –                                      | 0.04                           | –  |

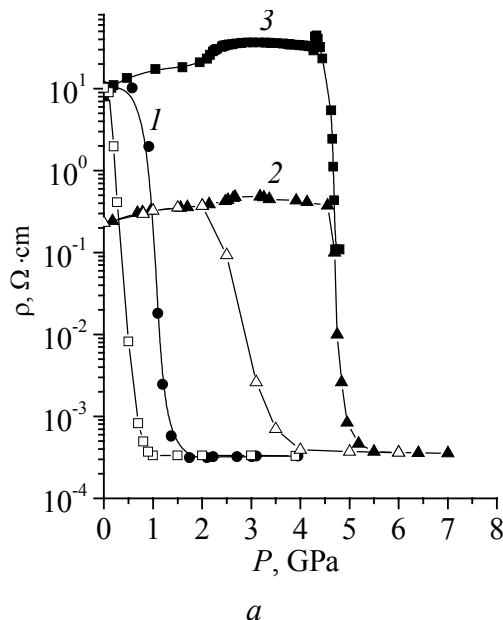
### Результаты измерений, обсуждение

В интервале температур 77.6–450 К на кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  с различным содержанием марганца измерены электропроводность  $\sigma$ , коэффициент Холла  $R_H$  при атмосферном давлении. Результаты эксперимента приведены на рис. 1 (зачерненными символами обозначены данные, относящиеся к образцу № 1, а светлыми – к образцу № 2). Найденные по температурной зависимости для холловской подвижности  $\mu_H(T)$  (образец № 1) степенные



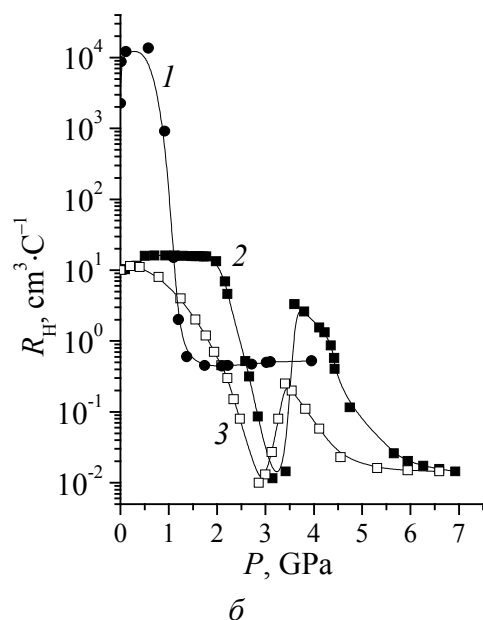
**Рис. 1.** Зависимость удельной проводимости  $\sigma$ , коэффициента Холла  $R_H$  и холловской подвижности  $\mu_H$  от температуры  $T$  для образцов № 1 (зачерненные символы) и № 2 (светлые символы)

рост концентрации носителей заряда компенсируется падением их подвижности. При  $P = 0.9 \pm 0.1$  ГПа удельное сопротивление резко падает почти на 5 порядков – начинается фазовый переход; при  $P > 1.6$  ГПа кривая  $\rho(P)$  выходит на насыщение, фазовый переход завершается.



зависимости  $\mu_H \sim T^{1.05}$  и  $\mu_H \sim T^{-0.8}$  в интервалах температур соответственно 150–250 и 260–400 К позволяют сделать вывод о том, что в первом интервале температур преобладают рассеяния на ионах примеси, а во втором – рассеяния на колебаниях решетки.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты исследования барических зависимостей удельного электросопротивления и коэффициента Холла для образцов кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  (образцы № 1 и 2) и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$  (образец № 3). Из барических зависимостей удельного электросопротивления следует, что при подъеме давления (рис. 2, кривая 1, зачерненные символы)  $\rho$  меняется слабо до давления  $P \leq 0.9$  ГПа. Это обусловлено тем, что слабый



**Рис. 2.** Зависимости удельного сопротивления  $\rho$  (а) и коэффициента Холла  $R_H$  (б) от давления  $P$  для образцов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  (кривые 1, 2) и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$  (кривая 3). Номера кривых соответствуют номерам образцов

В области насыщения  $\rho(P)$  при  $P > 1.6$  GPa величина удельной электропроводности  $\sigma \approx 3000 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  значительно превышает теоретически рассчитанные значения минимальной металлической проводимости [9], которая по разным оценкам составляет от 200 до  $1000 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Это позволяет утверждать, что в конце фазового перехода имеет место металлическая проводимость. При сбросе давления (рис. 2,а, кривая 1, светлые символы) зависимость  $\rho(P)$  испытывает гистерезис и при  $P = 0.6 \pm 0.05$  GPa наблюдается фазовый переход.

Аналогичный сценарий наблюдается и на барической зависимости коэффициента Холла (рис. 2,б, кривая 1). После фазового перехода в области насыщения при  $P > 1.6$  GPa концентрация носителей составляет  $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , что еще раз подтверждает наличие металлической проводимости. Наличие гистерезиса на барических зависимостях  $\rho(P)$  и  $R_H(P)$  и тот факт, что величины  $\rho$  и  $R_H$  при атмосферном давлении и после снятия давления совпадают, позволяют сделать вывод, что в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  (образец № 1) обнаружен обратимый структурный фазовый переход полупроводник–металл.

В образце № 2 при подъеме давления (рис. 2,а, кривая 2, зачерненные символы) барическая зависимость удельного сопротивления  $\rho(P)$  до давлений  $P \leq 4.5$  GPa меняется слабо, что обусловлено взаимной компенсацией изменения концентрации и подвижности носителей заряда. При  $P = 4.5 \pm 0.2$  GPa значение  $\rho(P)$  резко падает почти на три порядка и при  $P > 6.5$  GPa выходит на насыщение, наступает металлизация,  $\sigma \approx 2850 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . При сбросе давления (светлые символы) наблюдается значительный гистерезис и при  $P = 3.1 \pm 0.1$  GPa на кривой  $\rho(P)$  имеет место фазовый переход. Барическая зависимость коэффициента Холла (рис. 2,б, кривая 2) имеет более сложный характер. На ней можно выделить четыре области: 1) примесной проводимости –  $P < 0.6$  GPa,  $R_H$  растет с давлением; 2) истощения носителей заряда –  $P = 0.6\text{--}1.9$  GPa,  $R_H$  выходит на плато; 3) падения коэффициента Холла почти до нуля с последующим возрастанием, причина которого обсуждается, –  $P = 1.9\text{--}4.5$  GPa и 4) фазового превращения –  $P = 4.5\text{--}6.5$  GPa. В области насыщения  $R_H(P)$  при  $P > 6.5$  GPa концентрация носителей заряда  $n \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Проанализировав поведение барических зависимостей  $\rho(P)$  и  $R_H(P)$  для образца № 2, можно по аналогии с образцом № 1 сделать вывод, что в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0.18$ ) также имеет место обратимый структурный фазовый переход полупроводник–металл.

В образце № 3  $\text{Cd}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{GeAs}_2$  фазовый переход наблюдается при  $P \sim 4.8$  GPa (рис. 2,а, кривая 3).

Сравнение результатов, полученных в настоящей работе и в [8,10–12], с известными данными рентгеноструктурных исследований фазовых переходов под давлением [13] позволило сделать вывод о том, что наблюдаемый термодинамический гистерезис (табл. 2) в исследованных образцах соответствует наличию структурного фазового перехода под давлением.

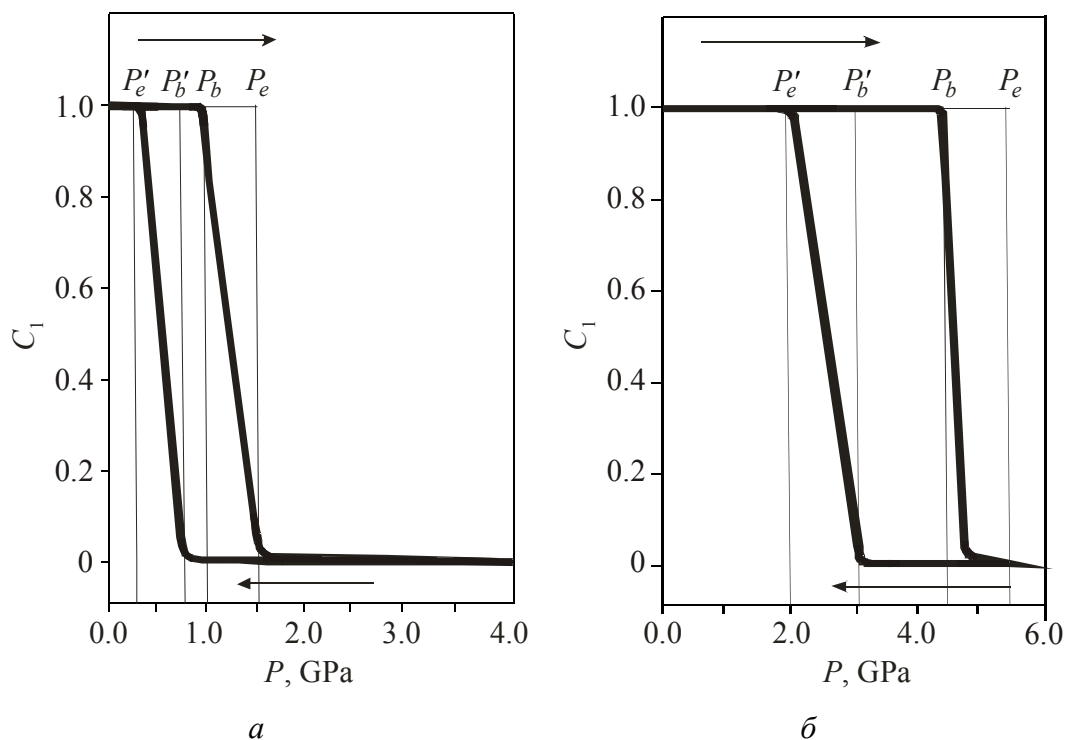
Таблица 2

 Характеристические параметры (GPa) исследованных образцов  
в области фазового превращения

| Образцы                                     | № | $x$  | $P_b$ | $P_e$ | $P_0$ | $P_{MP}$ | $P_{GT}$ | $P_{GF}$ | $P'_b$ | $P'_e$ | $P'_0$ | $P'_{MP}$ | $P'_{GT}$ | $P'_{GF}$ |
|---|---|------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|--------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|
| $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ | 1 | 0.06 | 0.9   | 1.6   | 0.75  | 1.25     | 0.8      | 0.7      | 0.6    | 0.1    | 0.75   | 0.35      | 0.8       | 0.5       |
|   | 2 | 0.18 | 4.5   | 6.5   | 3.8   | 5.5      | 2.5      | 2.0      | 3.1    | 2.0    | 3.8    | 2.55      | 2.5       | 1.1       |

На основе представлений о поведении гетерофазных структур под давлением в области фазового превращения [14–19], методологии, изложенной в работе [20], и собственных экспериментальных данных определены характеристические точки и параметры фазового перехода: точки фазового равновесия  $P_0$ , точки метастабильного равновесия  $P_{MP}$ , гистерезис термодинамический  $P_{GT}$ , гистерезис флуктуационный  $P_{GF}$  при подъеме и сбросе давления для всех исследованных образцов. Полученные результаты приведены в табл. 2.

На основе модели гетерофазная структура–эффективная среда [19] и теории протекания рассчитана динамика изменения объемной доли исходной фазы  $C_1$  от давления: при  $P_b$   $C_1 = 1$  и  $C_2 = 0$ , а при  $P_e$   $C_1 = 0$  и  $C_2 = 1$ . Здесь  $C_1$  и  $C_2$  – относительные объемы фаз:  $C_1 = V_1/(V_1 + V_2)$ ,  $C_2 = V_2/(V_1 + V_2)$ ,  $C_1 + C_2 = 1$  (где  $V_1$ ,  $V_2$  – объем соответственно исходной и образующейся фаз. На рис. 3 представлена зависимость объемной доли исходной фазы  $C_1$  от давления при подъеме и сбросе давления для образцов  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  с различным содержанием марганца.



**Рис. 3.** Зависимость объемной доли исходной фазы  $C_1$  от давления при подъеме и сбросе давления для  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ :  $a$  – образец № 1,  $b$  – образец № 2

### Заключение

В магнитных полупроводниках  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0.06$  и  $0.18$ ) и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0.01$ ) обнаружены структурные фазовые переходы, определены характеристические точки, параметры фазового превращения и рассчитана динамика изменения фазового состава с изменением давления.

На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  является удобным материалом для создания резистивных полупроводниковых датчиков давления. Изменение процентного содержания марганца в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  позволяет регулировать положение точки фазового перехода (реперной точки) на шкале высоких давлений в довольно широких пределах, в нашем случае от  $P = 0.9 \pm 0.1$  ГПа до  $P = 4.5 \pm 0.2$  ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-02-17888, № 03-02-17677).

1. Г.А. Медведкин, Т. Ишибаши, Т. Ниси, К. Сато, ФТП **35**, 342 (2001).
2. G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, et al., Japan. J. Appl. Phys. **39**, L949 (2000).
3. G.A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, et al., J. Cryst. Growth. **236**, 609 (2002).
4. K. Sato, G.A. Medvedkin, T. Nishi, Y. Hasegawa, R. Misava, K. Hirose, T. Ishibashi, J. Appl. Phys. **89**, 7027 (2002).
5. S. Choi, G.-B. Cha, S. Hong, et al., Solid State Commun. **122**, 165 (2002).
6. Р.В. Демин, Л.И. Королев, С.Ф. Маренкин, С.Т. Михайлов, Т.Г. Аминов, Г.Г. Шабунина, Р. Шимчак, М. Баран, в сб.: Труды XIX Межд. школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники», Москва (2004), с. 342.
7. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov, Phys. Status Solidi **A64**, 379 (1991).
8. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Габибов, С.Ф. Маренкин, ФТВД **11**, № 4, 61 (2001).
9. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Т. 1, Мир, Москва (1982).
10. Н.А. Николаев, Л.Г. Хвостанцев, В.Е. Зиновьев, А.А. Старостин, ЖЭТФ **91**, 1001 (1986).
11. А.Ю. Моллаев, И.К. Камилов, Р.К. Арсланов, С.Ф. Габибов, ФТВД **12**, № 4, 25 (2002).
12. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Ю.М. Иванов, ФТВД **13**, № 1, 43 (2003).
13. Е.Ю. Тонков, Фазовые превращения соединений при высоком давлении, Металлургия, Москва (1988).
14. А.Л. Ройтбурд, УФН **113**, 69 (1974).
15. А.Л. Ройтбурд, ФТТ **25**, 33 (1983).
16. А.Л. Ройтбурд, ФТТ **26**, 2025 (1984).
17. В.Н. Козлов, Г.Р. Умаров, А.А. Фирсанов, ФТВД вып. 23, 9 (1986).
18. М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Ю. Моллаев, С.М. Салихов, Л.А. Сайпулаева, Сверхтвердые материалы № 3, 3 (1992).
19. М.И. Даунов, М.С. Буттаев, А.Б. Магомедов, СФХТ **5**, 73 (1992).
20. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Р.И. Ахмедов, Л.А. Сайпулаева, ФТВД **4**, № 3–4, 66 (1994).

*A.Yu. Mollaev, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, A.B. Magomedov, U.Z. Zalibekov, S.F. Marenkin, V.M. Novotortsev, S.G. Mikhailov*

## PHASE TRANSITIONS IN MAGNETIC SEMICONDUCTORS

### $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ AND $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$

#### AT HYDROSTATIC PRESSURE UP TO 9 GPa

The temperature dependence of specific resistance and Hall coefficient has been measured at the atmospheric pressure in temperature range 77–420 K on new magnetic semiconductors  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  with different content of manganese ( $x = 0.06$  and  $0.18$ ). By the baric dependences of specific resistance  $\rho$  and Hall coefficient  $R_H$  there have been revealed the structural phase transition on the samples of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  and  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$ . From the  $\rho(T)$  and  $R_H(T)$  dependences the mechanisms of the carrier scattering at the atmosphere pressure have been calculated. Characteristic points, parameters of phase transformation, and dynamics of changes in phase composition with pressure have been determined in the region of room temperatures by the  $\rho(P)$  and  $R_H(P)$  dependences.

**Fig. 1.** Dependence of conductivity  $\sigma$ , Hall coefficient  $R_H$  and Hall mobility  $\mu_H$  on temperature  $T$  for samples № 1 (black symbols) and № 2 (light symbols)

**Fig. 2.** Dependences of resistivity  $\rho$  (a) and Hall coefficient  $R_H$  (b) on pressure  $P$  for samples of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  (curves 1, 2) and  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$  (curve 3). The curve numbers correspond to those of samples

**Fig. 3.** Pressure dependence of the volume fraction of initial phase  $C_1$  at pressure rise and relief for  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ : a – sample № 1, b – sample № 2



PACS: 81.40.Ef, 61.72.Mm

В.З. Спусканюк, Е.А. Павловская, В.В. Чишко, В.Ю. Дмитренко,  
Л.Ф. Сенникова, Н.И. Матросов

## ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ РАВНОКАНАЛЬНЫМ МНОГОУГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ И ДЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА Nb–Ti

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: chishko@ukr.net

*Исследована возможность повышения функциональных свойств сплава ниобий–титан путем деформации равноканальным многоугловым прессованием (РКМУП) и длительной термообработки. Применение РКМУП приводит к активизации зародышеобразования вторичной  $\alpha$ -фазы и увеличению объемного содержания до ~ 3%. После длительной (~ 47 h) термообработки количество  $\alpha$ -фазы увеличивается с 3 до 9%.*

### Введение

Функциональные свойства сверхпроводников на основе сплава Nb–Ti определяются в основном структурно-фазовым состоянием (характером структуры и размером зерен (субзерен), объемным содержанием, плотностью и размером вторичных фазовых выделений). Это состояние, в свою очередь, задается предварительной многомаршрутной обработкой (предысторией) материала: микролегированием на стадии металлургии  $\alpha$ - и  $\beta$ -стабилизаторами и нейтральными элементами, разнонаправленной механотермической обработкой слитков, совмещением легирования и механотермической обработки, гидропрессованием сборок, оптимизацией деформационных режимов традиционных методов обработки (прессования и волочения), деформацией в сочетании с длительными промежуточными термообработками [1–5].

РКМУП, осуществляемое без изменения сечения заготовки в дробном режиме с единичной за цикл интенсивностью ( $e < 1$ ), в силу своих технологических особенностей – немонотонной знакопеременной пластической деформации – способствует формированию особого, недостижимого традиционными методами структурного состояния [6,7].

Такая структура с практически отсутствующей текстурированностью, с градиентом плотности дислокаций, регулярным чередованием малоразмерных областей с высокой и низкой плотностью дислокаций способствует выделению на границах субзерен дисперсных вторичных фаз, являющихся центрами закреплений квантов магнитного потока.

С другой стороны, такая однородная дисперсная структура с малым уровнем микронапряжений обеспечивает удовлетворительную технологическую пластичность, достаточную для передела заготовки в проволоку (изделие) и, следовательно, возможность реализации предлагаемого способа повышения сверхпроводящих характеристик.

Другим значимым подходом в работе является применение на стадиях обработки заготовки РКМУП длительных термообработок в температурном диапазоне, соответствующем двухфазной области диаграммы состояний сплава Nb–Ti. Благодаря этому ожидается формирование еще более благоприятного для повышения токонесущей способности структурно-фазового состояния с увеличенными объемным содержанием и плотностью выделений  $\alpha$ -фазы.

Основным направлением исследований является определение влияния деформации РКМУП и термообработки на фазовый состав и структурное состояние сверхпроводника из сплава Nb–Ti.

### Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследований в экспериментах использовали биметаллические прутки сплава ниобий–титан (Nb–60 at.% Ti) в медной (МОБ) матрице.

Прутки из сплава 60Т, полученные горячим прессованием при 750°C, диаметром 15 mm подвергали РКМУП без изменения сечения заготовки по четырехканальной схеме деформации с углами пересечения каналов  $Q_1 = Q_3 = 80^\circ$  и  $Q_2 = 70^\circ$ , единичной за цикл интенсивностью деформации сдвига  $\Delta\Gamma = 1.42$  и эквивалентной степенью деформации  $e = 0.82$  [8].

Для целенаправленного формирования мелкодисперсной нетекстурированной структуры сплава в каждом последующем цикле прессования заготовку переворачивали на  $180^\circ$  вокруг оси поперечного направления и поворачивали на  $90^\circ$  вокруг ее продольной оси. Давление прессования составляло 600–800 МПа. Накопление деформации при указанных выше условиях осуществляли повторением циклов прессования в интервале 4–8–12–16–20. Полная накопленная деформация составляла  $e = 16.4$ .

Термостабильность структуры, сформированной в сплаве РКМУП с накопленной  $e = 16.4$ , изучали при температурном воздействии в течение 1 h в диапазоне температур 300; 350; 400 и 450°C.

Нагрев деформированных образцов с выдержкой длительностью от 1 до 47 h проводили в вакууме  $10^{-5}$  mm Hg.

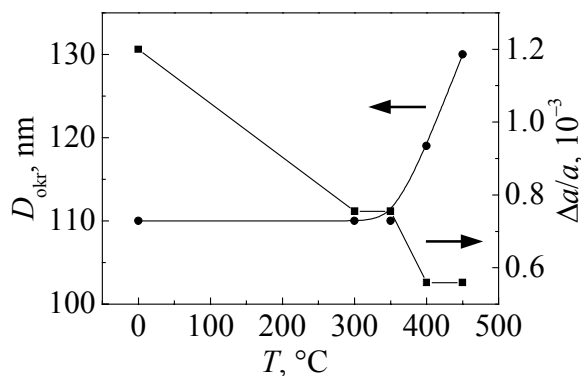
Микроструктуру, тонкую структуру, физико-механические свойства сплава после деформационно-термической обработки исследовали методами

оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и микроиндентирования. Химический состав изучали на растровом электронном микроскопе JSM-T300 с энергодисперсионной приставкой для локального анализа Link 860–500.

### Результаты и их обсуждение

Результаты оптической микроскопии, рентгеновских исследований тонкой структуры свидетельствуют о том, что в образцах, подвергнутых деформации РКМУП в дробном режиме без изменения сечения заготовки, структура более однородная и мелкодисперсная, с более низкой степенью текстурированности, чем в случае обработки традиционным горячим прессованием. Характерные размеры элементов структуры (субзерен) составляют 100–200 nm в отличие от этой же характеристики  $\sim 1100$  nm для горяче-прессованных образцов.

Последующий нагрев с выдержкой при температуре 300–450°C не приводит к существенному изменению характерного размера структуры (субзерен) деформированного РКМУП сплава. Это можно объяснить тем, что по границам субзерен выделяются дисперсные частицы второй  $\alpha$ -фазы, препятствующие их росту. Вместе с тем наблюдаемое уменьшение ширины рентгеновских линий и уровня микронапряжений  $\Delta a/a$  свидетельствует об активизации полигонизации сплава в процессе термического воздействия в указанном диапазоне температур и снижении при этом плотности дислокаций в теле субзерен (рис. 1).

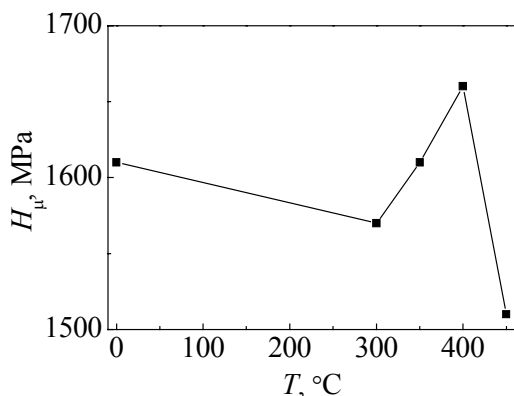


**Рис. 1.** Термостабильность тонкой структуры сплава 60Т, сформированной РКМУП

Результаты рентгеновских исследований показывают, что предварительное воздействие РКМУП при полной структурной проработке материала по сечению и высоте заготовки привело к активизации зародышеобразования вторичных фаз и увеличению объемного содержания  $\alpha$ -фазы до 3%. Соответствующая структура с большой плотностью и содержанием мелкодисперсных частиц  $\alpha$ -фазы формируется в процессе деформации и многократных длительных промежуточных отжигов.

На основании результатов рентгеноструктурного анализа и микроиндентирования установлена оптимальная температура термообработки (400°C).

Исследование микротвердости (рис. 2) деформированных образцов после нагрева при температурах в диапазоне 300–450°C позволяет косвенным образом оценить процессы, происходящие при распаде  $\beta$ -твердого раствора, и роль СМК-структуры, сформированной РКМУП.

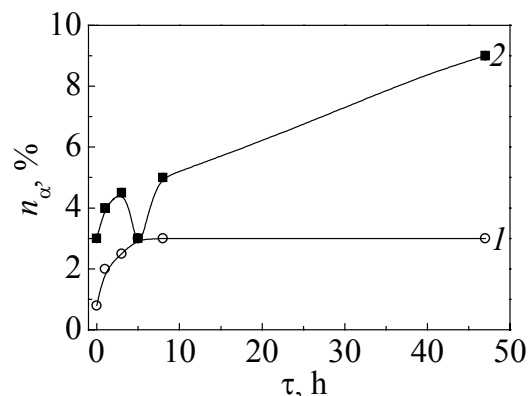


**Рис. 2.** Величина микротвердости в зависимости от температуры отжига при выдержке 1 h

Увеличение температуры отжига для сплава в интервале двухфазной области диаграммы состояния приводит к повышению интенсивности процесса распада с выделением второй фазы, образованию которой способствует сформированная в процессе РКМУП структура с высокой плотностью границ. Этим можно объяснить увеличение микротвердости с повышением температуры отжига вплоть до температуры 400°C.

Превышение этой температуры приводит сплав данного состава в однофазную область. Уменьшение микронапряжений, разрушение оптимальной структуры не способствуют активному зародышеобразованию при медленном охлаждении сплава из однофазной области. В связи с этим, как видно из рис. 2, микротвердость при температуре старения 450°C уменьшается. Эти изменения подтверждаются усилением или ослаблением на рентгенограммах линий  $\alpha$ -фазы.

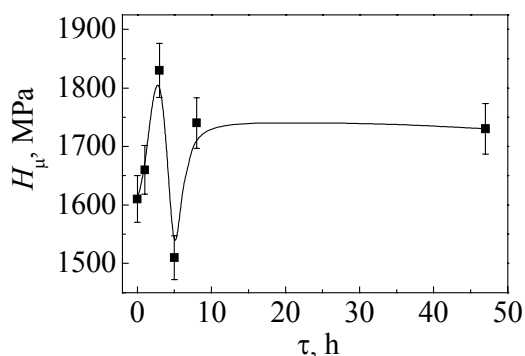
На рис. 3 приведены результаты исследований влияния деформации РКМУП и последующей термообработки на изменения фазового состава сплавов 60Т. После проведения длительных (до 47 h) термообработок образцов, деформированных РКМУП, объемное содержание  $\alpha$ -фазы при однородном распределении увеличивается от 3 до 9%.



**Рис. 3.** Зависимость объемного содержания  $\alpha$ -фазы от длительности отжига при 400°C: 1 – исходный образец, 2 – обработанный РКМУП

Зависимость количества  $\alpha$ -фазы от увеличения длительности выдержки при температуре 400°C является немонотонной. Наличие двух участков возрастания количества  $\alpha$ -фазы, разделенных заметным минимумом, предполагает и отражает механизмы выделения и роста  $\alpha$ -фазы. Вначале количество  $\alpha$ -фазы возрастает, вероятно, за счет увеличения числа зародышей, которые образуются на дислокациях и практически не растут. Затем механизм исчерпывается в связи с уменьшением плотности дислокаций в теле ячеек и образованием более четкой ячеистой структуры. Минимум на зависимости количества  $\alpha$ -фазы от времени отжига в промежутке 3–5 h можно объяснить процессом растворения частиц с размером, меньшим критического, которые при уходе или аннигиляции дислокаций остались в объеме ячеек, не попав на субграницы, а стабильные зародыши еще не успели вырасти. Последующий значительный подъем объемного содержания  $\alpha$ -фазы происходит в таком случае за счет линейного роста зародышей, закрепленных на субграницах.

Резюмируя результат микроанализа сплава, можно отметить диффузионную природу фазовых превращений  $\beta \rightarrow \alpha$  в образцах, прошедших длительную термообработку. Наблюдается перераспределение элементов Ti и Nb, сплав становится неоднородным по составу, формируются участки, обедненные Ti и обогащенные Nb. Количественная оценка фазовой неоднородности в сплаве 60Т на отожженных образцах (400°C, 47 h) показывает изменение состава до 7.5%, что соответствует образованию вторичных фаз.



**Рис. 4.** Влияние длительности термообработки на микротвердость

микротвердости ( $H_{\max}/H_{\text{av}}$ ) составляет 1.06, что подтверждает полноту структурной проработки и однородность структурного состояния.

### Выводы

1. Эффективным методом воздействия на структуру и фазовый состав сплава на этапах получения прутковых заготовок для проволоки является холодная, немонотонная, знакопеременная, пластическая деформация способом РКМУП без изменения сечения заготовки. Физическая основа воздействия состоит в создании при обработке РКМУП более благоприятной структуры (мелкодисперсной, с большей плотностью границ зерен), что впо-

Выделение дисперсных частиц  $\alpha$ -фазы и обеднение матрицы титаном вызывает изменение физических свойств. На рис. 4 приведены результаты измерений микротвердости деформированного РКМУП сплава в зависимости от длительности выдержки при температуре 400°C, которые коррелируют с изменениями количества  $\alpha$ -фазы. Величина микротвердости  $H_{\mu}$  по сечению и высоте образца существенно не изменяется, неравномерность

следствии при прочих равных технологических условиях приводит к повышению содержания  $\alpha$ -фазы в сплаве 60Т после длительных термообработок.

2. Термостабильность структуры, сформированной РКМУП, находится в диапазоне температур до 400°C.

3. Сочетанием различной по величине деформации РКМУП, температуры и длительности термообработки можно варьировать количество, размер и расположение выделений  $\alpha$ -фазы в широких пределах.

1. А.Д. Никулин, В.П. Потанин, Н.А. Черноплеков и др., Сверхпроводящие материалы **4**, 5 (1977).
2. О.В. Шевякова, А.П. Голубь, В.Ф. Гозуля и др., ВАНТ. Сер. «Атомное материаловедение» вып. 1(7), 6 (1981).
3. Г.Ф. Тихинский, В.М. Ажажа, О.В. Черный и др., ВАНТ. Сер. «Атомное материаловедение» вып. 1(7), 19 (1981).
4. А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, Б.А. Шевченко, О.Н. Миронова, О.В. Черный, Г.Е. Сторожилов, Н.Ф. Андриевская, Л.А. Удов, ФТВД **4**, № 3–4, 107 (1994).
5. O.V. Cherney, G.P. Tichinskij, G.E. Storozhilov, Supercond. Science Technology **4**, 318 (1991).
6. Н.И. Матросов, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, А.Б. Дугадко, Э.А. Медведская, Б.А. Шевченко, Металлофиз. новейшие технол. **25**, 1321 (2003).
7. А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, В.А. Белошенко, Э.А. Медведская, А.А. Давиденко, Б.А. Шевченко, Патент Украины № 62615А, Бюл. № 12 (2003).
8. В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, В.М. Коваленко, Н.И. Матросов, А.В. Спусканюк, Б.А. Шевченко, ФТВД **13**, № 3, 85 (2003).

V.Z. Spuskanyuk, E.A. Pavlovskaya, V.V. Chishko, V.Yu. Dmitrenko, L.F. Sennikova, N.I. Matrosov

#### INFLUENCE OF DEFORMATION BY EQUAL-CHANNEL MULTIPLE-ANGLE PRESSING AND OF DURABLE THERMAL TREATMENT ON PHASE COMPOSITION OF Nb–Ti ALLOY

A possibility of improvement of functional properties of niobium–titanium alloy at the expense of deformation by the equal-channel multiple-angle pressing (ECMAP) and of a durable thermal treatment has been investigated. The application of ECMAP results in activation of secondary  $\alpha$ -phase nucleation and in the increase of content by volume to about 3%. After a durable (~ 47 h) thermal treatment, the quantity of  $\alpha$ -phase increases from 3 to 9 %.

**Fig. 1.** Thermal stability of the 60Т-alloy fine structure formed by ECMAP

**Fig. 2.** Value of microhardness depending on the annealing temperature for 1 h holding

**Fig. 3.** Dependence of  $\alpha$ -phase content by volume on the duration of annealing at 400°C: 1 – initial sample, 2 – ECMAP-treated one

**Fig. 4.** Influence of thermal-treatment duration on microhardness

PACS: 81.40.-z

А.И. Шевелев<sup>1</sup>, В.Н. Варюхин<sup>2</sup>, С.Г. Сынков<sup>2</sup>, А.В. Решетов<sup>2</sup>

## КОМБИНИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ВТОРИЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

<sup>1</sup>ДП «Техноскрап» ООО «Скрап»  
ул. Стадионная, 32а, г. Донецк, 83102, Украина

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

*Изучено влияние интенсивных пластических деформаций и последующей деформационной обработки методом прямого прессования (ПП) на конечные механические свойства ряда вторичных алюминиевых сплавов. Показано, что интенсивная пластическая деформация значительно улучшает технологическую пластичность таких сплавов, это позволяет проводить их дальнейшее формообразование и получать изделия с высокими механическими свойствами.*

### Введение

При переработке вторичных алюминиевых сплавов лом и отходы алюминиевого сырья частично смешиваются между собой и в таком виде перерабатываются на заводах вторичных цветных металлов (ВЦМ). В результате эти заводы выпускают всего лишь 5% деформируемых сплавов, в то время как предприятия, работающие на первичном сырье, – 70% таких сплавов. Доля лома и отходов алюминиевых деформируемых сплавов, поступающих на заводы ВЦМ, в 4–6 раз превосходит их выпуск вследствие того, что проблемы сбора и разделки лома [1–3], а также плавки и литья [4] являются основными сдерживающими факторами увеличения процентного содержания алюминиевых сплавов с достаточным уровнем пластичности в общем объеме производства вторичного алюминия.

Повышение пластичности указанных сплавов является одной из важнейших задач в цветной металлургии. Выполнение ее позволило бы гораздо эффективнее использовать вторичное сырье.

Существуют различные направления решения этой задачи:

- модифицирование различных фаз кристаллизационного происхождения (на стадии металлургического передела);
- технологические приемы при производстве отливок (направленная и ускоренная кристаллизация);

– разработка специальных режимов термообработки.

Низкая пластичность вторичных алюминиевых сплавов обусловлена, как правило, высокой долей крупных избыточных фаз, расположенных на границах зерен. Кроме того, к охрупчиванию этих сплавов и возникновению грубокристаллической структуры приводит повышенное содержание в них кремния, который имеет значительное химическое сродство с магнием, железом и марганцем и образует с ними фазы и соединения.

Одним из методов, позволяющих повысить технологическую пластичность алюминиевых сплавов из вторичного сырья, является гомогенизационный отжиг. Его различные режимы рассмотрены в работе [5]. Пластические характеристики литейных алюминиевых сплавов АВ87 и АК5М2 после гомогенизационного отжига по режимам, указанным в [5], улучшились. Это позволило провести их деформацию гидропрессованием с коэффициентом вытяжки  $\mu \leq 6$ . Вместе с тем следует заметить, что большая длительность (восемь и более часов) операции гомогенизационного отжига может существенно увеличить трудоемкость подготовки этих сплавов к деформированию.

По нашему мнению, значительные перспективы в плане повышения технологической пластичности вторичных алюминиевых сплавов имеют методы обработки металлов давлением (ОМД). Хорошо известно, что большие пластические деформации приводят к диспергированию различных хрупких включений, чем можно воспользоваться для раздробления хрупкого эвтектического каркаса. Главное при этом не допустить разрушения материала до завершения процесса раздробления. Данная задача может быть решена путем увеличения гидростатического давления в очаге деформации.

Целью настоящей работы было создание технологии деформационной обработки вторичных алюминиевых сплавов, позволяющей повысить их технологическую пластичность и раздробить хрупкий эвтектический каркас.

Обработку осуществляли комбинированным методом деформации – винтовой экструзией (ВЭ) с последующим ПП на  $\varnothing 12$  mm. Метод ВЭ [6,7] изначально был разработан с целью получения ультрамелкозернистых структур в объемных металлических заготовках. В отличие от такого традиционного использования в данной работе ВЭ служила инструментом для дробления хрупкого межзеренного каркаса в литых заготовках вторичного алюминия. Конечный профиль (пруток) получали путем ПП.

### Методика проведения экспериментальных исследований

В процессе экспериментальных исследований были использованы четыре образца сплавов вторичного алюминия следующего химического состава, %:

**№ 1:** Al – 99.3, Si – 0.15, Fe – 0.32, ...;

**№ 2:** Al – 98, Mg – 0.59, Si – 0.16, Cu – 0.75, Fe – 0.49, ...;

**№ 3:** Al – 88, Mg – 0.19, Si – 9.5, Mn – 0.36, Cu – 0.15, Fe – 0.84, ...;

**№ 4:** Al – 93, Mg – 2.28, Si – 0.3, Mn – 0.6, Cu – 0.2, Zn – 2.9, Fe – 0.4, Cr – 0.09, ....



Литье заготовок проводили в цилиндрические формы в виде трубы диаметром 35 mm, изготовленной из аустенитной коррозионно-стойкой стали 12X18H10T, установленной в резервуаре с водой для ускоренного охлаждения. Металлические формы из этой стали имеют малый коэффициент линейного расширения, хорошо сопротивляются действию расплавленного металла, долговечны. Кроме того, достаточная теплопроводность формы значительно ускоряет охлаждение залитого в нее сплава. Ускоренная кристаллизация сплава позволяет получить большую плотность, чем при медленном охлаждении, когда металл имеет максимальную предрасположенность к возникновению пустот и межкристаллических рыхлот. Мелкодисперсные выделения фаз и значительно большая однородность структуры, наблюдаемые при быстрой кристаллизации, способствуют более высокой пластичности сплава.

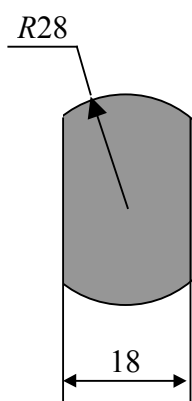


Рис. 1. Поперечное сечение образца для ВЭ

Из литых заготовок изготавливали образцы длиной 100 mm для ВЭ (рис. 1). Их деформацию осуществляли на установке для теплой ВЭ, смонтированной на прессе усилием 2500 kN и имеющей следующие характеристики: температура нагрева контейнера и матрицы до 400°C, скорость деформирования 3 mm/s, максимальное усилие противодействия 500 kN.

В исследованиях использовали два варианта установки (рис. 2). Первый, предназначенный для прессования заготовок с винтовой матрицей и устройством для противодействия (рис. 2,а), применяли с целью многократной обработки исследуемого материала. Второй вариант установки, содержащей винтовую матрицу, под которой размещена коническая деформирующая матрица (рис. 2,б), использовали для изучения ПП сплава.

Образцы из вторичных алюминиевых сплавов подвергали следующим видам деформационной обработки:

**Образец № 1:**

- 1 проход (пр.) ВЭ + ПП,  $t = 135^\circ\text{C}$ , общая накопленная деформация  $e = 2.5$ ;
- 7 пр. ВЭ,  $t = 20^\circ\text{C}$  + ПП,  $t = 135^\circ\text{C}$ ,  $e = 9.4$  (первые 6 проходов ВЭ проводили на установке, показанной на рис. 2,а, при  $t = 18^\circ\text{C}$ ; 7-й проход ВЭ + ПП – на установке, показанной на рис. 2,б, при  $t = 135^\circ\text{C}$ ).

**Образец № 2:**

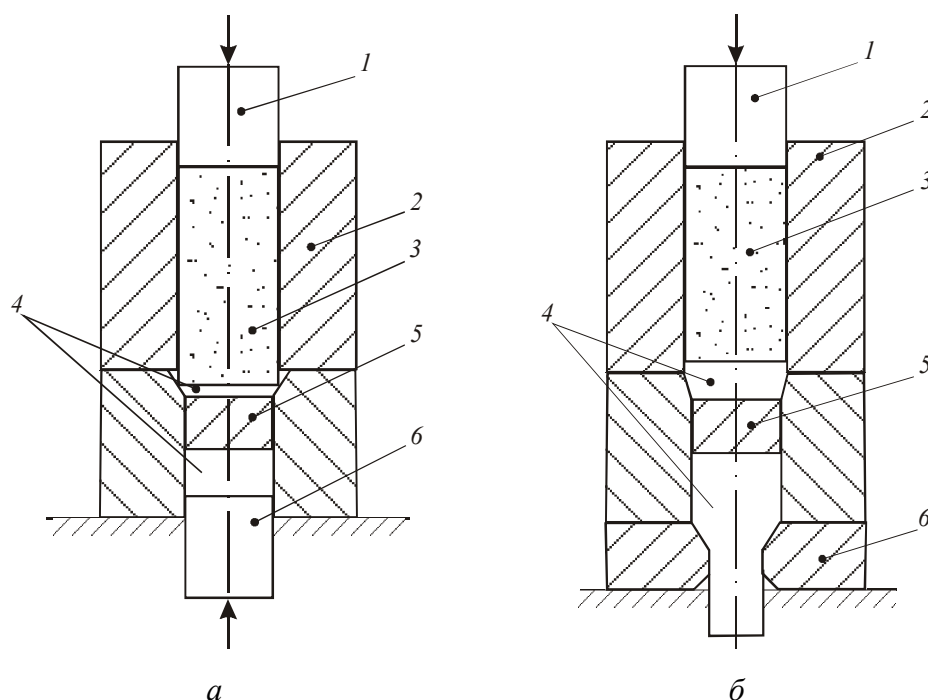
- 1 пр. ВЭ + ПП,  $t = 130^\circ\text{C}$ ,  $e = 2.5$ ;
- 5 пр. ВЭ,  $t = 18^\circ\text{C}$  + ПП,  $t = 125^\circ\text{C}$ ,  $e = 7.1$ .

**Образец № 3:**

- 1 пр. ВЭ + ПП,  $t = 250^\circ\text{C}$ ,  $e = 2.5$ ;
- 5 пр. ВЭ,  $t = 250^\circ\text{C}$  + ПП,  $t = 250^\circ\text{C}$ ,  $e = 7.1$ .

**Образец № 4:**

- 1 пр. ВЭ + ПП,  $t = 150^\circ\text{C}$ ,  $e = 2.5$ ;
- 5 пр. ВЭ,  $t = 150^\circ\text{C}$  + ПП,  $t = 150^\circ\text{C}$ ,  $e = 7.1$ .



**Рис. 2.** Схемы установок для многократной ВЭ (а) и комбинированной деформационной (б) обработок: 1 – пуансон, 2 – контейнер, 3 – заготовка, 4 – фальшзаготовка, 5 – винтовая матрица, 6 – плунжер противодействия (а) и коническая деформирующая матрица (б)

Деформирование по схеме 5(7) пр. ВЭ + ПП проводили в две стадии:

- 1) 4(6) пр. ВЭ осуществляли на установке для многократной ВЭ (рис. 2,а). Для повышения уровня гидростатического давления в очаге деформации при выдавливании заготовок создавали противодействие порядка 200 МПа;
- 2) последний проход ВЭ + ПП выполняли на установке для комбинированной деформационной обработки (рис. 2,б).

Полученные прутки подвергали испытаниям на разрывной машине. Для исследований на растяжение использовали образцы диаметром  $12 \times 70$  mm, скорость растяжения составляла 3 mm/min, скорость деформации  $-7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Анализ структур проводили на металлографических шлифах в поперечном сечении заготовок на оптическом микроскопе Neophot 32 (в светлом поле на отражение при увеличении 500). Образцы шлифовали и полировали алмазными пастами, травили в реактиве 10% HF, 20% HCl, 30% HNO<sub>3</sub>, 40% H<sub>2</sub>O при комнатной температуре.

### Результаты исследований и их обсуждение

Механические свойства исходных литых заготовок и подвергнутых деформационной обработке приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Как видно из сравнения табл. 1 и 2, после деформационной обработки вторичных сплавов произошел значительный рост как прочностных, так и пластических характеристик. Повышение последних наблюдается у всех исследованных сплавов, даже у содержавшего 9.5% Si. Так, в исходном состоянии

Таблица 1

Механические свойства исходных литых заготовок

| № образца | Химический состав, %    | $P_{\max}$ , kN | $\sigma_B$        | $\sigma_{0.2}$ | $\delta$ | $\psi$ | $F_0$           | $F_k$ |
|-----------|-------------------------|-----------------|-------------------|----------------|----------|--------|-----------------|-------|
|           |                         |                 | N/mm <sup>2</sup> |                | %        |        | mm <sup>2</sup> |       |
| 1         | Al 99.3                 | 10.9            | 96.5              | 84             | 11       | 17     | 113             | 93.3  |
|           | Al 99.3<br>(плавка № 2) | 5.6             | 50                | 35             | 4.3      | 8      | 113             | —     |
| 2         | Al 98                   | 8.65            | 76.5              | —              | —        | —      | 113             | —     |
|           |                         | 11.2            | 99                | 81             | —        | —      | 113             | —     |
| 3         | Al 88,<br>Si 9.5        | 5               | 44.2              | —              | 0        | —      | 113             | —     |
|           |                         | 8.5             | 75.2              | 60             | 1.5      | —      | 113             | —     |
| 4         | Al 93,<br>Mg 2.28       | 5.25            | 46.5              | 44             | 1.5      | 0      | 113             | —     |
|           |                         | 6.7             | 62                | —              | 1.5      | 12     | 107.5           | 95    |

Таблица 2

Механические свойства заготовок, деформированных методом ВЭ + ПП

| № образца | Количество проходов ВЭ | Температура, °C | $P_{\max}$ , kN | $\sigma_B$        | $\sigma_{0.2}$ | $\delta$ | $\psi$ | $F_0$           | $F_k$ |
|-----------|------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------|--------|-----------------|-------|
|           |                        |                 |                 | N/mm <sup>2</sup> |                | %        |        | mm <sup>2</sup> |       |
| 1         | 7                      | 135             | 186             | 165               | 135            | 12       | 28     | 113             | 81.7  |
|           | 1                      | 135             | 17.4            | 159               | 137            | 21       | 70     | 109.3           | 33.2  |
|           |                        | 135             | 16.3            | 149               | 119            | 22       | 67     | 109.3           | 35.8  |
|           |                        | 135             | 16.1            | 147               | 114            | 22       | 72     | 109.3           | 30.2  |
| 2         | 1                      | 130             | 32.7            | 299               | 263            | 14       | 30     | 109.3           | 77    |
|           | 5*                     | 125             | 28.4            | 251               | 197            | 1.5      | 13     | 113             | 98.5  |
| 3         | 1                      | 250             | 22.2            | 203               | 180            | 12       | 13     | 109.3           | 95    |
|           |                        | 250             | 22.8            | 209               | 164            | 7        | 10     | 109.3           | 98.4  |
|           | 5                      | 250             | 23.4            | 207               | 160            | 17       | 20     | 113             | 90.7  |
| 4         | 1                      | 150             | 36.6            | 324               | 269            | 3.8      | 11     | 113             | 100.2 |
|           | 5*                     | 150             | 33.4            | 296               | 259            | 5        | 13     | 113             | 98.5  |

Примечания: 1. \* – образец с трещиной.

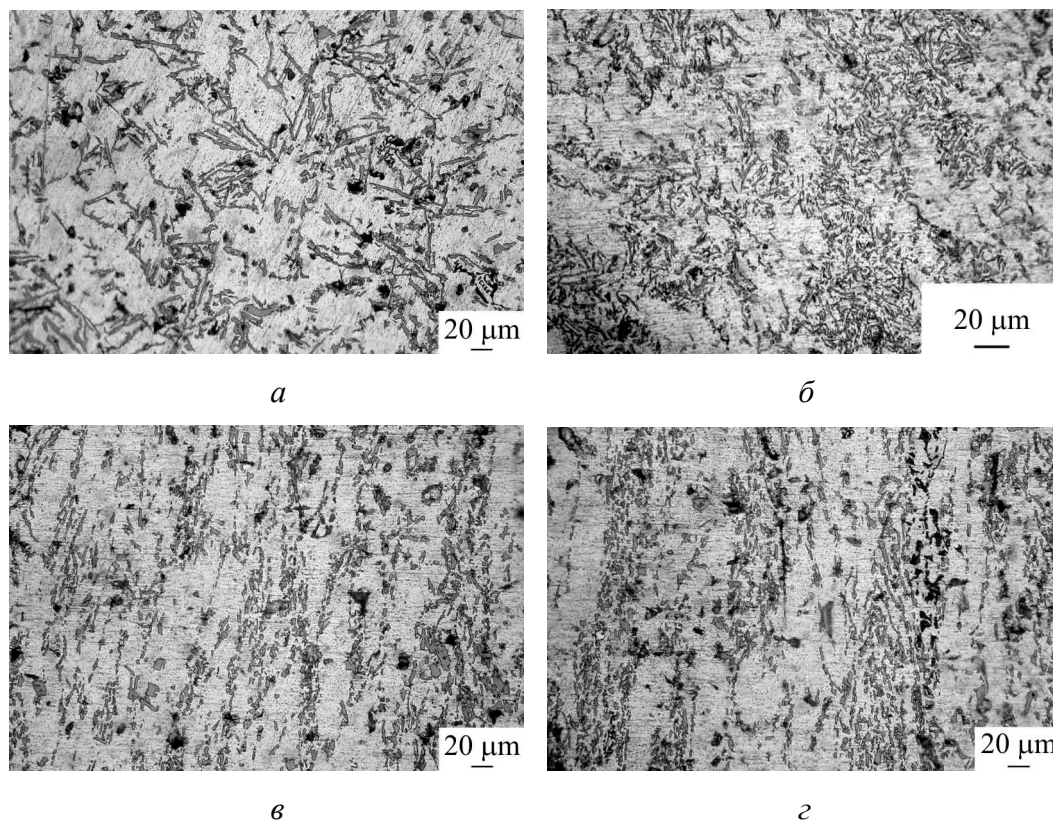
2. Максимальное давление 130 atm.

3. ВЭ образцов № 1 и 2 выполнена при комнатной температуре, а последний проход ВЭ + ПП – при 130°C.

сплав имел чрезвычайно низкую (порядка 1.5%) пластичность. После обработки по схеме 1 пр. ВЭ + ПП его пластичность выросла до 7–12%, а деформирование по схеме 5 пр. ВЭ + ПП позволило увеличить пластичность до 17%. Повышение пластичности, по-видимому, можно объяснить дроблением грубокристаллической литой структуры и решетки, образованной неметаллическими включениями, под действием интенсивных пластических деформаций.

На рис. 3 показаны структуры, полученные со шлифов из сплава № 3. Так, в исходном состоянии сплав имеет характерную литую структуру с крупными дендритными образованиями (рис. 3,а). После 4 проходов ВЭ наблюдается дробление дендритов, формируется их преимущественная направленность, структура однородна по объему (рис. 3,в,г). Обработка по

схеме 1 пр. ВЭ + ПП приводит к сильному измельчению дендритов, перераспределению их по объему образца. Дендриты находятся в колониях, что способствует повышению пластичности сплава.



**Рис. 3.** Структуры образца № 3: *а* – исходная литая; *б* – после 1 пр. ВЭ + ПП; *в, г* – после 4 пр. ВЭ соответственно центральной и периферийной частей образца

Образцы № 1 и 2 имеют более высокие пластические характеристики после обработки по схеме 1 пр. ВЭ + ПП, чем после многократной ВЭ с последующим ПП. По мнению авторов, это связано с тем, что серию проходов ВЭ осуществляли при комнатной температуре, следствием чего стало накопление повреждений структуры и снижение пластичности образцов. Обработку данных сплавов, по-видимому, необходимо вести с подогревом или же при более высоком уровне противодействия.

### Выводы

На основе выполненных экспериментальных исследований можно сделать вывод о том, что теплая ВЭ с противодействием приводит к хорошей проработке литой структуры и раздроблению хрупкого межзеренного каркаса в литых заготовках вторичного алюминия. В результате повышается пластичность сплава и появляется возможность его последующей деформации традиционными методами ОМД с целью придания необходимой формы.

Комбинированная деформационная обработка вторичных алюминиевых сплавов по схеме ВЭ + ПП позволяет получать профильные изделия с высоким уровнем механических характеристик.

1. Д.Г. Карпачев, Цветные металлы № 6, 59 (1986).
2. В.А. Попов, Цветные металлы № 6, 64 (1986).
3. В.С. Лобанов, Цветные металлы № 9, 96 (1986).
4. М.М. Рутнам, Г.Г. Шадрин, Г.Е. Гольдбухт, Цветные металлы № 5, 87 (1985).
5. А.И. Шевелев, С.Г. Сынков, В.Н. Крымов, Металлы и литье Украины № 7–8, 61 (2002).
6. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
7. Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, Д.В. Орлов, А.В. Решетов, КШП № 6, 15 (2004).
8. А.И. Шевелев, Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, Изв. вузов. Цветная металлургия № 4, 54 (2004).
9. Я.Е. Бейгельзимер, А.В. Решетов, С.Г. Сынков, Д.В. Орлов, А.И. Шевелев, А.С. Сынков, Т.П. Заика, в сб.: Совершенствование процессов и оборудования обработки давлением в металлургии и машиностроении, Краматорск (2004), с. 358–363.

*A.I. Shevelev, V.N. Varyukhin, S.G. Synkov, A.V. Reshetov*

## COMBINED DEFORMATION WORKING OF SECONDARY ALUMINIUM ALLOYS

The influence of severe plastic deformation followed by deformation working by direct-pressing method on final mechanical properties of a number of secondary aluminium alloys has been studied. It is shown that severe plastic deformation much improves technological plasticity of the alloys, thus favoring shape forming and making products of better mechanical properties.

**Fig. 1.** Cross-section of sample for screw extrusion

**Fig. 2.** Schematic showing of plants for repeated screw extrusion (*a*) and combined deformation (*b*) working: 1 – punch, 2 – container, 3 – billet, 4 – false-billet, 5 – screw die, 6 – backpressure plunger (*a*) and conical deforming die (*b*)

**Fig. 3.** Structure of sample № 3: *a* – initial, as cast one; *b* – past 1 pass of screw extrusion + direct pressing; *c*, *d* – past 4 passes of screw extrusion of central and peripheral portions of the sample, respectively

PACS: 81.40.Vw

В.Н. Варюхин, Т.Т. Мороз, А.С. Сынков, Я.Е. Бейгельзимер,  
Е.И. Пушенко

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА И СПОСОБА ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ  
НА СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АМОРФНОГО  
СПЛАВА  $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$

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

*Методами рентгеновской дифракции и резистометрии изучено влияние предварительной обработки гидростатическим давлением (ОГД) и гидроэкструзией (ОГЭ) на структуру и термическую устойчивость аморфного сплава (АС)  $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$ . Показано, что после ОГД и ОГЭ аморфное состояние сплава сохраняется. При этом обнаружены изменения величин интегральной ширины гало и степени когерентности структуры АС. Термическая устойчивость сплава после ОГД и ОГЭ при величине относительной деформации  $\psi = 16\%$  снижается, а после ОГЭ при  $\psi = 60\%$  – повышается. Предварительные ОГД и ОГЭ не изменяют механизм, последовательность выделения и фазовый состав продуктов кристаллизации.*

Уникальные свойства (высокий уровень физико-механических и физико-химических параметров) металлических сплавов в аморфном и нанокристаллическом состояниях [1,2] настоятельно заставляют искать новые и совершенствовать имеющиеся способы получения таких материалов в виде массивных образцов и заготовок. Ведущее место среди них занимают методы компактирования, использующие различные виды обработки давлением [3–5].

Цель настоящей работы – изучить влияние предварительных ОГД и ОГЭ на структуру и термическую устойчивость АС  $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$ .

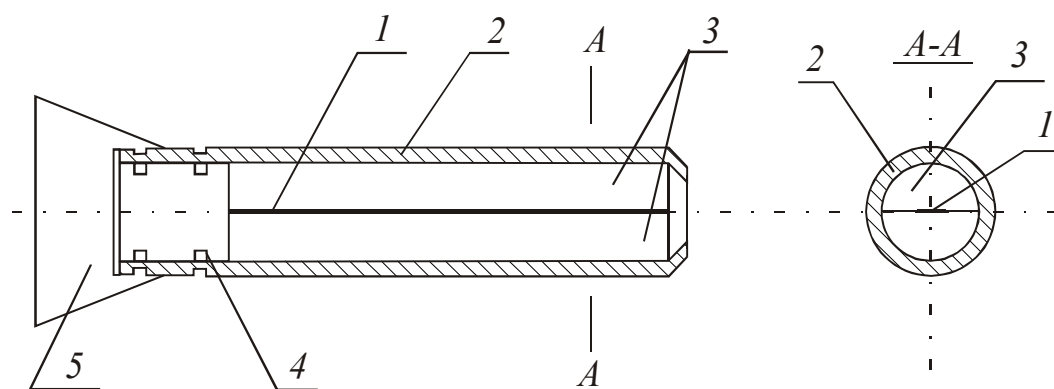
**Материал и методика эксперимента**

Аморфный сплав  $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$  получен быстрой закалкой из расплава на вращающемся диске в виде ленты шириной 11 mm при толщине 0.025 mm. Обработка давлением выполнена двумя (I и II) способами.

I способ представляет собой предварительную ОГД. Она проведена при комнатной температуре в повторно-статическом режиме с разным числом

циклов ( $n = 1, 3, 5$ ) нагружения при давлении  $P = 1$  ГПа и подробно описана в [6]. В данной работе ОГД осуществлена в двух режимах, отличающихся временем выдержки под нагрузкой  $\tau$ . В первом режиме при  $n = 1$  и  $n = 3$  для каждого цикла нагружения  $\tau = 180$  s, во втором – при  $n = 1$  и  $n = 5$  соответственно  $\tau = 300$  s и  $\tau = 60$  s, т.е. суммарное время под нагрузкой было одинаковым и равным  $\tau = 300$  s.

II способ – предварительная ОГЭ. Для этого отрезок ленты  $1$  (рис. 1) длиной 100 mm помещали между двумя половинами цилиндрической заготовки  $3$  диаметром 24 mm и запаковывали в медную трубу с внутренним диаметром  $24^{+0.5}$  mm и наружным 28 mm. Один из торцов заготовки закрывали внутренней заглушкой  $4$  с канавками, в которые закатывали медную трубу с целью герметизации заготовки от высокого давления, и устанавливали внешнюю заглушку из прочной стали для предотвращения «отстрела» заготовки. ОГЭ проводили в установке для гидропрессования с рабочим каналом контейнера  $\varnothing 50$  mm, степенями относительной деформации  $\psi = 16$  и 60% и уровнем давления гидроэкструзии соответственно  $P = 420$  и 1100 МПа.



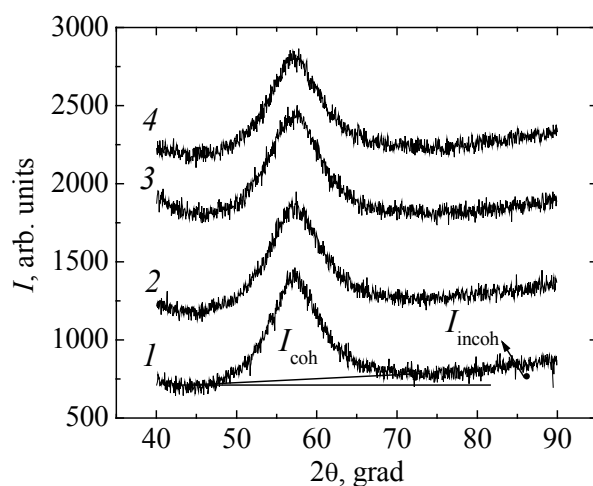
**Рис. 1.** Схема упаковки ленты для ОГЭ: 1 – аморфная лента; 2 – медная труба; 3 – разрезанный стальной цилиндр; 4 – внутренняя заглушка; 5 – внешняя заглушка

Структурные данные получены методом рентгеновской дифракции в фильтрованном железном излучении на установке ДРОН-3 и фотометодом в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в камере Дебая–Шеррера на установке УРС-55.

За меру термической устойчивости сплава принята температура  $T_s$  начала кристаллизации, фиксируемая при нагреве образцов со скоростью 0.25 K/s методами резистометрии или рентгеноструктурного анализа (РСА). Электросопротивление  $R$  измерено (с погрешностью  $\pm 2 \cdot 10^{-5} \Omega$ ) 4-контактным методом на постоянном токе. Падение напряжения (пропорциональное  $\Delta R$ ) и температура (с точностью  $\pm 1.0$  K) при нагреве образцов записаны с помощью 6-канального потенциометра КСП-4. Проанализированы температурные зависимости относительного электросопротивления  $R/R_0$  ( $R$ ,  $R_0$  – текущее и измеренное перед началом нагревания значения электросопротивления образца).

### Результаты и их обсуждение

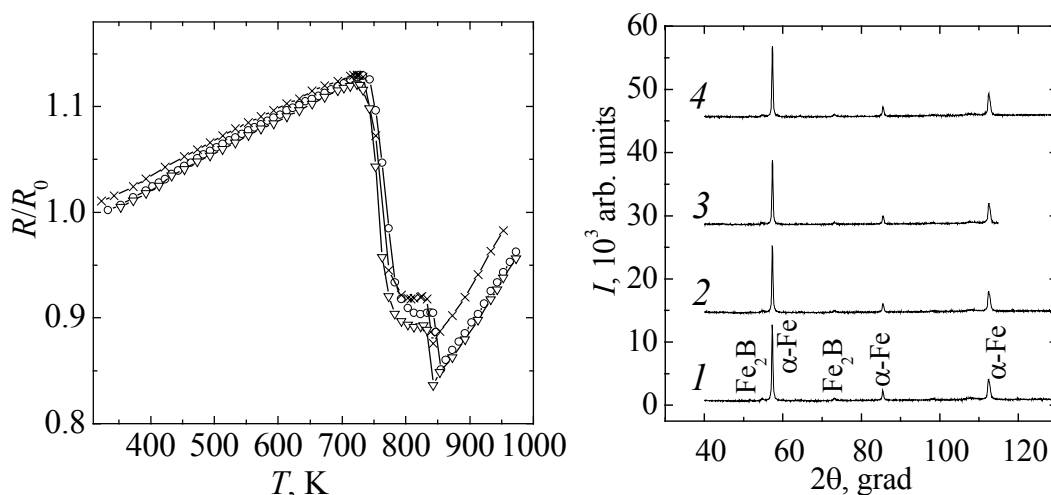
I способ (ОГД). Данные РСА, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что после предварительной ОГД аморфное состояние сплава сохраняется: дифракционные картины представляют собой широкое гало, максимум интенсивности которого соответствует углу  $2\theta = 57.2^\circ$  и практически не зависит от режима ОГД. Однако тонкая структура АС, характеризующаяся такими величинами, как интегральная ширина  $\beta$  гало и степень  $\xi$  когерентности структуры ( $\xi = I_{\text{coh}}/(I_{\text{coh}} + I_{\text{incoh}})$ , где  $I_{\text{coh}}$  и  $I_{\text{incoh}}$  – интенсивности соответственно когерентного (гало) и некогерентного рассеяния рентгеновских лучей) претерпевают заметные изменения. Так, с ростом числа циклов ОГД величина  $\beta$  растет, а  $\xi$  – уменьшается, достигая минимального значения при  $n = 3$ .



**Рис. 2.** Дифрактограммы, полученные для образцов исследуемого сплава без ОГД (кривая 1 –  $\xi = 0.65$ ,  $\beta = 7.2^\circ$ ) и после ОГД: 2 –  $n = 3$ ,  $\xi = 0.60$ ,  $\beta = 7.5^\circ$ ; 3 –  $n = 5$ ,  $\xi = 0.63$ ,  $\beta = 7.3^\circ$ ; 4 –  $n = 1$ ,  $\xi = 0.63$ ,  $\beta = 7.3^\circ$

На рис. 3 приведены кривые изменения относительного электросопротивления  $R/R_0$ , полученные при нагреве образцов без и после ОГД. Температура начала кристаллизации  $T_s$  (соответствует температуре первого резкого падения  $R$ ) снижается с ростом  $n$ . Минимальное значение  $T_s = 718$  К получено для образца, подвергнутого ОГД при  $n = 3$  (для образца без ОГД  $T_s = 728$  К). Кроме того, из анализа данных рис. 2 следует, что режим ОГД не оказывает существенного влияния на величину  $T_s$  и конкретный вид кривых  $R/R_0(T)$ . Существенное значение при этом имеет суммарная продолжительность выдержки образца под нагрузкой. Температура, при которой наблюдается второе резкое падение  $R$  на кривых рис. 2, соответствует началу второй стадии кристаллизации. По данным РСА, первая стадия – первичная кристаллизация с выделением твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe. Конечный продукт кристаллизации представляет собой смесь твердых растворов на основе двух фаз (рис. 4):  $\alpha$ -Fe (ОЦК) и борида  $\text{Fe}_2\text{B}$  (ОЦТ). Кроме того, РСА-данные свидетельствуют о том, что предварительная ОГД не изменяет механизм, последовательность выделения и фазовый состав продуктов кристаллизации.

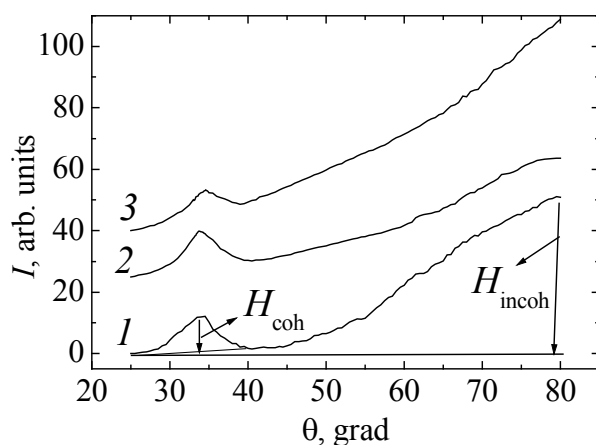




**Рис. 3.** Температурные зависимости относительного электросопротивления  $R/R_0$  для образцов сплава без ( $\circ$ ,  $T_s = 728$  К) и после ОГД:  $\times$  –  $n = 3$ ,  $T_s = 718$  К;  $\Delta$  –  $n = 5$ ,  $T_s = 723$  К;  $\square$  –  $n = 1$ ,  $T_s = 723$  К

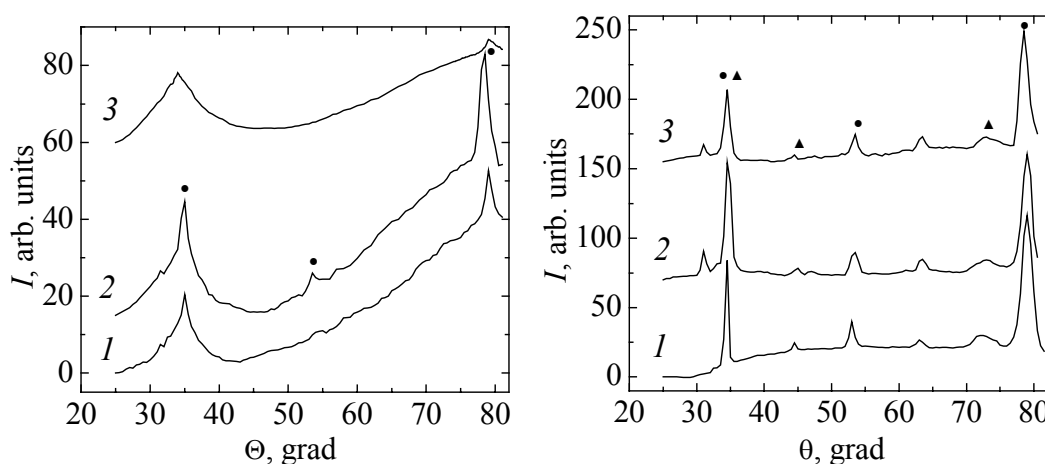
**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов после нагрева до 973 К (охлаждение с печью) без (1) и после ОГД: 2 –  $n = 1$ ; 3 –  $n = 3$ ; 4 –  $n = 5$

II способ (ОГЭ). После предварительной ОГЭ сплошность ленты нарушается. При относительной деформации  $\psi = 16\%$  лента по всей длине расщепилась на слои, расположенные под углом  $45^\circ$  к оси деформирования, а после деформации до  $\psi = 60\%$  раздробилась на отдельные кусочки. Структурные данные после ОГЭ получены фотометодом с последующим микрофотометрированием в интервале углов  $\theta = 25\text{--}80^\circ$ . Из рис. 5 видно, что и после ОГЭ аморфное состояние сплава сохраняется. При этом следует обратить внимание на немонотонную зависимость величин  $\xi$  и  $\psi$ . Степень  $\xi$  когерентности структуры АС после ОГЭ при  $\psi = 16\%$  возросла до  $\xi = 0.09$ , а при  $\psi = 60\%$  – понизилась до  $\xi = 0.03$  (для образца без ОГЭ  $\xi = 0.08$ ). Использование фотометода позволило в более наглядном виде выявить влияние деформационных эффектов на некогерентную часть общей интенсивности рассеяния рентгеновских лучей исследуемыми образцами.



**Рис. 5.** Микрофотометрические кривые для образцов сплава без ОГЭ (кривая 1 –  $\xi = 0.08$ ,  $\beta = 5.8^\circ$ ,  $\gamma = H_{\text{incoh}}/H_{\text{coh}} = 4.6$ ) и после ОГЭ: 2 –  $\psi = 16\%$ ,  $\xi = 0.09$ ,  $\beta = 5.3^\circ$ ,  $\gamma = 3.2$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ,  $\xi = 0.03$ ,  $\gamma = 9.4$

Для определения  $T_s$  образцы сплава без и после ОГЭ ( $\psi = 16$  и  $60\%$ ) нагрели одновременно со скоростью  $0.25$  K/s (как и при использовании метода резистометрии) до  $725$ ;  $733$  и  $873$  K, быстро охладили и провели РСА. Оказалось, что в образце после ОГЭ при  $\psi = 16\%$  и нагреве до  $725$  K наряду с аморфной обнаружено  $\sim 10\%$  кристаллической ( $\alpha$ -Fe) фазы, а при  $\psi = 60\%$  при нагреве до  $733$  K (напомним, что сплав без предварительной обработки имеет  $T_s = 728$  K) зафиксировано  $\sim 2\%$  кристаллической фазы (рис. 6). Таким образом, предварительная ОГЭ при величине относительной деформации  $\psi = 16\%$  снижает, а при  $\psi = 60\%$  – повышает термическую устойчивость изучаемого АС. При этом механизм, последовательность выделения и фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяются (рис. 7).



**Рис. 6.** Микрофотометрические кривые для образцов сплава после нагрева до  $733$  K без (1) и после ОГЭ: 2 –  $\psi = 16\%$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ; ● –  $\alpha$ -Fe

**Рис. 7.** Микрофотометрические кривые для образцов сплава после нагрева до  $873$  K без (1) и после ОГЭ: 2 –  $\psi = 16\%$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ; ● –  $\alpha$ -Fe, ▲ –  $\text{Fe}_2\text{B}$

Аморфное состояние сплава термодинамически неустойчивое. Предварительная обработка давлением, вызывая заметные изменения в тонкой структуре АС, способствует протеканию процесса необратимой структурной релаксации. Последняя в рамках микроскопической модели [7] протекает путем рекомбинации и аннигиляции структурных дефектов  $p$ - и  $n$ -типов. В зависимости от преобладания того или иного процесса может быть ускорен или замедлен процесс кристаллизации при нагреве АС (оба типа этих дефектов участвуют в процессах массопереноса).

Полученные в работе данные указывают, что после ОГД и ОГЭ при  $\psi = 16\%$  термическая устойчивость сплава понизилась. Однако влияние этих обработок на тонкую структуру сплава оказалось различным. С ростом числа циклов ОГД степень когерентности  $\xi$  уменьшается, а после ОГЭ при  $\psi = 16\%$  – увеличивается. С позиции кластерной модели [8] это означает, что в первом случае растет доля неупорядоченных областей структуры, дающих основной

вклад в некогерентную часть интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Во втором случае, наоборот, увеличивается доля кластеров (скопление атомов с упорядоченным расположением атомов, удерживаемых тем или иным типом связи), принимающих участие в когерентном рассеянии. Иными словами, после ОГЭ (при  $\psi = 16\%$ ) степень порядка в структуре АС увеличивается и сплав оказывается более подготовленным к процессу кристаллизации при дальнейшем его нагреве. Можно предположить, что в первом случае (после ОГД) наряду с процессами перераспределения уже имеющихся структурных дефектов возникли новые, которые при последующем нагреве стали центрами кристаллизации. В пользу этого предположения свидетельствуют данные по измерению удельного электросопротивления (оно выше на 15% в образцах после ОГД) и поведение кривых  $R/R_0(T)$ . После ОГЭ при  $\psi = 60\%$  величина  $\xi$  снизилась примерно в 3 раза по сравнению с образцом без ОГЭ. Термическая устойчивость образца после ОГЭ оказалась самой высокой, т.е. в результате предварительной обработки структурные дефекты, по-видимому, стали мельче и термодинамически более устойчивыми. Для корректного объяснения полученных данных необходимо изучить влияние предварительных ОГД и ОГЭ на кинетику процессов структурной релаксации и кристаллизации исследуемого сплава.

### Выводы

1. После предварительных ОГД и ОГЭ аморфное состояние исследуемого сплава сохраняется, но тонкая структура его претерпевает заметные изменения.

2. Термическая устойчивость сплава после ОГД с ростом числа циклов  $n$  снижается, достигая минимального значения при  $n = 3$ . При этом температура начала кристаллизации сплава  $T_s$  определяется суммарным временем выдержки образца под нагрузкой и не зависит от режима ОГД.

После ОГЭ при относительной деформации  $\psi = 16\%$  термическая устойчивость сплава понижается, а при  $\psi = 60\%$  – увеличивается по сравнению со сплавом без ОГЭ.

3. ОГД и ОГЭ не изменяют механизм, последовательность выделения и фазовый состав продуктов кристаллизации при последующем нагреве исследуемого аморфного сплава.

1. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **88**, № 1, 50 (1999).
2. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **89**, № 1, 91 (2000).
3. Аморфные металлические сплавы, Ф.Е. Люборский (ред.), Металлургия, Москва (1987).
4. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
5. Б.С. Митин, В.А. Васильев, Порошковая металлургия аморфных и микрокристаллических материалов, Металлургия, Москва (1992).

6. В.Н. Варюхин, Т.Т. Мороз, В.С. Абрамов, В.Г. Сынков, В.П. Кравченко, ФТВД **13**, № 2, 7 (2003).
7. T. Egami, V. Vitek, D. Srolovitz, in: Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 517.
8. Т.Т. Мороз, З.А. Самойленко, Неорганические материалы **32**, 413 (1996).

V.N. Varyukhin, T.T. Moroz, A.S. Synkov, Ya.E. Beygelzimer, E.K. Pushenko

# INFLUENCE OF THE REGIME AND TYPE OF PRELIMINARY PRESSURE TREATMENT ON THE STRUCTURE AND THERMAL STABILITY OF AMORPHOUS $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$ ALLOY

The effect of preliminary treatment by means of hydrostatic pressure (PT) and hydroextrusion (EXT) on the structure and thermal stability of the amorphous alloy (AA)  $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$  was studied using X-ray diffraction and the resistance measurement. It is shown that after PT and EXT the amorphous state of alloy remains stable, but its fine structure is changed taking into account the variation in the integrated width of halo and coherence degree of the structure. The thermal stability of the alloy is decreased after PT and EXT to the relative deformation  $\psi = 16\%$ , but that is enhanced after EXT to  $\psi = 60\%$ . PT and EXT do not alter the crystallization mechanism, the sequence of the crystalline phase formation, and the phase composition of the crystallization products.

**Fig. 1.** Plan of the amorphous ribbon packing for the preliminary treatment by means of hydroextrusion: 1 – amorphous ribbon; 2 – copper tube; 3 – cut steel circular cylinder; 4 – internal plug; 5 – external plug

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of the investigated alloy without PT (curve 1 –  $\xi = 0.65$ ,  $\beta = 7.2^\circ$ ) and after PT: 2 –  $n = 3$ ,  $\xi = 0.60$ ,  $\beta = 7.5^\circ$ ; 3 –  $n = 5$ ,  $\xi = 0.63$ ,  $\beta = 7.3^\circ$ ; 4 –  $n = 1$ ,  $\xi = 0.63$ ,  $\beta = 7.3^\circ$

**Fig. 3.** Temperature dependences of the relative electrical resistance  $R/R_0$  for alloy samples without ( $\circ$ ,  $T_s = 728$  K) and after PT:  $\times$  –  $n = 3$ ,  $T_s = 718$  K;  $\Delta$  –  $n = 5$ ,  $T_s = 723$  K;  $\square$  –  $n = 1$ ,  $T_s = 723$  K

**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns for alloy samples after heating to 973 K followed by quenching without (1) and after PT: 2 –  $n = 1$ ; 3 –  $n = 3$ ; 4 –  $n = 5$

**Fig. 5.** Microphotograms from alloy samples without (curve 1 –  $\xi = 0.08$ ,  $\beta = 5.8^\circ$ ,  $\gamma = H_{\text{incoh}}/H_{\text{coh}} = 4.6$ ) and after EXT: 2 –  $\psi = 16\%$ ,  $\xi = 0.09$ ,  $\beta = 5.3^\circ$ ,  $\gamma = 3.2$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ,  $\xi = 0.03$ ,  $\gamma = 9.4$

**Fig. 6.** Microphotograms from alloy samples after heating to 733 K without (1) and after EXT: 2 –  $\psi = 16\%$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ;  $\bullet$  –  $\alpha$ -Fe

**Fig. 7.** Microphotograms from alloy samples after heating to 873 K without (1) and after EXT: 2 –  $\psi = 16\%$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ;  $\bullet$  –  $\alpha$ -Fe,  $\blacktriangle$  –  $\text{Fe}_2\text{B}$

PACS: 72.15.Gd, 72.60.+g, 81.40.Vw

В.Т. Довгий<sup>1</sup>, А.И. Линник<sup>1</sup>, В.К. Прокопенко<sup>1</sup>, В.И. Михайлов,<sup>1</sup>  
В.А. Хохлов<sup>1</sup>, А.М. Кадомцева<sup>2</sup>, А.А. Шемяков<sup>1</sup>, В.П. Пашенко<sup>1</sup>,  
Н.Г. Кисель<sup>1</sup>, Н.В. Давыдейко<sup>1</sup>, Н.Е. Письменова<sup>1</sup>, А.И. Пузыня<sup>1</sup>,  
В.Я. Сычева<sup>1</sup>

## МАГНИТНЕОДНОРОДНОЕ СОСТОЯНИЕ МАНГАНИТОВ La–Sr-СИСТЕМЫ

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

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
г. Москва, 119899, Россия

*Изучена температурная зависимость намагниченности  $M$ , начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  и электросопротивления  $R$  монокристалла манганита  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ . Показано, что низкотемпературный пик  $\chi$  ( $T \cong 150$  K) совпадает с минимумом  $R$  и обусловлен разрушением орбитального упорядочения и появлением большого числа носителей. Вблизи точки Кюри ( $T \cong 200$  K)  $\chi$  испытывает слабый осциллирующий максимум, связанный с переходом в парамагнитное состояние. «Осцилляции» связываются с существованием в образце неоднородного состояния типа магнитных кластеров. Воздействие внешнего гидростатического давления до 10 kbar приводит к уменьшению электросопротивления и смещению по температуре экстремумов  $R$ , что связано с увеличением двойного обмена и доли ферромагнитной фазы. Обнаружено, что температурная зависимость  $\chi$  для керамических образцов  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) носит «двугорбый» характер, что может свидетельствовать о значительной магнитной неоднородности керамики.*

### 1. Введение

В настоящее время интенсивно исследуются перовскитоподобные редкоземельные манганиты типа  $R_{1-x}M_xMnO_3$  (где  $R$  – трехвалентные ионы La, Pr, Nd и других редкоземельных элементов,  $M$  – двухвалентные ионы Sr, Ca, Ba). Это связано с наблюдаемым в них колоссальным магниторезистивным эффектом и перспективой их практического применения [1–4]. Для объяснения данного эффекта привлекаются различные механизмы: двойной обмен Зинера, динамический эффект Яна–Теллера [5,6], механизм, связанный с существованием магнитодвухфазного состояния, характерного для магнитных полупроводников [7–12].

Целью настоящей работы является выяснение связи резистивных экстремумов с существованием различных магнитных фаз и влияния на них высокого гидростатического давления.

## 2. Методика получения и исследования образцов

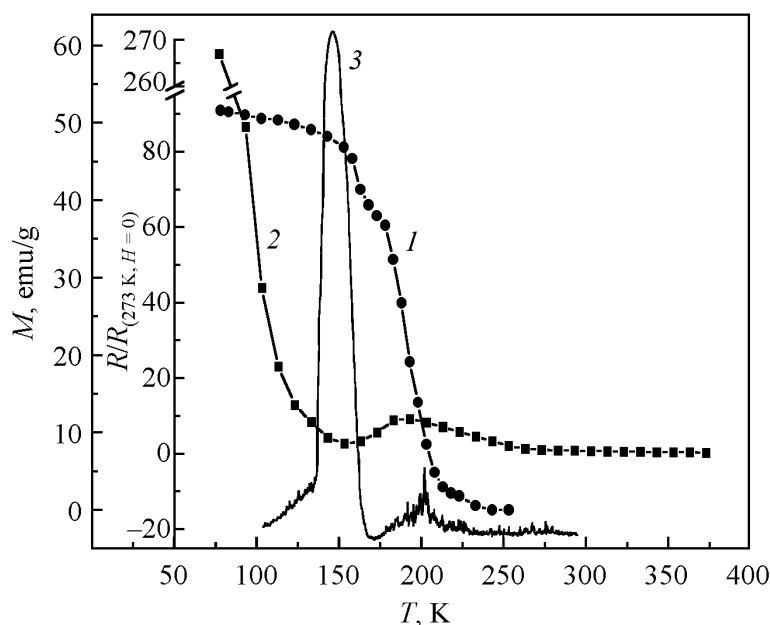
Монокристаллические образцы выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом [13]. Керамические образцы (поликристаллы) получали по стандартной керамической технологии из смеси порошков оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  марки «ЧДА». Синтезирующий отжиг проводили при  $900^\circ\text{C}$  в течение 20 h, затем после тщательного перетирания и прессования в таблетки их спекали при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в течение 21 h.

Измерение магнитных свойств осуществляли на вибрационном магнитометре и индуктивно-частотной установке, электропроводность определяли четырехзондовым методом. Магнитную восприимчивость измеряли модуляционным методом при основной частоте модуляции 330 Hz, амплитуду модулирующего поля изменяли в пределах 1–10 Oe.

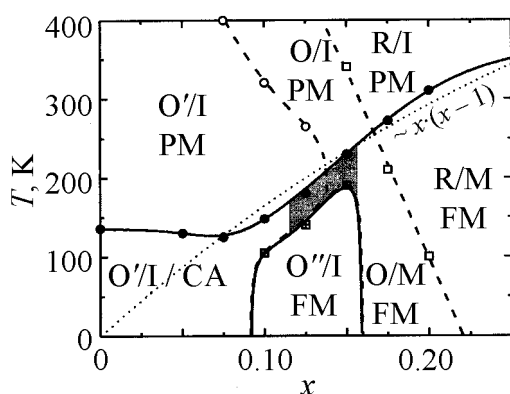
Исследования под давлением до 10 kbar проводили в камере высокого давления типа цилиндр–поршень из немагнитных материалов БрБ2 и ХНЮ40. В качестве среды, передающей давление, использовали смесь керосин–масло (1:1). Температуру измеряли термометром, калиброванным при различных давлениях, а давление – манганиновым манометром сопротивления.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе исследованы начальная магнитная восприимчивость  $\chi$ , удельная намагниченность  $M$ , сопротивление  $R$  и магниторезистивность монокристалла состава  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  и поликристаллических (керамических) образцов  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ).



**Рис. 1.** Температурная зависимость намагниченности  $M$  (кривая 1), относительного сопротивления  $R/R_{273\text{ К}}$  (2) и начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  (arb. units) (3) монокристаллического образца состава  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [14]. Кристаллические структуры: O, O', O'' – орторомбические, R – ромбоэдрическая. Магнитные структуры: PM – парамагнитная, FM – ферромагнитная, CA – скошенная антиферромагнитная. Электронные состояния: I – диэлектрическое изоляторное, M – металлическое

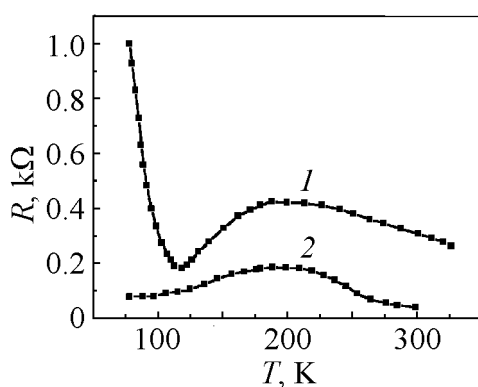
в поле  $H = 1.13$  kOe). Пик восприимчивости при  $T \approx 150$  K соответствует магнитному переходу  $\text{FM/I} \leftrightarrow \text{CA/I}$  и структурному фазовому переходу  $\text{O''} \leftrightarrow \text{O'}$ . Отметим, что в области O' фазовой диаграммы наблюдаются большие ян-теллеровские деформации октаэдров  $\text{MnO}_6$ , а в областях O'' и O – малые [15].

Так как индуктивно-частотная установка фактически фиксирует колебания ферромагнитного момента в образце при воздействии переменного магнитного поля, то максимум  $\chi(T)$  свидетельствует о минимальном значении поля магнитной анизотропии в этом диапазоне температур. Очевидно, что в области FM/I «источником» поля магнитной анизотропии является орбитальное упорядочение, а в области PM/I – ян-теллеровские искажения (которые в области O' примерно на порядок больше, чем в области O'' фазовой диаграммы [15]). Мы предполагаем, что в заштрихованной области (рис. 2) при  $x = 0.125$  наблюдается смесь фаз: CA/I и FM/M или FM/I [17]. Наблюдаемый здесь широкий по температуре и большой по амплитуде пик восприимчивости, по-видимому, соответствует минимумам орбитального упорядочения, ян-теллеровских искажений и, следовательно, поля магнитной анизотропии. При этом, как видно из рис. 1, намагниченность  $M$  остается все еще большой, и только незначительное скачкообразное ее уменьшение может говорить скорее о CF-, чем о CA-фазе. В то же время резкое падение  $R$  до минимального значения свидетельствует о появлении большого числа носителей, что также является следствием их делокализации и соответствует разрушению орбитального и зарядового упорядочения [14–16].

На рис. 1 приведены температурные зависимости  $\chi$ ,  $M$  и  $R$  для монокристалла  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ . Видно, что в области температур 150 и 200 K пики восприимчивости  $\chi$  совпадают соответственно с минимумом и максимумом резистивности  $R$ , а на зависимости  $M(T)$  наблюдаются соответственно скачок и резкий спад  $M$  ( $T_C \approx 208$  K). Согласно фазовой диаграмме системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [14] (рис. 2) для  $x = 0.125$  при температурах  $T < 140$  K образец находится в FM/I-состоянии (условные обозначения см. в подписной подписи), где наблюдается орбитальное и зарядовое упорядочение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [14–16]. При этом, как видно из рис. 1,  $\chi$  – минимальна, а  $R$  и  $M$  – велики (зависимость  $M(T)$  измерена

Второй пик  $\chi(T)$  («высокотемпературный») связан с переходом в парамагнитное изоляторное состояние ( $T_C \approx 208$  К). Видно, что в области  $T_C$  наблюдаются осцилляции восприимчивости, которые с увеличением температуры уменьшаются, но наблюдаются до  $T = 270$  К, где, как следует из рис. 2, имеет место структурный фазовый переход  $O' \rightarrow O$ . Отметим удивительное и важное обстоятельство: осцилляции  $\chi(T)$  наблюдаются в парамагнитной области далеко за точкой Кюри ( $\Delta T \approx 60$  К). Мы связываем эти осцилляции с ферромагнитными кластерами, которые наблюдаются и в районе  $T_C$ , и в парамагнитной области фазовой диаграммы. Амплитуда и характер осцилляций говорят о том, что ферромагнитные кластеры обладают довольно большим магнитным моментом и их колебания независимы (не синхронизированы). Кроме того, видно, что при приближении к  $T_C$  из области высоких температур амплитуда данных осцилляций и их огибающая возрастают, а это значит, что количество кластеров и их суммарный магнитный момент увеличиваются.

Видимо, и в районе  $T_C$  наблюдается магнитнеоднородное состояние и сосуществуют области СА-, FM/M- и PM/I-состояний. С увеличением температуры растет объемная доля неферромагнитной фазы, что приводит к повышению сопротивления, и на пике зависимости  $R(T)$  происходит смена металлического типа проводимости (превалирует спин-поляризованный дрейф носителей) на полупроводниковый (превалирует активационный тип проводимости). Температура пика резистивности  $T_{ms}$  соответствует порогу перколяции, когда отдельные магнитные кластеры объединяются и образуют непрерывные пути для протекания носителей тока (FM-матрицу) при понижении температуры и «развал» FM-матрицы на отдельные FM-кластеры при повышении температуры [3]. Отметим, что магнитная неоднородность может создаваться и различной степенью FM-упорядочения (с различной степенью коллинеарности магнитных моментов). Возможно, что «осцилляции»



**Рис. 3.** Зависимость электросопротивления  $R$  от температуры  $T$  монокристаллического образца состава  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  при воздействии внешнего давления  $P$ , kbar: 1 – 0; 2 – 10

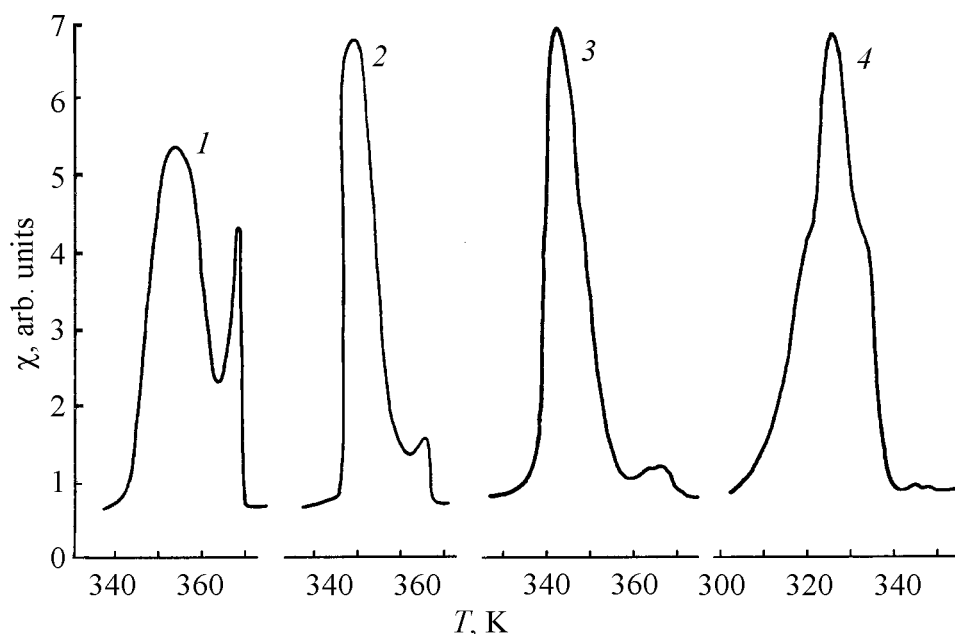
$\chi$  проявились «ярко» в результате существования напряжений и блочного строения монокристалла.

На рис. 3 представлены температурные зависимости сопротивления  $R$  при давлении  $P = 0$  и 10 kbar. Видно, что при  $P = 10$  kbar электросопротивление уменьшается, а экстремумы  $R(T)$  смещаются. Отметим важный факт, что в области низких температур мы не обнаружили смены металлического характера проводимости на полупроводниковый (резкого роста сопротивления, связанного с орбитальным и зарядовым упорядочением). Возмож-



но, что при более низких температурах полупроводниковый ход сопротивления будет наблюдаться [18,19]. Гидростатическое давление уменьшает расстояние связей Mn–O, асимметрию решетки, угол  $\varphi$  (изгиб линии связи Mn–O–Mn) и угол между спинами  $t_{2g}$  соседних ионов Mn, что сопровождается увеличением обменного интеграла соседних ионов Mn. Возрастание двойного обмена приводит к увеличению ферромагнитной фазы, что, в свою очередь, вызывает уменьшение сопротивления при давлении  $P = 10$  kbar [20,21]. Тем не менее в некоторых работах отмечается, что данного механизма недостаточно для наблюдаемых больших изменений сопротивления и смещения точки Кюри и что гораздо большее влияние оказывает изменение электрон-решеточного взаимодействия [21–23]. Альтернативой такой широко распространенной точке зрения может быть модель эволюции ферромагнитных «кластеров» (увеличения их действующего объема и, следовательно, повышения электропроводности образца) под воздействием внешнего давления.

Представляется интересным сравнить результаты, полученные для монокристалла, с аналогичными результатами для керамических образцов. С этой целью были исследованы керамики состава  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ). По нашим измерениям зависимость  $R(T)$  в этих образцах испытывает такой же пик вблизи  $T_C$ , как и в исследованном монокристалле. Результаты измерений температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости в данных керамических образцах представлены на рис. 4. Видно, что зависимость  $\chi(T)$  демонстрирует два максимума. Согласно фазовой диаграмме (см. рис. 2) образцы данного состава при изменении температуры должны испыты-



**Рис. 4.** Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  керамических образцов состава  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  для  $x$ , равных: 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.4 (температура отжига 1150°C, 21 h)

тывать переход из FM/M-состояния в PM/I, т.е. на зависимости  $\chi(T)$  должен наблюдаться один пик. Мы интерпретируем «двугорбый» характер  $\chi(T)$  как магнитнеоднородное состояние керамического образца: ферромагнитная фаза имеет различные степени спинового упорядочения и температуру Кюри. Следует отметить, что пик на зависимости  $R(T)$  наблюдается при тех же температурах, что и «двугорбый» пик  $\chi(T)$  (это относится как к керамике, так и к монокристаллу). Однако, хотя пик  $R(T)$  занимает заметно более широкий температурный диапазон, он не проявляет аномалии, характерной для  $\chi(T)$ .

### Выводы

1. Температурные зависимости сопротивления имеют два экстремума, совпадающие по температуре с пиками магнитной восприимчивости. Низкотемпературный пик  $\chi(T)$  для монокристалла La–Sr-системы связан с разрушением орбитального и зарядового упорядочения и увеличением числа носителей (соответствует минимуму  $R(T)$ ), в то время как высокотемпературный пик соответствует исчезновению обменных взаимодействий и разрушению самопроизвольной намагниченности (точка Кюри).

2. Осцилляции  $\chi(T)$  в области высокотемпературного пика ( $T_C$ ), которые наблюдаются и в парамагнитной области фазовой диаграммы, связаны, по видимому, с существованием магнитных кластеров.

3. Воздействие на монокристалл внешнего гидростатического давления до 10 kbar приводит к изменению хода зависимости низкотемпературной ветви  $R(T)$  с полупроводниковой на металлическую в данном температурном интервале. Уменьшение сопротивления образца и смещение по температуре экстремумов  $R(T)$  связано с увеличением двойного обмена и доли FM-фазы.

1. S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
2. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, V. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
3. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
4. A.P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
5. A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
6. A.J. Millis, B.I. Shraiman, R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996).
7. Л.И. Королева, Р.В. Демин, А.М. Балбашов, *Письма в ЖЭТФ* **65**, 449 (1997).
8. О.Ю. Горбенко, Р.В. Демин, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, Р. Шимчак, *ФТТ* **40**, 290 (1998).
9. Р.В. Демин, Л.И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак, *Письма в ЖЭТФ* **75**, 402 (2002).
10. К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.Е. Архипов, А.В. Королев, Я.М. Муковский, А.А. Арсенов, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 867 (2000).
11. К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.В. Сериков, И.А. Фогель, А.Р. Кауль, *ФММ* **93**, № 4, 32 (2002).

12. Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, А.В. Мостовицкиев, Н.И. Солин, ЖЭТФ **116**, 1664 (1999).
13. A.M. Balbashov, S.G. Karabashev, V.A.M. Mukovskii, S.A. Zverkov, J. Cryst. Growth **167**, 365 (1996).
14. M. Paraskevopoulos, F. Mayr, J. Hemberger, A. Loidl, R. Heichele, D. Maurer, V. Muller, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3993 (2000).
15. H. Nojiri, K. Kaneko, M. Motokawa, K. Hirota, Y. Endoh, K. Takahashi, Phys. Rev. **B60**, 4142 (1999).
16. M. Paraskevopoulos, F. Mayr, C. Hartinger, A. Pimenov, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, A.M. Balbashov, JMMM **211**, 118 (2000).
17. B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybzinski, P.W. Klamut, J.E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, C.W. Kimball, J.D. Jorgensen, S. Short, Phys. Rev. **B60**, 7006 (1999).
18. B. Martinez, R. Senis, L.I. Balcells, V. Laukhin, I. Fontcuberta, L. Pinsard, A. Revcolewshi, Phys. Rev. **B61**, 8643 (2000).
19. R. Senis, V. Laukhin, B. Martinez, I. Fontcuberta, X. Obradors, A.A. Arsenov, Y.M. Mukovskii, Phys. Rev. **B57**, 14680 (1998).
20. X. Xiong, B. Dabrowsky, O. Chmaisem, Z. Bukowski, S. Kolesnik, R. Dybrinski, C.W. Kimball, Phys. Rev. **B60**, 10186 (1999).
21. Е.С. Ицкевич, В.Ф. Крайденев, А.Е. Петрова, В.А. Вентцель, А.В. Руднев, ФНТ **29**, 39 (2003).
22. Guo-Meng Zhao, K. Conder, H. Keller, K.A. Muller, Nature (London) **381**, 676 (1996).
23. V. Laukhin, J. Fontcuberta, J.L. Garcia-Munoz, X. Obradors, Phys. Rev. **B56**, R10009 (1997).

V.T. Dovgii, A.I. Linnik, V.K. Prokopenko, V.I. Mikhailov, V.A. Khokhlov,  
A.M. Kadomtseva, A.A. Shemyakov, V.P. Pashchenko, N.G. Kisel, N.V. Davydeiko,  
N.E. Pismenova, A.I. Puzynya, V.Ya. Sycheva

## INHOMOGENEOUS MAGNETIC STATE OF La–Sr SYSTEM MANGANITES

The temperature dependence of magnetization  $M$ , initial magnetic susceptibility  $\chi$ , and electroresistance  $R$  for single-crystal manganite  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  has been studied. It is shown that low-temperature maximum of  $\chi$  ( $T \cong 150$  K) matches the minimum of  $R$  and is caused by distortion of orbital ordering and occurrence of large quantity of carriers. Near the Curie point ( $T \cong 200$  K) there is a weak oscillating maximum of  $\chi$  that is caused by transition into paramagnetic state. «Oscillations» are associated with existence of magnetic clusters in the sample. External hydrostatic pressure up to 10 kbar decreases the electroresistance and displaces in temperature the extrema of  $R$  due to increase of double exchange and fraction of ferromagnetic phase. It has been found for ceramic samples  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) that the temperature dependence of  $\chi$  has two maxima. This indicates that the ceramics have large magnetic inhomogeneities.

**Fig. 1.** Temperature dependence of magnetization  $M$  (curve 1), relative resistance  $R/R_{273\text{ K}}$  (2) and initial magnetic susceptibility  $\chi$  (arb. units) (3) of single-crystal sample  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$

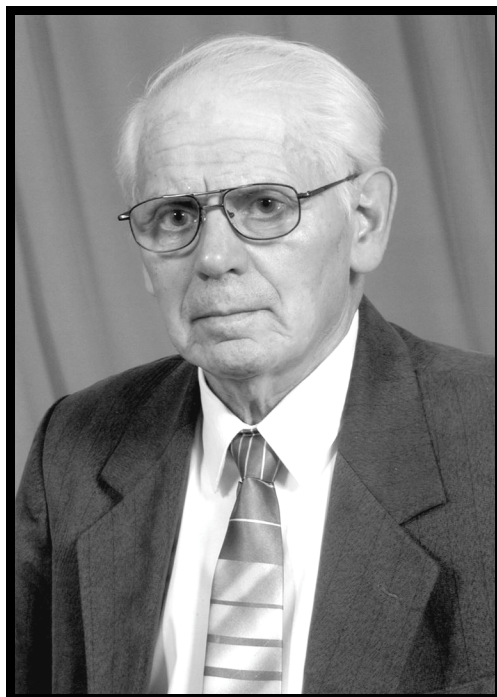
**Fig. 2.** Phase diagram of single crystals  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [14]. Crystal structures: O, O', O'' – orthorhombic, R – rhombohedral. Magnetic structures: PM – paramagnetic, FM – ferromagnetic, CA – canted antiferromagnetic. Electronic states: I – dielectric insulator, M – metallic

**Fig. 3.** Dependence of electroresistance  $R$  on temperature  $T$  for single-crystal sample  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  under external pressure  $P$ , kbar: 1 – 0; 2 – 10

**Fig. 4.** Temperature dependence of initial magnetic susceptibility  $\chi$  for ceramic samples  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  at  $x$ : 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.4 (annealing temperature 1150°C, 21 h)

ПАМЯТИ  
ЭДВАЛЬДА АБРАМОВИЧА ЗАВАДСКОГО

02.06.1927–22.03.2005



22 марта ушел из жизни **Эдвальд Абрамович ЗАВАДСКИЙ**. Чувство огромной потери охватило не только его близких и учеников, но и весь большой коллектив института. Прощались не только с ученым, внесшим весомый вклад в развитие физики магнитных явлений, но и с человеком, который олицетворял бескорыстное служение науке, был замечательным педагогом, воспитателем научной молодежи. Ему не надо было произносить длинные речи с призывом учиться, работать – он сам своей жизнью, преданностью науке, постоянным творческим горением утверждал, что жизнь в науке необыкновенна, интересна и стоит того, чтобы посвятить ей всего себя.

Так он жил и работал, без лишних слов полностью отдаваясь науке и своим примером воодушевляя всех, кто с ним рядом работал и учился.

Эдвальд Абрамович Завадский родился 2 июня 1927 г. в городе Миллерово в семье технических интеллигентов. В связи с работой отца они переехали в Казахстан, а потом – в Москву, откуда в августе 1941 г. семья Завадских, как и все русские немцы, была переселена за Урал. Тяжелая жизнь во время войны не помешала мальчику получить хорошее образование. Его учителями были эвакуированные профессора и преподаватели различных московских вузов. Они сумели не только обучить Эдвальда, но и пробудить в

нем интерес к знаниям и науке настолько, что он заочно закончил техникум, а затем – экстерном физический факультет Свердловского университета.

В 1956 г. Эдвальд Абрамович поступил в аспирантуру в Институт физики металлов Уральского научного центра АН СССР в г. Свердловске. В 1964 г. он защитил кандидатскую диссертацию, в которой отрабатывались методы получения сильных магнитных полей, исследовалось необратимое мартенситное превращение в аустенитных сталях, индуцированное импульсным магнитным полем.

С 1966 г. и до последнего дня Э.А. Завадский всей своей творческой жизнью был связан с Донецким физико-техническим институтом. Институт, без преувеличения, – его дело, его боль, его счастье. Здесь он прошел путь от заведующего лабораторией до директора. В 1974 г. защитил докторскую диссертацию, в 1980 стал профессором, в 1978 избран членом-корреспондентом Академии наук Украины.

Трудно представить конференции по магнетизму без его участия. Открытие и проведение заседаний всегда оживлялись яркими и запоминающимися выступлениями Эдвальда Абрамовича. В каждом из них находилось место для оптимистического напутствия и оригинального научного сообщения – «изюминки», без которого не обходился ни один доклад Э.А. Завадского.

Эдвальд Абрамович является основателем тематики, связанной с качественно новым подходом к анализу магнитных и структурных свойств материалов при высоких давлениях и в сильных магнитных полях. Им впервые было введено понятие метастабильных фаз, скрытых в области отрицательных давлений, и разработаны методы их индуцирования сильным магнитным полем в ферромагнетиках.

Эти подходы оказались плодотворными не только для проводящих магнетиков, но и для сегнетоэлектриков. Метастабильные области при сегнетоэлектрических переходах и «скрытые» состояния в ферродиелектриках вошли в обиход исследователей, использующих сильные электрические поля и высокие гидростатические давления.

Другим направлением, развитым Э.А. Завадским, была магнитная импульсная спектроскопия. Этот подход позволял восстанавливать картину распределения низколежащих термов  $3-d$ -ионов на основе магнитных измерений диэлектриков с сильной одноионной анизотропией в импульсных магнитных полях большой напряженности.

Три монографии, написанные Э.А. Завадским, по-прежнему актуальны как учебные пособия и дают представление о его творческом подходе при исследовании разнообразных магнитных и электрических свойств твердого тела. Направления, предложенные Э.А. Завадским, успешно продолжают развивать его ученики, среди которых 4 доктора и 21 кандидат физико-математических наук.

Эдвальд Абрамович обладал незаурядным талантом не только ученого, но и организатора научного процесса. На протяжении девяти лет он был заместителем директора института по научной работе, а с 1987 по 1997 гг. – директором.

С самого начала издания республиканского сборника «Физика и техника высоких давлений» в 1980 г. Э.А. Завадский много времени посвящает этой работе сначала в должности заместителя главного редактора, а с 1987 г. — главного редактора. Именно усилиями Эдвальда Абрамовича в 1991 г. сборник был преобразован в журнал, главным редактором которого он оставался вплоть до 1999 г.

Эдвальд Абрамович был фанатом науки. До последних дней он работал советником дирекции, принимал участие в становлении основных научных направлений деятельности института, руководил конкретными исследованиями, проводимыми в отделе магнитных свойств твердого тела.

Навсегда в нашей памяти останется интеллигентность Эдвальда Абрамовича, его доброта, терпимость, деликатность, умение работать с людьми. Он обладал необыкновенным умением создавать творческую атмосферу, тем самым зажигая людей и объединяя их в творческом поиске. Огромную радость ему доставляли научные находки и достижения его учеников.

Эдвальд Абрамович был чудесным скромным человеком, с которым всегда было приятно общаться. Память об Эдвальде Абрамовиче сохранится в душах всех, кто его знал, в его трудах, которые еще долго будут цитироваться и интересовать молодых физиков.

**ЖУРНАЛ  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»  
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ  
НА 2005 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 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 А-4.

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 либо передача по электронной почте:

E-mail: pashinska@mail.ru.

### Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подрисуночные надписи, 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 «ехр», а не как «е» в степени.

**4. Иллюстрации** должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на  $\frac{1}{2}$  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  $\frac{1}{2}$  ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину.

**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 и английском языках (на отдельных страницах).

**6. 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).

**7. Подписуемые подписи** так же, как и аннотации, представляются на двух языках.

**8. Сведения об авторах** необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- служебные и домашние адреса и телефоны авторов;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

*Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуемых подписей должна давать ясное представление о сути работы.*

*Обращаем внимание авторов* на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Аннотации каждого выпуска ФТВД на русском и английском языках размещаются соответствующими фирмами в Internet, что делает журнал доступным для англоязычных специалистов.

**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ  
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2005 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 *А.В. Василенко*  
Корректор *Е.И. Сапего*

Отпечатано в ООО «НОРД компьютер»  
83000, г. Донецк, б. Пушкина, 23

Подп. в печать 05.04.2005 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 12.86.  
Уч.-изд. л. 14.69. Тираж 130 экз.