

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 17
1 2007

Содержание

<i>НОВИКОВ Н.В., ШВЕДОВ Л.К., КРИВОШЕЯ Ю.Н.</i> Аппаратура для исследования структурных и фазовых превращений в материалах в условиях высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций	7
<i>БЕЖЕНАР Н.П., ШУЛЬЖЕНКО А.А., БОЖКО С.А., ОЛЕЙНИК Г.С.</i> Спекание поликристаллических материалов на основе кубического нитрида бора из субмикронных порошков, содержащих фракции нанодиапазона	21
<i>ВУКОВ А.І., ТИМОФЕЕВА І.І., КОВАЛЕВ А.В., ІСАЄВА Л.Р., РАГУЛЯ А.В., ЗАУЛІСНИЙ Я.В., КИЗЬЖУН О.Ю.</i> X-ray emission and photoelectron spectroscopy studies of interaction of nanocrystalline TiN and TiB ₂ after high-pressure sintering	32
<i>ПАЩЕНКО В.П., РЕВЕНКО Ю.Ф., ПАЩЕНКО А.В., ШЕМЯКОВ А.А., ВАРЮХИН В.Н., КАСАТКА Н.Г., ПРИЛИПКО С.Ю., ПРИЛИПКО Ю.С., КИСЕЛЬ Н.Г., НАГОРНЫЙ В.В.</i> Влияние высоких гидростатических давлений на свойства магниторезистивных нанопорошковых прессовок La _{0.6} Sr _{0.3} Mn _{1.1} O _{3±δ}	42
<i>БОРОДИН В.А., ДОРОШЕВ В.Д., КАМЕНЕВ В.И., МАЗУР А.С., ТАРАСЕНКО Т.Н.</i> Магнитные и транспортные свойства самодопированных манганитов лантана при нормальном и высоком давлениях	52

<i>GRECHNEV G.E., LOGOSHA A.V., PANFILOV A.S., SVECHKAREV I.V., MUSIL O., SVOBODA P.</i> Magnetovolume effect in $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys	59
<i>BABUSHKIN A.N., PEREVALOVA S.V., MOLLAEV A.Y., SAYPULAEVA L.A., MARENKIN S.F., MOROZOVA V.A.</i> ZnAs_2 electrical conductivity at cyclic pressure treatment in the 22–50 GPa range	67
<i>KORIONOV I.V., TREFILOVA A.N., BABUSHKIN A.N., KORIONOVA I.G., SHUMINA U.N., LOJKOWSKI W., OPALINSKA A.</i> Electrical properties of ZrO_2 in nano- and polycrystalline states at high pressure	70
<i>КАЗАНЦЕВА Н.В., РИГМАНТ М.Б., ПИРОГОВ А.Н.</i> Исследование магнитно-го структурно-фазового перехода при деформации никелевых суперсплавов	74
<i>ДАУНОВ М.И., КАМИЛОВ И.К., АРСЛАНОВ Т.Р., БАТДАЛОВ А.Б., ХАРКУНОВА Д.М.</i> О теплопроводности и термоэдс в области полиморфного и сверхпроводящего переходов	80
<i>ГРИБАНОВ И.Ф., ГОЛОВЧАН А.В., ВАЛЬКОВ В.И.</i> Магнитное поведение некоторых железо-марганцевых пниктидов при сжатии решетки. Вычислительный эксперимент	86
<i>ТЯГУР Ю.И.</i> Физические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при изменении уровня давления и температуры	93
<i>КАЛАНДА Н.А., ГУРСКИЙ Л.И., ЯНУШКЕВИЧ К.И., ШИШОНОК Н.А., КОЛЕСОВА И.М.</i> Влияние давления на критическую плотность тока в высокотемпературных сверхпроводниковых композитах	98
<i>ГОГАЕВ К.А., ВОРОПАЕВ В.С., ВЕРБИЛО Д.Г., ПОДРЕЗОВ Ю.Н., ДАНИЛЕНКО М.И.</i> Применение асимметричной прокатки для упрочнения компактного и пористого титана	103
<i>ИСЛАМГАЛИЕВ Р.К., КУЛЯСОВА О.Б., КУРМАНАЕВА Л.Р.</i> Структурные особенности и механические свойства магниевых сплавов, подвергнутых равноканальному угловому прессованию	110
<i>AKBARI MOUSAVI S.A.A., SHAHAB A.R., MASTOORI M.</i> Three-dimensional numerical analysis of twist extrusion process for annealed copper	117
<i>МИЛЯВСКИЙ В.В., САЗОНОВА Л.В., БЕЛЯТИНСКАЯ И.В., БОРОДИНА Т.И., ЖЕРНОКЛЕТОВ Д.М., СОКОЛОВ С.Н., ЖУК А.З.</i> Ударный метаморфизм плагиоклаза и амфибола при ступенчатом ударно-волновом нагружении горных пород	126
<i>РЫЖКОВСКИЙ В.М., МИТЮК В.И.</i> Влияние термобарической обработки на структурное состояние интерметаллического соединения CuMnSb	137
<i>ЭФРОС Н.Б., ЛОЛАДЗЕ Л.В., ЗАЙКА Т.П., ШИШКОВА Н.В., ТЮТЕНКО В.С., ЭФРОС Б.М., ВАРЮХИН В.Н.</i> Структура и механизмы упрочнения высокоазотистых аустенитных сталей	141
<i>РЯБИЧЕВА Л.А., УСАТЮК Д.А.</i> Повышение геометрической точности осесимметричных поковок на основе метода функций Ляпунова	147
<i>СЛЮСАРЕВ В.В., ВАСИЛЕНКО Т.А., ЯНЧЕВ А.И., ШУЛЯК А.В.</i> Определение общей пористости ископаемых углей с использованием высокого давления (до 2 GPa)	155

Contents

<i>NOVIKOV N.V., SHVEDOV L.K., KRIVOSHEYA Yu.N.</i> The apparatus for study of structural and phase transformations of materials at high pressures, temperatures and shear deformations	7
<i>BEZHENAR N.P., SHULZHENKO A.A., BOZHKO S.A., OLEYNIK G.S.</i> Sintering of polycrystalline materials on the basis of cubic boron nitride from the sub-micronic powders containing fractions of nanometer particle size	21
<i>BYKOV A.I., TIMOFEEVA I.I., KOVALEV A.V., ISAYEVA L.P., RAGULYA A.V., ZAULYCHNY Ya.V., KHYZHUN O.Yu.</i> X-ray emission and photoelectron spectroscopy studies of interaction of nanocrystalline TiN and TiB ₂ after high-pressure sintering	32
<i>PASHCHENKO V.P., REVENKO Yu.F., PASHCHENKO A.V., SHEMYAKOV A.A., VARYUKHIN V.N., KASATKA N.G., PRYLIPKO S.Yu., PRYLIPKO Yu.S., KISEL N.G., NAGORNYI V.V.</i> Effect of high hydrostatic pressure on properties of magnetoresistive La _{0.6} Sr _{0.3} Mn _{1.1} O _{3±δ} nanopowder pressings	42
<i>BORODIN V.A., DOROSHEV V.D., KAMENEV V.I., MAZUR A.S., TARASENKO T.N.</i> Magnetic and transport properties of self-doped lanthanum manganites under normal and high pressures	52

<i>GRECHNEV G.E., LOGOSHA A.V., PANFILOV A.S., SVECHKAREV I.V., MUSIL O., SVOBODA P.</i> Magnetovolume effect in $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys	59
<i>BABUSHKIN A.N., PEREVALOVA S.V., MOLLAEV A.Y., SAYPULAEVA L.A., MARENKIN S.F., MOROZOVA V.A.</i> ZnAs_2 electrical conductivity at cyclic pressure treatment in the 22–50 GPa range	67
<i>KORIONOV I.V., TREFILOVA A.N., BABUSHKIN A.N., KORIONOVA I.G., SHUMINA U.N., LOJKOWSKI W., OPALINSKA A.</i> Electrical properties of ZrO_2 in nano- and polycrystalline states at high pressure	70
<i>KAZANTSEVA N.V., RIGMANT M.B., PIROGOV A.N.</i> Investigation of magnetic structural-phase transition during the deformation of nickel superalloys	74
<i>DAUNOV M.I., KAMILOV I.K., ARSLANOV T.R., BATDALOV A.B., KHARKUNOVA D.M.</i> On heat conductivity and thermo-emf in the region of polymorphic and superconducting transitions	80
<i>GRIBANOV I.F., GOLOVCHAN A.V., VAL'KOV V.I.</i> Magnetic behavior of some iron-manganese pnictides under lattice compression. Computational experiment	86
<i>TYAGUR Yu.I.</i> Physical properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals under changes in pressure and temperature level	93
<i>KALANDA N.A., GURSKII L.I., JANUSHKEVICH K.I., SHISHONOK N.A., KOLESOVA I.M.</i> Influence of pressure on the critical density of current in high-temperature superconductor composites	98
<i>GOGAYEV K.A., VOROPAYEV V.S., VERBILO D.G., PODREZOV Yu.N., DANILENKO M.I.</i> Usage of asymmetrical rolling for strengthening compact and porous titanium	103
<i>ISLAMGALIEV R.K., KULYASOVA O.B., KURMANAYEVA L.R.</i> Features of structure and mechanical properties of magnesium alloys subjected to the equal-channel angular pressing	110
<i>AKBARI MOUSAVI S.A.A., SHAHAB A.R., MASTOORI M.</i> Three-dimensional numerical analysis of twist extrusion process for annealed copper	117
<i>MILYAVSKIY V.V., SAZONOVA L.V., BELJATINSKAJA I.V., BORODINA T.I., ZHERNOKLETOV D.M., SOKOLOV S.N., ZHUK A.Z.</i> The impact metamorphism of plagioclase and amphibole in conditions of stepwise shock-wave loading of rocks	126
<i>RYZHKOVSKII V.M., MITIUK V.I.</i> Temperature and pressure influence on the structure of CuMnSb intermetallic compound	137
<i>EFROS N.B., LOLADZE L.V., ZAIKA T.P., SHISHKOVA N.V., TYUTENKO V.S., EFROS B.M., VARYUKHIN V.N.</i> Structure and mechanisms of high-nitrogen austenitic steels hardening	141
<i>RYABICHEVA L.A., USATYUK D.A.</i> Increasing the geometrical precision of axially symmetric forged pieces by using the Lyapunov functions method	147
<i>SLYUSAREV V.V., VASYLENKO T.A., YANCHEV A.I., SHULYAK A.V.</i> Determination of fossil-coal total porosity by using high pressure method (P under 2 GPa)	155

Зміст

<i>НОВИКОВ Н.В., ШВЕДОВ Л.К., КРИВОШЕЯ Ю.Н.</i> Апаратура для досліджень структурних і фазових перетворень в матеріалах в умовах високих тисків, температур і деформацій зсуву	7
<i>БЕЖЕНАР Н.П., ШУЛЬЖЕНКО А.А., БОЖКО С.А., ОЛЕЙНИК Г.С.</i> Спінання полікристалічних матеріалів на основі кубічного нітриду бору із субмікронних порошків, які вміщують фракцію нанодіапазону	21
<i>ВУКОВ А.І., ТИМОФЕЄВА І.І., КОВАЛЕВ А.В., ІСАЄВА Л.Р., РАГУЛЯ А.В., ЗАУЛІЧНИЙ Я.В., ХИЗЖУН О.Ю.</i> X-ray emission and photoelectron spectroscopy studies of interaction of nanocrystalline TiN and TiB ₂ after high-pressure sintering	32
<i>ПАЩЕНКО В.П., РЕВЕНКО Ю.Ф., ПАЩЕНКО О.В., ШЕМЯКОВ О.А., ВАРЮХІН В.М., КАСАТКА М.Г., ПРИЛИПКО С.Ю., ПРИЛИПКО Ю.С., КІСІЛЬ М.Г., НАГОРНИЙ В.В.</i> Вплив високого гідростатичного тиску на властивості магніторезистивних нанопорошкових пресовок La _{0,6} Sr _{0,3} Mn _{1,1} O _{3±δ}	42
<i>БОРОДІН В.О., ДОРОШЕВ В.Д., КАМЕНЄВ В.І., МАЗУР А.С., ТАРАСЕНКО Т.М.</i> Магнітні і транспортні властивості самодопійованих манганітів лантану при нормальному і високому тисках	52

<i>GRECHNEV G.E., LOGOSHA A.V., PANFILOV A.S., SVECHKAREV I.V., MUSIL O., SVOBODA P.</i> Magnetovolume effect in $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys	59
<i>BABUSHKIN A.N., PEREVALOVA S.V., MOLLAEV A.Y., SAYPULAEVA L.A., MARENKIN S.F., MOROZOVA V.A.</i> ZnAs_2 electrical conductivity at cyclic pressure treatment in the 22–50 GPa range	67
<i>KORIONOV I.V., TREFILOVA A.N., BABUSHKIN A.N., KORIONOVA I.G., SHUMINA U.N., LOJKOWSKI W., OPALINSKA A.</i> Electrical properties of ZrO_2 in nano- and polycrystalline states at high pressure	70
<i>КАЗАНЦЕВА Н.В., РИГМАНТ М.Б., ПИРОГОВ А.Н.</i> Дослідження магнітно-структурного фазового переходу при деформації нікелевих суперсплавів	74
<i>ДАУНОВ М.І., КАМИЛОВ І.К., АРСЛАНОВ Т.Р., БАТДАЛОВ А.Б., ХАРКУНОВА Д.М.</i> Про теплопровідність і термоерс в області поліморфного і надпровідного переходів	80
<i>ГРИБАНОВ І.Ф., ГОЛОВЧАН О.В., ВАЛЬКОВ В.І.</i> Магнітна поведінка деяких залізо-марганцевих пніктидів при стисненні ґратки. Обчислювальний експеримент	86
<i>ТЯГУР Ю.І.</i> Фізичні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при зміні рівня тиску і температури	93
<i>КАЛАНДА Н.А., ГУРСЬКИЙ Л.И., ЯНУШКЕВИЧ К.І., ШИШОНОК Н.А., КОЛЕСОВА І.М.</i> Вплив тиску на критичну густину струму у високотемпературних надпровідникових композитах	98
<i>ГОГАЄВ К.А., ВОРОПАЄВ В.С., ВЕРБИЛО Д.Г., ПОДРЄЗОВ Ю.М., ДАНИЛЕНКО М.І.</i> Застосування асиметричної прокатки для зміцнення компактного і пористого титану	103
<i>ІСЛАМГАЛІЄВ Р.К., КУЛЯСОВА О.Б., КУРМАНАСВА Л.Р.</i> Структурні особливості і механічні властивості магнієвих сплавів, підданих рівноканальному кутовому пресуванню	110
<i>AKBARI MOUSAVI S.A.A., SHAHAB A.R., MASTOORI M.</i> Three-dimensional numerical analysis of twist extrusion process for annealed copper	117
<i>МИЛЯВСЬКИЙ В.В., САЗОНОВА Л.В., БЄЛЯТИНСЬКА І.В., БОРОДІНА Т.І., ЖЕРНОКІСТОВ Д.М., СОКОЛОВ С.Н., ЖУК А.З.</i> Ударний метаморфізм плагіоклазу і амфіболу при ступінчастому ударно-хвильовому навантаженні гірських порід	126
<i>РИЖКОВСЬКИЙ В.М., МІТЮК В.І.</i> Вплив термобаричної обробки на структурний стан інтерметалічної сполуки CuMnSb	137
<i>ЭФРОС Н.Б., ЛОЛАДЗЕ Л.В., ЗАІКА Т.П., ШИШКОВА Н.В., ТЮТЕНКО В.С., ЭФРОС Б.М., ВАРЮХИН В.М.</i> Структура і механізми зміцнення високоазотистих аустенітних сталей	141
<i>РЯБИЧЕВА Л.А., УСАТЮК Д.А.</i> Підвищення геометричної точності вісесиметричних поковок з застосуванням методу функцій Ляпунова	147
<i>СЛЮСАРЄВ В.В., ВАСИЛЕНКО Т.О., ЯНЧЕВ А.І., ШУЛЯК А.В.</i> Визначення загальної пористості викопного вугілля з застосуванням високого тиску (до 2 GPa)	155

PACS: 81.40.vw

Н.В. Новиков, Л.К. Шведов, Ю.Н. Кривошея

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАТЕРИАЛАХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ, ТЕМПЕРАТУР И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Институт сверхтвердых материалов НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

Приведено краткое описание разработанного сдвигового аппарата высокого давления с алмазными наковальнями (SDAC) и автоматического рентгеновского дифрактометра для исследования влияния высокого давления и сдвиговых деформаций на структурные и фазовые превращения в материалах. SDAC позволяет создавать в образце давление до 100 GPa и сдвиговые деформации; измерять величину нагружения, сдвига и толщину образца; контролировать свою юстировку во время нагружения. Разработана новая светосильная схема проведения рентгеноструктурного анализа материалов под давлением в SDAC in situ на базе рентгеновского дифрактометра типа ДРОН. Использована обычная острофокусная рентгеновская трубка мощностью не более 2.5 kW. SDAC и дифрактометр работают дистанционно в автоматическом режиме по командам с компьютера. Приведены несколько примеров использования этого оборудования при исследовании фазовых превращений в KCl, армко-железе и rBN.

1. Введение

Большинство современных технологических процессов изготовления материалов или изменения их свойств связаны с воздействием высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций. Например, синтез материалов происходит за счет фазовых преобразований (ФП) в исходном материале при его пластическом деформировании в условиях высоких давлений и температур. Различные факторы, такие как температура, высокое давление, скорость деформирования, наличие примесей, большие пластические деформации, оказывают существенное влияние на протекание ФП и формирование требуемой микроструктуры материала с заданными физико-механическими свойствами. Большое количество экспериментальных данных указывает на сильное влияние сдвиговых деформаций на ФП [1–6]. Они могут приводить к уменьшению давления ФП; формированию новых фаз, которые не могут быть получены без сдвига; замене обратимого ФП на необратимый; увели-

чению объема новой фазы при росте величины сдвиговой деформации; эффекту «самомультипликации давления», когда давление в области превращения растет несмотря на уменьшение объема из-за ФП; формированию аморфных или наноструктурных материалов, например, путем кручения под давлением или перемалыванием в шаровых мельницах [7,8].

Поэтому исследование закономерностей ФП, особенно при наличии сдвиговых деформаций, открывает возможности для разработки методов контроля и управления процессом получения новых необратимых фаз материалов с уникальными свойствами, оптимизации и уменьшения стоимости имеющихся технологий синтеза материалов.

Наиболее удобно проводить такие исследования с использованием SDAC. Высокая твердость алмаза и его прозрачность для широкого диапазона электромагнитных волн позволяют относительно легко достигать необходимых давлений, температур и сдвиговых деформаций с возможностью их количественного измерения и проведения оптических, спектроскопических и рентгеноструктурных исследований [9–11]. При этом основными требованиями к оборудованию являются: создание высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций в образце; измерение температуры и распределения давления по его площади; визуальный контроль и возможность измерения объема полученной фазы; исследование структуры ФП в SDAC *in situ*.

Кроме указанного аппарата необходимо иметь оборудование для нагрева образца, измерения его температуры, давления и исследования структуры в SDAC *in situ*. Мы разработали оборудование, которое в основном соответствует этим требованиям и позволяет проводить необходимые исследования. Оно состоит из SDAC, установки измерения давления и нагрева и автоматического рентгеновского дифрактометра [12,13].

2. Оборудование для проведения исследований

SDAC состоит из узла высокого давления и нагружающего устройства (рис. 1).

Исследуемый образец устанавливается между алмазными наковальнями (АН) 15 и сжимается с усилием до 1 т, что позволяет создавать в образце давление до 100 GPa. Сдвиговые деформации создаются путем вращения одной подвижной АН вокруг оси приложения нагрузки на угол 360° и более. Управление SDAC проводится дистанционно по команде с компьютера с помощью двух шаговых двигателей. Первый из них 1 предназначен для создания усилия нагружения в образце с помощью редуктора 4 и гидроусилителя 5, а второй 2 – для создания сдвиговых деформаций.

В образце может быть создано как гидростатическое давление с использованием гasketки и передающей давление жидкости, так и не гидростатическое с градиентом давления. Пластины из фольгированного текстолита 20 являются датчиками устройства измерения толщины образца в процессе деформации его в АН. Нижняя пластина такого датчика является 3-секционной.

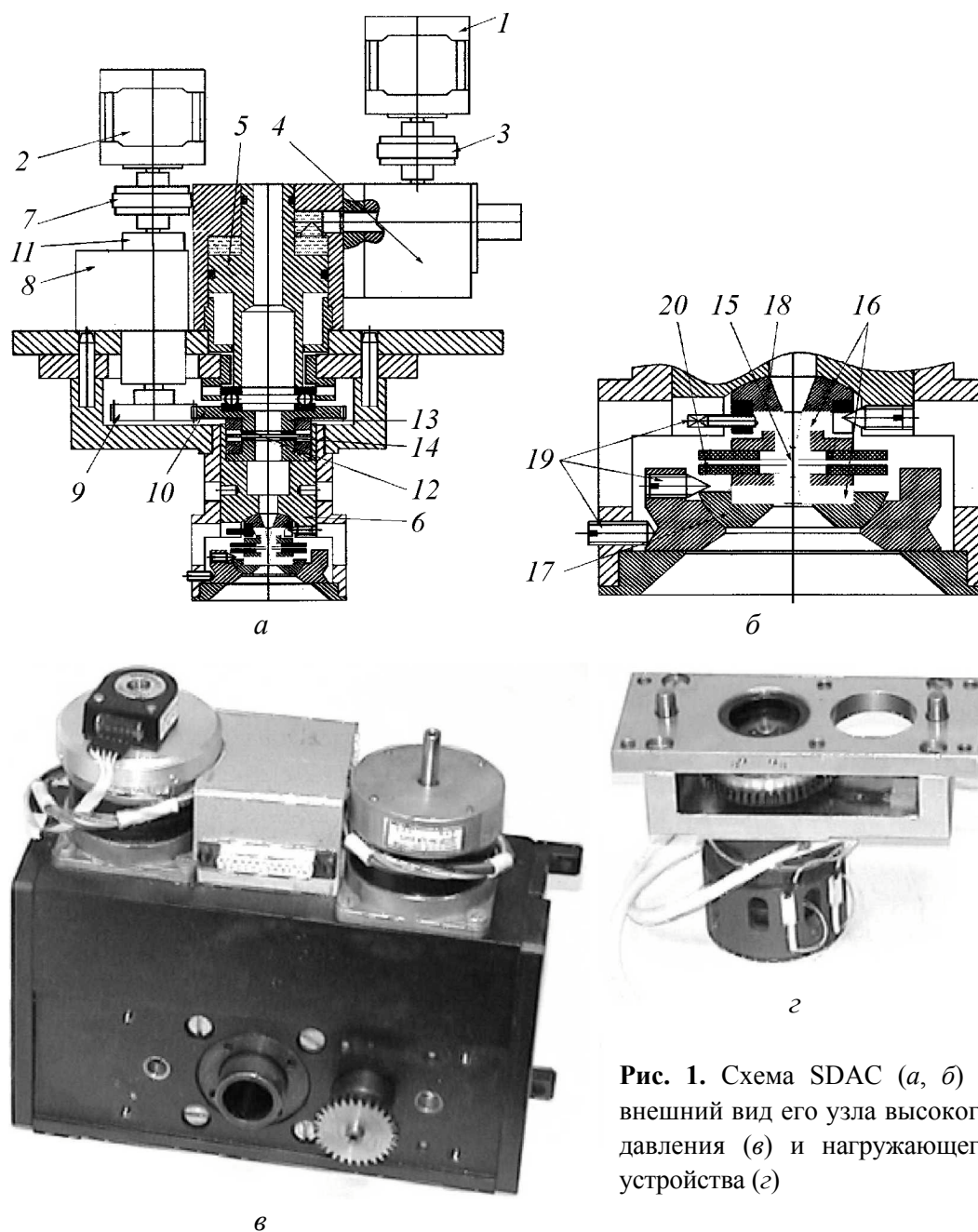


Рис. 1. Схема SDAC (а, б) и внешний вид его узла высокого давления (в) и нагружающего устройства (г)

Благодаря этому можно измерять угол между рабочими поверхностями АН с точностью около $1'$ при проведении исследований. Обычно этот угол контролируется по интерференционным полосам с точностью около $3'$ только при начальной юстировке аппарата. Устройство позволяет контролировать юстировку SDAC при нагружении, избежать разрушения АН и значительно снизить затраты на проведение исследований. Это особенно важно при больших нагружениях и малых толщинах образца, когда АН могут коснуться друг друга под нагрузкой и разрушиться.

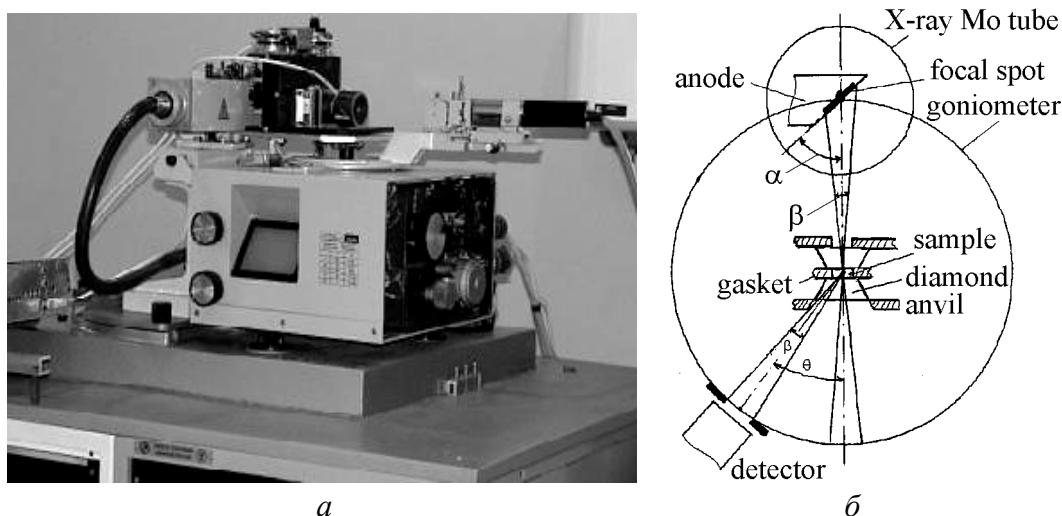


Рис. 2. Внешний вид (а) и схема (б) автоматического рентгеновского дифрактометра с SDAC при прохождении рентгеновского излучения

Установка измерения давления и нагрева позволяет определять давление по рубиновой шкале по площади исследуемого образца в ручном или автоматическом режиме с шагом сканирования 5–10 μm и проводить нагрев образца до температур около 2500 K в SDAC *in situ*.

Автоматический рентгеновский дифрактометр (рис. 2,а) разработан на базе обычного дифрактометра типа ДРОН и предназначен для изучения структурных преобразований в исследуемом образце под давлением в SDAC *in situ* в автоматическом режиме. Благодаря применению новой светосильной схемы [12] впервые удалось получить дифрактограммы от малых образцов диаметром 100–500 μm в SDAC *in situ* с использованием рентгеновской трубки малой (2.5 kW) мощности за достаточно короткое время измерения. Для уменьшения поглощения рентгеновского излучения АН используется острофокусная молибденовая рентгеновская трубка типа БСВ-27-Мо.

Схема дифрактометра при прохождении рентгеновского излучения через исследуемый образец в SDAC *in situ* показана на рис. 2,б. Основное отличие этой схемы от используемой в стандартных дифрактометрах фокусирующей схемы Брегга–Брентано состоит в том, что она не является фокусирующей. На щель детектора падает расходящийся пучок дифрагированных лучей. Угол их расходимости в фокальной плоскости β равен приблизительно 0.4° и определяется расстоянием от образца до фокусного пятна рентгеновской трубки ($\sim 190\text{ mm}$), размером ее фокусного пятна ($\sim 12\text{ mm}$) и углом проекции этого пятна α (6°). Была разработана аналогичная схема для отражения рентгеновского излучения от исследуемого образца в SDAC *in situ* для исследования высокотекстурированных образцов.

Преимущества разработанного оборудования:

1. Оборудование отличается простотой, безопасностью и удобством в эксплуатации. Исследования проводятся дистанционно по командам с компьютера в автоматическом режиме.

2. Изменение давления или сдвиговой деформации в исследуемом образце может осуществляться с очень малым шагом дистанционно без прерывания работы дифрактометра или перекрытия рентгеновского излучения. Обычно, чтобы увеличить давление в образце в DAC *in situ* при выполнении экспериментов на рентгеновском дифрактометре или синхротронном источнике излучения, необходимо прервать эксперимент, блокировать рентгеновское излучение и увеличить давление в образце вручную силовой гайкой. При этом может произойти нарушение положения DAC относительно излучения.

Использование разработанного нами SDAC позволяет увеличивать давление и сдвиговые деформации в образце с очень маленьким шагом дистанционно по команде с компьютера без прерывания эксперимента и нарушения положения SDAC относительно рентгеновского излучения. Величина шага сканирования в основном зависит от чувствительности системы регистрации давления.

3. Малое (от 5 min и более) время получения дифрактограмм в зависимости от материала, шага сканирования, времени экспозиции и диапазона регистрации углов дифракции.

4. Долгий срок службы АН. При исследовании измеряется величина нагружения, сдвига и толщина образца с контролем юстировки SDAC в процессе его нагружения. Это позволяет в большинстве случаев избежать поломки дорогих АН.

5. Дифрактометр может работать совместно с SDAC и без него в проходящем и отраженном рентгеновском излучении.

6. SDAC и дифрактометр защищены патентами Украины.

3. Результаты экспериментов

С использованием разработанного оборудования нами проведено большое количество экспериментов, результаты некоторых из них мы кратко рассмотрим.

3.1. Анализ воздействия сдвиговой деформации на ФП в образце

В качестве образца использовали порошок KCl, который имеет относительно небольшую (около 2 GPa) величину давления ФП B1 → B2, легко наблюдаемого визуально в проходящем свете. Порошок KCl сжимали до давления около 1.85 GPa в SDAC *in situ* и проводили сдвиг одной из наковален на фиксированный угол при постоянном осевом усилии с целью получения ФП. В ходе эксперимента измеряли распределение давления по поверхности образца, угол поворота наковальни, толщину образца до и после поворота наковальни, диаметр фазы высокого давления (рис. 3, 4).

Из рис. 3 видно, что при сжатии имеется некоторая несимметричность распределения давления по диаметру образца. Она возникает из-за угла между плоскостями рабочих поверхностей АН. При приложении сдвига распределение давления становится более однородным и симметричным относительно центра образца. Кроме того, в нем в зоне ФП наблюдается некоторый рост давления (несмотря на уменьшение объема фазы высокого давления), который возникает вследствие так называемого эффекта «самоумножения давления» [14].

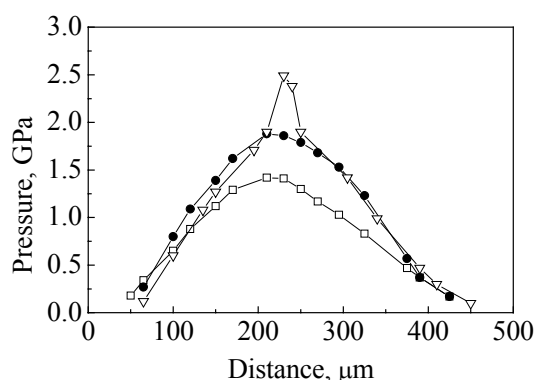
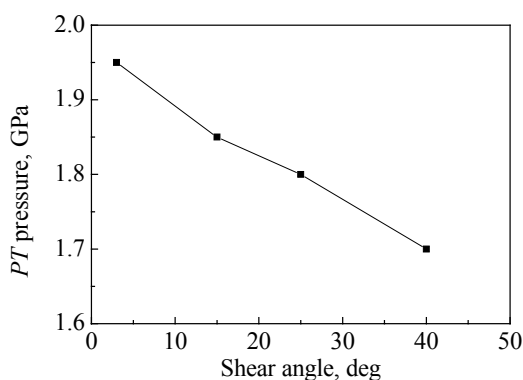
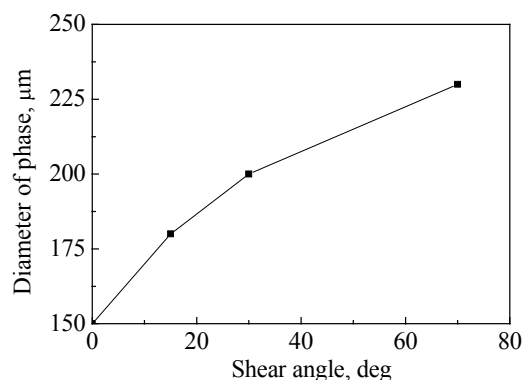


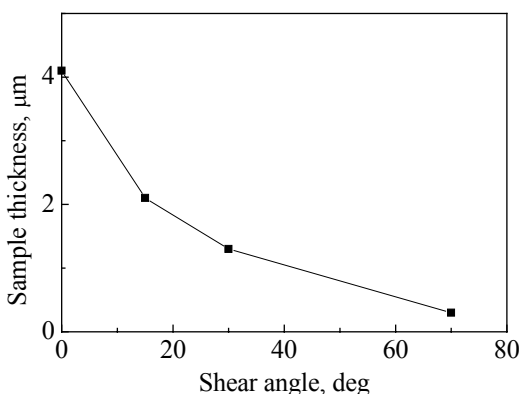
Рис. 3. Распределение давления по диаметру образца из KCl при сжатии до 1.4 (—□—) и 1.8 (—●—) GPa и после сдвига на угол 5° (—▽—)



a



б



в

Рис. 4. Зависимости давления начала ФП (*a*), размера фазы высокого давления (*б*) и толщины образца (*в*) от величины угла сдвига

На основании выполненных экспериментов и анализа данных, представленных на рис. 3, 4 можно сделать заключение, что сдвиговая деформация приводит к стимулированию процесса ФП и снижению его давления; увеличению размера фазы высокого давления с ростом величины сдвига; уменьшению толщины образца и неоднородности распределения давления по его площади.

3.2. Влияние сдвиговой деформации на давление ФП в армко-железе

Железо является одним из самых распространенных материалов на нашей планете и издавна широко используется человеком для различных целей. Поэтому его исследованию посвящено большое количество работ, однако изучалось в основном влияние высокого давления и температуры, а воздействию сдвиговой деформации уделялось недостаточно внимания [15,16].

Мы провели исследование в SDAC *in situ* мартенситного ФП $\alpha \rightarrow \epsilon$ отцентрированной кубической кристаллической к гексагональной структуре при угле дифракции для молибденового излучения около 21.5° . При комнатной температуре и условиях гидростатического сжатия этот ФП наблюдается при давлении около 15 GPa и является обратимым [17–20].

В качестве образца использовали пластины армко-железа диаметром около 3 mm и толщиной 200 μm каждая. При испытании одной пластины и создании сдвиговой деформации путем поворота одной наковальни относительно другой при высоком давлении возможно частичное разрушение боковых граней АН. Накováльни сильно внедряются в образец на глубину 100–150 μm и образуют наплывы за счет частичного выдавливания образца из зоны сжатия. Это препятствует повороту АН, и возрастает возможность их разрушения. В образце, составленном из двух пластин, разрушение боковых граней АН не происходит.

Составной образец устанавливали в SDAC между АН и сжимали до давления ~ 10 GPa. При этом ФП не происходил (рис. 5). Дифракционная линия (101) ϵ -фазы высокого давления появлялась после создания сдвиговой деформации путем поворота подвижной АН на угол около 76° . Без сдвиговой деформации аналогичное по степени ФП (дифракционная линия (101) такой же интенсивности) было получено только при давлении около 19 GPa.

Анализ дифрактограмм на рис. 5 показывает, что сдвиговая деформация приводит к уменьшению давления ФП, а также к уширению и асимметрии дифракционной линии (110) исходной α -фазы железа и ее сдвигу в сторону больших углов дифракции. Это является признаком образования в образце (в результате его пластической деформации) областей с существенно гетерогенной дислокационной структурой [21,22]. Без сдвиговой деформации дифракционная линия (110) исходной α -фазы железа имеет существенно меньшее уширение и сдвиг.

Отметим, что каждая из дифрактограмм на рис. 5 получена за время 8 min при мощности рентгеновской трубки около 1 kW, что составляет меньше половины ее допустимой мощности.

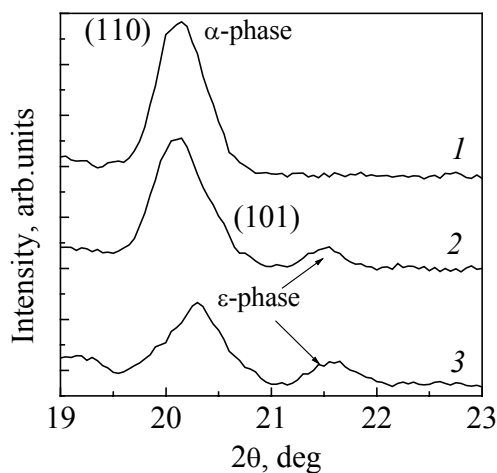


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образца армко-железа при высоком давлении в SDAC *in situ*: 1 – $P = 10$ GPa; 2 – $P = 19$ GPa; 3 – $P = 10$ GPa + сдвиговая деформация (угол 76°)

3.3. Необратимый ФП $rBN \rightarrow cBN$ при комнатной температуре

Одним из наиболее важных наших результатов является получение необратимого мартенситного ФП $rBN \rightarrow cBN$ при давлении 5.6 GPa в SDAC *in situ* в условиях сдвиговой деформации и комнатной температуры [23]. Использовались тонкие пластинки пиролитического материала плотностью 2.26 g/cm^3 , содержащие до 95% rBN . Материал характеризовался высокой степенью текстурированности с разориентацией осей C кристаллитов $\pm 3^\circ$ относительно оси текстуры $[0001]$ rBN . Степень трехмерного упорядочения структуры достигала 0.85. Ось текстуры материала образцов в виде дисков диаметром 3 mm и толщиной около 0.4 mm при установке в SDAC была ориентирована параллельно оси нагружения.

В ходе эксперимента проводилось визуальное наблюдение за изменением коэффициента пропускания образца в процессе его деформирования. При малом (~ 1 GPa) давлении образец становится практически прозрачным. До давления 3.5 GPa материал деформируется упруго, и при разгрузке на его поверхности практически отсутствует отпечаток АН. При давлении ~ 4.2 GPa по всему объему образца появляются хаотически ориентированные образования, хорошо видимые в проходящем свете и напоминающие отдельные трещинки. По мере повышения давления

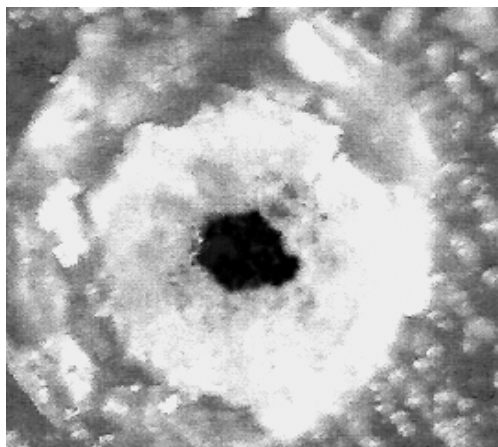


Рис. 6. Мартенситный фазовый переход $rBN \rightarrow cBN$ при $P = 5.6$ GPa и комнатной температуре в SDAC *in situ*

количество этих образований быстро увеличивается, и при давлении 5.6 GPa в центре образца происходит мгновенный необратимый мартенситный ФП. Он сопровождается отчетливой акустической эмиссией и резким изменением толщины образца в зоне перехода со 120 до 30 μm .

При разгрузке SDAC коэффициент пропускания образца в проходящем свете резко уменьшается, и цвет образца становится черным. Полученная фаза представляет собой пластинку черного цвета диаметром около 300 μm и толщиной 30 μm с зеркально гладкими плоскопараллельными поверхностями (рис. 6). Твердость полученного материала, установленная методом микроиндентирования по Кнупу, составила около 50 GPa. Дифрактограммы показали большое количество в образце cBN . В условиях гидростатического сжатия этот ФП был получен при давлении около 55 GPa с размером фазы не более 30 nm [24].

3.4. Исследование совместного влияния сдвиговой деформации и высоких температур на структурные изменения в образце при осевом нагружении

С точки зрения механики эти воздействия очень похожи.

Нагрев образца при постоянной осевой нагрузке приводит к уменьшению модуля текучести и давления боковой поддержки, радиальному течению материала и уменьшению толщины образца практически линейно от увеличения температуры нагрева [25].

Сдвиговая деформация приводит к таким же явлениям за счет пластического деформирования материала. Однако этот процесс более эффективен, чем при нагреве, за счет более сильного перемешивания материала, более интенсивного зародышеобразования и нарушения когерентности на межфазных границах. Поэтому считается, что сдвиг оказывает более сильное влияние на ФП, чем нагрев [26].

Кроме того, при нагреве тратится больше энергии, чем при аналогичном по влиянию сдвиге. Он может быть создан за счет конструктивных особенностей аппарата высокого давления (АВД) практически без затрат дополнительной энергии. Совместное использование этих двух процессов может значительно уменьшить температуру и давление ФП, что снизит затраты на его производство.

К сожалению, нагрев до высоких температур с одновременным созданием сдвиговой деформации в образце нельзя выполнить в SDAC *in situ*. Во-первых, в его составе есть АН, между которыми устанавливается образец. При его нагреве до температур выше 700 К возникает опасность разрушения АН за счет их графитизации [27]. Во-вторых, алмаз имеет очень высокую теплопроводность – до 2000 W/m·K. При нагреве образца, сжатого без теплоизоляции, между АН возникает сильный отвод тепла и его рассеивание по конструкции SDAC. Это препятствует нагреву образца до высоких температур при допустимой мощности источника нагрева. Например, нам удалось нагреть образец только до температур около 550 К при использовании двух твердотельных лазеров с длиной волны излучения 1.06 μm и мощностью около 30 W каждый.

Поэтому при высокотемпературных исследованиях в SDAC *in situ* используется методика теплоизоляции образца от АН. Образец устанавливается в отверстие гasketки и теплоизолируется со всех сторон порошком окиси магния или поваренной соли. Они хорошо пропускают лазерное излучение и имеют низкую теплопроводность, что позволяет нагреть образец с помощью лазера до очень высоких температур, вплоть до 4000 К [28]. Однако при этом образец находится в условиях квазигидростатического сжатия, и в нем нельзя создать сдвиговые деформации, когда он защищен со всех сторон теплоизоляционным материалом.

Поэтому мы были вынуждены проводить изучение совместного влияния сдвиговых деформаций и нагрева с использованием другого оборудования, в частности АВД типа «тороид» [29].

Использовали описанные выше rBN-образцы толщиной 0.6 mm, диаметром от 8 до 4 mm. Их устанавливали между твердосплавными пластинами диаметром 15 mm и сжимали до давлений 8 GPa. Применяли как плоские пластины, так и пластины в виде наковален со скосом около 12° и плоским

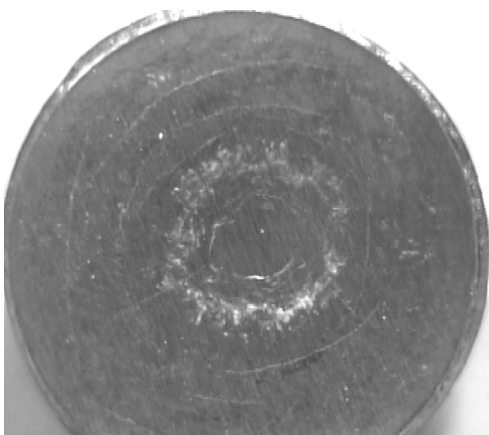


Рис. 7. Твердосплавная пластина с отпечатком обратимой фазы высокого давления образца rBN \varnothing 4 mm после испытаний в АД типа «тороид» при $P = 8$ GPa и комнатной температуре

основанием около 4 mm. Для предотвращения разрушения образца в некоторых случаях использовали боковую поддержку из порошка NaCl. Сдвиговая деформация возникала при пластическом радиальном течении материала образца при сжатии за счет его диаметра, меньшего, чем диаметр твердосплавных пластин и ячейки.

Первые эксперименты при комнатной температуре показали наличие обратимого ФП, который оставил свой отпечаток на твердосплавной пластине (рис. 7). Использовали образцы диаметром 4, 6 и 8 mm. Повышение температуры до 500°C не привело к необратимости этого ФП. Однако дифрак-

тограммы показали различный характер ФП в этих образцах в зависимости от их диаметра, т.е. различия в величине сдвиговой деформации. Наиболее сильные превращения произошли в образце \varnothing 4 mm, меньшие – в образце \varnothing 6 mm, а в образце \varnothing 8 mm они оказались незначительными (рис. 8).

В дальнейшем мы провели исследование влияния отдельно температуры и величины сдвиговой деформации на структурные изменения в образце из rBN . В первом случае (рис. 9) для боковой поддержки использовали соль. Наиболее существенные структурные изменения произошли практически только при температуре около 1400°C и давлении 8 GPa.

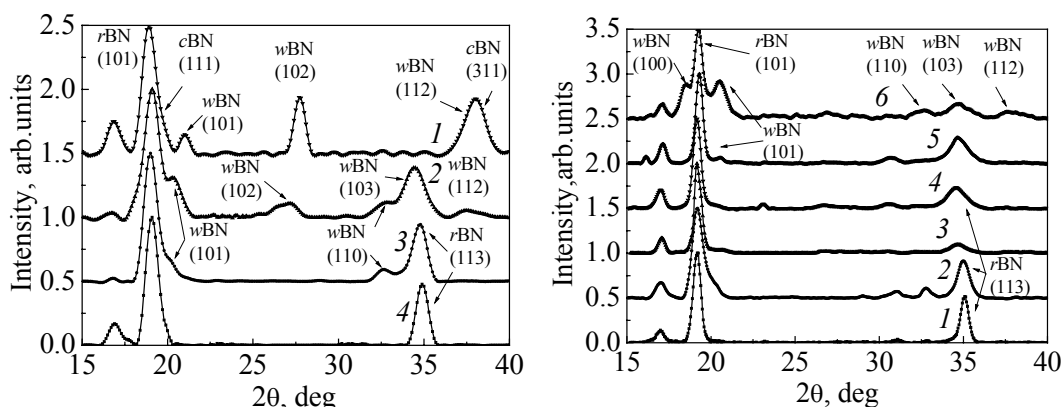


Рис. 8. Влияние диаметра образца rBN (величины сдвиговой деформации) на его структурные изменения после сжатия в АД типа «тороид» при температуре 500°C и давлении 8 GPa: 1 – \varnothing 4 mm, 2 – 6.4, 3 – 8.4; 4 – исходный образец

Рис. 9. Влияние температуры на структурные изменения образца rBN после сжатия в АД типа «тороид» при $P = 8$ GPa: 1 – исходный образец, $P = 0$, 2 – $T = T_{room}$, 3 – $T = 500^\circ C$, 4 – 900, 5 – 1200, 6 – 1400°C

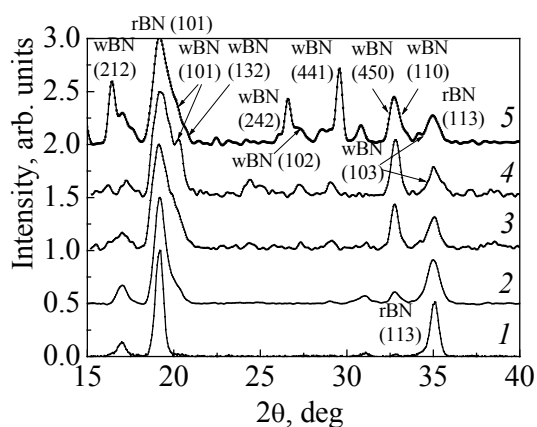


Рис. 10. Влияние величины боковой поддержки и величины сдвиговой деформации на структурные изменения образца *rBN* Ø 4 mm при комнатной температуре и различных типах нагружения: 1 – $P = 0$; 2, 3 – $P = 8$ GPa в АД типа «тороид» соответственно с использованием NaCl для боковой поддержки и без NaCl; 4, 5 – после сжатия в прессе при нагружении соответственно $F = 4.5$ t ($P = 3.5$ GPa) и $F = 7$ t ($P = 5.5$ GPa)

Результаты экспериментов по влиянию только сдвиговой деформации представлены на рис. 10. Ее величина изменялась за счет изменения условий боковой поддержки. Дифрактограммы, представленные на рис. 10, получены после испытаний образцов: 2, 3 – в АД типа «тороид» соответственно с использованием соли для боковой поддержки и без соли; 4, 5 – сжимаемых на прессе с усилием 10 t между пластинами в виде наковален с рабочей площадью Ø 4 mm соответственно из твердосплавного материала ВК-15 и из поликристаллического *cBN*. При этом боковые скосы пластин выполнены таким образом, чтобы избежать уменьшения сдвиговой деформации в образцах за счет бокового смыкания пластин при их упругом деформировании во время нагружения. В

случае, представленном дифрактограммой 4, разрушение пластин произошло при нагружении 4.5 t и среднем давлении в образце около 3.5 GPa. На рабочей площадке пластин появился отпечаток некоторой области неправильной формы диаметром, несколько меньшим 3 mm, предположительно от обратимой фазы высокого давления, по виду похожий на отпечаток, показанный на рис. 7. В случае пластин из *cBN* (дифрактограмма 5) их разрушение произошло при нагружении 7 t и среднем давлении в образце около 5.5 GPa.

Из рассмотрения дифрактограмм на рис. 9 и 10 видно некоторое различие структурных изменений в образце под действием комплексного воздействия давления 8 GPa и температуры до 1400°C и только сдвиговой деформации при комнатной температуре. Дифрактограммы однозначно показывают, что сдвиговые деформации приводят к более существенным структурным изменениям, чем температура. Например, при сдвиге значительно уменьшилось количество исходной фазы *rBN* (дифракционная линия (101)), появилось большее количество дифракционных линий, соответствующих вюрцитной фазе *wBN* (например, дифракционные линии (212), (242), (102), (441)), по сравнению с дифрактограммами образцов при комплексном воздействии температуры и давления. Следует заметить, что сдвиговые деформации в образцах создавали при комнатной температуре и меньшем статическом давлении, чем при температурных воздействиях.

4. Выводы

1. Разработано оригинальное оборудование для проведения исследований различных материалов в условиях высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций. Его основными преимуществами являются возможность изменения давления и сдвиговой деформации в образце с очень малым шагом, дистанционно, в автоматическом режиме без прерывания работы дифрактометра, который позволяет получать дифрактограммы от малых образцов диаметром 100–500 μm с использованием рентгеновской трубки мощностью, не превышающей 2.5 kW, за короткое время измерения *in situ*.

2. Сдвиговая деформация стимулирует процесс ФП, снижает его давление, изменяет обратимые фазы на необратимые и увеличивает объем новой фазы.

3. Снижение давления ФП существенно зависит от величины сдвиговой деформации и исходной структуры образца.

4. Совместное влияние сдвиговой деформации и нагрева позволит значительно снизить температуру и давление ФП и уменьшить затраты на его производство.

5. Создание сдвиговой деформации более экономично, и она оказывает более сильное влияние на структурные изменения в образце, чем нагрев.

1. *P.W. Bridgman*, Studies in large plastic flow and fracture, New York (1952).
2. *М.М. Александрова, В.Д. Бланк, А.Э. Голобоков, Ю.С. Коняев*, ФТТ **30**, 577 (1988).
3. *N.R. Serebryanaya, V.D. Blank, V.A. Ivdenko*, Phys. Lett. **A197**, 63 (1995).
4. *М.М. Александрова, В.Д. Бланк, А.Э. Голобоков, Ю.С. Коняев, Э.И. Эстрин*, ФТТ **29**, 2573 (1987).
5. *N.V. Novikov, S.B. Polotnyak, L.K. Shvedov, V.I. Levitas*, J. Superhard Materials **21**, № 3, 36 (1999).
6. *В.П. Бокарев, О.М. Бокарева, И.Н. Темницкий, С.С. Бацанов*, ФТТ **28**, 813 (1986).
7. *R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov*, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
8. *Y. Chen, J.F. Gerald, J.S. Williams, P. Willis*, J. Metastable and Nanocrystalline Materials **2–6**, 173 (1999).
9. *G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman*, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).
10. *A. Jayaraman*, Rev. Mod. Phys. **55**, 65 (1983).
11. *A. Jayaraman*, Rev. Sci. Instrum. **57**, 1013 (1986).
12. *В.Д. Добровольський, Л.К. Шведов, М.В. Новиков*, Патент України № 78018, Спосіб рентгеноструктурного аналізу за Добровольським–Шведовим, Бюл. № 2, від 15.02.2007.
13. *Л.К. Шведов, М.В. Новіков, В. Левітас, Ю.М. Кривошия*, Патент України № 75283, Апарат для створення високого тиску, Бюл. № 3, від 15.03.2006.
14. *В.Д. Бланк, Ю.Я. Богуславский, М.И. Еремец, Е.С. Ицкевич, Ю.С. Коняев, А.М. Широков, Э.И. Эстрин*, ЖЭТФ **87**, 922 (1984).
15. *H.K. Mao, J. Shu, G. Shen, R.J. Hemley, B. Li, A.K. Singh*, Nature **396**, 741 (1998).
16. *H.R. Wenk, S. Matthies, R.J. Hemley, H.K. Mao, J. Shu*, Nature **405**, 1044 (2000).

17. *W.A. Bassett, E. Huang*, Science **238**, 780 (1987).
18. *H.K. Mao, W.A. Bassett, T. Takahashi*, J. Appl. Phys. **38**, 272 (1967).
19. *В.Д. Добровольский, О.Г. Радченко, Л.К. Шведов, Н.В. Новиков*, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 687 (2006).
20. *Е.Ю. Тонков*, Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении, Наука, Москва (1979).
21. *T. Ungar, I. Groma, M. Wilkens*, J. Appl. Cryst. **22**, 26 (1989).
22. *M. Muller, M. Zehetbauer, A. Borbely, T. Unga*, Scripta Mater. **35**, 1461 (1996).
23. *V. Levitas, L.K. Shvedov*, Phys. Rev. **B65**, 104 (2002).
24. *M. Ueno, K. Hasegawa, R. Oshima, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, H. Nakaе, T. Matsuda, T. Hirai*, Phys. Rev. **B45**, 10226 (1992).
25. *Г.Б. Иосилевич, П.А. Лебедев, В.С. Стреляев*, Прикладная механика: Для студентов втузов, Машиностроение, Москва (1985).
26. *В.В. Аксененков, В.Д. Бланк, Н.Ф. Боровиков, В.Г. Данилов, К.И. Козорезов*, ДАН СССР **338**, 472 (1994).
27. *Физические свойства алмаза*. Справочник, Н.В. Новиков (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
28. *N.V. Bargaen, R. Boehler*, High Pressure Res. **6**, 133 (1990).
29. *И.А. Петруша, А.А. Свирид, А.Н. Луценко*, Препринт «Мартенситное превращение ромбоэдрического нитрида бора в вюрцитный при высоких квазигидростатических давлениях», ИСМ НАН Украины, Киев (1990).

N.V. Novikov, L.K. Shvedov, Yu.N. Krivosheya

THE APPARATUS FOR STUDY OF STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS OF MATERIALS AT HIGH PRESSURES, TEMPERATURES AND SHEAR DEFORMATIONS

A brief description of the developed shear diamond anvil cell (SDAC) and the automatic X-ray diffractometer for study of the influence of high pressures and shear deformations on structural and phase transformations of materials is given. The SDAC allows to generate pressure up to 100 GPa and shear deformations in a sample; to measure loading, shear and thickness of the same and to control the adjustment at loading. A novel high-aperture pattern for X-ray diffraction analysis of materials under pressure in the SDAC *in situ* on the basis of DRON-type X-ray diffractometer is developed. A conventional fine-focus X-ray tube of capacity under 2.5 kW is used. The SDAC and the diffractometer work under remote control in an automatic mode by instructions from a computer. Some examples of apparatus use at research of phase transformations in KCl, armco-iron and *r*BN are given.

Fig. 1. Scheme of SDAC (*a*, *б*) and view of its high-pressure unit (*в*) and loading one (*г*)

Fig. 2. View (*a*) and scheme (*б*) of automatic X-ray diffractometer with SDAC under penetration of X-ray radiation

Fig. 3. Pressure distribution over diameter of KCl sample upon compression to 1.4 (—□—) and 1.8 (—●—) GPa and after shear by an angle of 5° (—▽—)

Fig. 4. Dependences of *PT* onset pressure (*a*), dimension of high-pressure phase (*б*) and sample thickness (*в*) on value of shear angle

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of armco-iron sample for high pressure in SDAC *in situ*: 1 – $P = 10$ GPa; 2 – $P = 19$ GPa; 3 – $P = 10$ GPa + shear deformation (an angle of 76°)

Fig. 6. Martensitic phase transition $r\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ for $P = 5.6$ GPa and at room temperature in SDAC *in situ*

Fig. 7. Hard-alloy plate with imprint of high-pressure reversible phase of sample $r\text{BN}$, $\varnothing 4$ mm, after tests in high-pressure chamber (HPC) of «toroid» type for $P = 8$ GPa and at room temperature

Fig. 8. Effect of $r\text{BN}$ sample diameter (value of shear strain) on changes in structure after compression in HPC of «toroid» type at a temperature of 500°C and a pressure of 8 GPa: 1 – $\varnothing 4$ mm, 2 – 6.4, 3 – 8.4; 4 – original sample

Fig. 9. Temperature effect on changes in structure of $r\text{BN}$ sample after compression in HPC of «toroid» type for $P = 8$ GPa: 1 – original sample, $P = 0$; 2 – $T = T_{\text{room}}$, 3 – $T = 500^\circ\text{C}$, 4 – 900 , 5 – 1200 , 6 – 1400°C

Fig. 10. Effect of lateral support value and shear strain value on structure changes in $r\text{BN}$ sample, $\varnothing 4\text{mm}$, at room temperature and different loading types: 1 – $P = 0$; 2, 3 – $P = 8$ GPa in HPC of «toroid» type with the NaCl lateral support and in the absence of NaCl, respectively; 4, 5 – after compression in a press of force $F = 4.5$ t ($P = 3.5$ GPa) and $F = 7$ t ($P = 5.5$ GPa), respectively

PACS: 81.20.Ev

Н.П. Беженар¹, А.А. Шульженко¹, С.А. Божко¹, Г.С. Олейник²

СПЕКАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ИЗ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИИ НАНОДИАПАЗОНА

¹Институт сверхтвердых материалов НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

²Институт проблем материаловедения НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина

Изучено формирование структуры и свойств поликристаллических материалов при спекании порошков кубического нитрида бора (cBN), содержащих фракции нанодиапазона, в том числе при реакционном спекании с алюминием. Процесс осуществляли в аппарате высокого давления при $p = 7.7$ GPa, $T = 2100$ K. Исследовали плотность, твердость, трещиностойкость и структуру образцов. Материал, получаемый реакционным спеканием с Al порошков cBN, содержащих 15% фракций нанодиапазона, принципиально отличается структурой от подобных материалов из микропорошков (киборита-1 и киборита-2). Зерна cBN наследуют размеры зерен исходного порошка, но не образуют непрерывную фазу, а находятся в окружении керамики AlN–AlB₂. Размер зерен AlN близок к нанодиапазону. Такая структура определила повышенную трещиностойкость материала.

Поликристаллические материалы на основе кубического нитрида бора, в зарубежных информационных изданиях именуемые PCBN, составляют широкий класс композиционных материалов, по основному функциональному назначению относящихся к инструментальным для лезвийной обработки. Среди других широко известных инструментальных материалов (на основе алмаза, твердых сплавов, оксидной и нитридной керамик) PCBN имеют свои области применения, где они незаменимы или имеют существенные преимущества, что отражено в Международном стандарте спецификации и использования твердых инструментальных материалов ISO513:2001 [1].

Практически все в мире промышленные технологии производства PCBN в качестве исходного сырья используют микропорошки cBN, некоторых тугоплавких соединений и металлов. Для спекания применяется техника высоких давлений–высоких температур. Особые требования к инструменту из PCBN для финишных операций заключаются в необходимости обеспечения

высокой точности размерной обработки, минимальной шероховатости обработанной поверхности, большого периода стойкости резца. Для их реализации необходимо сочетание гомогенной структуры и оптимальных физико-механических свойств, в первую очередь твердости и трещиностойкости, определяющих износостойкость PCBN. В проспектах зарубежных фирм, производящих PCBN, указан минимальный размер зерен cBN – $0.5 \mu m$ [2] и $\leq 1 \mu m$ [3], но конкретно об использовании наноразмерного порошка cBN для этих целей не сообщается.

Получение монофазных поликристаллов на основе наноразмерных порошков cBN связано с трудностью формирования при спекании таких порошков прочных границ зерен с сохранением их размеров, близких к размерам частиц исходного порошка. Известно [4], что эта проблема имеет общий характер для керамических материалов, получаемых спеканием нанодисперсных порошков тугоплавких соединений при высоком давлении.

Вторая проблема касается конкретно cBN и определяется интенсификацией развития при спекании фазового перехода в графитоподобную фазу, что вызвано значительной протяженностью границ в системе нанодисперсных зерен. Третья проблема согласно нашим исследованиям поликристаллического cBN [5] связана с нетипичным изменением твердости материала в зависимости от размера зерна. Было установлено, что соотношение Холла–Петча, связывающее твердость материала с размером его зерен, соблюдалось для поликристаллов cBN с размерами зерен $\geq 5-7 \mu m$. При уменьшении размера зерен до $3 \mu m$ и менее (вплоть до $0.6 \mu m$) такая зависимость была обратной. Это обусловлено изменением структурно-фазового состояния монофазного cBN с уменьшением размера зерен.

В Институте сверхтвердых материалов НАНУ на основе cBN разработаны материалы, выпускаемые под торговой маркой «киборит» [6]. Материалы формируются при высоких давлениях и температурах в результате реакционного спекания микропорошков cBN и алюминия. Матричной составляющей материала является cBN , а связующая фаза состава $AlN-AlB_2(AlB_{12})$ распределена преимущественно в стыках и по границам зерен cBN . Исследованиями установлено, что стопорами трещин в такой структуре являются главным образом межфазные границы [7]. Исходя из этого представляется, что прочность подобных материалов, полученных с использованием наноразмерного порошка cBN , может быть значительно повышена в результате увеличения протяженности межфазных границ.

В данной работе изложены результаты исследований, направленных на получение композита, подобного кибориту, но с использованием в качестве исходного субмикронного порошка cBN статического синтеза с содержанием фракций нанодиапазона $\sim 15\%$ по объему. В ходе исследований были изучены: а) структурные особенности исходного порошка cBN ; б) p , T -условия спекания композиций такого порошка с алюминием; в) структуры трех групп полученных поликристаллических образцов, одна из которых –

это образцы монофазного материала, полученные при $p = 7.7$ GPa и $T = 1750, 2100, 2300$ K, две другие – это образцы материала реакционного спекания с добавками в шихту по массе соответственно 2 и 10% Al; г) твердость и вязкость разрушения образцов наиболее высокой плотности.

Аттестацию исходного порошка проводили сочетанием методов: рентгенодифракционного анализа (XRD); дифракции электронов (ED); просвечивающей электронной микроскопии (TEM); лазерной гранулометрии (Laser Size Test – LST); измерения удельной поверхности (BET). Основные характеристики порошка приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики исходного порошка cBN, содержащего фракции нанодиапазона ~ 15%, и методы их определения

Характеристика	Метод	Величина
Содержание cBN, %	XRD	100
Удельная поверхность, m^2/cm^3	BET	30
Средний размер частиц, nm	LST; BET	600
Диапазон размеров частиц, nm	TEM	100–1000

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что исходный порошок содержит частицы трех разновидностей. Первая, наиболее крупная составляющая представлена частицами размерами 1–0.7 μm . Они обычно являются пластинками и имеют в плоскости изображения хорошо выраженную полиэдрическую огранку. Редко в них наблюдаются единичные дислокации и дефекты упаковки. Приповерхностные зоны частиц дефектные и содержат мелкие (менее 30–50 nm) разориентированные области. Вторая составляющая – частицы размерами 0.1–0.3 μm . Они фрагментированные, имеют округлость в огранке и рельефные поверхности. Самая мелкая составляющая – это частицы размерами < 100 nm. Они расположены обычно (как налиплие) на развитых поверхностях более крупных частиц или же по боковым поверхностям их огранки. Содержание частиц размерами ≤ 100 nm в порошке не превышает ~ 15%.

Спекание образцов осуществляли в аппарате высокого давления типа «наковальня с углублением» (тороид) с графитовым нагревателем. В рабочем объеме диаметром 8 mm, высотой 5 mm коэффициент изостатичности, определяемый как отношение радиальной усадки к осевой [8], составлял 0.2 на стадии холодного прессования и 0.8–0.9 – на стадии высокотемпературного спекания. Исходное при комнатной температуре давление спекания составляло 7.7 GPa, температура $T = 1750, 2100$ и 2300 K.

Метод реакционного спекания порошковых композиций (cBN + Al) [7] включает два этапа – предварительную пропитку под давлением в условиях отсутствия смачивания алюминием нитрида бора и завершающее спекание при более высоких давлениях и температурах, обеспечивающих смачивание и химическое взаимодействие в системе cBN–Al.

Особенность пропитки прессовки порошка *c*BN с 15% наноразмерных частиц состояла в определенной последовательности процессов. После холодного прессования такого порошка при 2.5 GPa пористость компактов составляла 44% при диапазоне размеров пор в них 50–100 nm. Пропитка под давлением при 1200 K позволяла достичь гомогенного распределения Al в таких порах. Последующее завершающее спекание при 7.7 GPa и температурах 1750–2300 K осуществлялось в условиях смачивания алюминием, поэтому в локальных объемах по границам зерен *c*BN происходило растекание алюминия и завершалось реакционное взаимодействие. При этом обеспечивалось участие в реакциях наноразмерных частиц *c*BN.

Структурные исследования компактных образцов осуществляли методом ТЕМ тонких фольг и электронной микрофрактографии с помощью угольных реплик от естественных изломов. Эволюцию микроструктуры в образцах по мере повышения температуры спекания в интервале 1750–2100 K иллюстрируют рис. 1–4.

Далее на основе данных электронно-микроскопических исследований опишем, как проходит развитие микроструктуры монофазных поликристаллов и композитов с ростом температуры спекания.

Монофазные образцы на основе cBN. В образцах, полученных при $T = 1750$ K, (рис. 1) содержатся зерна двух диапазонов размеров: 0.5–0.8 и

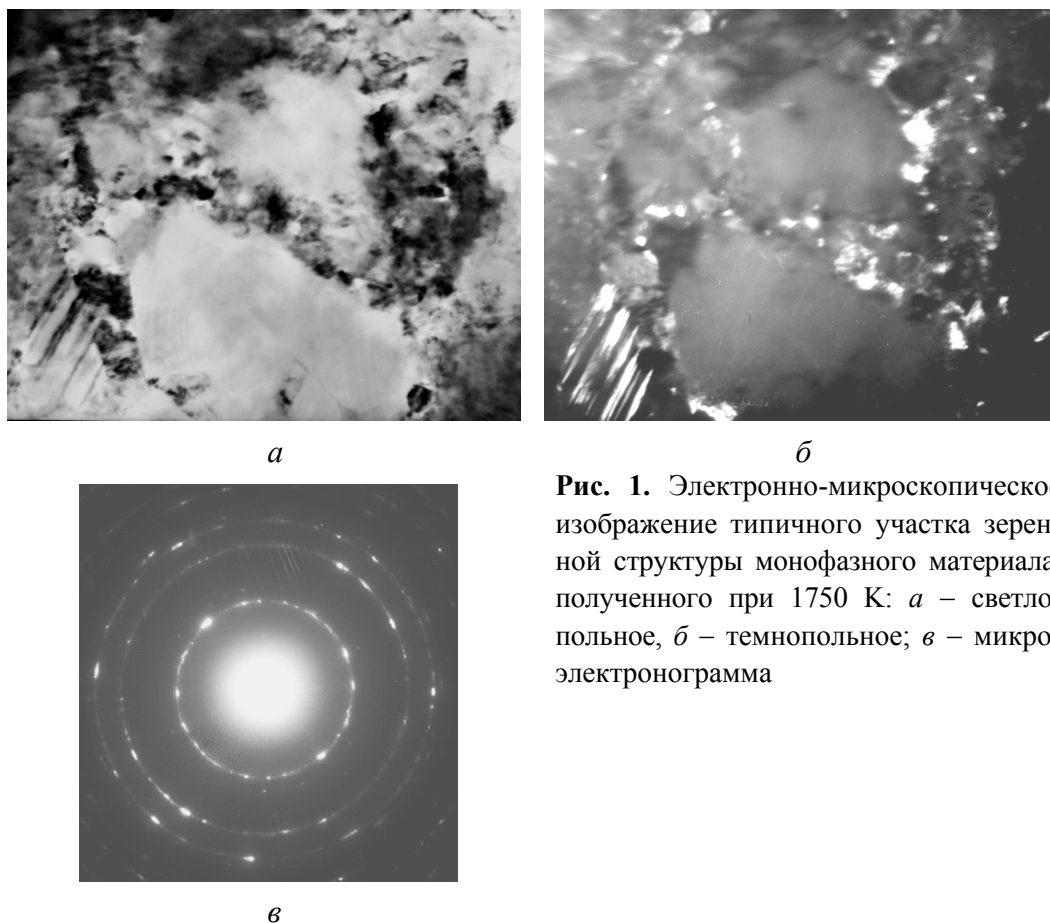


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение типичного участка зеренной структуры монофазного материала, полученного при 1750 K: *a* – светлпольное, *б* – темнопольное; *в* – микро-электронограмма

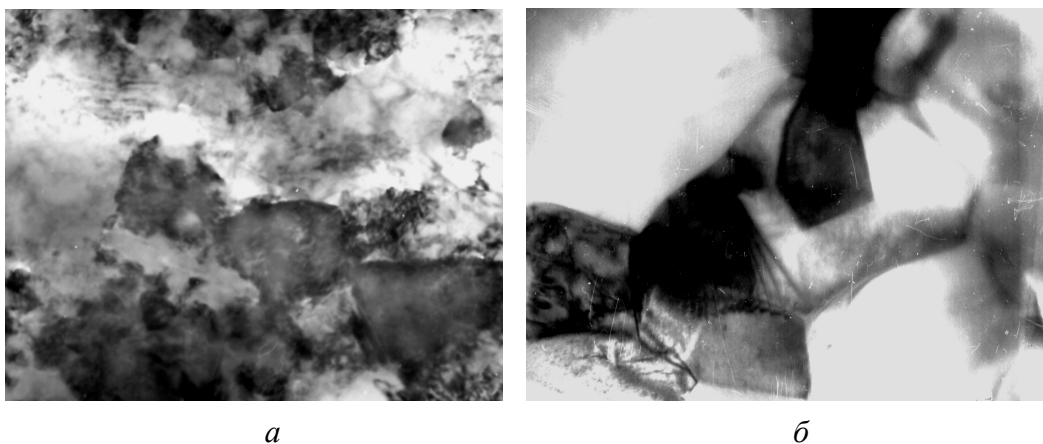


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение типичных участков зеренной структуры монофазного материала, полученного при 2100 (*a*) и 2300 К (*б*)

0.1–0.2 μm . Распределение крупных и мелких зерен однородно по объему образцов, в приповерхностных зонах крупных зерен выявляются группы дислокаций и множественные параллельные двойники. В прослойках мелких зерен, а также в поверхностях их сопряжения с крупными зернами имеются поры. Границы сопряжения между зернами являются практически нацело механическими, т.е. образующимися в результате формирования контакта за счет сближения независимых исходных частиц под действием внешней нагрузки. Образцы монофазны, графитоподобный нитрид бора в них не обнаружен.

В образцах, полученных при 2100 К, (рис. 2,*a*) содержатся зерна размерами 0.3–0.7 μm и 50–70 nm, фактически имеет место диспергирование зерен размерами $< 0.3 \mu\text{m}$. Как было отмечено, такие зерна сильно фрагментированные уже в исходном состоянии, и в процессе спекания в них проходит первичная рекристаллизация. Формирование нанодисперсных зерен указывает на то, что центрами рекристаллизации являются разориентированные фрагменты. Распределение зерен различных масштабов в образцах однородно. В крупных зернах выявляются плотные сгущения дислокаций. Для образцов характерны межзеренные границы трех видов: между мелкими зернами, между мелкими и крупными, а также между крупными зернами. Только границы первого вида являются тонкими, хорошо сформированными, границы двух последних видов сильно дефектные. Наличие тонких границ сопряжения между мелкими зернами указывает на развитие собирательной рекристаллизации в системе таких зерен. Микродифракционными исследованиями установлено, что в образцах только в отдельных изолированных микрообъемах выявляется графитоподобный нитрида бора.

Для образцов, полученных при 2300 К, (рис. 2,*б*) характерна сильная неоднородность зеренной структуры по объему. В них локально содержатся области, типичные для образцов, полученных при 2100 К, а также крупнозернистые области. Размеры зерен в областях последнего типа достигают

1.2–2.0 μm и больше, при этом такие крупные зерна находятся в оторочке мелких (0.3–0.5 μm), и между ними имеются тонкие границы. Зерна обоих масштабов в таких областях являются совершенными, лишь в некоторых зернах наблюдаются группы дислокаций. Между этими областями микроструктуры, отличающимися размерами и субструктурой зерен, выявляются несплошности, в которых содержится графитоподобный нитрид бора. Выявленные особенности зеренной структуры образцов и структурного состояния границ между ними указывают, что при спекании при 2300 К развитие собирательной рекристаллизации проходит во всем объеме, а не только в системе нанодисперсных зерен, как это характерно для образцов, полученных при $T = 2100$ К.

Образцы на основе исходного состава ($c\text{BN} + \text{Al}$). В микроструктуре образцов, полученных при $T = 1750$ К, (рис. 3) имеются зерна $c\text{BN}$ двух диапазонов размеров (0.3–0.8 и 0.1–0.2 μm), а также зерна нитрида алюминия размерами 15–30 nm. О наличии борида алюминия в образцах сделать заключение нельзя, поскольку на микроэлектроннограммах наиболее сильные отражения борида алюминия весьма близки к сильным отражениям нитрида алюминия и $c\text{BN}$. Распределение нитрида алюминия среди зерен является однородным: на темнопольных изображениях в рефлексе 100_{AlN} видно, что нанодисперсные зерна AlN распределены в прослойках мелких зерен $c\text{BN}$, находящихся между более крупными (рис. 3). Это обуславливает тот факт, что в образце фактически имеются только межфазные границы $c\text{BN}-\text{AlN}$ и границы между нанозернами AlN , контакты между зернами $c\text{BN}$ практически полностью отсутствуют. В зернах нитрида бора наблюдаются лишь редкие группы дислокаций. Графитоподобный нитрид бора в образцах не обнаружен.

Образцы, полученные при $T = 2100$ К, (рис. 4) имеют тип микроструктуры, характерный для образцов, полученных при $T = 1750$ К: зерна нитрида бора находятся в оболочке более дисперсных зерен связки на основе нитрида алюминия. Диапазон размеров зерен нитрида бора практически не изменяется. В наиболее крупных зернах выявляются скопления дислокаций. Образцы беспористые. В них содержатся сплошные хорошо сформированные границы: как межфазные $c\text{BN}-\text{AlN}$, так и межзеренные $\text{AlN}-\text{AlN}$. Размеры зерен нитрида алюминия (100–150 nm) увеличены по сравнению с их размерами в образцах, полученных при $T = 1750$ К. Некоторое укрупнение зерен обусловлено развитием начальной стадии собирательной рекристаллизации в системе зерен нитрида алюминия, что подтверждается наличием между зернами хорошо сформированных тонких границ (рис. 4,б). При анализе микроэлектроннограмм от участков образцов, содержащих зерна нитридов бора и алюминия, хорошо выявляются рефлексы, сопутствующие единичным рефлексам 111 нитрида бора. Расчет показывает, что они соответствуют межплоскостному расстоянию 0.204 nm, что близко соответствующему расстоянию наиболее сильного отражения диборида алюминия 101 ($d = 0.2037$ nm).

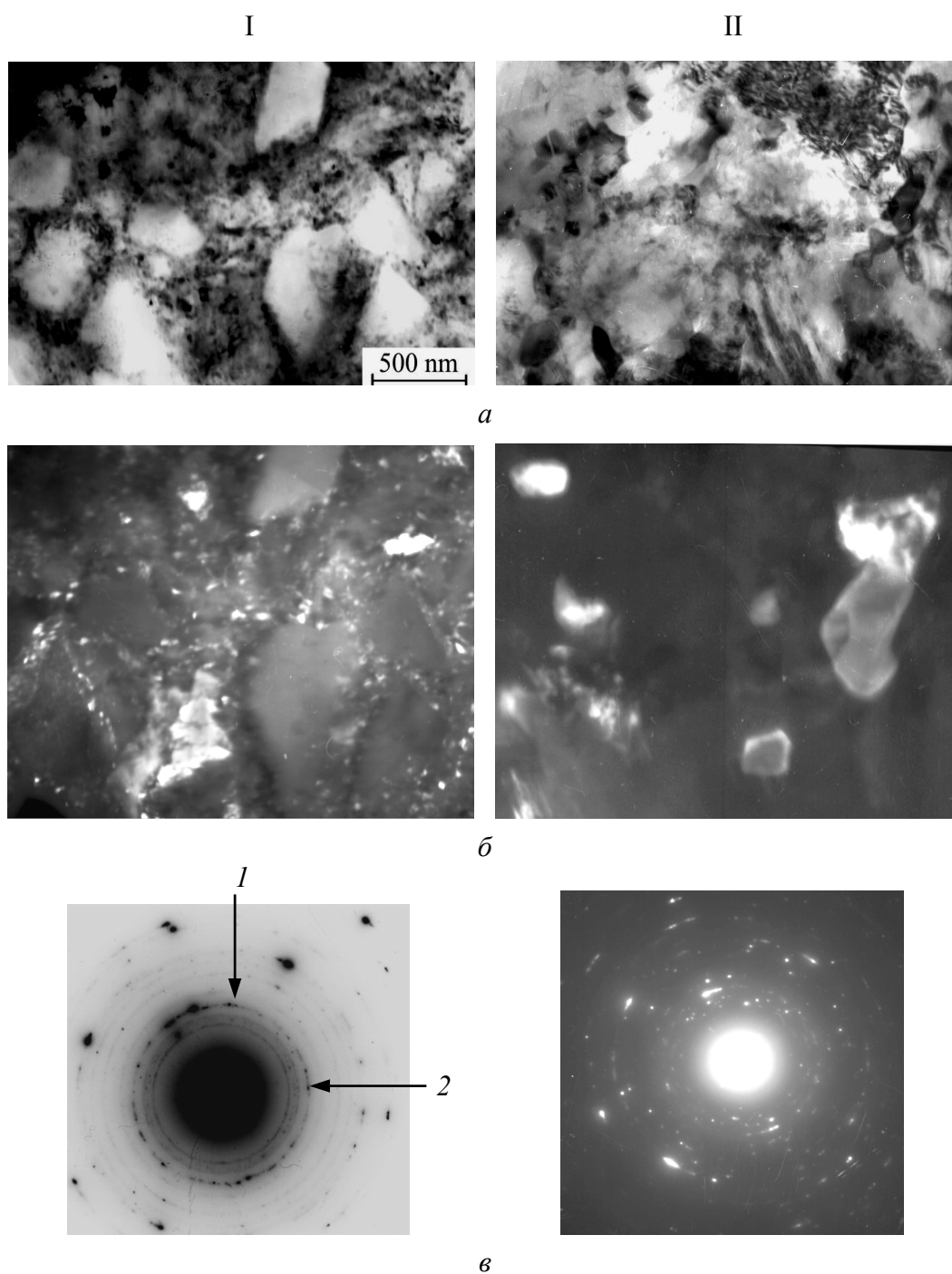


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение типичного участка зеренной структуры композита, полученного реакционным спеканием ($cBN + 10\% Al$) при $T = 1750$ К (I) и $T = 2100$ К (II): *a* – светлопольное, *б* – темнопольное, *в* – микроэлектроннограмма в рефлексах: I – 100_{AlN} (1) и 111_{cBN} (2); II – 100_{AlN}

Для образцов, полученных при $T = 2300$ К, характерно значительное укрупнение (до $0.3-1 \mu m$) зерен нитрида алюминия. Между такими зернами имеются тонкие границы, а в зернах – группы дислокаций. Размеры зерен

нитрида бора не изменяются, в них имеются скопления дислокаций, которые подобны наблюдаемым в образцах, полученных при $T = 2100$ К. В приповерхностных зонах зерен *c*BN проходит сильная фрагментация. Образцы являются пористыми, причем поры содержатся в стыках зерен, по межфазным (*c*BN–AlN) и межзеренным (AlN–AlN) границам. Образование пор в образцах с ростом температуры их спекания может быть объяснено развитием процессов ползучести при спекании. Подтверждением являются такие особенности зеренной микроструктуры образцов, как наличие тонких межзеренных (AlN–AlN) границ с появлением остроугольных пор в стыках зерен и формирование несплошностей в межфазных (AlN–*c*BN) границах. При этом в приповерхностных зонах зерен *c*BN, как было уже отмечено, проходит сильная деформация и фрагментация. Подобные структурные превращения обычно имеют место при деформации в условиях ползучести.

Результаты структурных исследований позволяют заключить, что механизмы структурных превращений при спекании монофазного сфалеритного нитрида бора и композита (нитрид бора + связка на основе нитрида алюминия) существенно различны. В первом материале начальная стадия при $T = 1750$ К проходит в условиях подавления поатомных диффузионных процессов в нитриде бора и поэтому контролируется только структурными превращениями в системе частиц различных размеров и различного структурного состояния. Поскольку частицы мелкой ($< 0.5 \mu\text{m}$) составляющей уже в исходном состоянии являются сильно фрагментированными, на их основе проходит рекристаллизация (первичная и последующая собирательная) при температуре спекания 2100 К. Это способствует тому, что в системе мелких зерен формируются сплошные границы межзеренного типа. В местах контакта мелких и крупных зерен локально возникают только такие границы. При спекании выше 2100 К развитие структурных превращений контролируется поатомными диффузионными процессами – имеет место собирательная рекристаллизация нитрида бора, что способствует укрупнению зерен. При этом этот процесс проходит сильно неоднородно по объему образцов.

В присутствии алюминия начальная стадия спекания при 1750 К определяется его химическим взаимодействием с *c*BN и образованием связующей фазы, в которой надежно идентифицируется методом электронной микродифракции только нитрид алюминия. Связующая фаза образуется в нанодисперсном состоянии и равномерно распределяется по границам зерен нитрида бора. Это способствует тому, что дальнейшее спекание материала проходит в отсутствие контактов между зернами нитрида бора (имеются контакты межфазные *c*BN–AlN и межзеренные AlN–AlN) и определяется присутствием связки. При 2100 К материал становится беспористым, в нем происходит формирование межфазных и межзеренных границ, при этом имеет место собирательная рекристаллизация нитрида алюминия. При более высоких температурах в композите осуществляется пластическая деформация путем ползучести, что способствует разуплотнению материала. Несплошности образуются как в связующей фазе (в стыках зерен), так и в межфазных границах.

Таблица 2

Характеристики PCBN в зависимости от состава шихты
и дисперсности порошков cBN

Характеристики	В данной работе			Киборит-1	Киборит-2
Средний размер частиц cBN в шихте, μm	0.6	0.6	0.6	5	30
Содержание нанофракции cBN в шихте, %	~ 15	~ 15	~ 15	0	0
Содержание Al в шихте, %	0	2	10	2	10
Плотность спеченных образцов ρ/ρ_0	0.95	0.96	0.96	0.99	0.99
Твердость (HK10), GPa	28 ± 1	—	31 ± 2	34	29
Твердость (HV5), GPa	—	26 ± 2	28 ± 1.5	—	—
Трещиностойкость, $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	—	10.5 ± 0.6	7.5 ± 0.5	8.4	10.5
Назначение материала для операции металлообработки	—	Финишной		Полуфинишной и черновой	

В табл. 2 приведены данные о микромеханических свойствах высокоплотных образцов (полученных при $T = 2100$ K) на основе порошков cBN (содержащих ~ 15% фракций нанодиапазона) монофазных и при содержании в исходной шихте 2 и 10% алюминия. Для сравнения приведены также свойства аналогичных материалов, получаемых из микропорошков, – киборита-1 и киборита-2. Видно, что монофазные поликристаллы cBN имеют более низкие значения твердости и плотности по сравнению с поликристаллами композиционного состава. Поликристаллы из порошка cBN, содержащего 15% нанофракций, с добавками 2 или 10% Al имеют значения твердости и

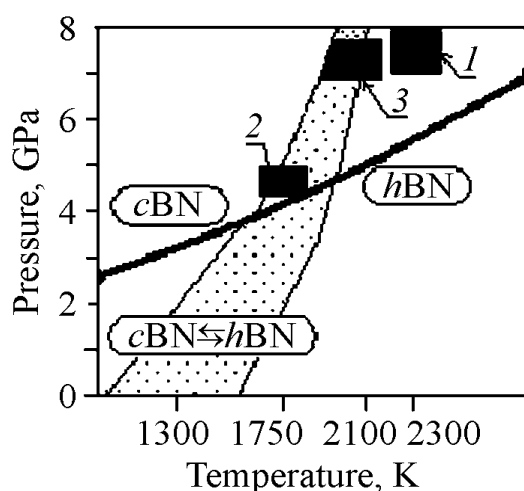


Рис. 4. p , T -области заключительной стадии реакционного спекания cBN с Al на фазовой диаграмме нитрида бора: 1 – киборит-1, 2 – киборит-2, 3 – новый материал с использованием порошка cBN, содержащего фракции нанодиапазона

трещиностойкости, близкие к значениям этих характеристик для поликристаллов из микропорошков. Тот факт, что в материале на основе cBN, содержащего 15% нанофракций, не удалось достичь повышения механических характеристик за счет увеличения протяженности межфазных границ в его микроструктуре, может быть объяснен более низкой плотностью материала, а также, скорее всего, неоднородностью микроструктуры по объему исследуемых образцов. Последнее определяется наличием нанодисперсной составляющей в исходном порошке, что обуславливает наличие нанодисперсной пористости в исходной прессовке и вы-

званное этим негомогенное распределение алюминия. В то же время поскольку такой материал в отличие от киборита-1 и киборита-2 имеет субмикроструктурную зеренную структуру, он может быть перспективным для финишных операций металлообработки.

По результатам изучения микроструктуры и свойств полученных и исследованных в данной работе PCBN можно предложить оптимальные p , T -области параметров их спекания (рис. 4).

Выводы

1. Комплексное изучение процессов спекания при высоких давлениях и температурах PCBN с размерами частиц $\leq 1 \mu\text{m}$, содержащего $\sim 15\%$ нанодисперсий, исследование структурообразования, а также оценка некоторых механических свойств монофазных поликристаллов $c\text{BN}$ и композитов, полученных реакционным спеканием с алюминием, позволило установить оптимальную область p , T -параметров спекания и получить новый PCBN, характеризующийся субмикронной зеренной структурой и гомогенным распределением фазовых составляющих. Механические свойства композита близки к таковым для известных материалов киборит-1 и киборит-2. Он может быть рекомендован для изготовления инструмента, предназначенного для финишных операций металлообработки.

2. Особенностью структуры монофазных поликристаллов $c\text{BN}$, полученных из порошков с 15% нанодисперсий, являются недостаточно прочные границы $c\text{BN}$ – $c\text{BN}$. При реакционном спекании этих порошков с предварительной пропиткой алюминием вместо непрерывного каркаса $c\text{BN}$, получаемого при спекании микропорошков, образуется высокодисперсная структура фазы $c\text{BN}$ в оболочке связующей керамики AlN , причем зеренная структура AlN близка к нанодиапазону. Релаксация трещин на межфазных границах $c\text{BN}$ – AlN обеспечивает трещиностойкость материала.

Работа выполнена при частичном финансировании по комплексной программе фундаментальных исследований НАН Украины на 2006 год «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» согласно распоряжению Президиума НАН Украины от 03.05.06 № 253, проект 118/06-Н.

1. J. Barry, G. Akdogan, P. Smyth et al., The 1st International Industrial Diamond Conference, 20–21 October 2005, Barselona, Spain (2005).
2. Sumiboron PCBN Blanks/ <http://www.sumitomodiamond.com/boron.htm>.
3. Polycrystalline cubic boron nitride (Amorite) /Element six, <http://www.e6.com/e6/intro.htm>.
4. А.В. Рагуля, В.В. Скороход, Тези конференції НАНСИС-2004, 12–14 жовтня 2004, Київ, Україна (2004), с. 34.
5. Н.П. Беженар, А.А. Шульженко, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Сверхтвердые материалы № 4, 24 (2002).

6. Н.В. Новиков, А.А. Шульженко, Н.П. Беженар и др., Инструментальный світ № 1, 10 (2002).
7. Н.П. Беженар, в кн.: Сверхтвердые материалы, Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов, А.А. Шульженко (ред.), ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, Киев (2003).
8. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов, ИСМ НАН Украины, Киев (2000).

N.P. Bezhenar, A.A. Shulzhenko, S.A. Bozhko, G.S. Oleynik

SINTERING OF POLYCRYSTALLINE MATERIALS ON THE BASIS OF CUBIC BORON NITRIDE FROM THE SUBMICRONIC POWDERS CONTAINING FRACTIONS OF NANOMETER PARTICLE SIZE

The formation of structure and properties of polycrystal at sintering powders of the cubic boron nitride *c*BN containing fractions of nanometer particle size, including the reaction sintering with aluminium has been studied. The experiment was carried out in a high pressure apparatus at $p = 7.7$ GPa, $T = 2100$ K. The density, hardness, crack-growth resistance and structure of the obtained samples were researched. The material obtained by the reaction sintering with Al of powders *c*BN, containing 15% of fractions of nanometer particle size, essentially differs in structure from similar materials from micropowders (kiborite-1 and kiborite-2). The AlN grain size is close to nanometer range. Such structure has determined increased crack-growth resistance of the material.

Fig. 1. Electron-microscope image of grain structure typical section for monophase material obtained at 1750 K: a – light-field, \bar{o} – dark-field; $\bar{\epsilon}$ – microelectron diffraction pattern

Fig. 2. Electron-microscope image of grain structure typical sections for monophase material obtained at 2100 (a) and 2300 K (\bar{o})

Fig. 3. Electron-microscope image of grain structure typical section for composite obtained by reaction sintering (*c*BN + 10% Al), $T = 1750$ K (I) and $T = 2100$ K (II): a – light-field, \bar{o} – dark-field, $\bar{\epsilon}$ – microelectron diffraction pattern in reflexes: I – 100_{AlN} (I) и 111_{cBN} (2); II – 100_{AlN}

Fig. 4. p , T -areas of a closing stage of reaction sintering *c*BN with Al on the phase diagram of boron nitride: 1 – kiborite-1, 2 – kiborite-2, 3 – a new material with use of *c*BN powder containing nanopowder fractions

PACS: 78.70.Dm, 78.70.En, 79.60.-i, 82.80.Ej, 82.80.Pv

A.I. Bykov, I.I. Timofeeva, A.V. Kovalev, L.P. Isayeva, A.V. Ragulya,
Ya.V. Zaulychny, O.Yu. Khyzhun

X-RAY EMISSION AND PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDIES OF INTERACTION OF NANOCRYSTALLINE TiN AND TiB₂ AFTER HIGH-PRESSURE SINTERING

Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine
3 Krzhyzhanivsky str., UA-03142 Kyiv, Ukraine

A few samples of nanocrystalline TiN–TiB₂ ceramics were synthesized by high-pressure (3.0 GPa) and high-temperature ($t = 1300–1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) sintering a mixture of TiN and TiB₂ nanopowders (80 wt.% TiN and 20 wt.% TiB₂) and the microhardness of the samples was determined. Peculiarities of the chemical bonding of the TiN–TiB₂ ceramics possessing the highest microhardness among the samples under consideration, mainly 29.65 ± 0.90 GPa, were studied in the present work using the X-ray emission and photoelectron spectroscopy methods. The X-ray emission spectra reflecting the energy distribution of the valence electronic states of the constituents (the N K α (N 2p-like states), B K α (B 2p-like states), Ti L α (valence Ti s,d-like states) and Ti K β_5 (Ti 4p-like states) bands) were measured for the mentioned ceramics and for the initial mixture of TiN and TiB₂ nanopowders. For the above substances the X-ray photoelectron core-level binding energies were evaluated as well. It has been established that, when synthesizing the nanocrystalline TiN–TiB₂ ceramics from the initial mixture of TiN and TiB₂ nanopowders, the half-widths of the X-ray emission Ti L α and Ti K β_5 bands decrease by $(0.5–0.6) \pm 0.2$ eV.

1. Introduction

Transition metal (TM) borides and nitrides of group IVB of the Periodic Table possess a unique combination of properties such as high melting point, hardness, low electrical resistivity, high thermal conductivity, and chemical stability [1–4]. Therefore, the above compounds are of great interest both in science and in technology. The chemical bonding in TM borides and nitrides of group IVB of the Periodic Table is a superposition of the covalent, metallic and ionic components [2,3]. As a result, the interpretation of the electronic structure of the compounds is rather difficult [3,4].

Many of physical and chemical properties of the compounds can be predicted and understood by considering their electronic structure. Due to the results of band-structure calculations of TiN [3,5–12] and TiB₂ [13–17] and of experimental

studies (using either X-ray emission, absorption or photoelectron spectroscopy methods) of these compounds [2,12,18–20], the occupied part of the valence band of titanium nitride and titanium diboride is determined mainly by the energy distribution of the Ti 3*d*-, Ti 4*p*- and N(B) 2*p*-like states. Additionally, for the above compounds, charge transfer in the direction from titanium atoms to nitrogen (boron) atoms and a strong Ti 3*d*–N(B) 2*p*-hybridization are characteristic. The main difference in the chemical bonding of the compounds is the existence of direct B–B bonds in titanium diboride, while direct N–N bonds are absent in titanium mononitride [1–4].

The purpose of this work is to investigate the character of chemical bonding in a material obtained due to interaction of titanium mononitride with titanium diboride at high pressure–high temperature conditions. It is well known that TiN crystallizes in a cubic structure of NaCl-type with lattice parameter $a = 0.4244$ nm, however TiB₂ in a hexagonal structure of AlB₂-type with lattice parameters $a = 0.3028$ nm and $c = 0.3228$ nm [4,21]. For investigation of peculiarities of the chemical bonding of a material obtained as a result of high pressure–high temperature treatments of a mixture of TiN and TiB₂ nanopowders, we have employed the X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) methods.

2. Experimental

A mixture of ultra-fine plasmochemical powders (synthesized and certificated by «Plasma & Ceramic Technologies» Ltd, Latvia) was chosen in the ratio 80 wt.% TiN and 20 wt.% TiB₂ as a precursor for obtaining a series of nanocrystalline TiN–TiB₂ ceramics. The powder sizes were found to be in the range 20 to 40 nm [22]. The synthesis of the ceramics was carried out in two stages. On the first stage, the mentioned mixture of ultra-fine TiN and TiB₂ powders was undergone

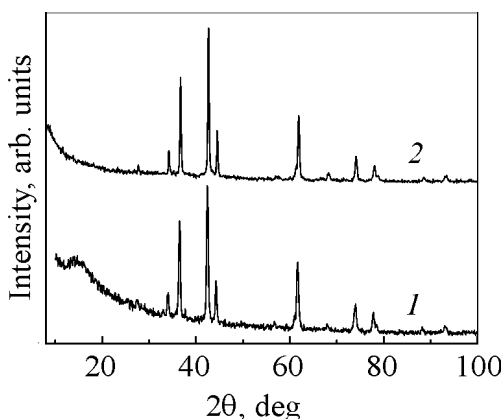


Fig. 1. Data of X-ray diffraction analysis of the pristine mixture of ultra-fine TiN and TiB₂ powders (1) and of the TK-4 ceramics obtained due to sintering the powders at 3.0 GPa and 1500°C for 3 min (2)

to high pressure (about 4 GPa, without heating) for granulating. On the second stage, the pressure was decreased to 3 GPa and the granulated mixture of TiN and TiB₂ was heated to 1300–1500°C for 1–5 min in order to obtain TiN–TiB₂ ceramics. Sintering conditions for obtaining 14 samples of TiN–TiB₂ ceramics are summarized in Table 1. As one can see from data listed in Table 1, the microhardness of the TiN–TiB₂ ceramics obtained due to the above-mentioned high pressure–high temperature treatments is within 17.48–29.65 GPa. It is well known that the hardness of solids is determined by peculiarities their chemical bonding.

Therefore, for our experimental study of chemical interaction of atoms in the TiN–TiB₂ ceramics, we have chosen the one possessing the highest microhardness among those obtained in the present high pressure–high temperature sintering, mainly the TK-4 ceramics (see Table 1). Due to the X-ray diffraction analysis carried out with a DRON-3 diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation (Fig. 1), the TK-4 ceramics consists of two phases, mainly titanium mononitride, TiN, with a lattice constant $a = 0.4245$ nm and titanium diboride, TiB₂, with lattice constants $a = 0.3025$ nm and $c = 0.3230$ nm. The above unit-cell parameters of the TK-4 ceramics differ slightly from those of the initial powder mixture: TiN ($a = 0.4242$ nm) and TiB₂ ($a = 0.3029$ nm and $c = 0.3236$ nm). Microscopy studies of the TK-4 ceramics have revealed that its grain sizes are within 90 to 120 nm [23].

Table 1

Sintering conditions and microhardness of nanocrystalline ceramics obtained due to high pressure–high temperature treatments of the ultra-fine TiN–TiB₂ powders

Specimen	Sintering conditions			Microhardness, GPa
	pressure, GPa	temperature, °C	duration, min	
TK-1	3	1300	1	23.47 ± 1.00
TK-2	3	1400	3	24.93 ± 1.80
TK-3	3	1300	3	22.99 ± 1.20
TK-4	3	1500	3	29.65 ± 0.90
TK-5	3	1600	3	25.87 ± 1.40
TK-6	3	1300	3	25.30 ± 1.90
TK-7	3	1400	3	26.71 ± 0.50
TK-8	3	1500	3	27.98 ± 1.70
TK-9	3	1600	3	23.43 ± 0.80
TK-10	3	1300	1	25.40 ± 0.70
TK-11	3	1300	5	21.08 ± 1.00
TK-12	3	1300	5	20.89 ± 0.70
TK-13	3	1600	5	22.42 ± 1.30
TK-14	3	1600	5	17.48 ± 0.70

The ultrasoft X-ray emission N $K\alpha$ and B $K\alpha$ ($K \rightarrow L_{II,III}$ transition) and Ti $L\alpha$ ($L_{III} \rightarrow M_{IV,V}$ transition) bands reflecting the energy distribution of the N $2p$ -, B $2p$ - and valence Ti s,d -like states, respectively, in the studied mixture of the ultra-fine TiN and TiB₂ powders and in the nanocrystalline TK-4 ceramics derived by high-temperature and high-pressure treatments of the powder mixture were obtained using two RSM-500 spectrometers. The N $K\alpha$ and Ti $L\alpha$ emission bands were derived using the RSM-500 spectrometer with a diffraction grating of 600 lines/mm and a radius of curvature $R \approx 6$ m. In the RSM-500 spectrometer used in the present work for studies of the B $K\alpha$ band, the dispersion element was a diffraction grating with 600 lines/mm and a radius of curvature $R \approx 2$ m. In the both spectrometers, the detectors were secondary electron multipliers VEU-6 with CsI photocathodes. Operating conditions of X-ray tubes in the present experiments were the following: accelerating voltage $U_a = 4$ kV and anode current $I_a = 10$ mA

when studying the B $K\alpha$ bands and $U_a = 5$ kV and $I_a = 11$ mA when measuring the N $K\alpha$ and Ti $L\alpha$ bands.

The fluorescent X-ray emission Ti $K\beta_5$ bands ($K \rightarrow M_{IV,V}$ transition), reflecting the energy distribution of the valence Ti p -like states, in the ultra-fine TiN–TiB₂ powder mixture and in the TK-4 ceramics were derived using a DRS-2 spectrograph equipped with an X-ray BKhV-7 tube (chromium anode). The Ti $K\beta_5$ bands were measured due to reflection from the (0001) plane of a quartz crystal prepared according to Johann (see Ref. [20] for details). Operating conditions of the BKhV-7 tube in the experiments were $U_a = 35$ kV and $I_a = 70$ mA.

The spectrometer/spectrograph energy resolutions were 0.2 eV in the case of measuring the B $K\alpha$ band, about 0.3 eV in the energy regions corresponding to the positions of the N $K\alpha$ and Ti $L\alpha$ bands, and better than 0.4 eV in the case of measuring the Ti $K\beta_5$ bands.

Measurements of the XPS core-level spectra were carried out in an ion-pumped chamber of an ES-2401 spectrometer having a base pressure less than $5 \cdot 10^{-8}$ Pa. In the mentioned spectrometer, the Mg $K\alpha$ radiation ($E = 1253.6$ eV) was used as a source of spectra excitation. The binding energy (BE) of 84.00 ± 0.05 eV of the XPS Au $4f_{7/2}$ core-level spectrum was used as a reference.

3. Results and discussion

In titanium diboride, TiB₂, with the structure of AlB₂-type, boron atoms can be viewed as those inserted into interstitials of the hexagonal lattice formed by titanium atoms [4]. Therefore, similar to TiN, a typical representative of the class of interstitial phases, titanium diboride can be also considered as a representative of such phases. Additionally, the similarity exists in chemical interaction of titanium atoms with boron and nitrogen atoms in TiB₂ and TiN, respectively. As Serebryakova and co-workers stress [4], when synthesizing titanium borides the charge transfer occurs from titanium atoms to boron atoms and the B sp^2 - and B sp^3 -like hybridization with the valence Ti s,d -like states takes place. The similar effect is characteristic of titanium nitrides, however the N sp^3 - and N s^2p^6 -like hybridization with the metallic valence s,d -like states is characteristic of this compound. Certainly, when sintering titanium diboride and titanium nitride one could expect the formation of a TiB₂–TiN solid solution. Nevertheless, it is well known that interaction of TiB₂ and TiN phases is rather difficult [4,24]. Due to studies of interaction of titanium diboride and titanium nitride made by Huang and Chen [25], the formation of a TiN layer on a TiB₂ surface was observed at 1400°C, however after 11 hour exposing at the mentioned temperature, in addition to TiN, boron nitride was also synthesized. Nevertheless, changes of lattice parameters of TiB₂ during its nitriding were not studied in Ref. [25]. It is believed that, in nanocrystalline states of TiB₂ and TiN phases their interaction will increase because of increasing defection and the surface energy of the phases in such a state [22]. Additionally, high pressure and temperature that increase lattice energy should assist this interaction. Such treatment was employed in the present work as it has been

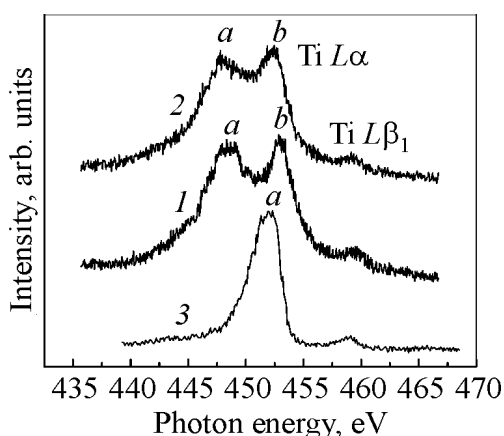


Fig. 2. X-Ray emission Ti $L\alpha$ bands of the pristine mixture of ultra-fine TiN and TiB_2 powders (1) and of the TK-4 ceramics obtained due to sintering the powders at 3.0 GPa and 1500°C for 3 min (2); for comparison, the band of pure metallic titanium is also presented (3)

bands of the pristine mixture of ultra-fine TiN and TiB_2 powders and of TK-4 ceramics, while only one feature «a» is typical of the band of pure metallic titanium (there are, certainly, a few additional features slightly resolved on the bands of the ceramics and the initial mixture of ultra-fine TiN and TiB_2 powders). Due to the results of experimental studies for the electronic structure of TiN and TiB_2 compounds summarized in monographs [2,4], the high-energy subband «b» of the Ti $L\alpha$ band is created by the Ti 3*d*-like states taking part in forming the metallic component of the chemical bonding of the above compounds, while the low-energy feature «a» of the band in titanium diboride and titanium mononitride is created by the Ti 3*d*-like states taking part in the formation of the covalent $d_{Ti}-p_{B(N)}$ bonds due to the Ti 3*d*-B(N) 2*p*-like hybridization. The relative intensities of the «a» and «b» subbands of the Ti $L\alpha$ emission band do not change significantly when sintering the pristine mixture of TiN and TiB_2 powders at high pressure–high temperature conditions and obtaining the TK-4 ceramics. However, the subband «b» of the Ti $L\alpha$ band in the pristine mixture of TiN and TiB_2 powders is positioned by about 0.5 eV towards higher photon energies as compared with that in the TK-4 ceramics. It is obvious that the Ti $L\alpha$ band of the pristine powder mixture is the superposition of the bands of constituent substances, mainly ultra-fine TiN and TiB_2 compounds. On the contrary, the Ti $L\alpha$ band of the TK-4 ceramics is the spectrum representing the energy distribution mainly of the valence Ti *s,d*-like states in the solid. Therefore, as data listed in Table 2 reveal, the half-width of the band decreases by about 0.6 eV when going from the pristine mixture of ultra-fine TiN and TiB_2 powders to the TK-4 ceramics obtained due to high pressure–high temperature sintering the powder mixture.

mentioned in the Experimental section. The presence of the interaction should be visible upon changes of shapes of the X-ray emission bands reflecting the energy distribution of the valence electronic states of the ceramic constituents and pristine mixture of the ultra-fine TiB_2 and TiN powders.

Fig. 2 shows results of measurements of the Ti $L\alpha$ emission bands in the two specimens under study, initial mixture of TiB_2 and TiN powders and obtained from the mixture at high pressure–high temperature conditions the nanocrystalline TK-4 ceramics. The band of pure metallic titanium, for comparison, is also presented there. From Fig. 2 it is apparent that the two-peak structure (features «a» and «b») is characteristic of the Ti $L\alpha$

Table 2

Half-widths (in eV) of the X-ray emission bands of the pristine mixture of ultra-fine TiN and TiB₂ powders and of the TK-4 ceramics obtained due to sintering the powders at 3.0 GPa and 1500°C for 3 min

Specimen	B $K\alpha$ band	N $K\alpha$ band*	Ti $L\alpha$ band	Ti $K\beta_5$ band**
Pristine mixture of ultra-fine TiN and TiB ₂ powders	4.5	3.3	8.7	7.0
Nanocrystalline TiN–TiB ₂ (TK-4) ceramics	4.3	3.2	8.1	6.5
Uncertainty	±0.2	±0.2	±0.2	±0.2

*The band superimposes the inner X-ray Ti L_1 line.

**Without any corrections for tails of the inner X-ray Ti $K\beta_{1,3}$ line superimposing the band.

The above results for the Ti $L\alpha$ band look to be in excellent agreement with those obtained when studying the Ti $K\beta_5$ band for the substances under consideration. Results of investigation of the Ti $K\beta_5$ bands in the pristine mixture of TiB₂ and TiN powders, the nanocrystalline TK-4 ceramics obtained from the mixture at high pressure–high temperature conditions and, for comparison, in pure metallic titanium are presented in Fig. 3. As Fig. 3 reveals, the main maxima «a» of the Ti $K\beta_5$ bands in the mixture of TiB₂ and TiN powders and in the TK-4 ce-

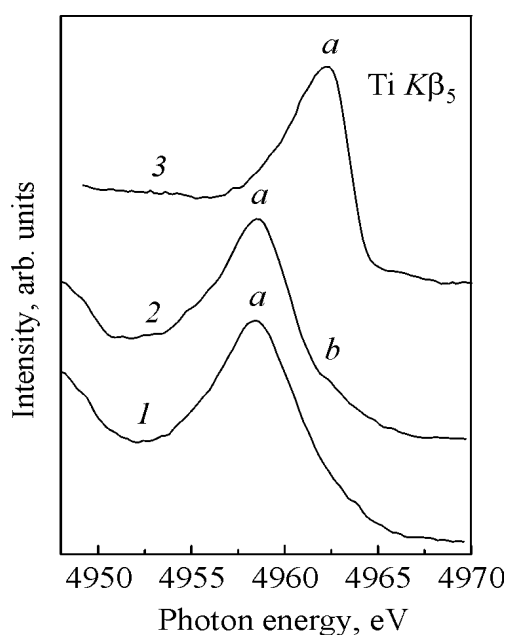


Fig. 3. X-Ray emission Ti $K\beta_5$ bands of the pristine mixture of ultra-fine TiN and TiB₂ powders (1) and of the TK-4 ceramics obtained due to sintering the powders at 3.0 GPa and 1500°C for 3 min (2); for comparison, the band of pure metallic titanium is also presented (3)

ramics are positioned by 3.8 ± 0.2 eV towards lower photon energies as compared with that of the band of pure metallic titanium. In accordance with the above results for the Ti $L\alpha$ band, the main maximum «a» of the Ti $K\beta_5$ band in titanium nitrides and borides is created by the Ti $4p$ -like states hybridized with the N(B) $2p$ -like states, while the high-energy feature «b», which is resolved on the spectrum of the TK-4 ceramics, is formed by the Ti $4p$ -like states taking part in the formation of the metallic Ti–Ti bonds in the TiB₂ and TiN compounds [2,4]. It is obvious that the energy position of the maximum «a» of the Ti $K\beta_5$ band does not change when going from the pristine mixture of TiN and TiB₂ powders to the TK-4 ceramics. However, the half-width of the Ti $K\beta_5$ band is higher by about 0.5 eV in the initial mixture of ultra-fine TiN and TiB₂ powders as compared with that in the

TK-4 ceramics studied (Table 2). Taking into account the same arguments as in the case for the Ti $L\alpha$ band, the above-mentioned decreasing the half-width of the Ti $K\beta_5$ band can be explained by the fact that the band of the pristine powder mixture represents the superposition of the bands of constituent compounds (TiN and TiB₂), while the band of the TK-4 ceramics is the spectrum representing the energy distribution of the Ti 4*p*-like states of a TiN–TiB₂ solid.

The investigation of the N $K\alpha$ bands in the initial mixture of ultra-fine TiN and TiB₂ powders and the TK-4 ceramics obtained from the powders after their high-pressure and high-temperature sintering reveals that the N $K\alpha$ band in the both samples superimposes the inner X-ray Ti L_1 line. This circumstance makes difficulties in determination of the true shape of the band in the samples under consideration. Results of our study reveal that the energy position of the maximum of the N $K\alpha$ band does not change when going from the pristine mixture of TiN and TiB₂ powders to the TK-4 ceramics. Our results allow to conclude that the peak intensity of the N $K\alpha$ band with respect to that of the Ti L_1 line is ca. 10% higher in the mixture of TiN and TiB₂ powders as compared to that in the TK-4 ceramics. For the two samples under study, the half-widths of the N $K\alpha$ band are similar (Table 2).

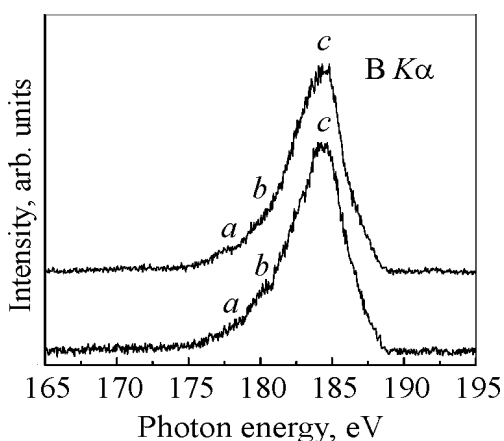


Fig. 4. X-Ray emission B $K\alpha$ bands of the pristine mixture of ultra-fine TiN and TiB₂ powders (1) and of the TK-4 ceramics obtained due to sintering the powders at 3.0 GPa and 1500°C for 3 min (2)

The X-ray emission B $K\alpha$ bands of the pristine mixture of TiN and TiB₂ powders and the TK-4 ceramics under consideration are presented in Fig. 4. For the both samples under study, the energy positions of the centers of gravity and of the maxima «*c*» of the B $K\alpha$ bands remain constant within the accuracy of ± 0.2 eV, and the half-width of the band does not change when going from the powder TiN–TiB₂ mixture to the TK-4 ceramics obtained by sintering the powders (Table 2). Nevertheless, as Fig. 4 shows, relative intensity of the low-energy feature «*b*» of the B $K\alpha$ band decreases from the value $I_b/I_c = 0.33 \pm 0.02$ to $I_b/I_c = 0.28 \pm 0.02$ and the fine-structure feature «*a*» of the band becomes

more pronounced when going from the TiN and TiB₂ powder mixture to the TK-4 ceramics obtained by high-pressure and high-temperature sintering the powders.

It should be mentioned that, on the first stage of sintering, mixtures of ultra-fine TiN and TiB₂ powders were undergone to high-pressure treatment at room temperature. And only after the mentioned treatment, the samples were heated to high temperature at high pressure as listed in Table 1. The so-called cold deformation on the first stage of sintering leads to appearance in the samples under

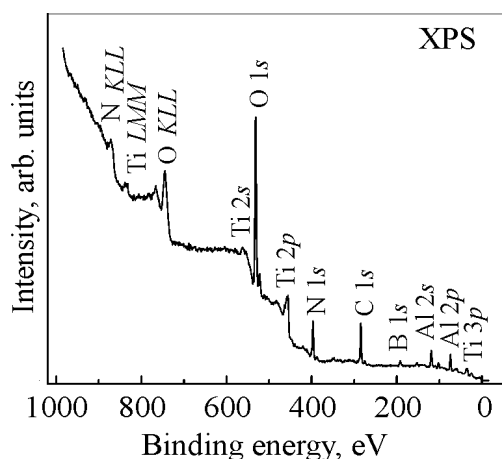


Fig. 5. Survey of X-ray photoelectron spectrum for the pristine mixture of ultra-fine TiN and TiB₂ powders (some additional signals originate from an aluminium plate in which the powders were pressed)

non-metal impurities in the bulks of TiN and TiB₂ powders and of the nanocrystalline TK-4 ceramics should be minor. In addition, as one can see from Fig. 4, the well-pronounced feature «b» of the B K α band vanishes almost completely when going from the pristine TiN and TiB₂ powder mixture to the TK-4 ceramics. As shown in Ref. [22], the feature «b» of the B K α band of TiB₂ is created by the B 2*p*-like states taking part in the formation of the B–B bonds in the compound. Therefore, decreasing the relative intensity of the feature «b» of the B K α band when synthesizing the TK-4 ceramics from the ultra-fine TiN and TiB₂ powder mixture may be an indication of the formation of new B–N bonds in the TK-4 ceramics. These phenomena can explain the rather high microhardness of the TiN–TiB₂ ceramics (17.48–29.65 GPa, Table 1). As it has been already mentioned, the existence of B–B-bonds is characteristic of transition metal diborides. Substitution of some boron atoms by nitrogen in TiB₂ should lead to the formation of B–N bonds, which are carriers of a number of very important properties, partly extremely high microhardness (close to that of diamond) and plasticity. A decrease of the lattice parameters *a* and *c* of TiB₂ when sintering the TK-4 ceramics from the TiN and TiB₂ powder mixture at high pressure–high temperature conditions (3.0 GPa, 1500°C, 3 min) may also indicate a possibility of the formation of B–N bonds in the ceramics studied. Indeed, lengths of the shortest B–B bonds in TiB₂ are equal to 0.175 nm, while those of B–N bonds in the lattice of sphalerite-like BN are about 0.157 nm. The decreasing half-widths of the Ti L α and Ti K β_5 bands when sintering the nanocrystalline TK-4 ceramics from the pristine TiN and TiB₂ powder mixture also confirms a statement about the creation of new bonds in the ceramic material.

It is necessary to mention that the present XPS studies indicate that the XPS N 1*s* and B 1*s* core-level binding energies do not change within accuracy of ± 0.1 eV

treatment of a number of defects, mainly vacancies and dislocations, which can be sewers for boron and nitrogen atoms increasing their mobility. The creation of vacancies in the non-metal sublattice of titanium nitride can be considered as «traps» for boron atoms as well as for other atoms, e.g. oxygen and carbon, which are present on the surfaces of pristine TiN and TiB₂ powders as the present XPS results reveal (Fig. 5). However, when studying the X-ray emission Ti K β_5 bands in the substances under consideration (Fig. 3), we did not detect the presence of the so-called Ti K β'' subbands associated neither with titanium oxide nor with titanium carbide.

Therefore, the presence of the above

when going from the pristine TiN and TiB₂ powder mixture to the TK-4 ceramics. This fact indicates that the charge state of the nitrogen and boron atoms do not change significantly when synthesizing the TK-4 ceramics from the ultra-fine TiN and TiB₂ powder mixture. Studies of the XPS Ti 2*p* core-level binding energies are in progress now. Such studies will allow us to set on a common energy scale all the X-ray emission spectra obtained in the present paper for the pristine ultra-fine TiN and TiB₂ powder mixture and for the TK-4 ceramics and to discuss in detail the question about the formation of new bonds in the ceramics.

4. Conclusions

It has been established that, when sintering the mixture of ultra-fine TiN and TiB₂ powders (80 wt.% TiN and 20 wt.% TiB₂) at high-pressure and high-temperature conditions (3.0 GPa, 1300–1500°C), interaction of these phases is observed and nanocrystalline TiN–TiB₂ ceramics with the microhardness of 17.48–29.65 GPa are synthesized. The crystal structure of the ceramics consists of two phases, mainly of cubic TiN and hexagonal TiB₂ components. When sintering the TK-4 ceramics possessing the highest microhardness, mainly 29.65 ± 0.90 GPa, the lattice parameters *a* and *c* of the TiB₂ phase decrease but the lattice parameter *a* of the TiN phase increases somewhat. The present X-ray emission spectroscopy data indicate that the half-widths of the Ti *L*α and Ti *K*β₅ bands decrease by $(0.5\text{--}0.6) \pm 0.2$ eV when obtaining the nanocrystalline TK-4 ceramics from the pristine mixture of TiN and TiB₂ powders. The energy positions of the maxima and of the centers of gravity of the N *K*α and B *K*α bands as well as their half-widths remain constant within experimental errors for the both substances under study. The present XPS core-level measurements reveal that the charge state of the nitrogen and boron atoms do not change significantly when synthesizing the TK-4 ceramics from the ultra-fine TiN and TiB₂ powder mixture.

This work was partly supported by STCU through the projects № 1836 and № 3101.

1. *L.E. Toth*, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York (1971).
2. *E.A. Zhurakovsky*, Electronic Structure of Refractory Compounds, Naukova Dumka, Kyiv (1976) (in Russian).
3. *A. Neckel*, Int. J. Quantum Chem. **23**, 1317 (1983).
4. *T.I. Serebryakova, V.A. Neronov, P.D. Peshev*, High-temperature Borides, Metallurgiya, Moscow (1991) (in Russian).
5. *V. Ern, A. Switendick*, Phys. Rev. **A137**, 1927 (1965).
6. *A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger, K. Schwarz*, J. Phys. **C9**, 579 (1976).
7. *L.I. Johansson, P.M. Stefan, M.L. Shek, R.A. Christensen*, Phys. Rev. **B22**, 1032 (1980).
8. *P. Blaha, K. Schwarz*, Int. J. Quantum Chem. **23**, 1535 (1983).

9. R. Eibler, M. Dorrer, A. Neckel, *Theor. Chim. Acta* **63**, 133 (1983).
10. P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel *et al.*, *Phys. Rev.* **B36**, 812 (1986).
11. S. Kim, R.S. Williams, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 1307 (1988).
12. L.I. Johansson, *Surf. Sci. Rep.* **21**, 177 (1995).
13. D.-C. Tian and X.-B. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 8765 (1992).
14. P. Rez, J.M. MacLaren, D.K. Saldin, *Phys. Rev.* **B57**, 2621 (1998).
15. K. Lie, R. Brydson, H. Davock, *Phys. Rev.* **B59**, 5361 (1999).
16. V. Milman, M.C. Warren, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 5585 (2001).
17. P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, R. Asokamani, *Phys. Rev.* **B63**, 045115 (2001).
18. V.A. Gubanov, G.P. Shveikin, E.Z. Kurmaev, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 201 (1977).
19. L.I. Johansson, A. Callenas, P.M. Stefan *et al.*, *Phys. Rev.* **B24**, 1883 (1981).
20. A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan, *X-Ray Spectra and Chemical Binding*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (1989).
21. H.J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, Butterworth, London (1967).
22. A.I. Bykov, I.I. Timofeeva, A.V. Kovalev *et al.*, *Nanostruct. Mater.* **2–6**, 29 (2005).
23. A.I. Bykov, A.V. Ragulya, I.I. Timofeeva *et al.*, *Proc. Third International Conf. «Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization» (MEE'2004)*, Katsiveli-Ponizovka, Crimea, Ukraine (2002), p. 208.
24. G.V. Samsonov, *Nitrides*, Naukova Dumka, Kyiv (1969) (in Russian).
25. J.-L. Huang, S.-Y. Chen, *Ceramics International* **21**, 77 (1995).

PACS: 61.46.+w, 62.50.+P, 66.35.+a, 75.47.GK, 75.75.+a

В.П. Пащенко¹, Ю.Ф. Ревенко¹, А.В. Пащенко¹, А.А. Шемяков¹,
В.Н. Варюхин¹, Н.Г. Касатка¹, С.Ю. Прилипко^{1,2}, Ю.С. Прилипко^{2,3},
Н.Г. Кисель^{1,2}, В.В. Нагорный¹

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ
НА СВОЙСТВА МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ НАНОПОРОШКОВЫХ
ПРЕССОВОК $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$

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

²Донецкий научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины
ул. Б. Комиссаров, 17а, г. Донецк, 83096, Украина

³Донецкий национальный технический университет МОН Украины
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина
E-mail: pashchen @ pashchen fti.ac.donetsk.ua

Различными методами (рентгеноструктурным, низкотемпературной адсорбцией аргона, магнитными, в том числе ЯМР ^{55}Mn , резистивным, магниторезистивным и гравиметрическим) исследовали структуру и свойства прессовок из магниторезистивных порошков $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$, полученных двумя различными технологиями: оксидно-солевой и совместным осаждением солей соответствующих металлов. Установлены структурные и гранулометрические различия нанопорошков обеих технологий и температурных зависимостей магнитной восприимчивости и удельного сопротивления. Анализ спектров ЯМР ^{55}Mn подтвердил различный характер и степень магнитной неоднородности, обусловленной неэквивалентностью окружения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , участвующих в электронно-дырочном обмене. Увеличение ВГД до 1.6 GPa приводит к уменьшению удельного сопротивления и энергии активации, к повышению плотности прессовок, коэрцитивной силы, магниторезистивного (MR) и барорезистивного (BR) эффектов, температурные зависимости которых свидетельствуют о туннельном механизме проводимости на межчастичных контактах.

1. Введение

В настоящее время наиболее интересными металлооксидными материалами являются редкоземельные манганиты с колоссальным магниторезистивным (CMR) эффектом [1–3]. Дискуссионную природу этого эффекта связывают с различными неоднородностями, среди которых особого внимания заслуживает наноструктурная. Из многочисленных по составу редкозе-

мельных манганитов в научном [4,5] и практическом [6,7] плане перспективны манганит-лантановые с избыточным сверхстехиометрическим марганцем [8,9], который, растворяясь в матричной перовскитовой структуре в виде наноструктурных кластеров, повышает MR-эффект [8,10].

Выяснению природы наноструктурных неоднородностей и их роли в CMR-эффекте способствует установление закономерностей влияния на свойства различных воздействий, в частности температуры T , магнитного поля H и, особенно, слабо исследованных высоких гидростатических давлений (ВГД), причем преимущественно только на керамике и тонких пленках [12–14].

Повышенный интерес представляют получение нанопорошковых манганит-лантан-стронциевых перовскитов различными технологиями и комплексные исследования влияния дисперсности порошков и ВГД на магнитные и резистивные свойства прессовок. Следует отметить, что если данные о влиянии ВГД на керамику [15,16], тонкие пленки [17,18] и монокристаллы [19,20] имеются, то по прессовкам, особенно из нанопорошков, практически отсутствуют.

2. Объекты исследований и технологические особенности их получения

Объектами исследований являлись прессовки из порошков, полученных двумя различными технологиями:

- 1) традиционной оксидно-солевой из смеси порошков Mn_3O_4 , $La(OH)_3$, $SrCO_3$ путем их механического смешения и измельчения (I система);
- 2) совместным осаждением нитратных солей соответствующих металлов [21] (II система).

Химический состав синтезированных порошков обеих систем близок к молярному составу $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3\pm\delta}$. Сверхстехиометрический марганец при таком составе может либо находиться в виде отдельной фазы Mn_3O_4 или Mn_2O_3 , либо растворяться в перовскитоподобной фазе с образованием наноструктурных плоскостных кластеров [22,23].

Различия физико-химических свойств порошков обеих систем и прессовок, сформированных различными ВГД, могут заключаться в дисперсности, фазовой и структурной неоднородностях, магнитных и транспортных свойствах. Полученные по различным технологиям и синтезированные при $950^\circ C$ (20 h) порошки, которые в дальнейшем подвергали одинаковому измельчению в агатовой ступке, существенно отличались удельной поверхностью ($S_1 = 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_2 = 5.9 \text{ m}^2/\text{g}$). Образцы изготавливали путем предварительного прессования ($P \approx 0.2 \text{ GPa}$) нанопорошков в металлической пресс-форме. Влияние ВГД [24,25] на свойства образцов исследовали после их допрессовки при $P = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 \text{ GPa}$.

3. Методы исследования

Основные методы исследований позволили определить:

- 1) рентгеноструктурный на установке ДРОН-3 в Cu -излучении – фазовый состав образцов, тип структуры и параметры решетки;

- 2) низкотемпературная (77 К) адсорбция аргона (БЭТ) – удельную поверхность S_{sp} порошков;
- 3) термогравиметрический – относительные изменения массы $\Delta m/m_0$ и плотности γ прессовок;
- 4) магнитный метод дифференциальной магнитной восприимчивости χ – температурные ($T = 77\text{--}400$ К) и полевые ($H = 0\text{--}0.6$ кОе) зависимости χ и коэрцитивную силу H_c в интервале $T = 77\text{--}400$ К (измерительное поле $H = 0.1$ Ое с частотой модуляции 600 Hz);
- 5) ЯМР ^{55}Mn [26–28] по методу «спин-эхо» – локальные магнитные и зарядовые состояния ионов марганца и неэквивалентность их окружения;
- 6) четырехконтактный резистивный – удельное сопротивление ρ и температуру фазового перехода T_{ms} в интервале $T = 77\text{--}450$ К;
- 7) магниторезистивный метод – MR-эффект $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$, где ρ_0 , ρ_H – сопротивление соответственно при $H = 0$, $H = 0.6$ и 2.3 кОе.

4. Результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным синтезированные при 950°C порошки обеих систем содержали в основном (65–100%) перовскитоподобный ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженный твердый раствор, состав которого близок к $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$. Порошки I системы содержали также небольшие количества $\text{La}(\text{OH})_3$ и SrMnO_3 . Причиной этого, возможно, мог быть неполный синтез или частичный распад твердого раствора. Физико-химические характеристики порошков обеих систем приведены в таблице.

Таблица

Физико-химические характеристики порошков двух различных технологий

Технология (система)	Фазовый состав, %			Параметры решетки		Удельная поверхность S_{sp} , м ² /г	Размер частиц D , нм
	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}(\text{OH})_3$	SrMnO_3	a , Å	α , deg		
I	65 ± 5	~ 20	~ 15	7.762	90.36	1.7	100
II	100	–	–	7.755	90.29	5.9	30

Отличительной особенностью порошков I системы является гетерофазность образцов, т.е. их большая фазовая и, по-видимому, мезо- и наноструктурная неоднородности при меньшей удельной поверхности, т.е. при большем размере D частиц. Для образцов I системы $D = 100$ нм, для образцов II системы – 30 нм. Для перовскитовой структуры порошков обеих систем характерны различия параметров решетки, в частности для образцов I системы параметр решетки a и степень ее ромбоэдрического искажения α выше.

Такие различия проявились и в спектре ЯМР ^{55}Mn прессовок обеих систем (рис. 1). Для структурно более неоднородных порошков I системы характерна и большая магнитная неоднородность, проявившаяся в более широком спектре ЯМР ^{55}Mn при несущественных различиях значений

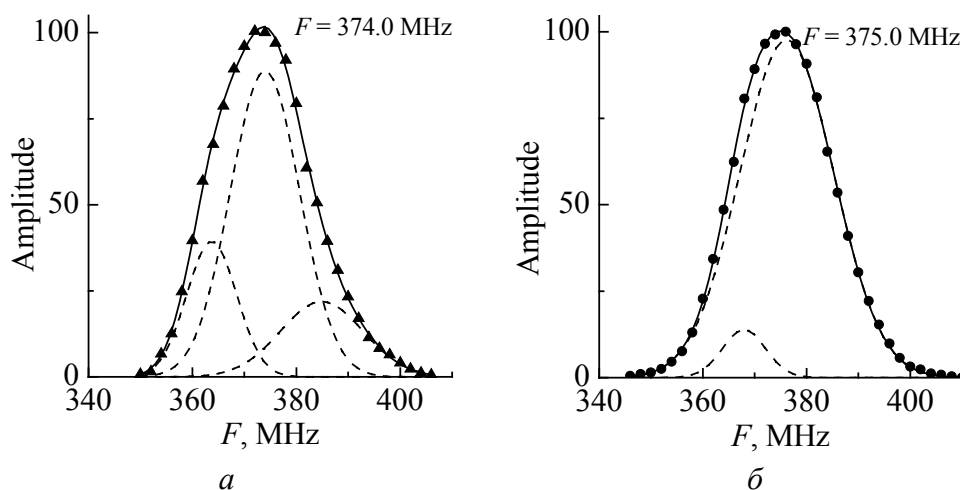


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{55}Mn (77 K) прессовок из порошков $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ I (a) и II (б) систем

основных резонансных частот ($F_1 = 374 \text{ MHz}$, $F_2 = 375 \text{ MHz}$). Компьютерное разложение спектров показало, что спектр порошков I системы разлагается на 3 составляющие (363.7; **374.0**; 384.9 MHz), а II системы – на 2 (361.0; **376.2** MHz). Выделенные значения относятся к основным резонансным частотам. Следует отметить близость времени спин-спиновой релаксации ($\tau_2 \approx 10 \text{ }\mu\text{s}$).

Различия спектров свидетельствуют о неэквивалентности магнитных состояний ионов марганца и обменных взаимодействий, связанных не только с различным соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, но и (что более интересно) с различным их окружением ионами La^{3+} , Sr^{2+} , вакансиями и плоскостными кластерами. Так, для основной матричной структуры различие значений амплитудных составляющих резонансных частот $\Delta F = 376.2 - 374.0 = 2.2 \text{ [MHz]}$ свидетельствует о большем соотношении $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ II системы и меньшей дефектности ее перовскитовой структуры. Поскольку твердый раствор основной перовскитовой фазы I системы обеднен La и Sr, которые находятся в других фазах $\text{La}(\text{OH})_3$ и SrMnO_3 , надо полагать, что перовскитовая структура I системы содержит большее количество сверхстехиометрического марганца и, соответственно, дефектов вакансионного и кластерного типа [8]. Заслуживает внимания и наличие в спектре I системы составляющей с частотой $F = 387 \text{ MHz}$, которая ближе к частоте локализованных состояний Mn^{3+} , а в спектре II системы – составляющей с $F = 368 \text{ MHz}$, которая ближе к Mn^{4+} . Это свидетельствует о большей степени окисления нанопорошков, полученных совместным осаждением.

Температурную зависимость магнитной восприимчивости прессовок обеих систем иллюстрирует рис. 2. Заслуживает внимания сильное температурное размытие магнитного фазового перехода обеих систем, причем для I системы более сильное. На температурной зависимости прессовок этой системы практически отсутствует пик, и с понижением температуры ($T < 200 \text{ K}$)

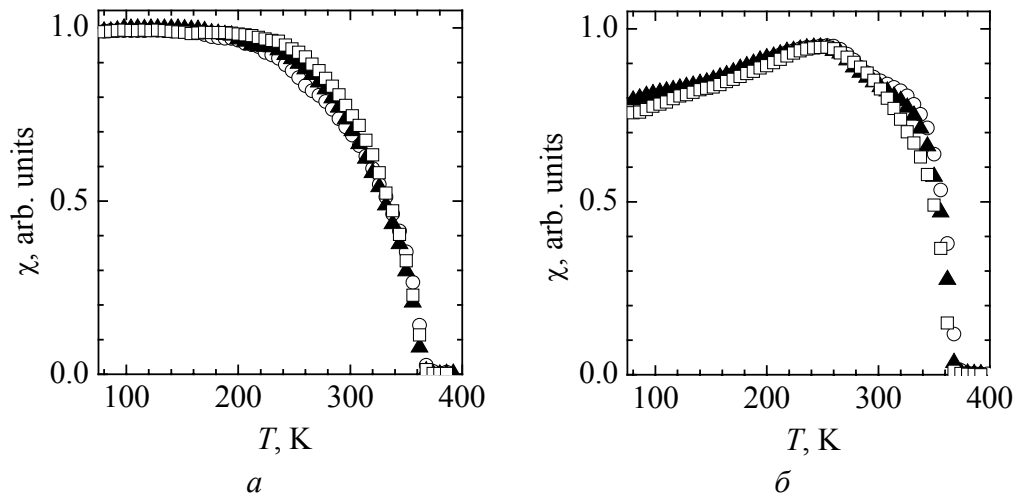


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости прессовок из порошков I (а) и II (б) систем для давлений P , GPa: \circ – 0, \blacktriangle – 0.4, \square – 1.6

магнитная восприимчивость не изменяется, что мы объясняем повышенной магнитной неоднородностью прессовок. Для прессовок I системы с увеличением давления прессования P наблюдаются слабая тенденция повышения температуры начала перехода в магнитоупорядоченное состояние и независимость температуры магнитного разупорядочения ($T = 365$ K) от P . Для прессовок II системы наблюдается (хоть и размытый) пик χ . Это свидетельствует о наличии магнитного фазового перехода при сравнительно меньшей неоднородности порошков этой системы. Трудно объяснить два размытых пика в прессовках II системы с $P = 0, 0.2, 0.4$ GPa. Можно предположить, что эти пики ($T = 275$ и 320 K) обусловлены плоскостным наноструктурным расслоением кластерного типа основной матричной структуры. Кластеры отличаются содержанием La,

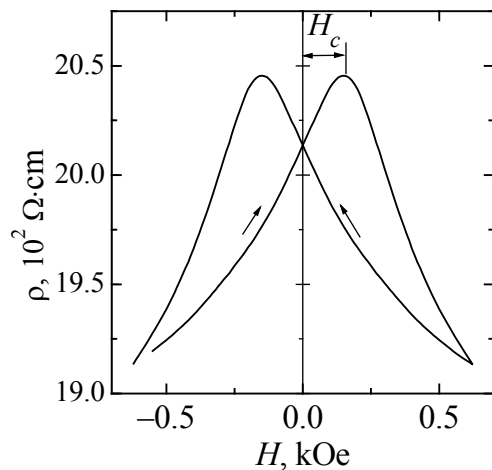


Рис. 3. Влияние магнитного поля H на удельное сопротивление ρ прессовок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ I системы, $T = 77$ K, $P = 0$

Sr и соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, а следовательно, и неэквивалентностью их окружения, что согласуется с наличием двух составляющих в спектре ЯМР ^{55}Mn (см. рис. 1,б). Температура магнитного разупорядочения ($T = 365$ K) прессовок II системы также не зависит от P , и ее значения близки со значениями для I системы. Это свидетельствует о близости химических составов прессовок обеих систем.

Влияние магнитного поля на удельное сопротивление ρ прессовок иллюстрирует рис. 3. Сравнительно небольшая величина коэрцитивной силы ($H_c < 0.2$ kOe) подтверждает магнитомягкий характер исследуемых образцов.

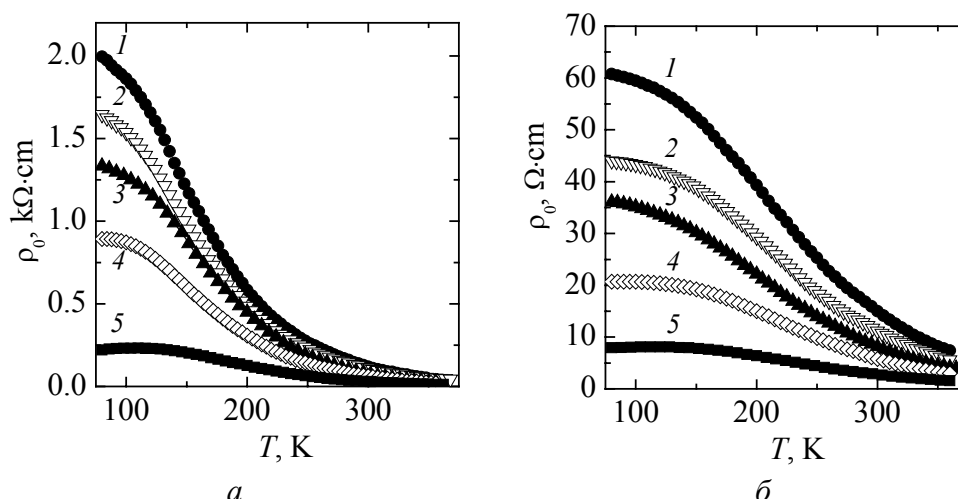


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления прессовок из порошков I (а) и II (б) систем для давлений P , GPa: \bullet – 0, ∇ – 0.2, \blacktriangle – 0.4, \diamond – 0.8, \blacksquare – 1.6

Температурная зависимость удельного сопротивления прессовок обеих систем (рис. 4) в интервале 77–400 К иллюстрирует полупроводниковый тип проводимости и отсутствие, в отличие от керамики и пленок, фазового перехода «металл–полупроводник». Резкое увеличение ρ при понижении температуры дает основание сделать предположение о туннельной природе проводимости на межчастичных контактах. В пользу этого свидетельствуют и меньшие значения ρ для меньших по размеру, более уплотненных порошков II системы.

Представляет интерес влияние ВГД на энергию активации E_a исследуемых прессовок (рис. 5). Следует отметить тенденцию к уменьшению E_a при повышении P . Это связано с улучшением межчастичных контактов и уменьшением

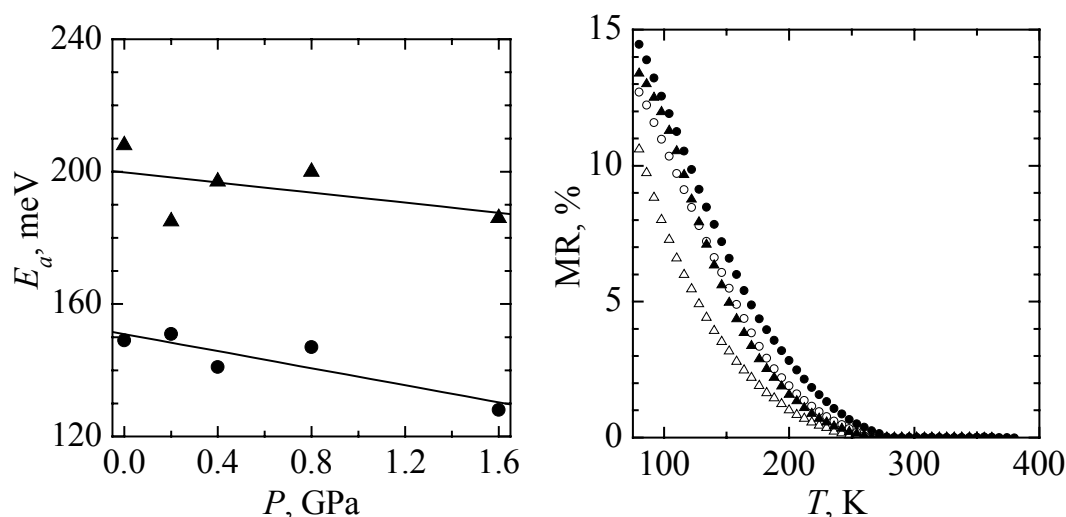


Рис. 5. Влияние ВГД на энергию активации прессовок из порошков I (\blacktriangle) и II (\bullet) систем

Рис. 6. Температурные зависимости MR-эффекта прессовок I (треугольники) и II (кружки) систем для давлений P , GPa: 0 – светлые значки, 1.6 – зачерненные

удельного сопротивления. Как и следовало ожидать, E_a для прессовок II системы (из меньших частиц) ниже при близком характере барической зависимости E_a .

Наибольший интерес при исследовании редкоземельных манганитов вызывает MR-эффект. Температурную зависимость MR-эффекта при $H = 2.3$ kOe для исследуемых прессовок иллюстрирует рис. 6. Резкое увеличение MR при понижении температуры подтверждает его туннельный характер. Следует отметить, что значение $MR > 10\%$ для La–Sr–Mn-систем считается сравнительно высоким даже для керамических образцов [11,15]. Из рис. 6 видно, что значения MR наших образцов находятся в интервале 11–15%, причем для более дисперсных порошковых прессовок II системы они выше. Как положительное, следует отметить и то, что эти значения MR были получены нами в сравнительно небольших магнитных полях ($H = 2.3$ kOe).

Влияние ВГД ($P = 0$ –1.6 GPa) на целый комплекс свойств иллюстрирует рис. 7. Плотность прессовок γ из более дисперсных порошков II системы выше (рис. 7,а). Установлено увеличение γ (на 22%) и относительного ее уплотнения $\Delta\gamma/\gamma_0$ (на 19%) за счет давления при повышении P до 1.6 GPa для образцов обеих систем. Характер барической зависимости плотности прессовок коррелирует с увеличением коэрцитивной силы H_c при повышении S_{sp} и P (рис. 7,б). Меньшим по размеру частицам прессовок II системы соответствуют более высокие значения γ и H_c .

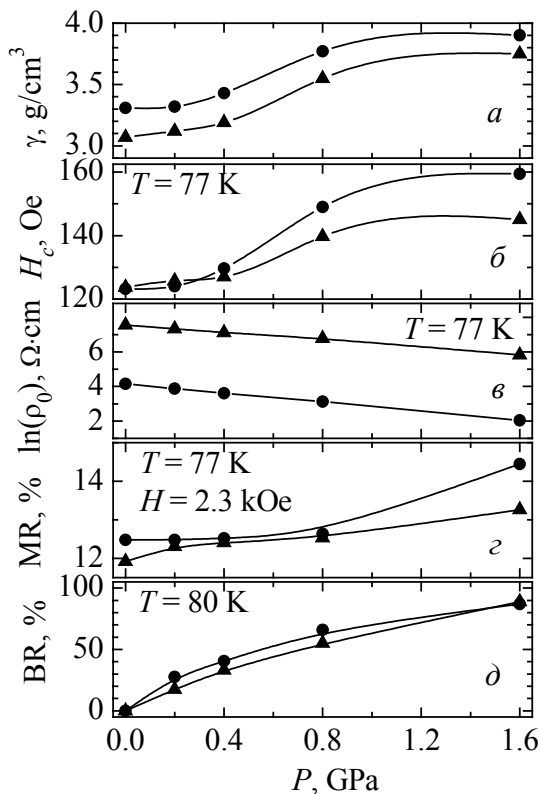


Рис. 7. Влияние ВГД на свойства нанопорошковых прессовок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ I (▲) и II (●) систем

Ближкий к линейному характер уменьшения $\ln(\rho_0)$ прессовок при повышении P (рис. 7,в) свидетельствует об активационной природе туннельного типа проводимости. Как и следовало ожидать, удельное сопротивление более уплотненных прессовок из более мелких частиц (II системы) ниже, причем на несколько порядков.

Влияние ВГД на MR-эффект ($T = 77$ K, $H = 2.3$ kOe) иллюстрирует рис. 7,г. Повышение P от 0 до 1.6 GPa приводит к увеличению MR-эффекта прессовок в 1.2 раза. Для I системы $\Delta MR = 1.4\%$, для II – 2.5%, т.е. для прессовок из более дисперсных порошков II системы повышение MR существеннее.

Поскольку давление (аналогично магнитному полю) понижает сопротивление прессовок, можно рассматривать не только MR,

но и BR-эффект: $BR = \Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_P)/\rho_0$, где ρ_0 – удельное сопротивление при $P = 0$, а ρ_P – при $P = 0.2, 0.4, 0.8, 1.6$ GPa. Влияние давлений на BR-эффект иллюстрирует рис. 7,д. Видно, что зависимости MR- и BR-эффектов близки по характеру, причем величина последнего значительно выше. В отличие от воздействия P на MR- и BR-эффекты, наблюдаемые непосредственно при измерениях [12,18,30], в нашей работе эффекты определяли в условиях последействия ВГД. Аналогичный характер поведения MR- и BR-эффектов при магнитном и барическом воздействии свидетельствует о близости природы влияния H и P на сопротивление, что проявляется в наноструктурных микронапряжениях и деформациях, в нашем случае – в нанопорошковых прессовках.

Выводы

На основании комплексных исследований нанопорошковых прессовок близкого химического состава ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$), полученных двумя различными технологиями и допрессованных ВГД ($P = 0\text{--}1.6$ GPa), сделаны следующие выводы.

1. Синтезированные при 950°C порошки обеих систем отличались фазовым составом, их удельной поверхностью ($S_1 = 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_2 = 5.9 \text{ m}^2/\text{g}$) и размером частиц ($D_1 = 100 \text{ nm}$, $D_2 = 30 \text{ nm}$).

2. Отличие спектров ЯМР ^{55}Mn исследуемых порошков связано с различиями их магнитной и структурной неоднородностей, степени окисленности, соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и неэквивалентности их окружения, обусловленной ионами La^{3+} , Sr^{2+} , точечными дефектами (вакансии) и наноструктурными плоскостными дефектами кластерного типа.

3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ нанопорошковых прессовок свидетельствуют об их высокой магнитной неоднородности, причем более высокой для образцов I системы.

4. Резкое увеличение удельного сопротивления прессовок и MR-эффекта обеих систем при понижении температуры свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости туннельного характера на межчастичных контактах.

5. Низкие значения коэрцитивной силы ($H_c \leq 0.2 \text{ kOe}$) нанопорошковых прессовок свидетельствуют об их магнитомягком характере.

6. Увеличение ВГД до $P = 1.6$ GPa приводит к повышению плотности прессовок и коэрцитивной силы образцов и практически линейному уменьшению $\ln(\rho)$ и энергии активации.

7. Наряду с MR наблюдается и BR-эффект, характер их барических зависимостей аналогичен, а величина BR-эффекта выше.

1. E.L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 327 (2001).
2. D.M. Edwards, Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).

3. *P. Mandal, B. Ghosh*, Phys. Rev. **B68**, 014422 (2003).
4. *М.Ю. Каган, К.И. Кугель*, УФН **171**, 577 (2001).
5. *В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов*, ФНТ **26**, 231 (2000).
6. *K. Machida, N. Hayashi, Y. Yoneda, J. Numazawa, M. Kohro, T. Tanabe*, J. Magn. Magn. Mater. **226–230**, 2054 (2001).
7. *В.П. Пащенко, М.И. Носанов, О.А. Шемяков, В.К. Прокопенко, В.Л. Дебелий, Э.Г. Куринний, Ю.С. Костенко, А.А. Редкозубов*, Високочутливий магніторезистор, Патент на винахід UA 95153 А, Бюл. № 3(2003).
8. *В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев*, Неорган. материалы **35**, 1509 (1999).
9. *V.P. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Paschenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, Yu. Bukhantsev, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szimczak*, J. Magn. Magn. Mater. **246**, 40 (2002).
10. *В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.Н. Варюхин, В.Н. Деркаченко, А.Д. Лойко, В.П. Дьяконов, Х. Шимчак, А. Гладчук*, Металлофиз. новейшие техн. **22**, № 12, 18 (2000).
11. *В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, А.В. Пащенко, Н.Г. Касатка, В.Н. Варюхин, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.З. Спусканюк, В.Я. Сычева, Ю.С. Прилипко, С.Ю. Прилипко*, ФТВД **16**, № 1, 72 (2006).
12. *С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, С.И. Харцев, В.А. Штаба*, Письма в ЖТФ **27**, № 11, 24 (2001).
13. *С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, В.А. Штаба, А.А. Шемяков*, ФНТ **27**, 761 (2001).
14. *K.V. Kamenev, G.J. McIntyre, Z. Arnold, J. Kamarad, M.R. Lees, G. Balakrishnan, E.M.L. Chung, D. McK Paul*, Phys. Rev. Lett. **87**, 167203 (2001).
15. *J.-S. Zhou, J.B. Goodenough*, Phys. Rev. **B68**, 054403 (2003).
16. *A. Sacchetti, M. Cestelli Guidi, E. Arcangeletti, A. Nucara, P. Calvani, M. Piccinini, A. Marcelli, P. Postorino*, Phys. Rev. Lett. **96**, 035503 (2006).
17. *K. Kamenev, G. Balakrishnan, M.R. Lees, D. McK Paul, Z. Arnold, O. Mikulina*, Phys. Rev. **B56**, 2285 (1997).
18. *В.П. Пащенко, С.С. Кучеренко, П.И. Поляков, А.А. Шемяков, В.П. Дьяконов*, ФНТ **27**, 1370 (2001).
19. *K.V. Kamenev, M.R. Lees, G. Balakrishnan et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2710 (2000).
20. *I. Medvedeva, A. Maignan, K. Barner, Yu. Bersenev, A. Roev, B. Reveau*, Physica **B325**, 87 (2003).
21. *Т.Ф. Лимарь, Н.Г. Кисель, И.Ф. Чередниченко, Л.П. Мудролюбова*, Неорган. материалы **10**, 1826 (1974).
22. *В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак*, ФТТ **45**, 870 (2003).
23. *В.П. Пащенко, G. Kakazei, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, Л.Т. Цымбал, В.П. Дьяконов, H. Szymczak, J.A.M. Santos, J.B. Sousa*, ФНТ **30**, 403 (2004).
24. *А.В. Олейник, П.И. Поляков, В.Г. Сынков*, ФТВД **4**, № 1, 88 (1994).
25. *V.E. Arkhipov, V.S. Gaviko, K.M. Demchuk, V.P. Dyakina, A.V. Korolev, Y.M. Mukovski, E.A. Neifeld, R.V. Pomotsev*, JETP Lett. **71**, 114 (2000).
26. *Gz. Kapusta, P.C. Riedi, M. Sikora, M.R. Ibarra*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4216 (2000).

27. V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, V.K. Prokopenko, V.N. Derkachenko, O.P. Cherenkov, V.I. Mihajlov, V.N. Varyukhin, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **220**, 52 (2000).
28. M.M. Savosta, P. Novak, Phys. Rev. Lett. **87**, 137204 (2001).
29. J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Phys. Rev. Lett. **62**, 3234 (2000).
30. С.С. Кучеренко, В.И. Михайлов, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, В.А. Штаба, В.П. Дьяконов, Письма в ЖТФ **27**, № 15, 38 (2001).

V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, A.V. Pashchenko, A.A. Shemyakov, V.N. Varyukhin, N.G. Kasatka, S.Yu. Prylipko, Yu.S. Prylipko, N.G. Kisel, V.V. Nagorny

EFFECT OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE ON PROPERTIES OF MAGNETORESISTIVE $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ NANOPOWDER PRESSINGS

Different methods (X-ray diffraction, low-temperature adsorption of argon, magnetic – the ^{55}Mn NMR inclusive, resistive, magnetoresistive, gravimetric) have been used to investigate structure and properties of magnetoresistive $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ powder pressings prepared by two technologies, such as the oxide-salt one and the joint precipitation of salts of the respective metals. Differences in structure and granulometric composition and in temperature dependences of magnetic susceptibility and resistivity have been determined for powders prepared by the both technologies. The analysis of ^{55}Mn NMR spectra has confirmed that there are differences in the character and degree of magnetic nonuniformity due to nonequivalent surrounding of Mn^{3+} and Mn^{4+} ions participating in the electron-hole exchange. HHP increase to 1.6 GPa results in the decrease of resistivity and activation energy and in the increase of the density of pressings, coercive force, magnetoresistive (MR) and baroresistive (BR) effects with the temperature dependences pointing to the tunnel mechanism of conductivity at interparticle contacts.

Fig. 1. ^{55}Mn NMR spectra (77 K) of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ powder pressings of I (a) and II (b) systems

Fig. 2. Temperature dependences of magnetic susceptibility of pressings from powders of I (a) and II (b) systems for pressures P , GPa: \circ – 0, \blacktriangle – 0.4, \square – 1.6

Fig. 3. Effect of magnetic field H on resistivity ρ of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ pressings of the I system, $T = 77$ K, $P = 0$

Fig. 4. Temperature dependences of resistivity of pressings from I (a) and II (b) systems for pressures P , GPa: \bullet – 0, ∇ – 0.2, \blacktriangle – 0.4, \diamond – 0.8, \blacksquare – 1.6

Fig. 5. HHP effect on activation energy of pressings from powders of I (\blacktriangle) and II (\bullet) systems

Fig. 6. Temperature dependences of magnetoresistive effect for pressings of I (triangles) and II (circles) systems for pressures P , GPa: 0 – light symbols, 1.6 – dark symbols

Fig. 7. HHP effect on properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ nanopowder pressings of I (\blacktriangle) and II (\bullet) systems

PACS: 61.10.Nz, 71.30.+h, 75.50.Dd, 76.60.-k

В.А. Бородин, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, А.С. Мазур, Т.Н. Тарасенко

МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА САМОДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА ПРИ НОРМАЛЬНОМ И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИЯХ

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

Исследованы магнитные, транспортные и резонансные (ЯМР) свойства серии самодопированных манганитов лантана La_xMnO_3 ($x = 1.0, 0.97, 0.94, 0.90, 0.815$) при нормальных и высоких давлениях. Показано, что при увеличении степени нестехиометрии образцы становятся более магнитно-упорядоченными и меняют характер проводимости от полупроводникового ($d\rho/dT < 0$) к металлическому ($d\rho/dT > 0$) при низких температурах. Высокое (~ 12 kbar) гидростатическое давление вызывает переход образца с $x = 0.94$ из полупроводникового в металлическое состояние. Полученные значения барических коэффициентов $dT_C/dP = 1.44, 2.3$ и 2.1 K/kbar при $x = 0.94, 0.90$ и 0.815 соответственно близки к значениям, полученным для допированных составов. Обнаружена корреляция резонансных и транспортных свойств исследованной серии образцов.

1. Введение

Стехиометрический манганит лантана LaMnO_3 – это антиферромагнитный (AFM) изолятор A -типа, имеющий температуру Нееля $T_N = 140$ К. Допирование исходного LaMnO_3 двухвалентными ионами (Ca, Sr, Ba и т.д.) в узлах La существенно изменяет его магнитные и транспортные свойства. Помимо допирования двухвалентными ионами, свойства исходного LaMnO_3 можно изменить, нарушая его стехиометрию, т.е. создавая вакансии в узлах La или Mn. Свойства таких «самодопированных» составов и влияние на них внешних воздействий, например высокого гидростатического давления, изучены значительно меньше, чем для допированных составов [1–5]. Кроме того, имеющиеся литературные данные сильно отличаются друг от друга ввиду разных условий синтеза образцов. Нами была поставлена задача исследовать серию La-дефицитных образцов, полученных при одинаковых условиях и перекрывающих широкий диапазон степени нестехиометрии исходного LaMnO_3 .

2. Эксперимент

Серия поликристаллических образцов $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($\text{La}/\text{Mn} = 1.0, 0.97, 0.94, 0.90, 0.815$) была синтезирована по стандартной керамической технологии. Выбор диапазона изменений La/Mn сделан согласно фазовой диаграмме [6]. В качестве исходных материалов были взяты предварительно прокаленные окислы La_2O_3 и MnO_2 высокой степени чистоты. Первоначальный обжиг производили при 1000°C в течение 28 h, затем образцы были размолоты, спрессованы и окончательный обжиг был проведен при 1100°C в течение 30 h на воздухе.

Кристаллическую структуру полученных образцов изучали методом рентгеновской дифракции в K_α -излучении Ni. Все образцы имели ромбоэдрическую структуру $R\bar{3}c$, посторонние фазы не были обнаружены даже при соотношении $\text{La}/\text{Mn} = 0.815$. Параметры решетки образцов и полные химические формулы приведены в таблице. Содержание Mn^{4+} и δ оценивали на основании данных исследований [2,6,7]. Подобный анализ связи структуры с ионным составом самодопированных манганитов был проведен в работах [8,9].

Таблица

Параметры структуры образцов

Образец	Параметр решетки a , Å	α , deg	Объем решетки V , Å ³	Содержание Mn^{4+} , %	δ	Формула соединения
$\text{L}_{1.00}$	5.523	60.56	241.3	12	0.06	$\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.98}\text{O}_3$ ($\text{La}_{0.98\pm0.02}$)($\text{Mn}_{0.98\pm0.02}$) O_3
$\text{L}_{0.97}$	5.477	60.66	235.8	—	—	—
$\text{L}_{0.94}$	5.482	60.55	235.9	24	0.03	$\text{La}_{0.93}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_3$ ($\text{La}_{0.93\pm0.07}$)($\text{Mn}_{0.99\pm0.01}$) O_3
$\text{L}_{0.90}$	5.479	60.63	235.9	22	−0.04	$\text{La}_{0.90}\text{MnO}_{2.96}$ ($\text{La}_{0.9\pm0.1}$) $\text{MnO}_{2.94\pm0.04}$
$\text{L}_{0.815}$	5.484	60.55	236.2	—	—	—

Удельное электросопротивление образцов ρ измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе. Начальную магнитную восприимчивость χ регистрировали радиочастотным методом на частоте 1 МГц. Высокие гидростатические давления до 12 kbar (при $T = 300$ К) создавали в контейнере типа цилиндр–поршень с фиксированным объемом. Средой, передающей давление, являлся полиэтилсилоксан ПЭС-5. Величину давления измеряли манганиновым манометром, температуру в диапазоне 77–300 К — термпарой медь–константан. Исследования ЯМР ^{55}Mn выполнены на импульсном некогерентном спектрометре с разверткой частоты и аналоговым накоплением сигнала.

3. Результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости. Для образца $L_{1.0}$ данные, полученные с помощью СКВИД-магнетометра, приведены в [10]. Наблюдаются переходы в ферромагнитное состояние для образцов $L_{0.94}$, $L_{0.90}$ и $L_{0.815}$, причем для последнего такой переход наиболее резкий. Можно заключить, что образец $L_{0.815}$ самый магнитно-однородный из всех ферромагнитных образцов.

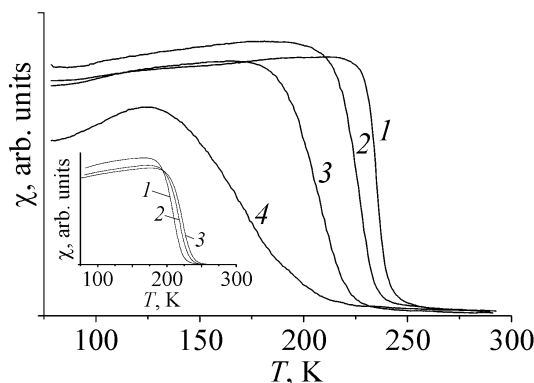


Рис. 1. Начальная радиочастотная магнитная восприимчивость образцов La_xMnO_3 при нормальном давлении: 1 – $L_{0.815}$, 2 – $L_{0.90}$, 3 – $L_{0.94}$, 4 – $L_{0.97}$. На вставке показано влияние на магнитную восприимчивость образца $La_{0.94}$ высокого давления P , kbar: 1 – 0, 2 – 7.95, 3 – 11.77

Для образца $L_{0.97}$ характерен размытый переход с широким максимумом при $T = 125$ К. Согласно [10] зависимость $\chi(T)$ образца $L_{1.0}$ имеет практически такой же вид с максимумом при $T = 60$ К. Подобные температурные зависимости восприимчивости обычно характерны для суперпарамагнитных или спин-стекольных состояний, что свидетельствует о сильной магнитной неоднородности. Учитывая данные таблицы, можно отметить качественное различие в поведении допированных и «самодопированных» манганитов. В допированных (La–Sr) манганитах температура магнитного упорядочения, вызванного механизмом двойного обмена, растет от $T_C = 145$ до 370 К при увеличении содержания Mn^{4+} от 10 до 30% [11]. В исследованных самодопированных манганитах уменьшение содержания Mn^{4+} (которое близко к оптимальному для допированных двухвалентными металлами) от 24 до 22% вызывает не падение, а рост T_C и переход к магнитно более однородным состояниям. Причиной такого поведения, на наш взгляд, является понижение дефектности марганцевой подсистемы вследствие уменьшения концентрации вакансий от 2% в образце $L_{0.94}$ до ~ 0 в образце $L_{0.9}$, поскольку вакансии Mn вызывают фрустрацию магнитного порядка. Очень наглядно это показано в работе [7] на образцах $LaMn_yO_3$, где видно, что образец с 5% вакансий Mn ферромагнитен при $T_C \approx 175$ К, в то время как образец с 10% вакансий не испытывает магнитного упорядочения. На вставке рис. 1 показано влияние высокого давления на поведение магнитной восприимчивости образца $L_{0.94}$. Отмечается рост T_C под давлением со скоростью 1.44 К/kbar.

Температурные зависимости удельного сопротивления при нормальном и высоком гидростатическом давлении представлены на рис. 2. Зависимость

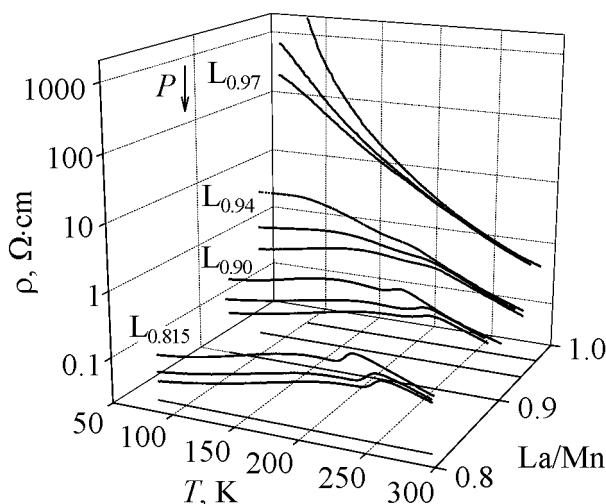


Рис. 2. Удельное электрическое сопротивление La_xMnO_3 при разных давлениях P , kbar: для $L_{0.97}$ – 0, 6.42, 11.63; для $L_{0.94}$ – 0, 7.77, 11.8; для $L_{0.90}$ – 0, 7.95, 11.45; для $L_{0.815}$ – 0, 7.77, 10.87

$\rho(T)$ образца $L_{1.0}$ приведена в [10]. Зависимости $\rho(T)$ образцов $L_{1.0}$ и $L_{0.97}$ имеют полупроводниковый характер, образец $L_{0.94}$ отличается широким максимумом ρ при 105 K и тенденцией перехода к металлическому типу проводимости, а образцы $L_{0.90}$ и $L_{0.815}$ демонстрируют часто встречающийся двухпиковый характер зависимости $\rho(T)$ [12] с металлической проводимостью при низких температурах.

Проводимость образца $L_{0.97}$ даже при максимальном давлении остается полупроводниковой, хотя ρ падает при 100 K почти в 30 раз. Ферромагнитный изолирующий (FMI) образец $L_{0.94}$ показывает переход в ферромагнитное металлическое (FMM) состояние, индуцируемый давлением, и уменьшение удельного сопротивления при 100 K в ~ 8.5 раза. Очень близкий результат ранее получен в работе [13] для монокристалла $\text{La}_{0.94}\text{Mn}_{0.98}\text{O}_3$, в котором металлическое состояние при температуре ниже $T_C = 210$ K реализовалось при давлении 9.4 kbar. FMM-образцы $L_{0.90}$ и $L_{0.815}$ не изменяют характера металлической проводимости под давлением (уменьшение сопротивления при 100 K в 3.5 и 2.5 раза соответственно).

Учитывая близость высокотемпературного максимума $\rho(T)$ к T_C для образцов $L_{0.90}$ и $L_{0.815}$, из зависимостей $\rho(T, P)$ определены барические коэффициенты dT_C/dP , равные 2.3 и 2.1 K/kbar соответственно. Полученные барические коэффициенты можно сравнить со значением 1.7 K/kbar для $\text{La}_{0.94}\text{Mn}_{0.98}\text{O}_3$ [13], а также со значениями 3.67 K/kbar для слабодопированного $\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{MnO}_3$ и 1.57 K/kbar для оптимально допированного $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [14].

Спектры ЯМР ^{55}Mn при 77 K приведены на рис. 3. Как видно, у всех образцов наблюдается одиночная линия поглощения, амплитуда которой монотонно уменьшается от $L_{0.815}$ к $L_{1.00}$. Характерно, что резонансная частота (~ 370 MHz) и ширина линии (~ 50 MHz) одинаковы для всех образцов. Спектры очень хорошо отвечают условию быстрого электронного $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ обмена. Лишь небольшое низкочастотное крыло в районе 320 MHz свидетельствует о присутствии ионов Mn^{4+} , не участвующих в обмене. Обычно их приписывают границам

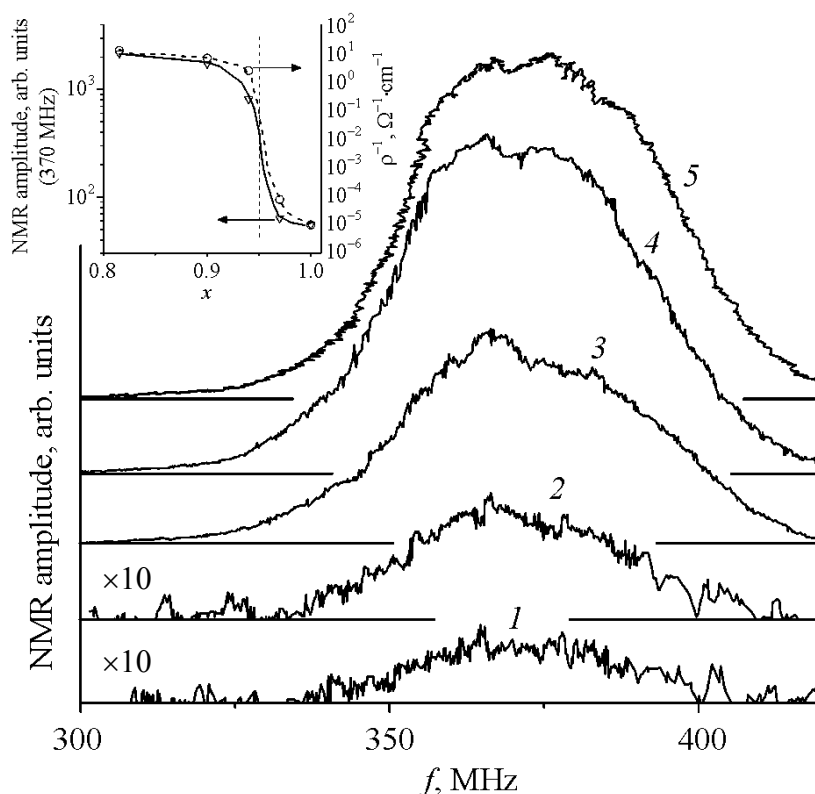


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{55}Mn образцов La_xMnO_3 при 77 К: 1 – $\text{L}_{1.00}$, 2 – $\text{L}_{0.97}$, 3 – $\text{L}_{0.94}$, 4 – $\text{L}_{0.90}$, 5 – $\text{L}_{0.815}$. На вставке представлены зависимости амплитуды спектров ЯМР при частоте 370 МГц и проводимости образцов от степени нестехиометрии

ферромагнитных кластеров или поверхности наночастиц [15,16]. Столь слабое проявление ЯМР Mn^{4+} свидетельствует, по-видимому, о том, что кластеры в исследованных образцах имеют мезоскопические размеры.

Отметим, что ширина линии ЯМР «самодопированных» манганитов (~ 50 МГц) приблизительно в 2.5 раза больше, чем для оптимально допированного $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ (~ 20 МГц) [17]. Уширение, вероятно, связано с меньшей подвижностью носителей в «самодопированных» манганитах по сравнению с оптимально допированными ввиду их большей неоднородности и коррелирует с тем фактом, что удельное сопротивление «самодопированных» манганитов на несколько порядков больше, чем допированных. Спектры ЯМР, отвечающие ферромагнитным кластерам, имеют одинаковую форму как для FMI-состояния (образцы $\text{L}_{1.00}$, $\text{L}_{0.97}$), так и для FMM-состояния ($\text{L}_{0.90}$, $\text{L}_{0.815}$). Такое постоянство формы спектров резко контрастирует со случаем слабодопированного $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, спектр которого [17] простирается от 310 до 470 МГц и состоит из трех широких линий Mn^{4+} , $\text{Mn}^{4+/3+}$ и Mn^{3+} .

Наиболее интересной особенностью спектров на рис. 3 является большое монотонное увеличение интенсивности резонансной линии при переходе от полупроводникового образца $\text{L}_{1.00}$ (интенсивность 55 arb. units) к металлическому $\text{L}_{0.815}$ (2300 arb. units). Поскольку коэффициенты усиления ЯМР η об-

разцов различаются незначительно, такое повышение интенсивности однозначно свидетельствует о росте суммарного объема ферромагнитных кластеров при увеличении степени самодопирования.

4. Выводы

Сопоставляя данные рис. 1, 2, можно классифицировать образцы следующим образом: $L_{1.0}$ и $L_{0.97}$ – спин-стекольные (или суперпарамагнитные) изолирующие; $L_{0.94}$ – FMI; $L_{0.90}$ и $L_{0.815}$ – FMM.

Сравнивая барические коэффициенты, можно заключить, что интеграл двойного обмена «самодопированных» манганитов при сжатии изменяется приблизительно с той же скоростью, что и допированных манганитов.

Из вставки рис. 3 видна явная корреляция между зависимостями удельной проводимости и интенсивности спектров ЯМР. Соотношение La/Mn , отвечающее перколяционному пределу и переходу из FMI- в FMM-состояние, составляет ~ 0.95 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № Ф7/471–2001).

1. I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, M. Tovar, H. Szymczak, K. Bärner, Phys. Rev. **B69**, 054432 (2004).
2. F. Prado, R.D. Sanchez, A. Caneiro, M.T. Caus, M.J. Tovar, Solid State Chem. **146**, 418 (1999).
3. Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Э.А. Нейфельд, В.Е. Архипов, А.В. Королев, В.С. Гавико, Е.В. Панфилова, В.П. Дякина, Я.М. Муковский, Д.А. Шулятев, ЖЭТФ **117**, 440 (2000).
4. I. Loa, P. Adler, A. Grzechnik, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, G.Kh. Rozenberg, P. Gorodetsky, M.P. Pasternak, Phys. Rev. Lett. **87**, 125501 (2001).
5. J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Phys. Rev. Lett. **89**, 087201 (2002).
6. J.A.M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke, W.L. IJdo, D.J.W. IJdo, J. Solid State Chem. **114**, 516 (1995).
7. A. Arulray, R. Manesh, G.N. Subbanna, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao, J. Solid State Chem. **127**, 87 (1996).
8. В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев, Неорг. материалы **35**, 1509 (1999).
9. В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак, ФТТ **45**, 870 (2003).
10. М.М. Савоста, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, В.А. Бородин, Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, М. Маришко, ЖЭТФ **124**, 633 (2003).
11. A. Urushibara, Y. Morytomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
12. А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, С.М. Ковтун, ФНТ **25**, 1282 (1999).

13. *V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, M. Greenblatt, W.H. McCarroll*, Phys. Rev. **B63**, 054423 (2001).
14. *J.J. Neumeier, M.F. Hundley, J.D. Thompson, R.H. Heffner*, Phys. Rev. **B52**, R7006 (1995).
15. *M.M. Savosta, V.N. Krivoruchko, I.A. Danilenko, V.Yu. Tarenkov, T.E. Konstantinova, V.A. Borodin, V.N. Varyukhin*, Phys. Rev. **B69**, 024413 (2004).
16. *M. Bibes, Ll. Balcells, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, E. Jedryka*, Appl. Phys. Lett. **82**, 982 (2003).
17. *A. Anane, C. Dupast, K. Le Dang, J.P. Renard, P. Veillet, A.M. de Leon Guevara, F. Millot, L. Pinsard, A. Revcolevschi*, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 7015 (1995).

V.A. Borodin, V.D. Doroshev, V.I. Kamenev, A.S. Mazur, T.N. Tarasenko

MAGNETIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF SELF-DOPED LANTHANUM MANGANITES UNDER NORMAL AND HIGH PRESSURES

Magnetic, transport and resonance (NMR) properties of a series of the self-doped lanthanum manganites La_xMnO_3 ($x = 1.0, 0.97, 0.94, 0.90, 0.815$) under normal and high pressures have been studied. It was shown that the samples become more magnetically-ordered with the change in conductivity character from semiconductor ($dp/dT < 0$) to metallic ($dp/dT > 0$) at low temperatures with the increase of nonstoichiometry degree. High hydrostatic pressure (~ 12 kbar) causes a semiconductor–metal transition of the sample with $x = 0.94$. The got pressure coefficients of $dT_C/dP = 1.44, 2.3$ and 2.1 K/kbar for $x = 0.94, 0.90$ and 0.815 accordingly, are close to values obtained for doped compositions. A correlation of resonance and transport properties of the explored series of samples was found.

Fig. 1. Initial radio-frequency magnetic susceptibility of the samples La_xMnO_3 under normal pressure: 1 – $\text{La}_{0.815}$, 2 – $\text{La}_{0.90}$, 3 – $\text{La}_{0.94}$, 4 – $\text{La}_{0.97}$. Magnetic susceptibility of the sample $\text{La}_{0.94}$ as a function of high pressure P , kbar: 1 – 0, 2 – 7.95, 3 – 11.77 is shown in the insert

Fig. 2. Electrical resistivity of the samples La_xMnO_3 under different pressures P , kbar: for $\text{La}_{0.97}$ – 0, 6.42, 11.63; for $\text{La}_{0.94}$ – 0, 7.77, 11.8; for $\text{La}_{0.90}$ – 0, 7.95, 11.45; for $\text{La}_{0.815}$ – 0, 7.77, 10.87

Fig. 3. ^{55}Mn NMR spectra of the samples La_xMnO_3 at 77 K: 1 – $\text{La}_{1.00}$, 2 – $\text{La}_{0.97}$, 3 – $\text{La}_{0.94}$, 4 – $\text{La}_{0.90}$, 5 – $\text{La}_{0.815}$. Dependences of the amplitude of NMR spectra with frequency of 370 MHz and conductivity of samples on the degree of nonstoichiometry are represented in the insert

PACS: 71.20.Eh, 75.30.Mb, 75.80.+q

G.E. Grechnev¹, A.V. Logosha¹, A.S. Panfilov¹, I.V. Svechkarev¹,
O. Musil², P. Svoboda²

MAGNETOVOLUME EFFECT IN $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ ALLOYS

¹B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering
47 Lenin Ave., 61103 Kharkov, Ukraine

²Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, DES
Ke Karlovu 5, 121 16 Prague 2, The Czech Republic
E-mail: panfilov@ilt.kharkov.ua

Magnetic susceptibility χ of the isostructural $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys ($0 \leq x \leq 0.9$) was studied as a function of the hydrostatic pressure up to 2 kbar at fixed temperatures of 77.3 and 300 K, using a pendulum-type magnetometer. A pronounced pressure effect on χ is found to be negative in sign and strongly (non-monotonously) dependent on the Cu content, showing a sharp maximum at $x \cong 0.4$. The experimental results are discussed in terms of the valence instability of Ce ion in the studied alloys. For the reference CeNi_5 compound the main contributions to χ and their volume dependence are calculated ab initio within the local spin density approximation (LSDA), and appeared to be in close agreement with experimental data.

Introduction

Many of Ce intermetallics are characterized by a strong hybridization of the magnetic 4f electrons with the conduction electron states resulted in delocalization of the 4f level and a change of its occupancy, and hence the Ce valence. As is evident from measurements of X-ray absorption and lattice parameters [1], together with the magnetic [2,3], electric and thermoelectric properties [3] in the isostructural $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys, the Ce valence decreases steadily from Ce^{4+} to Ce^{3+} with increase of the Cu content, and the system undergoes a series of transitions from the nonmagnetic metal with empty 4f level ($x = 0$) through the intermediate valence (IV) state combined with a nonmagnetic dense Kondo state ($0.1 \leq x \leq 0.8$) to the magnetic 4f metal ($0.9 \leq x \leq 1$). Thus, the reference CeNi_5 compound is the exchange-enhanced itinerant paramagnet [1,4,5] with the temperature dependent magnetic susceptibility exhibiting a broad maximum around 100 K, similar to those observed in YNi_5 and LuNi_5 [4,6]. On the other hand, the CeCu_5 compound is a Kondo lattice antiferromagnet with $T_N = 3.9$ K and $T_K = 2.2$ K [7]. The mag-

netic susceptibility in CeCu_5 at $T \geq 50$ K obeys a Curie–Weiss law with the effective magnetic moment value close to that expected for Ce^{3+} state [7–9]. Due to a direct relation between magnetic properties and the rare earth (RE) valence state, and also the strong correlation between the valence itself and RE ionic volume, the RE compounds with unstable f shell exhibit a large magnetovolume effect. Therefore, a study of pressure effect on magnetic properties of the systems with variable RE valence are of great interest to gain insight into a nature of the IV state.

Here we report results of our study of the pressure effect on the magnetic susceptibility of $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys in a wide range of Cu concentrations. The experimental results are supplemented by calculations of the magnetovolume effect value for the reference CeNi_5 compound, using a modified relativistic full potential linearized «muffin-tin» orbital method (FP-LMTO).

Experimental details and results

The polycrystalline samples of $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys ($0 \leq x \leq 4.5$) were prepared by arc-melting of a stoichiometric amount of initial elements in a water-cooled crucible under protective argon atmosphere. The study of X-ray powder diffraction at room temperature revealed that all samples crystallize in CaCu_5 -type

hexagonal structure, and obtained data on their lattice parameters agree closely with that published in literature. Any other phases were not detected within the resolution of the X-ray technique.

The pressure effect on magnetic susceptibility was measured under helium gas pressure up to 2 kbar at fixed temperatures, 77.3 and 300 K, using a pendulum magnetometer placed into the nonmagnetic pressure cell [10]. The relative errors of our measurements, performed in the magnetic field $H = 1.7$ T, did not exceed 0.05%. The pressure dependence $\chi(P)$ appeared to be linear in all samples studied. For each temperature, the values of χ at ambient pressure and their pressure derivatives, $\text{dln}\chi/\text{d}P$, were corrected for a weak field dependence of χ caused by ferromagnetic impurities. The corresponding corrections were less than 5%.

In Fig. 1 the typical pressure dependencies of the magnetic susceptibility for $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys demonstrate a mag-

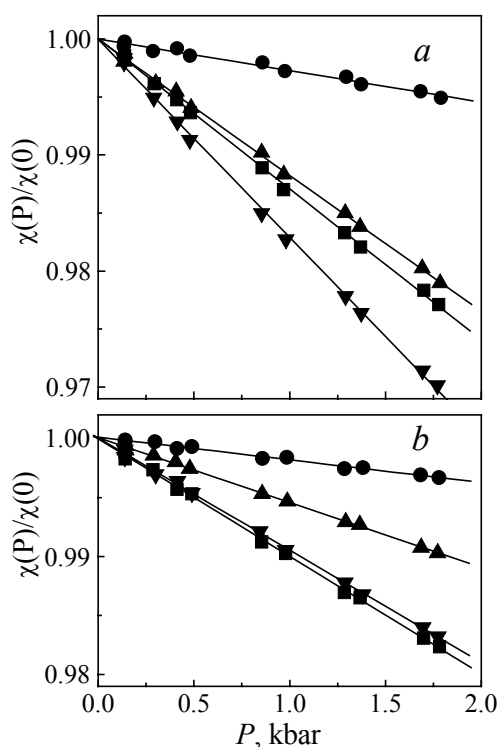


Fig. 1. Pressure dependence of the magnetic susceptibility of $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys at $T = 77.3$ (a) and 300 K (b), normalized to its value at $P = 0$: \bullet – $x = 0$, \blacksquare – 0.3, \blacktriangledown – 0.4, \blacktriangle – 0.5

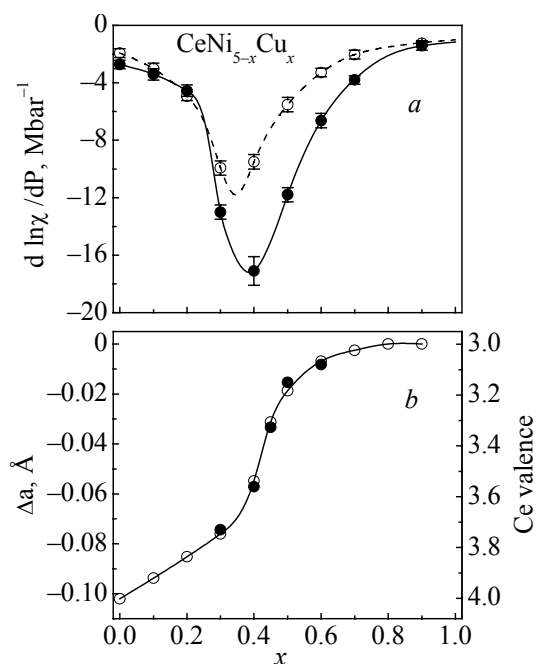


Fig. 2. (a) Pressure derivative of the magnetic susceptibility $d \ln \chi / dP$ in $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys at 77.3 K (●) and 300 K (○). (b) Deviation of the a lattice parameter, Δa (○), in $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys from the $a(x)$ dependence for the Ce ion assumed to be in a trivalent state (left scale) and the Ce valence (●) deduced from X-ray absorption studies (right scale) at room temperature versus Cu content x (according to the data of Ref. [1])

nitude of the pressure effect and its linear behavior. The negative sign of the effect is consistent with anticipation that high pressure has to increase the valence, since the Ce ion in the higher valence (less magnetic) state has a smaller volume.

Of particular interest is a strong and non-monotonous concentration dependence of the pressure effect which shows a sharp maximum in the vicinity of $x \approx 0.4$ for both temperatures, 77.3 and 300 K (Fig. 2,a). A comparison between the obtained experimental results and the data on concentration dependence of the lattice parameter a and the effective Ce valence v from [1] (Fig. 2,b) indicates that the maximum in $d \ln \chi(x, T) / dP$ correlates with a drastic change of a (and v) around $x \approx 0.4$ ($v \approx 3.5$).

It is interesting to note that a similar peculiarity in $d \ln \chi / dP$ versus valence was observed for various Yb compounds at room temperature [11]. As was shown, the relative change of χ with pressure is the most pronounced

also at the half-integer value of valence, $v = 2.5$, but contrary to Ce compounds, it has a positive sign, as can be expected.

Theory for CeNi_5

Ab initio calculations of the electronic structure were carried out for the reference compound CeNi_5 by employing a modified FP-LMTO method [12,13]. The exchange-correlation potential was treated in the LSDA approximation [14] of the density functional theory. To analyze the observed magnetovolume effect value in CeNi_5 , the magnetic susceptibility and its volume dependence were calculated within the modified method, wherein the external magnetic field H was taken into account by means of the Zeeman operator, $H(2s + 1)$. The latter was incorporated in FP-LMTO Hamiltonian [15] for calculations of the field-induced spin and orbital magnetic moments. The corresponding contributions to magnetic susceptibility were derived from the field-induced moments, which have been calculated in an external magnetic field of 10 T. The electronic structure calculations were performed for a number of lattice parameters close to the experimental one. The

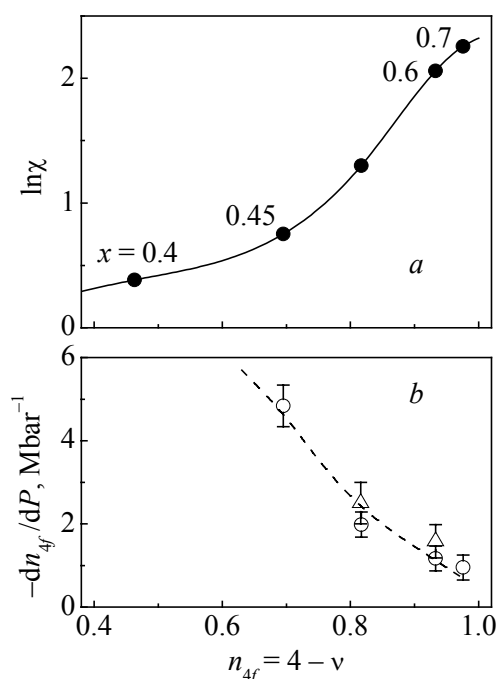


Fig. 3. Values of $\ln\chi$ at 77.3 K (a) and dn_{4f}/dP (b) both plotted against n_{4f} for $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys. Circles and triangles in (b) denote the data obtained with Eq. (1) and Eq. (4), respectively. Points for $x = 0.45$ are interpolation of the experimental data on concentration dependence of χ and $d\ln\chi/dP$

susceptibility, $d\ln\chi/d\ln V = 4.2$, is in agreement with that resulted from the experimentally observed pressure derivative for CeNi_5 at $T = 77.3$ K, $d\ln\chi/d\ln V = 3.9 \pm 0.4$. Thus, it has been demonstrated that LSDA provides an adequate description of the strongly exchange enhanced magnetic susceptibility of CeNi_5 and its pressure dependence.

Discussion

As is shown, the LSDA allows to describe the magnetovolume effect in the reference CeNi_5 compound that gives grounds for future application of LSDA *ab initio* approaches to some $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys. Here, however, we shall restrict our consideration of the experimental data in alloys within a phenomenological approach.

A. Concentration dependence

Anticipating the pressure effect on the magnetic susceptibility to arise mainly from the change of Ce valence, or the fractional occupation of the $4f^1$ magnetic state n_{4f} ($v = 4 - n_{4f}$), the pressure effect can be analyzed within a simple relation

equilibrium lattice spacing a and corresponding theoretical bulk modulus B were determined from the dependence of the total energy on the unit cell volume (the ratio c/a was fixed at its experimental value), and appeared to be $a = 8.96$ a.u. and $B = 1.9$ Mbar (to be compared with experimental $a = 9.2$ a.u. [1] and $B = 1.43$ Mbar [16]). The differences between theory and experiment on bulk properties of CeNi_5 are presumably related to the overbonding tendency of the LSDA approach [12].

The strongly volume dependent spin contribution to χ originates predominantly from the $3d$ states of Ni. Regarding the orbital contribution to χ , it comes mainly from electrons in atomic sphere of Ce and amounts to about 20% of total susceptibility. At the theoretical lattice parameter, the calculated total susceptibility at $T = 0$ K ($2.9 \cdot 10^{-3}$ emu/mol) appeared to be very close to the experimental one ($3.0 \cdot 10^{-3}$ emu/mol [4]). The corresponding volume derivative of sus-

$$\frac{d \ln \chi}{dP} \approx \frac{\partial \ln \chi}{\partial n_{4f}} \frac{dn_{4f}}{dP} \quad (1)$$

in terms of the pressure dependence of n_{4f} (or v). The most reliable results of such analysis would be expected in the Cu-rich alloys at low temperatures where the $4f$ contribution χ_{4f} becomes dominant.

In Fig. 3,*a* the χ versus n_{4f} dependence is shown for $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ alloys ($0.4 \leq x \leq 1$) at 77.3 K, which is obtained by using the experimental $\chi(x)$ values and $v(x)$ data of Fig. 2,*b*. A substitution of the resulted from Fig. 3,*a* derivatives $\partial \ln \chi / \partial n_{4f}$ and experimental data on $d \ln \chi / d \ln P$ at 77.3 K into Eq. (1) gives dn_{4f}/dP value which strongly depends on n_{4f} (Fig. 3,*b*). As is seen, the maximum value of dn_{4f}/dP is expected at $n_{4f} = 0.5$ ($v = 3.5$) to be about $-6.5 \pm 1.5 \text{ Mbar}^{-1}$. The corresponding estimates of the valence change under pressure, $dv/dP = -dn_{4f}/dP$, are of the same order as those resulted from the study of magnetovolume effect in SmB_6 (2 Mbar^{-1} [17]) and from the measurements of resonant inelastic X-ray emission in YbAl_2 under pressure ($\sim 5 \text{ Mbar}^{-1}$ [18]).

B. Temperature dependence

In a simple empirical model which includes interconfiguration fluctuations between f^{n+1} and f^n levels [19], the contribution of the $4f^0$ ($J = 0$) and $4f^1$ ($J = 5/2$) states of Ce to magnetic susceptibility is given by

$$\chi_{4f}(T) = N\mu^2 n_{4f}(T) / 3k(T + T_f). \quad (2)$$

Here N is the Avogadro number, μ – effective magnetic moment of the $4f^1$ state, T_f – the characteristic temperature (valence fluctuation temperature, or Kondo temperature, or heavy-fermion bandwidth). It should be mentioned that a quantitative analysis of the $\chi_{4f}(T)$ dependence using Eq. (2) requires the complete data on $n_{4f}(T)$ (and probably on $T_f(T)$ as well) which are actually unavailable. Furthermore, to separate the $\chi_{4f}(T)$ term from the experimental data on $\chi(T)$ one needs to know a background contribution χ_0 , which generally can not be neglected.

A simplified analysis of the experimental data can be performed assuming n_{4f} , T_f and χ_0 to be temperature independent. Then the magnetic susceptibility obeys a modified Curie–Weiss law,

$$\chi(T) = \chi_0 + \chi_{4f}(T) \equiv \chi_0 + C/(T - \theta), \quad (3)$$

with $C = N\mu^2 n_{4f}/3k$ and $\theta = -T_f$. For the representative $\text{Ce}(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_5$ alloy, the best fit of Eq. (3) to the experimental data at $T \geq 50 \text{ K}$ (Fig. 4,*a*) [2] is obtained with $\chi_0 = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol}$, $C = 0.48 \text{ K} \cdot \text{emu/mol}$ and $\theta = -79 \text{ K}$. It should be pointed out that the estimate $n_{4f} = 0.6$, resulted from C , is in a reasonable agreement with the value of 0.8 that follows from the data in Fig. 2,*b* for $x = 0.5$.

As is evident from Eqs. (2) and (3), the pressure effect on the $4f$ susceptibility is governed by changes of n_{4f} and T_f with pressure, as

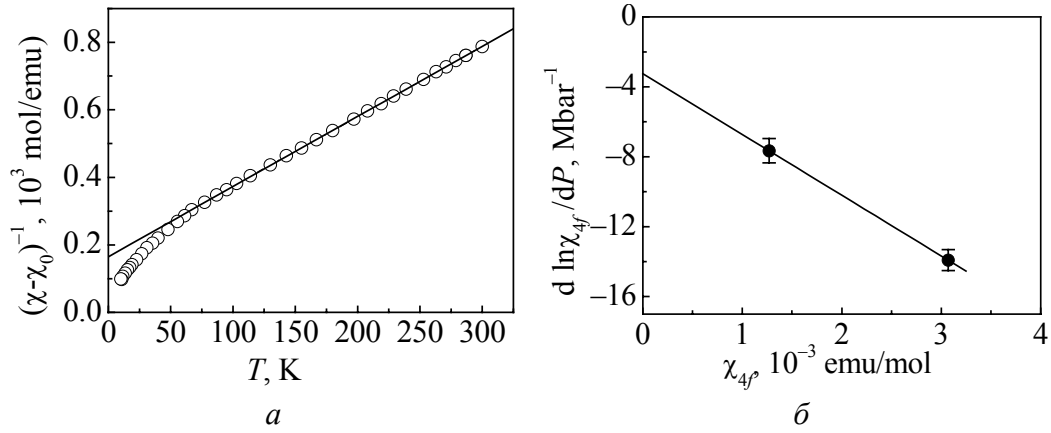


Fig. 4. Temperature dependence of the magnetic susceptibility χ (a) and pressure derivative $d \ln \chi_{4f} / dP$ plotted against χ_{4f} (b) for $\text{Ce}(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_5$ alloy

$$\frac{d \ln \chi_{4f}(T)}{dP} = \frac{d \ln C}{dP} - \frac{1}{T + T_f} \frac{dT_f}{dP} \equiv \frac{d \ln n_{4f}}{dP} - \frac{\chi_{4f}(T)}{C} \frac{dT_f}{dP}, \quad (4)$$

being a linear function of $1/(T + T_f)$ or $\chi_{4f}(T)$. The data on $d \ln \chi_{4f} / dP$ for $\text{Ce}(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_5$ alloy were derived from the measured effect, $d \ln \chi / dP$, in the framework of Eq. (3) using a value $d \ln \chi_0 / dP \sim -1 \text{ Mbar}^{-1}$ as a rough estimate for the pressure dependence of the background [20] which is assumed to originate from $3d(4d)$ itinerant electrons. The obtained values $d \ln \chi_{4f} / dP$ are plotted in Fig. 4, b as a function of $\chi_{4f}(T)$. Its linear approximation in accordance with Eq. (4) gives

$$\frac{d \ln C}{dP} = \frac{d \ln n_{4f}}{dP} = -3.2 \pm 0.7 \text{ Mbar}^{-1}, \quad \frac{dT_f}{dP} = 1650 \pm 250 \text{ K} \cdot \text{Mbar}^{-1}.$$

The resultant value $dn_{4f}/dP = -2.5 \pm 0.5 \text{ Mbar}^{-1}$ is in line with the value $dn_{4f}/dP = -2.0 \pm 0.3 \text{ Mbar}^{-1}$ obtained previously for $x = 0.5$ from analysis of the concentration dependence of the pressure effect within Eq. (1). From the pressure dependence of T_f the corresponding Grüneisen parameter, Ω , is estimated as

$$\Omega \equiv -\frac{d \ln T_f}{d \ln V} = B \frac{dT_f}{dP} = 31 \pm 5 \quad (5)$$

using the experimental bulk modulus $B = 1.5 \text{ Mbar}$ [21]. The Anderson impurity model provides the Kondo temperature and its pressure derivative to be described in terms of n_{4f} [22]:

$$T_K \propto \frac{1 - n_{4f}}{n_{4f}}, \quad \frac{d \ln T_K}{dP} = \frac{1}{1 - n_{4f}} \frac{d \ln n_{4f}}{dP}. \quad (6)$$

Then, assuming $T_f \propto T_K$ and using in Eq. (6) the values $dn_{4f}/dP = -3.2 \pm 0.7$ Mbar⁻¹ and $n_{4f} = 0.8$ evaluated above for the alloy with $x = 0.5$, one obtains

$$\Omega_f = \Omega_K = -\frac{d \ln T_K}{d \ln V} = 24 \pm 5, \quad (7)$$

in reasonable agreement with the direct estimate (5).

For Ce(Ni_{0.4}Cu_{0.6})₅ alloy, the analogous analysis in the framework of Eq. (3) and Eq. (4) yields the following Curie–Weiss parameters: $C \sim 0.806$ K·emu/mol, $\chi_0 \sim 0$, $T_f = -\theta = 26$ K, and their pressure derivatives:

$$\frac{d \ln C}{dP} = \frac{d \ln n_{4f}}{dP} = -1.7 \pm 0.5 \text{ Mbar}^{-1}, \quad \frac{dT_f}{dP} = 620 \pm 100 \text{ K} \cdot \text{Mbar}^{-1}.$$

The latter results in the Grüneisen parameter $\Omega_f = 35 \pm 6$, assuming the bulk modulus value $B = 1.5$ Mbar, as in the Ce(Ni_{0.5}Cu_{0.5})₅ alloy. The similar estimate follows from Eqs. (6) and (7) with $n_{4f} = 0.93$ derived from the data in Fig. 2, *b*. The reasonable description of the Grüneisen parameter for alloys with $x = 0.5$ and 0.6 with Anderson model [21] allows to consider the Cu-rich alloys studied in the present work as the nonmagnetic Kondo lattices.

Conclusions

The pressure effect on magnetic susceptibility of Ce(Ni_{1-x}Cu_x)₅ alloys has been observed for the first time. This effect is negative in sign, and also strongly and non-monotonously dependent on the Cu content. For the reference CeNi₅ compound, the pressure effect value is successfully described within LSDA approximation, using the modified full potential relativistic FP-LMTO method. For Ce(Ni_{1-x}Cu_x)₅ alloys the effects of pressure and alloying on the valence state of Ce ion are the most pronounced around $x \sim 0.4$, which corresponds to the half-integer valence $v \sim 3.5$. In other words, the fractional occupation $n_{4f} \sim 0.5$ with the nearly degenerate f^0 and f^1 configurations of electronic states is favorable for the valence instability. It is also found that the main contributions to the pressure effect on magnetic susceptibility for the Cu-rich alloys are i) the decrease of the effective Curie constant and ii) the increase of the characteristic temperature T_f . The latter exhibits a large and positive value of the Grüneisen parameter, which can be apparently described within the Anderson impurity model. Both of these contributions have their origin in the change of the Ce valence state caused by depopulation of the f state under pressure due to its shift relative to the Fermi energy.

The work of P.S. and O.M. is a part of the research program MSM 0021620834 financed by the Ministry of Education of the Czech Republic. The authors thank S.N. Dolya for discussions and V.A. Desnenko for help in magnetic measurements.

1. *D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire, H. Launois, F. Sayetat*, J. Physique **43**, 173 (1982).
2. *O. Musil, P. Svoboda, M. Diviš, V. Sechovsky*, Czech. J. Phys. **51**, Suppl. D, D311 (2005).
3. *N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov, N.E. Sluchanko, E.M. Savitskii, T.M. Shkatova*, Solid State Phys. **26**, 2110 (1984).
4. *M. Coldea, D. Andreica, M. Bitu, V. Crisan*, J. Magn. Magn. Mater. **157/158**, 627 (1996).
5. *L. Nordström, M.S.S. Brooks, B. Johansson*, Phys. Rev. **B46**, 3458 (1992).
6. *E. Burzo, V. Pop, I. Costina*, J. Magn. Magn. Mater. **157/158**, 615 (1996).
7. *E. Bauer, M. Rotter, L. Keller, P. Fisher, M. Ellerby, K.M. McEwen*, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 5533 (1994).
8. *I. Pop, R. Pop, M. Coldea*, J. Phys. Chem. Solids **43**, 199 (1982).
9. *I. Pop, E. Rus, M. Coldea, O. Pop*, J. Phys. Chem. Solids **40**, 683 (1979).
10. *A. S. Panfilov*, High Pressure Physics and Technology **2**, № 2, 61 (1992) (in Russian).
11. *W. Zell, R. Pott, B. Roden, D. Wohlleben*, Solid State Commun. **40**, 751 (1981).
12. *J.M. Wills, O. Eriksson*, Electronic Structure and Physical Properties of Solids, H. Dreysse (ed.), Springer, Berlin, 247 (2000).
13. *K.H.J. Buschow, G.E. Grechnev, A. Hjelm et al.*, J. Alloys and Compounds **244**, 113 (1996).
14. *U. von Barth, L. Hedin*, J. Phys. **C5**, 1629 (1972).
15. *G.E. Grechnev, R. Ahuja, O. Eriksson*, Phys. Rev. **B68**, 64414 (2003).
16. *B. Butler, D. Givord, F. Givord, S.B. Palmer*, J. Phys. **C13**, L743 (1980).
17. *A. S. Panfilov, I.V. Svechkarev, Yu. B. Paderno, E.S. Konovalova, V.I. Lazorenko*, High Pressure Physics and Technology issue 20, 3 (1985) (in Russian).
18. *C. Dallera, E. Annese, J.-P. Rueff et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **17**, S849 (2005).
19. *B.C. Sales, D. Wohlleben*, Phys. Rev. Lett. **35**, 1240 (1975).
20. *V. Heine*, Phys. Rev. **153**, 673 (1967).
21. *U. Staub, C. Schulze-Briesse, P.A. Alekseev et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 11511 (2001).
22. *O. Gunnarsson, K. Schonhammer*, Phys. Rev. **B28**, 4315 (1983).

PACS: 61.50.Ks

A.N. Babushkin, S.V. Perevalova, A.Y. Mollaev, L.A. Saypulaeva,
S.F. Marenkin, V.A. Morozova

ZnAs₂ ELECTRICAL CONDUCTIVITY AT CYCLIC PRESSURE TREATMENT IN THE 22–50 GPa RANGE

Ural State University
51 Lenin str., Yekaterinburg, 620083, Russia
E-mail: Alexey.Babushkin@usu.ru, Svetlana.Tatur@mail.ru

The aim of the work is to investigate ZnAs₂ electrical conductivity at cyclic pressure treatment in the range of 20–50 GPa, to determine concrete values of pressure, at which the changes take place in this material, and to reveal peculiarities of behaviour at pressures up to 50 GPa.

Introduction

ZnAs₂ is a compound belonging to semiconductors of A^{II}B^V group, their structure peculiarity is chemical bonds between As atoms adjacent to the Zn–As bonds. It is the reason of anisotropy of electrical and optical properties of this material.

The phase transition was found [1] in structurally similar material CdAs₂ during studying the hydrostatic compression (0–9 GPa) effect. The similar transition was not found in ZnAs₂ at such pressures. That is why we studied this compound at pressures up to 50 GPa, it was shown [2] that irreversible structural changes take place at pressures of 35–40 GPa.

It is interesting to investigate the ZnAs₂ electrical conductivity behaviour at cyclic pressure treatment to define more precisely the value of pressure at which the changes take place.

Experimental details

A sample of the material, which was not earlier affected by high pressure, was placed into a diamond anvils cell (DAC) where the initial pressure equal to 22 GPa was generated. Next, the cyclic pressure treatment of the sample was performed, characterized by sequential pressure increasing up to some maximal value and decreasing down to the initial one of 22 GPa. The pressure cycles and corresponding plots of electrical conductivity dependences on pressure for ZnAs₂ are shown in the Table 1.

Table

ZnAs₂ electrical conductivity pressure dependences at cyclic pressure treatment

№	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5
P_{\max}	27.5	31.5	35	37.5	40
Electrical conductivity dependences on pressure					
№	Cycle 6	Cycle 7	Cycle 8	Cycle 9	Cycle 10
P_{\max}	42	44	45.5	47	48.5
Electrical conductivity dependences on pressure					

The pressures up to 50 GPa were generated with the help of DAC with «rounded cone-plane» type anvils [3] made from synthetic polycrystalline diamonds «carbonado». The measurements were made at room temperature on the same samples as were used in article [2].

Results and discussion

ZnAs₂ resistance values are lower during increasing pressure up to 3.5 GPa than those during pressure decrease, as seen from Table 1. The resistance values are higher during increasing pressure in all other cycles. The ZnAs₂ electrical resistance takes the values of about $10^6 \Omega$ at pressures up to 37.5 GPa, however resistance values decrease by the order of magnitude during pressure removal in the 5-th cycle.

The electrical resistance doesn't take the initial values during the next steps of increasing pressure, meaning that the irreversible changes are taking place in this sample. Thus, the obtained result indicates that the pressure value in the interval of 35–40 GPa is a point of irreversible change of ZnAs₂ electrical conductivity.

The electrical resistance of the sample once again decreases by the order of magnitude during pressure increase up to 45.5 GPa. This change also remains irreversible that indicates the existence of the second point of irreversible changes of electrical conductivity at a pressure ~ 45.5 GPa.

Conclusion

Investigation of ZnAs_2 electrical conductivity at cyclic pressure treatment in the range of 22–50 GPa has shown that two points of irreversible changes exist in this material. The first point, fixed in our previous investigation, is a pressure value equal to 37.5 GPa and the second one equals 45.5 GPa.

1. *A.Y. Mollaev, L.A. Saypulaeva, R.K. Arslanov, S.F. Marenkin*, Neorganicheskie materialy **37**, 4, 405 (2001) (in Russian).
2. *A.Y. Mollaev, R.K. Arslanov, L.A. Saypulaeva, A.N. Babushkin, T.S. Lyach, S.V. Tatur, S.F. Marenkin, S.G. Michailov*, Fizika i Tekhnika Vysokikh Davlenii **15**, № 1, 102 (2005) (in Russian).
3. *L.F. Vereschagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.J. Alaeva, V.P. Sakun*, High Temperatures–High Pressures **6**, 99 (1974).

PACS: 71.30.+h, 72.20.-i, 73.63.Bd

I.V. Korionov¹, A.N. Trefilova¹, A.N. Babushkin¹, I.G. Korionova¹,
U.N. Shumina¹, W. Lojkowski², A. Opalinska²

ELECTRICAL PROPERTIES OF ZrO₂ IN NANO- AND POLYCRYSTALLINE STATES AT HIGH PRESSURE

¹Ural State University
Lenina str. 51, Ekaterinburg, Russia

²High Pressure Research Center, Polish Academy of Sciences
ul. Sokolowska 29/37, 01-142 Warsaw, Poland
E-mail: korionov-2002@yandex.ru

We present the results of the research work devoted to the problem: how the crystallites influence the electrical properties of stabilized zirconia at pressures of 22–50 GPa and in the temperature range of 77–450 K. The measurements were conducted in the high-pressure chamber under direct current on nanocrystalline powders of ZrO₂ stabilized by Pr (0.5%) and on compact powder samples of «partially stabilized» ZrO₂ including 5% Y₃P₃. The nanocrystallite size equals 10, 12 and 56 nm. The change of electronic properties of stabilized zirconia at 31.5–37.5 GPa, 40–44 GPa and 45.5–48.5 GPa in nano- and polycrystalline states has been discovered. It gives us a possibility to verify the phase diagram of ZrO₂ at those intervals of pressure. Besides, it has been revealed that stabilization as nanocrystallinity leads to appearance of additional mechanisms of conductivity in ZrO₂.

Introduction

Effects of size in ultradisperse systems attract attention because they lead to new properties that are unordinary for homogeneous macroscopic bodies and so are very important for practice. The results of researching the electrical resistance of stabilized zirconia in nano- and polycrystalline states under pressures of 22–50 GPa and in the temperature range of 77–450 K are presented in the article. The aim of the research work is determination of correlation between electrical properties of ZrO₂, stabilization and sizes of its crystallites in nano- and polycrystalline states under high pressures.

Experiment

The measurements of the resistance under direct current were conducted in a high-pressure chamber (HPC) with anvils «rounded cone-plane» that were made from synthetic carbonado-type diamonds. The anvils resistance under direct current is not higher than 10 Ω and has insignificant temperature dependence.

The error of resistance valuation doesn't exceed 10% under pressures of 15–50 GPa. The investigated samples are about 0.2 mm in diameter and 5–30 μm thick [1].

Measurements were made on a polycrystalline powder sample of not stabilized ZrO_2 , polycrystalline samples of zirconium partially stabilized by yttrium ($\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$) and nanocrystalline ZrO_2 samples partially stabilized by praseodymium. The nanocrystalline samples stabilized by praseodymium had the crystallite size of 10, 12 and 54 nm.

For each sample, two series of measurements were carried out.

The bulk sample of $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ was synthesized by the Daiichi Daiichi Kigensou Company in Japan (Lot # NEY-5M LO524) and in the Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Belarus [2]. Nanocrystalline praseodymium-doped zirconia powders were produced using a microwave driven hydrothermal process under pressures up to 8 GPa. Nanopowders of ZrO_2 with Pr in solid solutions had Pr content of 0.5 mol%. These samples were synthesized at High Pressure Research Center, Polish Academy of Sciences. Polycrystalline powders of not stabilized ZrO_2 were synthesized by DonPTI.

Experimental results and discussion

During the experiment it has been discovered that resistance of all samples is falling by 3–4 orders of magnitude under the rising of pressure from 31.5 to 37.5 GPa.

The temperature dependences of resistance of the samples stabilized by praseodymium and yttrium have activation character and are described by ordinary activation relationship

$$R = R_0 \exp E \left(\frac{E_a}{kT} \right), \quad (1)$$

where R_0 – parameter characterized by mobility and concentration of charge carriers; E_a – activation energy; k – Boltzman constant; T – temperature.

The temperature dependences of resistance for the sample partially stabilized by yttrium had metal-like character to pressure of 45 GPa. Under higher pressure the temperature dependences of resistance had activation character.

We have investigated the influence of crystallite sizes on value of activation energy E_a for nanocrystalline samples [2]. Under pressure of 45 GPa the value of activation energy for 10 and 12 nm was about 0.1 eV, whereas for, 54 nm and for polycrystalline samples – about 10^{-3} eV (Fig. 1).

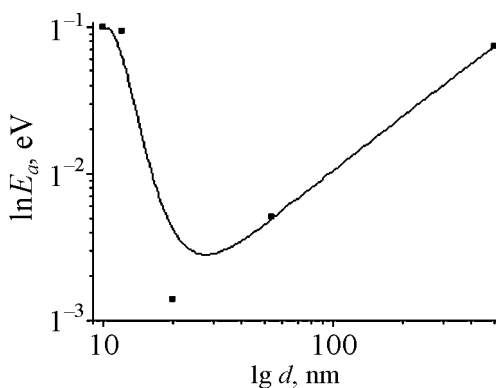


Fig. 1. Dependence of activation energy E_a on the crystallite size d for $T \approx 300$ K

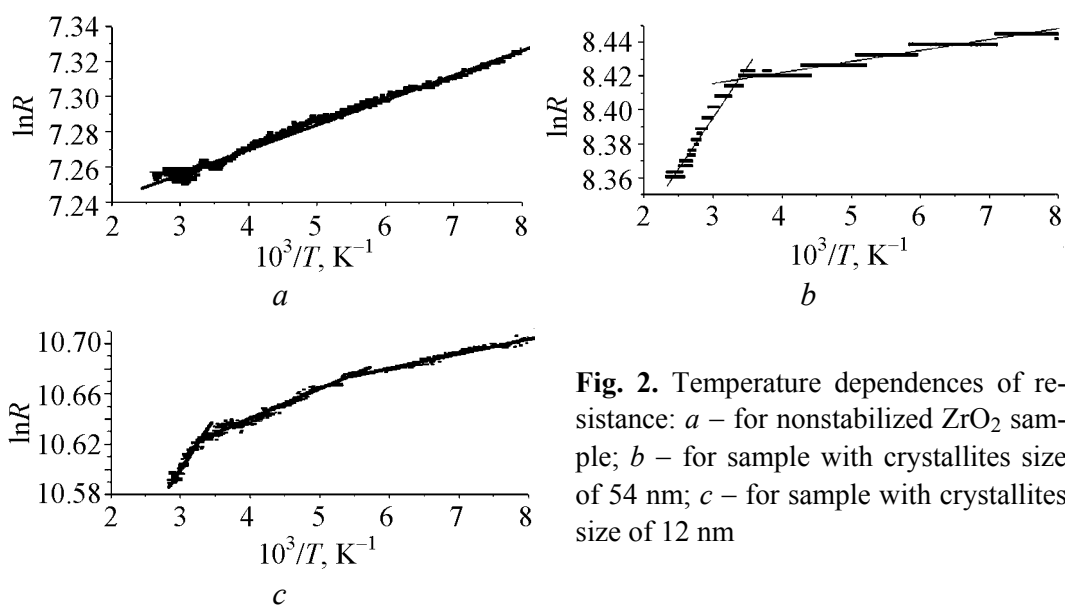


Fig. 2. Temperature dependences of resistance: *a* – for nonstabilized ZrO_2 sample; *b* – for sample with crystallites size of 54 nm; *c* – for sample with crystallites size of 12 nm

Due to our research it is proved that the value of activation energy depends on crystallite sizes in nanocrystalline state and it rises under reduction of the latter [3].

From Fig. 2,*a* it is clear that for the nonstabilized sample there is only one mechanism of conductivity. Stabilization of zirconia leads to appearance of the second mechanism of conductivity (Fig. 2,*b*) developing as changes of the resistance vs temperature curve slope in stabilized ZrO_2 . Nanocrystallinity (for 10 nm size) as a stabilization leads to appearance of the activation process that indicates a significant contribution of surface effects to electrical properties of nanoceramics (Fig. 2,*c*).

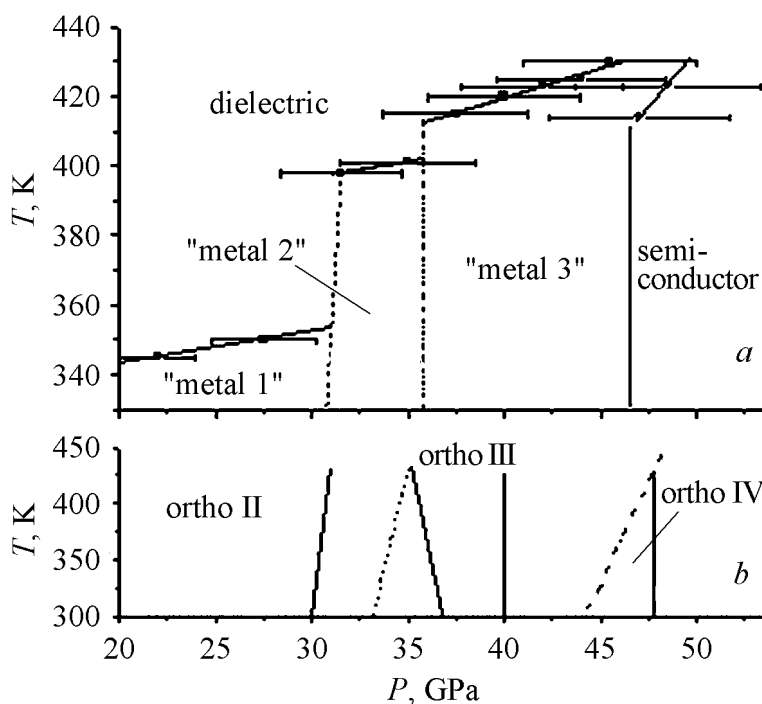


Fig. 3. Fragments of the phase diagram with marked fields of phase transitions: *a* – precised by us, *b* – from Ref. [3]

From the graph of the temperature dependences of resistance it is seen that under pressure of 35 GPa there is the change of the electrical structure. It develops as the changing of signs of the coefficient of line's slope on the logarithm graph of temperature dependences of resistance.

The existence of activation-energy maximum and the change of thermal coefficients of resistance at 31, 35 and 45 GPa prove the existence of structural phase transitions under such pressures in correlation with obtained results (Fig. 3,*b*) [3]. These effects give us a possibility to verify phase diagram of zirconia in this interval of pressures.

The research was made possible in part by grants RBRF No.01-03-96494 and CRDF No. REC-005.

1. *A.N. Babushkin, Y.A. Kandrina, O.L. Kobeleva, S.N. Schkerin, Y.Y. Volkova*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht–New York–London (2001), p. 131.
2. *T.M. Ulyanova, L.V. Krut'ko, E.S. Titova, S.V. Paemurd, C.V. Medichenko, O.Yu. Kalmychkova*, High-pressure Physics and Technology **14**, № 4, 62 (2004).
3. *A.N. Trefilova, I.V. Korionov, A.N. Babushkin, W. Lojkowski, A. Opalinska*, Mater. Sci. **23**, № 1 (2005).

PACS: 61.12.Ex, 61.16.Bg

Н.В. Казанцева, М.Б. Ригмант, А.Н. Пирогов

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ НИКЕЛЕВЫХ СУПЕРСПЛАВОВ

Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия
E-mail: kazantseva@imp.uran.ru

Методами нейтронографии, рентгеноструктурного анализа (РСА) и измерения магнитной восприимчивости выполнено исследование влияния интенсивной деформации на структурные переходы и магнитные свойства никелевых суперсплавов с различным содержанием интерметаллида Ni_3Al (упрочняющей фазы γ'). Обнаружено, что величина магнитной восприимчивости меняется в зависимости от степени деформации; в суперсплаве с 90% γ' после ударного нагружения ($P = 100$ GPa) ударом пластины магнитная восприимчивость возрастает на два порядка. Показано, что изменение магнитных свойств никелевых суперсплавов после интенсивной деформации связано с фазовым переходом $L1_2 \rightarrow DO_{22}$.

Введение

Интерметаллид Ni_3Al (γ' -фаза) обладает не только необычными механическими характеристиками (наличие аномальной температурной зависимости изменения предела текучести), но также и интересными магнитными свойствами, которые зависят от ближайшего окружения атомов никеля и, следовательно, очень чувствительны к составу. $Ni_{74}Al_{26}$ – парамагнетик (парамагнитное состояние сохраняется вплоть до 4 K), а $Ni_{75}Al_{25}$ – слабый ферромагнетик [1].

γ' -фаза является основной упрочняющей фазой жаропрочных никелевых суперсплавов, температура Кюри которых зависит от состава легирующих элементов и может меняться от 38.9 до 300 K.

Пластическая деформация оказывает сильное влияние не только на прочностные, но и на магнитные свойства никелевых суперсплавов. В работе [2] наблюдали исчезновение исходного ферромагнитного состояния после холодной прокатки никелевого суперсплава, а при циклической деформации исходного парамагнитного суперсплава было обнаружено суперпарамагнитное состояние [3]. Как предполагается в работе [2], исчезновение ферромагнитного состояния при пластической деформации связано с движением дис-

локаций, формирующих антифазные границы (АФГ), которые меняют ближайшее окружение атомов никеля.

Целью данной работы является исследование влияния интенсивной деформации на структурные переходы и магнитные свойства никелевых суперсплавов.

Техника эксперимента

Исследования проводили на монокристаллах никелевых суперсплавов типа ВКНА4У (90% γ') и ЭИ437Б (9% γ') с ориентацией [001], выращенных из расплава по методу Бриджмена. Для деформации образцов суперсплава ВКНА4У применяли метод ударно-волнового нагружения (опыты по нагружению были выполнены в РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Снежинск). Нагружение проводили ударом стальной пластины (максимальное давление на поверхности образцов 100 ГПа, длительность импульса 1 μ s) и торможением на преграде продуктов взрыва (максимальное давление 20 ГПа, длительность импульса 1 μ s). Образцы суперсплава ЭИ437Б деформировали прокаткой при комнатной температуре. РСА был проведен с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, излучение $\text{Cu } K_\alpha$ и $\text{Co } K_\alpha$. Нейтронографические исследования осуществляли при комнатной температуре на дифрактометрах Д2 и Д3 ($\lambda = 0.1805$ nm и $\lambda = 0.24232$ nm), установленных на горизонтальных пучках реактора ИВВ-2М.

Магнитные исследования были выполнены при комнатной температуре с помощью измерителя магнитной проницаемости маломagnetных сплавов и аустенитных сталей ИМПАС1 [4], численный расчет осуществлен с использованием эталонов.

Результаты и обсуждение

Магнитные свойства. На рис. 1 приведены данные зависимости магнитной восприимчивости никелевых суперсплавов ЭИ437Б и ВКНА4У от степени деформации. В сплаве ЭИ437Б после деформации обнаружено небольшое изменение магнитной восприимчивости, которое возрастает по мере увеличения степени деформации (рис. 1,а). Такое же небольшое изменение наблюдается и в сплаве ВКНА4У (90% γ') после 20 ГПа, а после 100 ГПа величина магнитной восприимчивости меняется почти на два порядка по сравнению с исходным состоянием (рис. 1,б).

Отжиг суперсплавов при 900°C в течение 1 h (охлаждение с печью) вызывает снижение значения магнитной восприимчивости, что может свидетельствовать о температурной неустойчивости магнитного состояния, образовавшегося после деформации.

РСА, нейтронография. По данным РСА, сплав ЭИ437Б после деформации прокаткой до 38% сохранил монокристаллическое состояние. Никаких дополнительных линий на рентгенограммах после деформации не обнаружено. Вероятно, это связано с тем, что в данном сплаве очень мало (9%) содержание интерметаллидной фазы γ' , деформация которой может формировать длиннопериодную решетку и наиболее сильно меняет окружение атомов никеля.

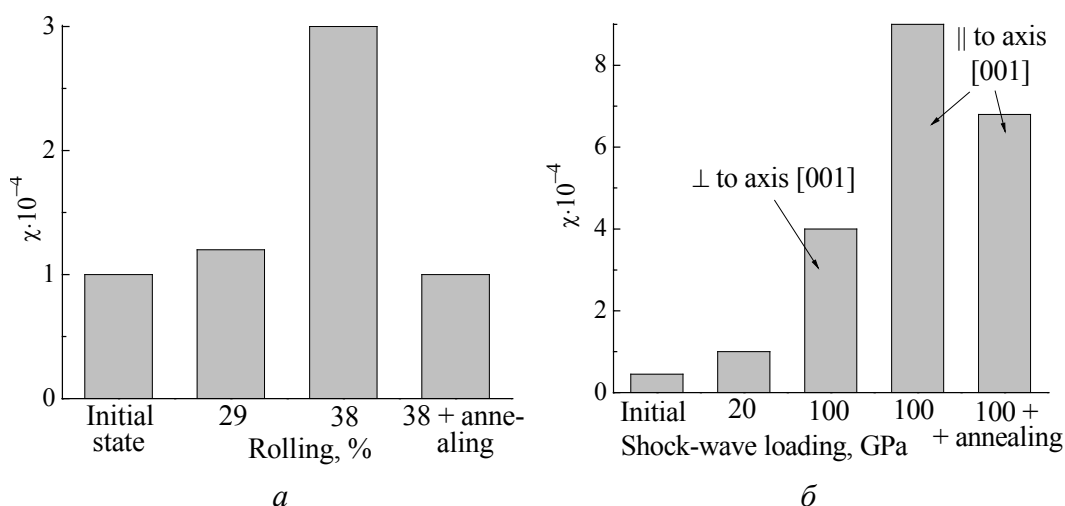


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости никелевых суперсплавов от деформации: *a* – ЭИ437Б (9% γ'); *б* – ВКНА4У (90% γ')

На рентгенограммах сплава ВКНА4У после ударного нагружения 20 ГПа появляется одна дополнительная линия (близкая к $(111)\gamma'$), а после 100 ГПа – две дополнительные линии (рис. 2). Нейтронографические исследования показали, что эти линии принадлежат не исходной кубической γ' -фазе, а фазе с длиннопериодной структурой DO_{22} (рис. 3) (более подробно результаты нейтронографических и электронно-микроскопических исследований представлены в [5,6]). Кроме того, из съемки нейтронограмм различных положений

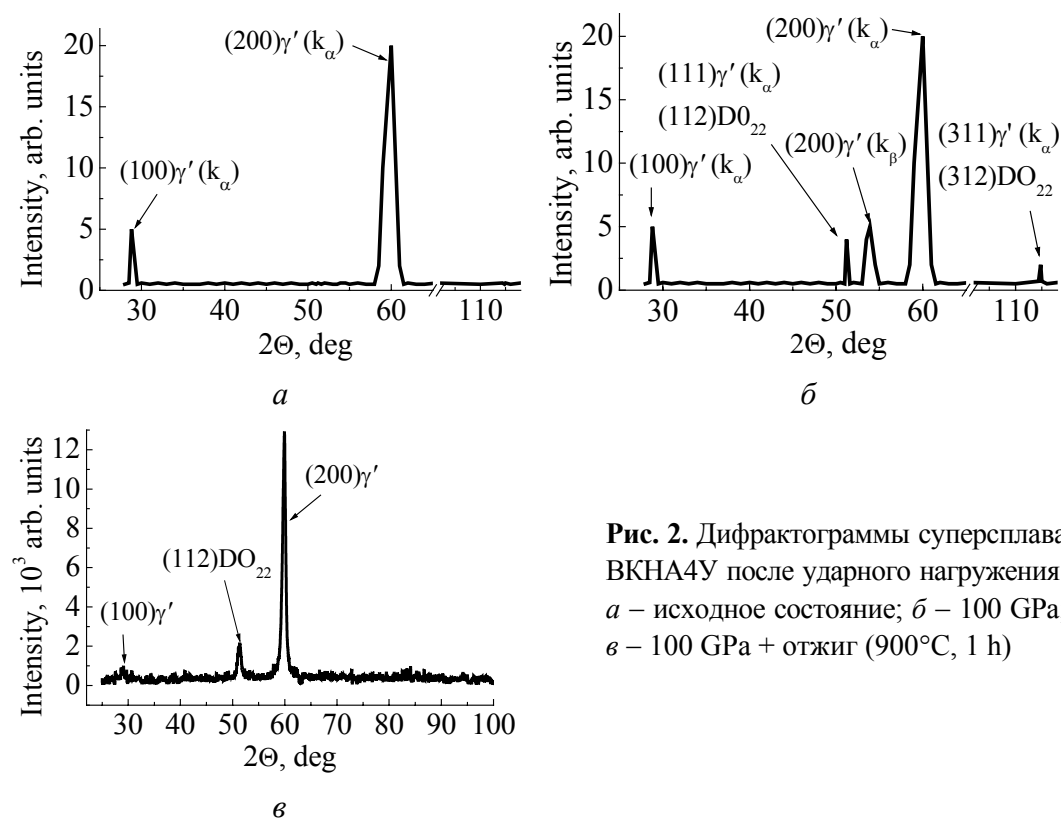


Рис. 2. Дифрактограммы суперсплава ВКНА4У после ударного нагружения: *a* – исходное состояние; *б* – 100 ГПа; *в* – 100 ГПа + отжиг (900°C, 1 h)

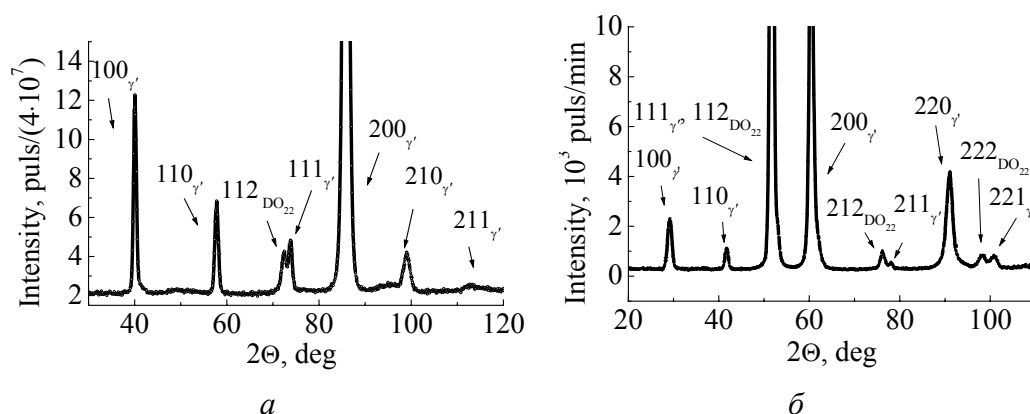


Рис. 3. Нейтронограммы суперсплава ВКНА4У после деформации в ударных волнах: *a* – 20 GPa, $\lambda = 0.2432$ nm; *б* – 100 GPa, $\lambda = 0.1805$ nm

образца, выполненной в [5,6], был сделан вывод, что существует строгая ориентация новой фазы со структурой DO₂₂ по базису исходной γ' -фазы. Наличие подобных ориентационных соотношений между этими двумя фазами хорошо объясняет появление анизотропии магнитной восприимчивости, обнаруженной в этом сплаве (см. рис. 1), поскольку максимальное изменение ближайшего окружения атомов никеля в структуре DO₂₂ наблюдается в направлении [001].

На дифрактограмме деформированного (100 GPa) образца ВКНА4У после отжига (900°C, 1 h, охлаждение с печью) дополнительные линии, положения которых соответствовали положениям линий фазы со структурой DO₂₂, сохранились, но их интегральная интенсивность уменьшилась. Это может свидетельствовать о температурной нестабильности данной фазы, связанной с ее дефектным происхождением.

Таким образом, сопоставляя сходство результатов магнитных исследований, РСА и нейтронографии для двух сплавов с различным содержанием интерметаллидной фазы γ' : ЭИ437Б (9%) и ВКНА4У (90%), можно предположить, что магнитный эффект, наблюдаемый при деформации суперсплавов, связан с изменениями в структуре γ' -фазы – образованием фазы с длиннопериодной структурой DO₂₂. Эти изменения удастся обнаружить, как только количество новой фазы становится достаточным для чувствительности прибора. Как показала данная работа, магнитные исследования обладают более высокой чувствительностью к изменениям, которые происходят в этих материалах в условиях деформации.

Магнитные переходы при деформации наблюдаются и в других интерметаллидах, например в парамагнитных сплавах системы Fe–Al, имеющих исходную кристаллическую решетку β_0 (B2, CsCl) фазы. Так, после 25% деформации прокаткой ($T = 20^\circ\text{C}$) обнаружен переход в ферромагнитное состояние, при этом на снимках сплавов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, обнаружено большое количество трубок АФГ. При проведении отжига деформированного сплава произошла анниги-

ляция трубок АФГ, и ферромагнитное состояние исчезло [7,8]. По нашему мнению, появление трубок АФГ меняет ближнее окружение атомов железа, что приводит к возникновению нового магнитного состояния.

Длиннопериодную тетрагональную сверхрешетку DO_{22} можно получить, если ввести параллельные АФГ с направлением вектора смещения $a/2\langle 110 \rangle$ в каждую кубическую (001) плоскость вдоль оси куба решетки $L1_2$ [9]. Таким образом, эту структуру можно рассматривать как упорядоченное расположение плоских дефектов (АФГ), меняющих окружение атомов никеля в исходной кубической решетке $L1_2$. Такое упорядочение означает, что в рассмотрение следует принимать не только ближайшее окружение никеля, но и атомы из 2-й и 3-й координационных сфер.

Выводы

1. По результатам выполненных исследований установлено, что при интенсивной деформации никелевых суперсплавов ВКНА4У (90% γ') и ЭИ437Б (9% γ') величина магнитной восприимчивости меняется в зависимости от степени деформации. В суперсплаве ВКНА4У после ударного нагружения ($P = 100 \text{ GPa}$) ударом пластины магнитная восприимчивость возрастает на два порядка по сравнению с исходным состоянием.

2. Показано, что изменение магнитных свойств никелевых суперсплавов после интенсивной деформации связано с фазовым переходом $L1_2\text{--DO}_{22}$.

Авторы благодарят доктора Д.П. Родионова за предоставленный для исследования монокристалл. Работа выполнена при финансовой поддержке: Российского фонда фундаментальных исследований (Урал № 04-03-96008); Целевой программы междисциплинарных проектов УрО РАН–СО РАН на 2006 г.; программы «Нейтронные исследования материалов», контракты № 23/06/327 и 02.452.11.704; проектов № 9 и 33 Уральского отделения РАН.

1. J.R. Thompson, H.R. Kerchner, S.T. Sekula, J. Magn. Magn. Mater. **54–57**, 1069 (1986).
2. S. Takahashi, K. Ikeda, J. Phys. F: Met. Phys. **13**, 2169 (1983).
3. Yukichi Umakoshi, Hiroyuki Y. Yasuda, Toshifumi Yanai, Proc. MRS Fall Meeting-2004, Boston, USA, **842**, S 2.3.1 (2004).
4. М.Б. Ригмант, Ф.П. Ничипурук, Б.А. Худяков, В.С. Пономарев, Н.А. Терещенко, М.К. Корх, Дефектоскопия № 11, 3 (2005).
5. Б.А. Гринберг, Н.В. Казанцева, Е.В. Шорохов, А.Н. Пирогов, Ю.А. Дорофеев, ФТВД **14**, № 4, 97 (2004).
6. Н.В. Казанцева, Б.А. Гринберг, Е.В. Шорохов, А.Н. Пирогов, Ю.А. Дорофеев, ФММ **99**, № 5, 94 (2005).
7. S. Takahashi, J. Magn. Magn. Mater. **54–57**, 1065 (1986).
8. D. Wu, P.R. Munroe, I. Baker, Phil. Mag. **83**, 295 (2003).
9. M. Yamaguchi, Y. Umakoshi, The deformation behavior of intermetallic superlattice compounds **34**, 12 (1990).

N.V. Kazantseva, M.B. Rigmant, A.N. Pirogov

INVESTIGATION OF MAGNETIC STRUCTURAL-PHASE TRANSITION DURING THE DEFORMATION OF NICKEL SUPERALLOYS

By the methods of neutron diffraction analysis, X-ray analysis and measurement of magnetic susceptibility a study of the influence of severe deformation on the structural transitions and magnetic properties in the nickel superalloys with a different content of γ' (Ni_3Al) has been done. It is found that the value of magnetic susceptibility increases with the degree of deformation. In the superalloy with the 90% γ' content the magnetic susceptibility changes by two orders of magnitude as compared to the initial state. It is shown that the change of the magnetic properties of the nickel superalloys under severe deformation is connected with the phase transition $L1_2$ - DO_{22} .

Fig. 1. Dependence of magnetic susceptibility on deformation for the superalloys: *a* – Al437B (9% γ'); *b* – VKNA4U (90% γ')

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the superalloys after shock-wave loading: *a* – initial; *b* – 100 GPa; *c* – 100 GPa + annealing (900°C, 1h)

Fig. 3. Neutron diffraction patterns of the superalloys after deformation in shock waves: *a* – 20 GPa, $\lambda = 0.2432$ nm; *b* – 100 GPa, $\lambda = 0.1805$ nm

PACS: 62.50.+p, 72.20.-i

М.И. Даунов, И.К. Камилов, Т.Р. Арсланов, А.Б. Батдалов,
Д.М. Харкунова

О ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕРМОЭДС В ОБЛАСТИ ПОЛИМОРФНОГО И СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДОВ

Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: a.mollaev@mail.ru

Для описания теплофизических и термоэлектрических свойств твердого тела в области структурного и сверхпроводящего переходов применены модифицированный метод эффективной среды, теория протекания и известные математические выражения для гетерогенных систем. Выведены соответствующие формулы. Проанализированы экспериментальные данные.

1. Введение

С целью эффективного исследования гетерофазного состояния в динамике в области структурного и сверхпроводящего переходов в твердом теле в работах [1,2] были применены модифицированный метод эффективной среды, теория протекания и резистометрические данные. При этом учитывалось, что механизм возникновения бесконечного кластера во многих отношениях аналогичен фазовому переходу второго рода [3] и подходы, использованные в [1], адекватны также в случае сверхпроводящего перехода [2]. Уместно отметить, что по результатам одновременного измерения удельного сопротивления и намагниченности был определен относительный объем сверхпроводящей фазы $v_c = 0.2$ при температуре «зануления» электросопротивления $T = T_c$ [4,5]. Рассчитанная различными методами критическая доля разрешенного объема v_c в теории протекания варьирует от 0.15 до 0.19 [3]. Роль параметра порядка играет относительная доля высокопроводящей (сверхпроводящей) фазы, формирующей бесконечный кластер.

В настоящей работе подходы, использованные в [1,2], применены для описания теплофизических и термоэлектрических свойств твердого тела в области превращения.

2. Обсуждение экспериментальных результатов

Для описания термоэлектрических и теплофизических свойств в области полиморфного и сверхпроводящего переходов воспользуемся известными математическими выражениями для гетерогенных систем, обобщенными в [6]. Для двухкомпонентной системы имеем:

$$kz_2 + Bz + (k-3)\beta = 0, \quad (1)$$

$$\frac{b-\gamma}{1-b} = \frac{v}{(1-v)} \frac{(x-\alpha)}{(1-x)} \frac{(z-\beta)}{(1-z)\beta}, \quad (2)$$

$$\frac{b-\gamma}{1-b} = \frac{x-\alpha}{1-x} L(\lambda), \quad (3)$$

$$L(\lambda) = \frac{A_{II}(\lambda)\lambda_{II} + [3 - A_{II}(\lambda)]\lambda}{A_I(\lambda)\lambda_I + [3 - A_I(\lambda)]\lambda}. \quad (4)$$

Здесь $x = \sigma_I/\sigma$, $\alpha = \sigma_I/\sigma_{II}$, $z = \lambda_I/\lambda$, $\beta = \lambda_I/\lambda_{II}$, $\gamma = Q_{II}/Q_I$, $b = Q/Q_I$; σ , λ и Q – эффективные величины электро-, теплопроводности и термоэдс; σ_I , σ_{II} , λ_I , λ_{II} , Q_I , Q_{II} – электро-, теплопроводность и термоэдс соответственно диэлектрической (низкопроводящей – I) и металлической (высокопроводящей, сверхпроводящей – II) фаз; коэффициенты $k = (1-\beta) \left[(1-v)^{n+1} - 2(1-v)^2 + (1-v) \right] + 1$; $B = 3v - k + \beta[3(1-v) - k]$; $A_I = 1 + 2(1-\beta)(1-v)$; $A_{II} = \beta + (1-\beta)(1-v)^n$; v – относительная объемная доля фазы II ($0 \leq v \leq 1$); $n = 14.3$ – подгоночный параметр, который был определен в [1] для порогового значения $v_c = 0.17$ [3].

Формула для эффективной электропроводности σ аналогична соотношению (1) с заменой z на x и β на α [1].

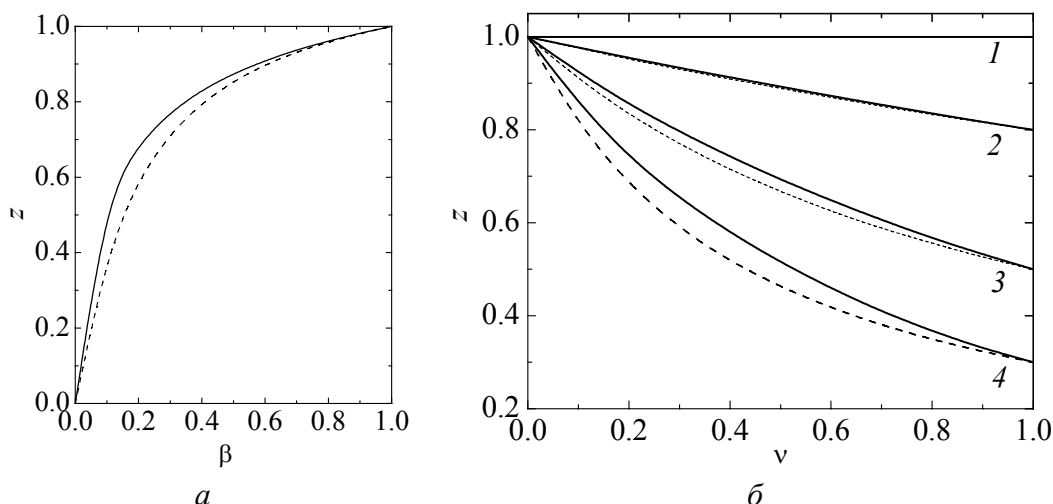


Рис. 1. Зависимости значений $z = \lambda_I/\lambda$, рассчитанные по формулам (1) (сплошная кривая) и (5) (штриховая): a – от величины β для относительного объема высокопроводящей (сверхпроводящей) фазы $v_c = 0.17$; b – от величины v для различных значений β : 1 – 1, 2 – 0.8, 3 – 0.5, 4 – 0.3

Теплопроводность в отличие от электропроводности и термоэдс в различных фазах (в частности полупроводниковой λ_I и металлической λ_{II} , нормальной λ_I и сверхпроводящей λ_{II}) близки по величине. Как видно из рис. 1, при $1 \geq \beta \geq 0.3$ следует $L(\lambda) \approx 1$. Отсюда из (2), (3) при $L(\lambda) = 1$ получим:

$$\lambda = (1 - v)\lambda_I + \lambda_{II}v, \quad (5)$$

$$z = \frac{\beta}{(1 - v)\beta + v}, \quad (5a)$$

$$b = \frac{x(1 - \gamma) + (\gamma - \alpha)}{(1 - \alpha)}. \quad (6)$$

Из (6) следует: при $\alpha = \gamma = 0$ (сверхпроводящий переход)

$$b = x, \quad (6a)$$

а при $\alpha \ll \gamma \ll 1$ (полиморфный переход полупроводник–металл)

$$b = x + \gamma. \quad (6b)$$

В пороговой точке при $v_c = 0.17$ и $\alpha < 0.1$ согласно [1]

$$b = x_c + \gamma = 2.21\sqrt{\alpha} + \gamma. \quad (6b)$$

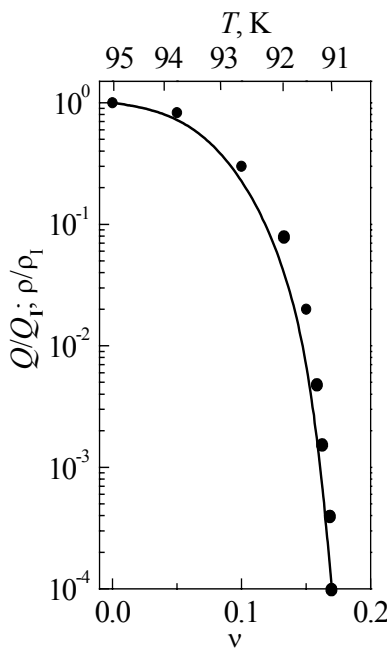


Рис. 2. Температурные зависимости нормализованных удельного сопротивления ρ (—) и термоэдс Q (—•—) от относительной объемной доли сверхпроводящей фазы v в высокотемпературном керамическом сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_{6.8}$

На рис. 2–5 приведены экспериментальные данные для высокотемпературных керамических сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_x$ ($x = 6.8, 6.9$) [2,7] и для полупроводника n -типа $InAs$ [8], а также результаты их количественного анализа с использованием формул (1)–(4).

По характеру температурных (рис. 2) и барических (рис. 3) зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ и термоэдс $Q(T)$ при $T < 100$ К вплоть до критической температуры T_c в исследованных высокотемпературных сверхпроводниках можно наблюдать возникновение избыточной проводимости σ^1 и ее рост, а также убывание термоэдс, обусловленные появлением включений сверхпроводящей фазы II (см. введение и (6a)). Непосредственно из формулы для эффективной электропроводности следует

$$\sigma^1 = \sigma - \sigma_1 = \sigma_1 \frac{3v}{[(1 - v)^{n+1} - 2v]}. \quad (7)$$

Как видно из (7), избыточная проводимость возрастает с увеличением v : при $v \ll 1$ $\sigma^1 \sim v$,

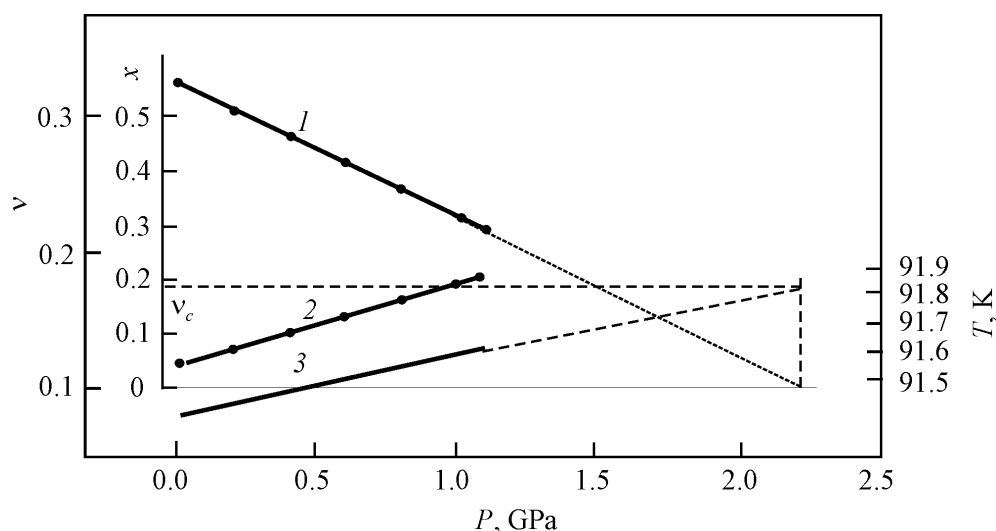


Рис. 3. Барические зависимости нормализованного электросопротивления при фиксированной температуре 91.6 К (кривая 1), температуре, соответствующей средней точке кривой перехода ($\rho = 1/2\rho_n$) (кривая 2), и рассчитанной объемной доли сверхпроводящей фазы ν для величины подгоночного параметра $n = 14.3$ (кривая 3) в высокотемпературном керамическом сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$

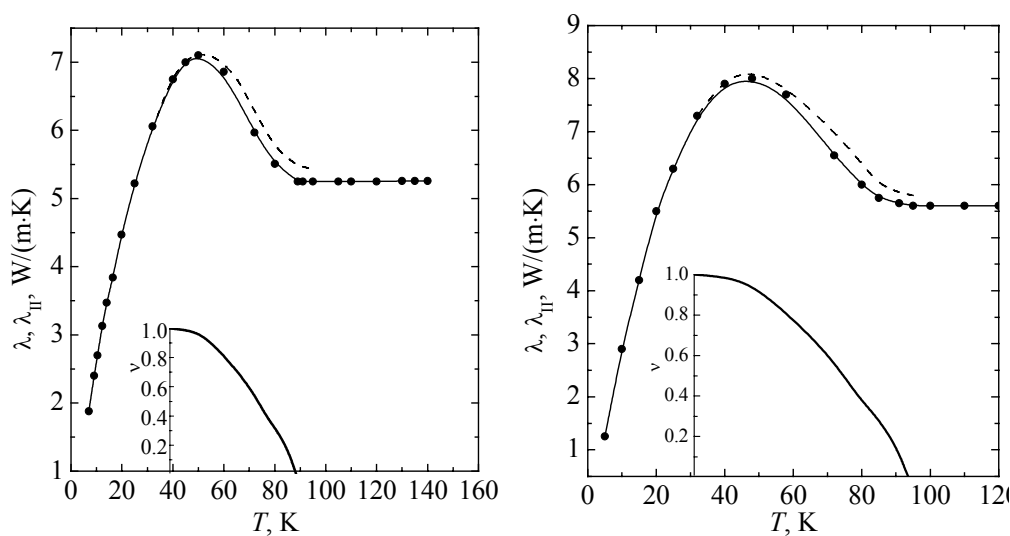


Рис. 4. Температурные зависимости эффективной теплопроводности λ (сплошная линия), теплопроводности сверхпроводящей фазы λ_{II} (штриховая линия) и относительной объемной доли высокопроводящей фазы ν в высокотемпературных керамических сверхпроводниках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ (б): ---- — теория, —●— — эксперимент

при $\nu \rightarrow \nu_c \sigma^1 \rightarrow \infty$. Значение ν растет с убыванием температуры от нулевой величины при $T = T_1$ до $\nu_c = 0.17$ при $T = T_c$ (где $\rho = 0$, рис. 2, 3) и до $\nu = 1$ при $T = T_2$ (рис. 4). Одновременно в температурном интервале (T_1, T_2) наблюдаются возрастание эффективной теплопроводности λ , резко усиливающееся вблизи $T = T_c$ с максимумом при $T_m \approx T_c/2$, и ее последующее убывание (рис. 4). Очевидно, зависимость $\lambda(T)$ при $T < T_c$ определяется темпера-

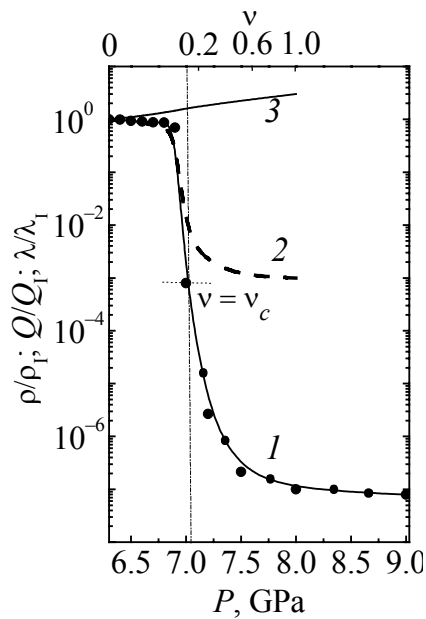


Рис. 5. Зависимости нормализованных удельного сопротивления (1), термоэдс (2) и теплопроводности (3) от всестороннего давления в *n*-InAs при 300 К

турной зависимостью теплопроводности сверхпроводящей фазы $\lambda_{II}(T)$, так как в не-сверхпроводящих образцах того же состава максимум отсутствует. На рис. 4 приведены зависимости $\lambda_{II}(T)$, рассчитанные по формулам (1)–(4), по величинам v и температурной зависимости нормальной фазы $\lambda_I(T)$, определенным соответственно интер- и экстраполяцией. Характер температурной зависимости $\lambda_{II}(T)$ обсуждался в [9,10]. Отметим, что в температурном интервале (T_1, T_c) $Q/Q_I \cong \rho/\rho_I$ (см. рис. 2), т.е. $L(\lambda) \approx 1$, и для оценки $\lambda(T)$ можно использовать соотношение (5).

Аналогичная ситуация реализуется в полупроводниках, например в *n*-InAs (рис. 5) в области полиморфного перехода полупроводник–металл под давлением с поправкой на конечную величину термоэдс металлической фазы $|Q_{II}| > 0$, как это видно из соотношений (6б) и (6в).

3. Выводы

Предлагаемая методика описания резистометрических, теплофизических и термоэлектрических свойств может быть применена не только при фазовых превращениях в твердом теле в динамике, но и для контроля и прогнозирования в технологических процессах, при создании разнообразных структур, а также может быть обобщена на любое число компонентов. Подчеркнем, что модель гетерофазная структура–эффективная среда является синтезом модифицированного метода эффективной среды и теории протекания и применима при $0 \leq \sigma_I/\sigma_{II} \leq 1$ и $0 < v < 1$, тогда как приближение эффективной среды дает ошибочные результаты в окрестности порога протекания, а теория протекания применима лишь вблизи порога протекания и $\sigma_I/\sigma_{II} = 0$ [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16608) и Президиума РАН (Программа «Физика и механика сильно сжатого вещества и проблема внутреннего строения Земли и планет»).

1. M.I. Daunov, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, D.M. Daunova, S.F. Gabibov, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 2335 (2003).
2. М.И. Даунов, М.С. Буттаев, А.Б. Магомедов, СФХТ **5**, 72 (1992).

3. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).
4. А.Б. Батдалов, Б.К. Чакальский, М.С. Буттаев, А.М. Омаров, в сб.: Транспортные и магнитные явления в оксидах металлов, Махачкала (1989), с. 168.
5. О.В. Григуть, Ю.М. Иванченко, Е.Н. Малышев, П.Н. Михеенко, Ю.Ф. Ревенко, ФНТ **13**, 1083 (1987).
6. В.В. Щенников, ФММ **67**, 93 (1989).
7. И.К. Камиллов, А.Б. Батдалов, М.С. Буттаев, Б.К. Чакальский, СФХТ **4**, 1899 (1991).
8. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, С.Ф. Габибов, С.Ф. Маренкин, ФТВД **11**, № 4, 61 (2001).
9. L. Tewordt, Th. Wölkhausen, Solid State Commun. **70**, 839 (1989).
10. L. Tewordt, Th. Wölkhausen, Solid State Commun. **75**, 515 (1990).
11. А.Г. Забродский, С.А. Немов, Ю.И. Равич, Электронные свойства неупорядоченных систем, Наука, Санкт-Петербург (2000).

M.I. Daunov, I.K. Kamilov, T.R. Arslanov, A.B. Batdalov, D.M. Kharkunova

ON HEAT CONDUCTIVITY AND THERMO-EMF IN THE REGION OF POLYMORPHIC AND SUPERCONDUCTING TRANSITIONS

A modified method of effective medium, leakage theory and well-known mathematical expressions for heterophase systems were applied to describe thermophysical and thermoelectrical properties of a solid in the region of structural and superconducting transitions. The appropriate formulae are derived. The experimental data are analysed.

Fig 1. Dependences of $z = \lambda_I/\lambda$ values calculated by formulae (1) (solid curve) and (5) (dash one): a – on β value for relative volume of high-conductive (superconducting) phase $v_c = 0.17$; b – on v values for different β values: 1 – 1, 2 – 0.8, 3 – 0.5, 4 – 0.3

Fig. 2. Temperature dependences of normalized specific resistance ρ (—) and thermo-emf Q (—•—) for relative volumetric part of superconducting phase v in high-temperature ceramic superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$

Fig. 3. Pressure dependences of normalized electrical resistance at fixed temperature of 91.6 K (curve 1), T_c values of midpoint of transition ($p = 1/2p_H$) (curve 2) and calculated by the HSEM model volumetric part of superconducting phase v for values of fitting parameter $n = 14.3$ (curve 3) in high-temperature ceramic superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$

Fig. 4. Temperature dependences of effective heat conductivity λ (solid line), heat conductivity of superconducting phase λ_{II} (dash line) and relative volumetric part of high-conductive phase v in high-temperature ceramic superconductors $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ (a) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ (b): ---- – theory, —•— – experiment

Fig. 5. Dependences of normalized specific resistance (1), thermo-emf (2), and heat-conductivity (3) on uniform pressure in n -InAs at 300 K

: 71.20.-b, 75.30.Cr, 75.30.Kz

И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, В.И. Вальков

МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ
ПНИКТИДОВ ПРИ СЖАТИИ РЕШЕТКИ.
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

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

Численными методами исследовано магнитное поведение гексагональных железо-марганцевых пниктидов с общей формулой $Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}As_y$ при сжатии решетки. Установлено, что гипотетическое замещение атомов As атомами P без изменения параметров решетки приводит к небольшому увеличению локальных магнитных моментов катионов и полного момента элементарной ячейки. Однако возникающее при этом в реальности сжатие решетки меняет картину на противоположную. В результате наблюдается общая тенденция к слабому уменьшению величин указанных моментов, что согласуется с экспериментом.

Тройные пниктиды 3d-переходных металлов $MM'X$ ($M, M' = 3d$ -переходные металлы, $X = As, P$) характеризуются большим разнообразием магнитных свойств. Они кристаллизуются в трех типах структур: Fe_2P (гексагональная, $P\bar{6}2m$), Cu_2Sb (тетрагональная, $P4/nmm$) и Co_2P (орторомбическая, $Pnma$). Общим для этих структур является наличие двух типов кристаллографических позиций металлических атомов (тетраэдрических и пирамидальных) с существенно различающимися локальными электронными и магнитными характеристиками [1]. Большой интерес, в том числе прикладной, представляет изучение возможности управляемого воздействия на указанные характеристики. С этой целью в настоящей работе с помощью расчетов из первых принципов исследовано влияние вариации химического состава и сжатия решетки как управляющих параметров на электронную структуру и соответственно величину магнитных моментов магнитоактивных атомов в гексагональных пниктидах с общей формулой $Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}As_y$, считающихся перспективными для использования в магнитных рефрижераторах [2,3]. Такая постановка задачи обусловлена тем, что величина калорических эффектов, связанных с упорядочением и разупорядочением магнитных моментов в процессе индуцированного магнитным полем фазового перехода 1-го рода между пара- (ПМ) и ферромагнитным (ФМ) состояниями, определяется как скоро-

стью изменения намагниченности, так и величиной этих моментов и, следовательно, локальной плотностью электронных состояний и обменным расщеплением спиновых подзон. Аналогичные расчеты проведены для изоструктурного Fe_2P – тестового соединения, для которого благодаря имеющимся в литературе данным возможно прямое сопоставление с реальным экспериментом.

Используемые в расчетах магнитные и кристаллографические характеристики интересующих нас сплавов получены в реальных экспериментах или взяты из литературы. Основное внимание в настоящей работе уделено сплавам $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ со значением x , близким к 1. Для них (в частности, для $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$) установлено, что гексагональная кристаллическая структура типа Fe_2P реализуется в области $0.15 < y < 0.66$. При этом атомы Mn занимают пирамидальные позиции (3g), Fe – тетраэдрические (3f), атомы анионов – $2c(\text{As})$ и $1b(\text{P})$. При $0.32 < y < 0.66$ наблюдается фазовый переход 1-го рода ПМ–ФМ с температурой Кюри (T_C), меняющейся с ростом y в пределах $200 < T_C < 320$ К [4]. Кристаллографическая и магнитная фазовые диаграммы этой системы представлены на рис. 1.

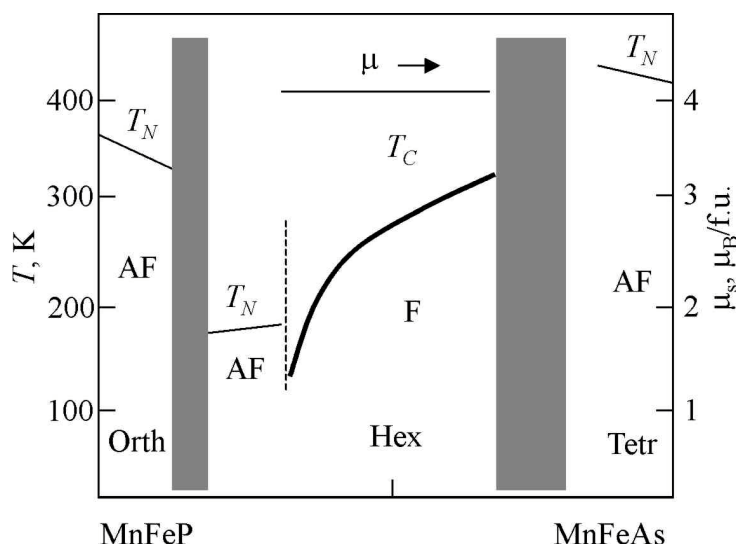


Рис. 1. Кристаллографическая и магнитная фазовые диаграммы системы $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$. Orth, Hex, Tetr – орторомбическая, гексагональная и тетрагональная кристаллические структуры; AF, F – антиферромагнитная и ферромагнитная фазы; T_N , T_C – соответствующие температуры магнитного упорядочения; μ_s – намагниченность насыщения (магнитный момент, приходящийся на формульную единицу) ферромагнитной фазы

Расчеты электронных и магнитных характеристик в настоящей работе проводили для основного ферромагнитного состояния полностью релятивистским методом SPRKKR [5]. Для кристаллического потенциала использовали приближение атомной сферы. Обменно-корреляционную энергию вычисляли в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок. При расчете сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1/3}\text{As}_{2/3}$ принимали, что атомы Fe и Mn в тетраэдрических позициях распределены случайным образом, тогда как

атомы As и P занимают соответственно позиции $2c$ и $1b$. Последнее значительно сокращает время счета и, как показали сравнительные вычисления, дает для магнитных характеристик практически те же результаты, что и соответствующее эксперименту равновероятное распределение атомов металлоидов по указанным позициям [6]. Заметные отличия выявляются при расчете полной энергии, причем упорядоченное распределение атомов As и P характеризуется более низкой энергией в сравнении с неупорядоченным (-24278.140614 Ry против -24201.480443 Ry для $\text{MnFeAs}_{2/3}\text{P}_{1/3}$). Стартовые параметры кристаллической структуры для соединения $\text{MnFeAs}_{2/3}\text{P}_{1/3}$ взяты из работы [6] ($a = 11.55$ а.е. = 6.112 Å, $c/a = 0.561$, $x(3g) = 0.58$, $x(3f) = 0.257$), что позволяет сравнить наши результаты с полученными в [7] методом линейных МТ-орбиталей в приближении сильной связи (TB-LMTO).

В качестве первого шага были рассчитаны электронные и магнитные характеристики тестового соединения $\text{MnFeAs}_{2/3}\text{P}_{1/3}$, а также $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{As}_{2/3}\text{P}_{1/3}$. Основные особенности полученной электронной структуры обоих соединений близки и видны из кривых плотности состояний, приведенных на рис. 2. Спектр занятых состояний содержит s -полосу As и P вблизи $E \approx 0$ Ry. Зона проводимости располагается выше $E = 0.25$ Ry, имеет смешанный характер и образована s -, p -состояниями As и P и $3d$ -состояниями Mn и Fe, что указывает на их существенную гибридизацию. Прифермиевские состояния преимущественно d -типа. Рассчитанные величины полного магнитного момента M_{total} элементарной ячейки ($12.8\mu_B$) и локальных магнитных моментов атомов Mn ($2.84\mu_B$) и Fe ($1.35\mu_B$) для $\text{MnFeAs}_{2/3}\text{P}_{1/3}$ практически совпадают с полученными в [7] и удовлетворительно согласуются с экспериментом [6,7]. Различия в деталях кривых плотности состояний (в сравнении с [7]) связаны с особенностями методов расчета.

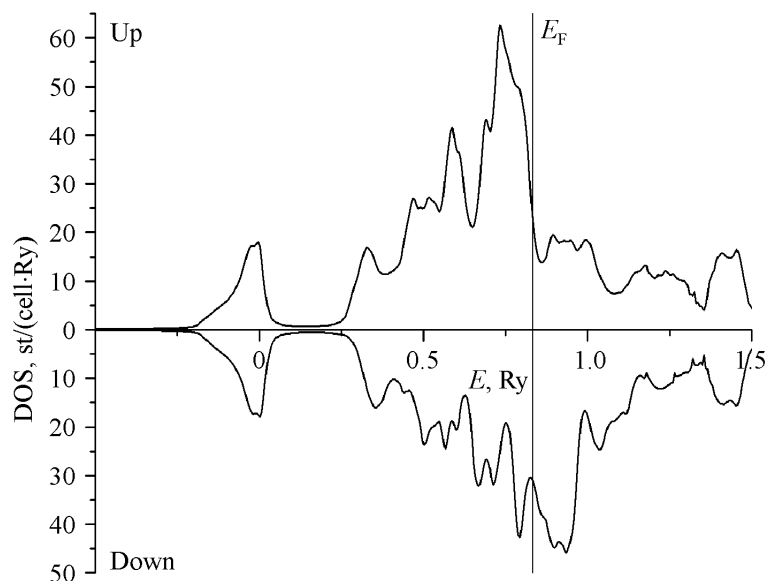


Рис. 2. Характерная спин-поляризованная электронная плотность состояний системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1/3}\text{As}_{2/3}$ при x , близких к 1

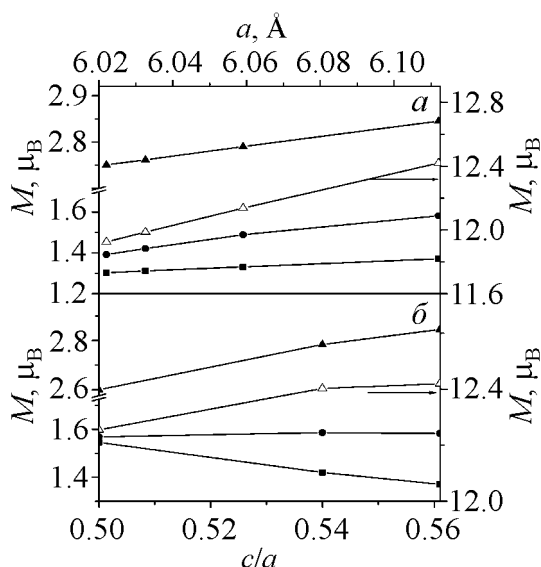


Рис. 3. Рассчитанные зависимости величин локальных и полного магнитных моментов сплава $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{As}_{2/3}\text{P}_{1/3}$ в ферромагнитном состоянии от параметров a и c гексагональной решетки при ее сжатии: a – для $a = \text{var}$, $c = 3.429 \text{ \AA}$; b – для $c = \text{var}$, $a = 6.112 \text{ \AA}$; \blacksquare – $M(\text{Fe})$, \bullet – $M(\text{Mn}_\text{I})$, Δ – M_total , \blacktriangle – $M(\text{Mn}_\text{II})$. Атомы Mn_I и Fe занимают тетраэдрические позиции, Mn_II – пирамидальные

Далее мы исследовали зависимость локальных магнитных моментов $3d$ -центров и полного магнитного момента M_total от изменения параметров кристаллической решетки в $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{As}_{2/3}\text{P}_{1/3}$ при ее сжатии. Результаты представлены на рис. 3. Как видно, уменьшение параметров решетки от указанных выше стартовых значений приводит к небольшому монотонному уменьшению величин локальных и полного магнитных моментов, за исключением зависимости магнитных моментов атомов Fe от параметра c . В целом это согласуется с установленным в реальных экспериментах очень слабым влиянием давления на магнитные характеристики (в частности, намагниченность насыщения и температуру Кюри) ферромагнитной фазы в исследуемой системе.

Для более корректного сопоставления результатов вычислительных и реальных экспериментов, а также выяснения вклада различных механизмов в наблюдаемое магнитное поведение изучаемых сплавов проведены расчеты зависимости величин локальных и полного магнитных моментов от вариации анионного состава для сплавов системы $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ в двух случаях: а) при фиксированных значениях параметров кристаллической решетки, соответствующих $y = 0.66$; б) при реальных значениях этих параметров, взятых из работы [4] и соответствующих низкотемпературному ферромагнитному состоянию каждого из рассчитываемых составов (в пределах области существования гексагональной ферромагнитной фазы $0.3 < y < 0.66$, см. рис. 1). Результаты представлены на рис. 4. Как видно, гипотетическое замещение атомов мышьяка на атомы фосфора без изменения величины параметров кристаллической решетки приводит к небольшому увеличению рассматриваемых магнитных моментов (рис. 4,а), однако в реальности эффекты сжатия решетки при таком замещении превалируют, компенсируя это увеличение. В итоге и локальные магнитные моменты катионов, и полный магнитный момент элементарной ячейки слабо зависят от анионного состава, немного уменьшаясь с ростом отношения P/As (рис. 4,б), что удовлетворительно согласуется с экспериментом (см. рис. 1, зависимость $\mu_s(y)$).

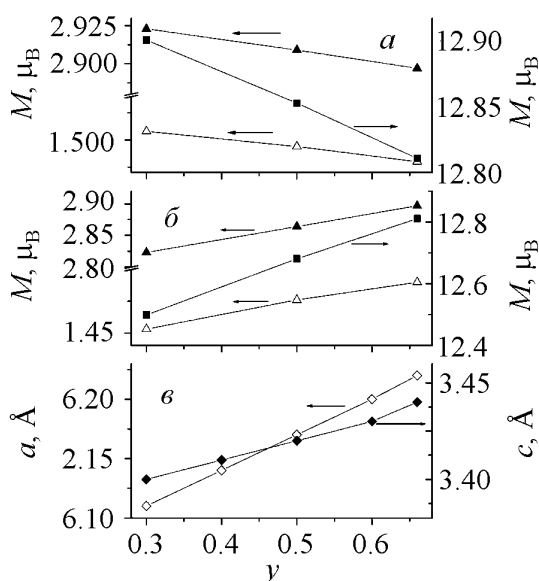


Рис. 4. Рассчитанные зависимости величин локальных и полного магнитных моментов от вариации анионного состава для $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$: *a* – при фиксированных значениях параметров кристаллической решетки, соответствующих ферромагнитному состоянию $\text{MnFeP}_{0.34}\text{As}_{0.66}$; *б* – для реальных экспериментальных значений параметров решетки, соответствующих ферромагнитному состоянию каждого из рассчитываемых составов; *в* – экспериментальная зависимость параметров гексагональной решетки $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ от состава. Δ – $M(\text{Fe})$, \blacksquare – M_{total} , \blacktriangle – $M(\text{Mn})$

Для проверки корректности используемого подхода при анализе влияния изменения решеточных параметров (например, под действием давления) на интересующие магнитные характеристики аналогичные расчеты проведены для ферромагнитного основного состояния изоструктурного Fe_2P – хорошо изученного соединения, для которого возможно прямое сопоставление с экспериментом. Стартовые значения параметров кристаллической решетки Fe_2P взяты из работы [8], их изменение под действием давления определяли с учетом анизотропии сжимаемости [9]. Расчеты для давлений больше 15 kbar соответствуют гипотетическому ферромагнитному состоянию (реально при таких давлениях в основном состоянии возникает антиферромагнитное упорядочение [10], однако расчеты для такого типа упорядочения не проводили ввиду отсутствия необходимых для сопоставления экспериментальных данных). На рис. 5 представлены полученные зависимости величин магнитных моментов атомов железа в тетраэдрических ($M(\text{Fe}_\text{I})$) и пирамидальных ($M(\text{Fe}_\text{II})$) позициях, а также (M_{total}). Как видно, тенденция к небольшому уменьшению магнитных моментов при сжатии решетки сохраняется и в этом случае. С учетом погрешности измерений согласие с экспериментом

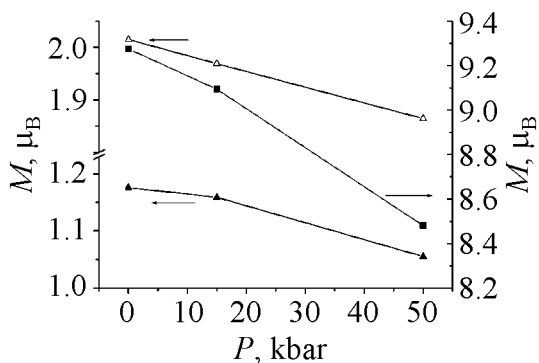


Рис. 5. Рассчитанные зависимости величин локальных и полного магнитных моментов от давления для Fe_2P в основном ферромагнитном состоянии. Атомы Fe_I и Fe_II занимают соответственно тетраэдрические и пирамидальные позиции. В расчетах использованы реальные значения параметров решетки с учетом анизотропии сжимаемости. \blacktriangle – $M(\text{Fe}_\text{I})$, \blacksquare – M_{total} , Δ – $M(\text{Fe}_\text{II})$

можно считать удовлетворительным – реальная намагниченность насыщения ферромагнитной фазы при низких температурах практически неизменна в исследованном диапазоне давлений до 15 kbar [11].

Таким образом, можно заключить, что, во-первых, используемый расчетный метод позволяет корректно анализировать поведение рассматриваемых железомарганцевых пниктидов при вариации параметров решетки; во-вторых, в гексагональных сплавах системы $Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}As_y$ имеет место общая тенденция к небольшому уменьшению величин локальных магнитных моментов катионов и полного магнитного момента элементарной ячейки при сжатии решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № 10.01/051).

1. A. Koumina, M. Bacmann, D. Fruchart, M. Mesnaoui, P. Wolfers, M. J. Condensed Matter **5**, 117 (2004).
2. O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, Nature (London) **415**, 150 (2002).
3. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
4. R. Zach, M. Guillot, R. Fruchart, J. Magn. Magn. Mater. **89**, 221 (1990).
5. The Munich SPR-KKR package, version 2.1, H. Ebert *et al.*, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>; H. Ebert, Formalism and Application in Electronic Structure and Physical Properties of Solids, H. Dreyss'e (ed.), Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin, vol. 535, p. 191.
6. M. Bacmann, J.-L. Soubeyroux, R. Barrett, D. Fruchart, R. Zach, S. Niziol, R. Fruchart, J. Magn. Magn. Mater. **134**, 59 (1994).
7. G.D. Samolyuk, V.P. Antropov, J. Appl. Phys. **93**, 6882 (2003).
8. S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, J. Phys. F: Met. Phys. **17**, 475 (1987).
9. H. Fujiwara, M. Nomura, H. Kadomatsu, N. Nakagiri, T. Nishizaka, Y. Yamamoto, H. Fujii, T. Okamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 3533 (1981).
10. H. Fujiwara, H. Kadomatsu, K. Tohma, H. Fujii, T. Okamoto, J. Magn. Magn. Mater. **21**, 262 (1980).
11. H. Kadomatsu, K. Tohma, H. Fujii, T. Okamoto, H. Fujiwara, Phys. Lett. **A84**, 442 (1981).

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

MAGNETIC BEHAVIOR OF SOME MM'X PNICTIDES UNDER LATTICE COMPRESSION. COMPUTATIONAL EXPERIMENT

Numerical methods have been used to study the magnetic behavior of hexagonal iron-manganese pnictides of the general formula $Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}As_y$ upon compression of the lattice. It has been found that hypothetical substitution of As atoms for P atoms with no changes in lattice parameters results in a negligible increase of the local magnetic moments of cations and of the total moment of the unit cell. But, in reality, the compression

of lattice gives the opposite picture. There is the common tendency of low decrease in values of the above moments upon lattice compression, which is in agreement with experiment.

Fig. 1. Crystallographic and magnetic phase diagrams of the $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ system. Orth, Hex, Tetr – orthorhombic, hexagonal and tetragonal crystalline structures; AF, F – antiferromagnetic and ferromagnetic phases; T_N , T_C – corresponding temperatures of magnetic ordering; μ_s – saturation magnetization (magnetic moment per formula unit) of ferromagnetic phase

Fig. 2. Characteristic spin-polarized electronic density of states of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1/3}\text{As}_{2/3}$ system for x close to 1

Fig. 3. Calculated dependences of the values of local and totals magnetic moments of the $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{1/3}\text{As}_{2/3}$ alloy in ferromagnetic state on parameters a and c of compressed hexagonal lattice: a – for $a = \text{var}$, $c = 3.429 \text{ \AA}$; δ – for $c = \text{var}$, $a = 6.112 \text{ \AA}$; ■ – $M(\text{Fe})$, ● – $M(\text{Mn}_\text{I})$, Δ – M_total , ▲ – $M(\text{Mn}_\text{II})$. The Mn_I and Fe atoms occupy tetrahedral positions, Mn_II – pyramidal

Fig. 4. Calculated dependences of the values of local and total magnetic moments on anionic-composition variation for $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$: a – for fixed values of crystal-lattice parameters corresponding to ferromagnetic state of $\text{MnFeP}_{0.34}\text{As}_{0.66}$; δ – for real experimental values of lattice parameters corresponding to ferromagnetic state of each calculated composition; ϵ – experimental dependence of $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ hexagonal lattice parameters on composition. Δ – $M(\text{Fe})$, ■ – M_total , ▲ – $M(\text{Mn})$

Fig. 5. Calculated dependences of the values of local and total magnetic moments on pressure for Fe_2P in the ground ferromagnetic state. The Fe_I and Fe_II atoms occupy tetrahedral and pyramidal positions, respectively. Real values of lattice parameters allowing for compressibility anisotropy have been used in calculations. ▲ – $M(\text{Fe}_\text{I})$, ■ – M_total , Δ – $M(\text{Fe}_\text{II})$

PACS: 72.15.Eb

Ю.И. Тягур

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ УРОВНЯ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Ужгородский национальный университет
ул. Пидгирна, 46, г. Ужгород, 88000, Украина
E-mail: tyagur@mail.uzhgorod.ua

Проведен анализ соотношений Эренфеста, Клапейрона–Клаузиуса, теплоемкости, температурного коэффициента линейного расширения вдоль фазовой p – T -диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Установлено, что эти зависимости имеют аномалии вблизи давлений $p_1 = (0.04 \pm 0.03)$ GPa и $p_2 = (0.20 \pm 0.03)$ GPa на фазовой p – T -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются одноосными, собственными фотосегнетополупроводниковыми кристаллами группы $A_2^{IV}B_2^VC_6^{VI}$. При температуре $T_0 = 336\text{--}339$ К (температура Кюри) и атмосферном давлении в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ происходит сегнетоэлектрический фазовый переход (СЭФП) второго рода с изменением симметрии ($P_C \leftrightarrow P_{21/C}$). Фазовая p – T -диаграмма $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ исследовалась в работах [1–6]. Было установлено, что температура T_{0C} (СЭФП) уменьшается с ростом давления согласно соотношению

$$T_{0C} = (336.1 \pm 0.5)(1 - p/1.25)^{0.82}. \quad (1)$$

При увеличении давления вблизи $p = (0.04 \pm 0.03)$ GPa изменяется род ФП со второго на первый, а затем вблизи $p = (0.2 \pm 0.03)$ GPa имеет место расщепление линии СЭФП с образованием несоразмерной фазы.

Известно, что в основу термодинамической теории фазовых переходов положено понятие термодинамического потенциала $\Phi = \Phi(p, T, E, P)$. Вблизи температуры T_0 СЭФП термодинамический потенциал можно разложить в ряд по степеням поляризации P_s :

$$\Phi = \Phi_0(p, T, E) + \frac{1}{2}\alpha P_s^2 + \frac{1}{4}\beta P_s^4 + \frac{1}{6}\gamma P_s^6, \quad (2)$$

где $\Phi_0(p, T, E)$ – термодинамический потенциал параэлектрической фазы, в которой поляризация кристалла равна нулю; α , β , γ – коэффициенты термо-

динамического потенциала (2). Коэффициент α можно разложить в ряд по температуре и ограничиться первым членом ряда:

$$\alpha(T) = \alpha_0 (T - T_0), \quad (3)$$

где $\alpha_0 = \frac{1}{C_{W,p} \epsilon_0}$ – температурная константа, $C_{W,p}$ – постоянная Кюри–Вейса в параэлектрической фазе, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ [F/m] – постоянная величина вакуума.

Для ФП второго рода температурная зависимость квадрата спонтанной поляризации $P_s^2(T)$ описывается линейным уравнением вида

$$P_s^2 = \frac{\alpha_0}{\beta} T_0 - \frac{\alpha_0}{\beta} T. \quad (4)$$

Коэффициенты уравнения (4) были получены аппроксимацией экспериментальных зависимостей поляризации от температуры при атмосферном давлении и они равны [7]:

$$\left(\frac{\alpha_0}{\beta} T_0 \right) = (0.344 \pm 0.003) \text{ и } \left(\frac{\alpha_0}{\beta} \right) = (102 \pm 1) \cdot 10^{-5}. \quad (5)$$

Найденная температура ФП $T_0 = 337.2$ К (5). Для ФП второго рода в точке T_0 имеет место конечный скачок теплоемкости ΔC_p , который определяется уравнением

$$\Delta C_p = - \frac{\alpha_0}{2} T_0 \frac{dP_s^2}{dT} = \frac{\alpha_0^2}{2\beta} T_0. \quad (6)$$

Константа Кюри–Вейса определяется из температурных исследований диэлектрической проницаемости и при атмосферном давлении равна $C_{W,p} = 78616$ К [6]. Найденный коэффициент $\alpha_0 = 1.44 \cdot 10^6$ [m/F·K].

Используя величины T_0 , α_0 и $(-\alpha_0/\beta)$, определяем скачок теплоемкости ΔC_p для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при атмосферном давлении, который равен

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= - \frac{1.44 \cdot 10^5}{2} \left[\frac{\text{m}}{\text{F} \cdot \text{K}} \right] \times 337.2 [\text{K}] \times (-102 \cdot 10^{-5}) \left[\frac{\text{C}^2}{\text{m}^4 \cdot \text{K}} \right] = 247640 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{K}} \right] = \\ &= 69.6 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = 34.2 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 16.6 \left[\frac{\text{cal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = 8.2 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Полученное значение $\Delta C_p = 8.2 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$ хорошо согласуется с литературными данными [8].

Из уравнения (6) видно, что зависимость скачка теплоемкости от давления может быть представлена соотношением

$$\Delta C_p(p) = \frac{T_0(p)}{2\varepsilon_0^2 C_{W,p}^2(p) \beta(p)}, \quad (8)$$

где $T_0(p)$, $C_{W,p}(p)$, $\beta(p)$ – зависимости температуры ФП, константы Кюри–Вейса, коэффициента термодинамического потенциала от давления. Зависимости $T_0(p)$ и $C_{W,p}(p)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ получены из экспериментальных температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в режиме нагревания и охлаждения при различных фиксированных высоких давлениях [2,3].

В связи с этим преобразуем уравнение (9) к виду

$$\Delta C_p(p) \beta(p) = \frac{1}{2\varepsilon_0^2} \frac{T_0(p)}{C_{W,p}^2(p)} = (63.8 \cdot 10^{20}) \frac{T_0(p)}{C_{W,p}^2(p)}. \quad (9)$$

При атмосферном давлении величина

$$\Delta C_p(p) \beta(p) = 63.8 \cdot 10^{20} \frac{337.2}{6180.5 \cdot 10^6} = 3.48 \cdot 10^{14} \left[\frac{\text{m}^2 \cdot \text{V}^2}{\text{C}^2 \cdot \text{K}} \right]. \quad (10)$$

Используя соотношение (9), находим зависимости произведения $\Delta C_p(p) \beta(p)$ от давления. Рассчитаем зависимость $A(p)$ барического коэффициента относительного изменения величины $\Delta C_p(p) \beta(p)$ от давления, которая имеет вид

$$A(p) = \frac{1}{\Delta C_p(p) \beta(p)} \frac{d[\Delta C_p(p) \beta(p)]}{dp}. \quad (11)$$

Результаты изображены на рис. 1, из которого видно, что зависимость $A(p)$ имеет четко выраженные аномалии вдоль p – T -диаграммы. Первая реализуется при давлении $p_1 \approx 0.1$ GPa, а вторая – при $p_2 \approx 0.2$ GPa. Аномалия при p_1 связана с реализацией трикритической точки на p – T -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а при p_2 – с реализацией точки расщепления линии фазовых переходов [2,3].

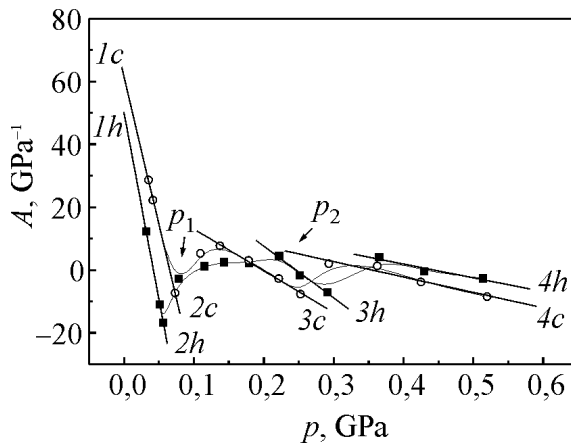


Рис. 1. Зависимость коэффициента A от давления p для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в режимах охлаждения (—○—) и нагревания (—■—): $2c - Y = (61 \pm 1) - (939 \pm \pm 16)X$, $2h - Y = 50 - 1192X$; $3c - Y = (26 \pm 1) - (133 \pm 7)X$, $3h - Y = (40 \pm \pm 5) - (165 \pm 20)X$; $4c - Y = (17 \pm 4) - (49 \pm 9)X$, $4h - Y = (20 \pm 5) - (44 \pm \pm 11)X$

Вдоль фазовой p – T -диаграммы проведен анализ соотношения Эренфеста:

$$\frac{1}{T_0(p)} \frac{dT_0(p)}{dp} = \frac{(L^+ - L^-)}{(C_p^+ - C_p^-)\rho}, \quad (12)$$

где L – температурный коэффициент линейного расширения, C_p – теплоемкость, ρ – плотность. Результаты расчета изображены на рис. 2, из которого видно, что вблизи давлений p_1 и p_2 имеют место аномалии.

Найдена зависимость $\Delta L(p) = (L^+ - L^-)$, которая имеет вид

$$\Delta L(p) = \frac{1}{T_0(p)} \frac{dT_0(p)}{dp} [(C_p^+ - C_p^-)\rho]. \quad (13)$$

Результаты расчета представлены на рис. 3. Видно, что зависимость $\Delta L(p)$ вблизи p_1 имеет минимум, а вблизи p_2 – излом.

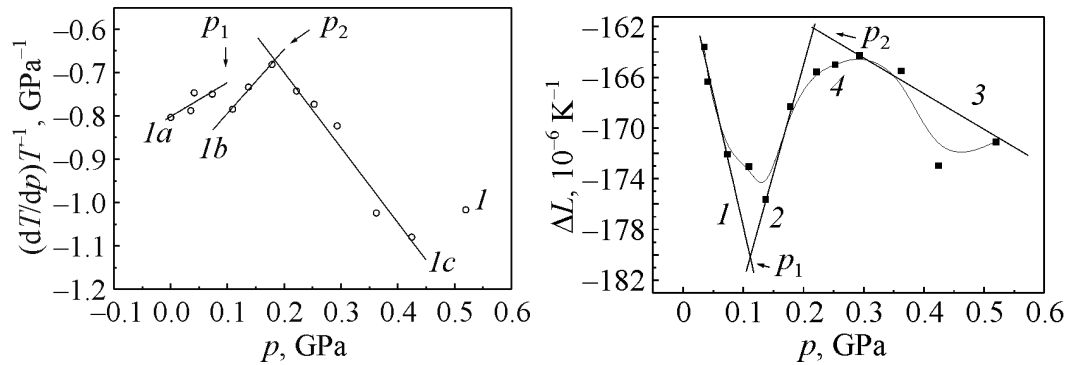


Рис. 2. Зависимость коэффициента $\frac{1}{T_0(p)} \frac{dT_0(p)}{dp}$ от давления для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в режиме охлаждения: $Ia - Y = -(0.80 \pm 0.02) + (0.78 \pm 0.37)X$, $Ib - Y = -(0.94 \pm 0.02) + (1.48 \pm 0.15)X$, $Ic - Y = -(0.35 \pm 0.05) - (1.73 \pm 0.16)X$; $p_1 = 0.09 \text{ GPa}$, $p_2 = 0.183 \text{ GPa}$

Рис. 3. Зависимость $\Delta L(p)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: $I - Y = (-156974 \pm 1927) - (208140 \pm 36676)X$

Для ФП первого рода вдоль фазовой p – T -диаграммы проведен анализ соотношения Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dT_{0C}(p)}{dp} = \frac{\Delta V(p)}{\Delta S(p)} = \frac{\Delta V(p)T_{0C}(p)}{\lambda(p)m}, \quad (14)$$

где $\Delta V(p)$, $\Delta S(p)$, $\lambda(p)$ – зависимости скачка объема, энтропии, удельной скрытой теплоты ФП от давления. Вблизи p_1 и p_2 также существуют аномалии.

По-видимому, обнаруженные аномалии на p – T -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ свидетельствуют о существовании трикритической точки и точки расщепления линии сегнетоэлектрических фазовых переходов [2,3].

1. Е.И. Герзанич, А.П. Бутурлакин, Ю.И. Тягур, М.И. Гурзан, УФЖ **25**, 897 (1980).
2. Ю.И. Тягур, Е.И. Герзанич, Кристаллография **29**, 957 (1984).
3. Yu.I. Tyagur, J. Jun, Ferroelectrics **192**, 187 (1997).
4. Yu.I. Tyagur, Ferroelectrics **211**, 299 (1998).
5. Yu. Tyagur, L. Burianova, I. Tyagur, A. Kopal, P. Hana, Ferroelectrics **300**, 165 (2004).
6. Yu. Tyagur, I. Tyagur, A. Kopal, L. Burianova, P. Hana, Ferroelectrics **320**, 35 (2005).
7. Yu. Tyagur, Ferroelectrics **345**, 1 (2006).
8. Keiichi Moriya, Hideaki Kuniyoshi, Kohji Tashita, Yoshitada Ozaki, Shinichi Yano, Takasuke Matsuo, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3505 (1998).

Yu.I. Tyagur

PHYSICAL PROPERTIES OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ CRYSTALS ALONG THE p - T DIAGRAM

The Ehrenfest, Clapeyron–Clausius relationships, heat capacity, temperature coefficient of linear expansion along the p - T phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ have been analysed. It has been determined that on the diagram, the dependences have anomalies near $p_1 = (0.04 \pm 0.03)$ GPa and $p_2 = (0.20 \pm 0.03)$ GPa.

Fig. 1. Dependence of coefficient A on pressure p for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ under cooling ($-\circ-$) and heating ($-\blacksquare-$): $2c - Y = (61 \pm 1) - (939 \pm 16)X$, $2h - Y = 50 - 1192X$; $3c - Y = (26 \pm 1) - (133 \pm 7)X$, $3h - Y = (40 \pm 5) - (165 \pm 20)X$; $4c - Y = (17 \pm 4) - (49 \pm 9)X$, $4h - Y = (20 \pm 5) - (44 \pm 11)X$

Fig. 2. Dependence of coefficient $\frac{1}{T_0(p)} \frac{dT_0(p)}{dp}$ on pressure for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ under cooling:

$1a - Y = -(0.80 \pm 0.02) + (0.78 \pm 0.37)X$, $1b - Y = -(0.94 \pm 0.02) + (1.48 \pm 0.15)X$, $1c - Y = -(0.35 \pm 0.05) - (1.73 \pm 0.16)X$; $p_1 = 0.09$ GPa, $p_2 = 0.183$ GPa

Fig. 3. Dependence $\Delta L(p)$ for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: $1 - Y = (-156974 \pm 1927) - (208140 \pm 36676)X$

PACS: 74.50.+r, 74.62.-с, 74.80.Dm, 74.80.Fp

Н.А. Каланда¹, Л.И. Гурский², К.И. Янушкевич¹, Н.А. Шишонок¹,
И.М. Колесова¹

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КРИТИЧЕСКУЮ ПЛОТНОСТЬ ТОКА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ КОМПОЗИТАХ

¹ГНУ Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 17, г. Минск, 220072, Беларусь

²Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники»
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220072, Беларусь

Исследовано влияние структурных неоднородностей вблизи межзеренных границ на величины критических плотностей тока в композитах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + xCuO$, полученных как при высоких давлениях, так и методом диффузионных пар, с целью увеличения токонесущей способности композитных материалов при их использовании в устройствах микроэлектроники. Установлено, что вследствие изменения свойств поверхностного слоя зерен происходит уменьшение величины энергетической щели вблизи границы зерна, увеличение которой возможно путем окисления композитов и наложения давления до 5 GPa. Неравновесные условия синтеза композита способствуют загрязнению поверхности зерен, диффузии примесей в глубь зерна при их отжигах и, как следствие, уменьшению величин J_c без возможности их дальнейшего восстановления.

Контакты Джозефсона на основе слабосвязанных высокотемпературных сверхпроводников широко исследуются для создания изделий криоэлектроники – магнитометров, гальванометров, СВЧ-детекторов, перестраиваемых СВЧ-генераторов, приборов спинэлектроники и других устройств, а также микромощных микросхем логики и памяти с высоким быстродействием. Использование контактов Джозефсона в цифровых устройствах при создании логических элементов и ячеек памяти основано на представлении информации электрическим током, управляемым контактом Джозефсона за счет генерации, уничтожения или переключения направления тока. Поэтому исследования свойств и электрических характеристик контактов в слабосвязанных высокотемпературных сверхпроводниках являются актуальными [1–3].

Джозефсоновские контакты в ВТСП-материалах могут быть образованы: межзеренными границами, искусственными барьерами из материалов различной проводимости, обладающих и не обладающих сверхпроводящими

свойствами и т.д. [1,3]. Наибольший интерес представляют композиты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{CuO}$, изготовленные по технологии быстрого спекания [4,5]. Короткое время отжига, не приводящее к химическому взаимодействию во время синтеза, обеспечивает получение композитов с атомарно резкими границами между зернами. Простота изготовления слабой связи с различной эффективной протяженностью является привлекательной для технологической реализации [5]. Однако двухфазные композиты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{CuO}$, полученные в режиме кратковременного ($\sim 3\text{--}5$ min при $1173\text{--}1223$ К) спекания, имеют низкие значения критических плотностей тока ($J_c < 300$ А/см²) и недостаточную механическую прочность. Ввиду слабой токонесущей способности композитных материалов при их использовании в устройствах создается возможность разрушения сверхпроводящих элементов при больших плотностях тока. Поэтому исследование влияния структурных неоднородностей вблизи межзеренных границ на величины критических плотностей тока в композитах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{CuO}$, полученных как при высоких давлениях, так и методом диффузионных пар, представляет значительный интерес.

Измерения сверхпроводящих характеристик и температурных зависимостей критических плотностей тока в температурном интервале $77\text{--}300$ К проводили на композитах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{CuO}$, где $x = 0.03, 0.07, 0.12, 0.20$, полученных в системе диффузионных пар $\{3\text{BaCuO}_2 + y\text{CuO}\}/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$, где $0 < y < 3$ (композиты № 1), и спрессованных под давлением $3\text{--}5$ ГПа (композиты № 2) (рис. 1) [6].

Установлено, что композиты № 1, синтезированные методом диффузионных пар на воздухе при $1170\text{--}1190$ К в течение 17 h, имели значения

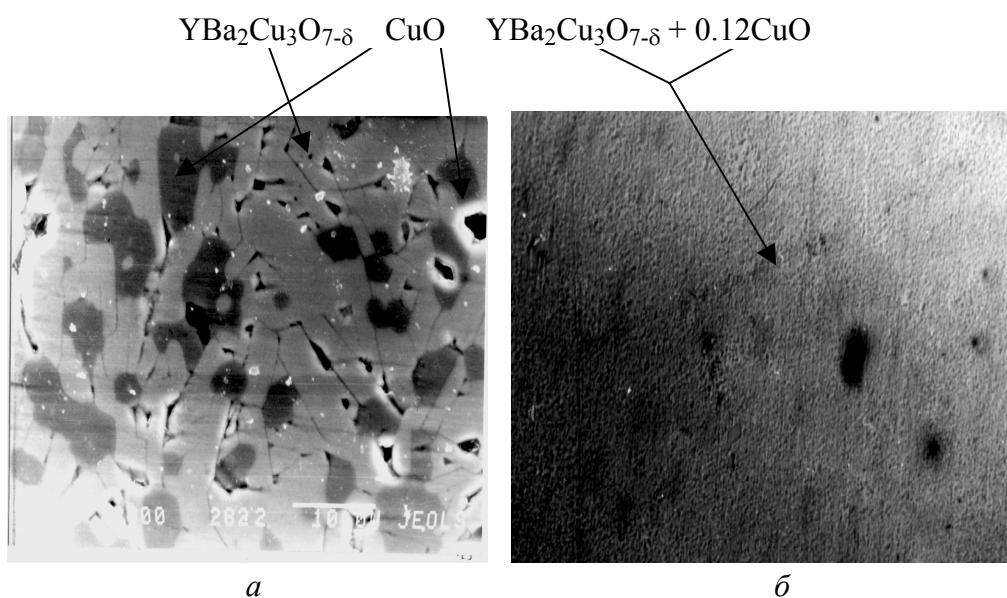


Рис. 1. Микроструктура композита $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 0.12\text{CuO}$: *a* – полученного в системе диффузионных пар $\{3\text{BaCuO}_2 + x\text{CuO}\}/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$, *б* – спрессованного под давлением 4 ГПа

$J_c(77\text{ К}) \sim 180\text{--}200\text{ А/см}^2$, а температурная зависимость критических плотностей тока в интервале 77–300 К имела вид $J_c(T) \sim (T_c - T)^n$, где T_c – критическая температура начала перехода в сверхпроводящее состояние. Значения показателя степени n лежат в интервале $1 < n < 1.2$, что указывает на наличие между сверхпроводящими зернами S преимущественно слабой связи с диэлектрической прослойкой в виде структуры $S\text{--}J\text{--}S$ [4]. Дополнительный отжиг композита № 1 при 770 К и давлении кислорода $p\text{O}_2 = 10^5\text{ Па}$ в течение 20 h повышал значения $J_c(77\text{ К})$ до $320\text{--}360\text{ А/см}^2$, при этом изменялся диапазон для показателя степени n : $1.4 < n < 1.6$. В этом случае межзеренную связь представляли в виде $SN\text{--}J\text{--}NS$, где N – нормальная фаза. При более длительном отжиге образцов (до 200 h) значения J_c уменьшались до $220\text{--}250\text{ А/см}^2$, а значения ширины перехода в сверхпроводящее состояние ΔT увеличивались, и на зависимости $(dp/dT)/(dp/dT)_{\max} = f(T)$ наблюдался второй максимум (рис. 2). При рассмотрении зависимости $J_c(T) \sim (T_c - T)^n$ обнаружено уменьшение значений показателя степени ($1 < n < 1.1$), что указывает на реализацию межзеренной связи в виде $S\text{--}J\text{--}S$.

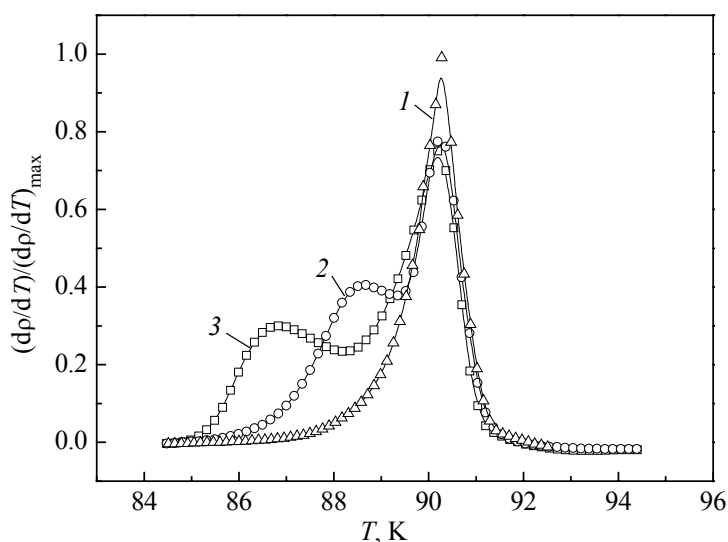


Рис. 2. Температурные зависимости нормированной производной удельного сопротивления композитов № 1, отожженных при 770 К и $p\text{O}_2 = 10^5\text{ Па}$ в течение 20 (1), 100 (2) и 200 (3) h

При измерении политермических зависимостей критических плотностей тока композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{CuO}$, спрессованных под давлением 3–5 GPa, установлены диапазоны $260 \leq J_c(77\text{ К}) \leq 280\text{ А/см}^2$ при $0.03 \leq x \leq 0.07$ и $140 \leq J_c(77\text{ К}) \leq 180\text{ А/см}^2$ при $0.12 \leq x \leq 0.2$, а между сверхпроводящими зернами преимущественно реализовались связи в виде $S\text{--}J\text{--}S$. Дополнительные отжиги при 770 К и $p\text{O}_2 = 10^5\text{ Па}$ в течение 20–200 h к существенным изменениям $J_c(T)$ не привели.

Для увеличения содержания кислорода и его упорядочения в цепочечных слоях $\text{CuO}_{1-\delta}$ вдоль оси **b** сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ использовали термообработку при разных температурах в среде кислорода. Режимы отжигов были определены в [7] и проведены в три этапа при $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5\text{ Па}$: 1) композиты № 2 отжигали при 820 К в течение 25 h; 2) температуру отжи-

га поднимали до 1020 К и образцы выдерживали в течение 2 h; 3) осуществляли ступенчатое охлаждение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ до 720 К: в интервале 1020–870 К со скоростью 50–40 К/h, а в интервале 870–720 К со скоростью 5–1 К/h. После трехэтапной термообработки композитов установлено значительное увеличение J_c до 650–780 А/см² при $0.03 \leq x \leq 0.07$ и слабое увеличение J_c до 350–380 А/см² при $0.12 \leq x \leq 0.2$. В этом случае показатель степени n в $J_c(T) \sim (T_c - T)^n$ при $0.03 \leq x \leq 0.07$ увеличивался до $1.6 < n < 1.8$, что обусловлено появлением прослойки с нормальной N (омической) проводимостью между зернами в виде $S-N-S$, тогда как значения n при $0.12 \leq x \leq 0.20$ практически постоянны.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим выражение для J_c , которое имеет вид

$$J_c \sim (T_c - T) \left[\sqrt{\left(\sqrt{2}\xi(T)/b \right)^2 + 4} - \sqrt{2}\xi(T)/b \right]^2 / \rho_n d, \quad (1)$$

где ΔT – ширина энергетической щели, b – «экстраполяционная длина», d – размер зерна, T_c – температура начала перехода в сверхпроводящее состояние, ρ_n – омическое сопротивление контакта при данной температуре (ρ_n при $T < T_c$ может быть определено путем подавления сверхпроводимости) [8]. Из выражения (1) следует, что в композитах № 1 и 2 реализуются межзеренные контакты нескольких типов с различными значениями $\sqrt{2}\xi(T)/b$. Деградация значений критических плотностей тока в композитах № 1 обусловлена уменьшением энергетической щели на межзеренных границах. Вероятнее всего, подобное поведение, связанное с нарушением структуры межзеренных границ, обусловлено неравновесностью условий получения диффузионных слоев. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ образуется в условиях пересыщения системы ионами Cu на фазовых границах. В связи с этим дефектность поверхности зерен в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ реализуется за счет растворения ионов Cu в кристаллической решетке и локализации их в междоузельных позициях вблизи межзеренных границ. Полученные таким образом диффузионные слои находятся в метастабильном состоянии. Дополнительные отжиги приводят к диффузии ионов Cu по границам зерен, при этом толщина несверхпроводящей межзеренной прослойки увеличивается. Отжиги композитов № 2 при $0.03 \leq x \leq 0.07$, проведенные в окислительной среде, частично устраняют химическую неоднородность на межзеренных границах, обусловленную обеднением их кислородом, увеличивая значения $\sqrt{2}\xi(T)/b$ и соответственно J_c . Кроме того, использование давления до 5 GPa при прессовании композитов способствует увеличению значений критических плотностей тока. Из выражения $J_c \sim \exp(-l/\xi_N)$ (где l – толщина слабой связи, ξ_N – длина когерентности в слабой связи) следует, что J_c растет за счет уменьшения толщины слабой связи [9].

Таким образом, вследствие изменения свойств поверхностного слоя зерен происходит уменьшение величины энергетической щели вблизи границы зерна, увеличение которой возможно путем окисления композитов и наложения давления до 5 GPa. Неравновесные условия синтеза композита способствуют загрязнению поверхности зерен, диффузии примесей в глубь зерна при их отжигах и, как следствие, уменьшению величин J_c без возможности их дальнейшего восстановления.

1. А.А. Киселев, Высокотемпературная сверхпроводимость, Ленинград (1990).
2. А.Г. Мержанов, А.В. Макаров, Г.В. Романов, Е.Н. Верхотуров, В.И. Горшков, И.П. Боровинская, М.Д. Нерсисян, А.Г. Пересада, Ю.Н. Баринев, Ю.Г. Морозов, Письма в ЖТФ **15**, № 11, 4 (1989).
3. I.A. Devyatov, D.V. Goncharov, M.Ya. Kupriyanov, Physica **C350**, 249 (2001).
4. Д. Нелсон, Высокотемпературные сверхпроводники, Москва (1990).
5. М.И. Петров, Д.А. Балаев, Д.М. Гохфельд, К.А. Шайхутдинов, К.С. Александров, ФТТ **44**, 1179 (2002).
6. Н.А. Каланда, В.М. Трухан, В.А. Кецко, Инженерная физика № 3, 39 (2002).
7. Н.А. Каланда, В.М. Трухан, В.А. Кецко, Неорган. материалы **38**, 210 (2002).
8. B. Dwir, Physica **C168**, 109 (1990).
9. Л. Солимар, Туннельный эффект в сверхпроводниках и его применение, Мир, Москва (1974).

N.A. Kalanda, L.I. Gurskii, K.I. Janushkevich, N.A. Shishonok, I.M. Kolesova

INFLUENCE OF PRESSURE ON THE CRITICAL DENSITIES OF CURRENT IN COMPOSITES

The influence of structural heterogeneities near the intergranular boundaries on values of the critical densities of current in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{CuO}$ composites obtained at high pressures and by the method of diffusion couples has been investigated for the purpose of an increase in the current carrying capacity of composite materials to be used in devices of microelectronics. It is established that as a result of a change in the properties of the surface layer of grains, the decrease of the value of energy gap near the grain boundary occurs, and it can be increased by oxidizing the composites and application of pressure to 5 GPa. The nonequilibrium conditions of the synthesis of composite contribute to the surface contamination of grains, the diffusion of admixtures into the depths of the grain with their annealings and, as consequence, to the decrease of J_c values without a possibility of their further restoration.

Fig. 1. Microstructure of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 0.12\text{CuO}$ composite: *a* – obtained in the system of $\{3\text{BaCuO}_2 + x\text{CuO}\}/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ diffusion couples, *b* – pressed under the pressure of 4 GPa

Fig. 2. Temperature dependences of the standardized derivative of the specific resistance of the composites № 1, annealed with 770 K and $p\text{O}_2 = 10^5$ Pa during 20 (1), 100 (2) and 200 (3) h

PACS: 62.20.-x

К.А. Гогаев, В.С. Воропаев, Д.Г. Вербило, Ю.Н. Подрезов,
М.И. Даниленко

ПРИМЕНЕНИЕ АСИММЕТРИЧНОЙ ПРОКАТКИ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ КОМПАКТНОГО И ПОРИСТОГО ТИТАНА

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

Исследованы процессы упрочнения материалов, продеформированных в условиях прокатки со сдвигом, осуществляемой между валками разного диаметра. Изучен процесс консолидации в пористых порошковых заготовках титана, подвергнутых обычной и асимметричной прокатке. Установлено повышение прочности проката как из компактного, так и пористого титана при использовании асимметричной прокатки.

Введение

При интенсивной пластической деформации методами равноканального-ного углового прессования, винтовой экструзии или торсионного скручивания процесс повторного нагружения, изменяющий схему деформирования, осуществляется только после полного снятия первичной нагрузки. В этом случае микроструктура, возникшая при первичном нагружении, находится в релаксированном состоянии, а в формировании структуры на втором и последующих проходах участвует лишь та небольшая часть дислокаций, которая сохранилась в кристалле после снятия нагрузки. Теоретические и экспериментальные работы, посвященные закономерностям структурообразования в сильнодеформированных материалах [1,2], свидетельствуют о целесообразности и необходимости разработки новых методов интенсивной деформации материалов, где различные схемы деформации совмещаются в одной технологической операции.

В.Н. Выдриным [3] был предложен новый технологический процесс прокатки, активирующий сдвиговые деформации. Сущность процесса (рис. 1) заключается в деформации полосы между валками одинакового диаметра, которые вращаются с различными скоростями $V_2 > V_1$. К концам полосы прикладывается натяжение. При этом скорость заднего конца полосы авто-

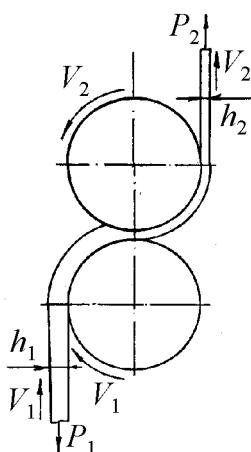


Рис. 1. Схема процесса прокатки-волочения

матически поддерживается равной окружной скорости V_1 ведомого вала, а скорость переднего конца – равной окружной скорости V_2 ведущего вала. Это приводит к появлению противоположно направленных сил контактного трения, которые вызывают в пластической области дополнительные сдвиговые деформации, благодаря чему значительно снижается усилие прокатки, более равномерно распределяется давление по длине очага деформации, улучшается качество проката.

В данной работе исследованы процессы упрочнения материалов, продеформированных в условиях прокатки со сдвигом между валами разного диаметра. Асимметричная прокатка совмещает в одной схеме деформирования процессы собственно прокатки (осуществляющиеся в основном за счет трансляционного механизма деформации) и сдвига (за счет реализации ротационного механизма).

Эксперименты выполняли на компактных (рекристаллизованных) образцах титана технической чистоты. Кроме того, поскольку сдвиговая деформация активизирует процесс образования качественного межчастичного контакта в порошковых материалах, исследовали процесс консолидации в пористых порошковых заготовках титана, подвергнутых обычной и асимметричной прокатке.

Материал и методика

В качестве объекта исследования нами были выбраны образцы рекристаллизованного титана технической чистоты, а также порошкового титана пористостью 30%, предварительно спеченного в вакууме при температуре 1100°C. Исходные образцы прокатывали на стане ДУО традиционным способом, когда валки одного диаметра вращаются с одной и той же скоростью, и асимметричной прокаткой. В случае традиционной прокатки диаметр валков $\varnothing = 210$ mm, а при асимметричной прокатке – $\varnothing_1 = 190$ mm и $\varnothing_2 = 230$ mm. Оба эксперимента осуществляли в идентичных условиях: величину исходного зазора между валами подбирали одинаковой, скорость, степень и температуру деформации – сопоставимыми. В обоих экспериментах с помощью месдоз фиксировали общее усилие прокатки. Образцы прокатывали по указанным схемам при температурах 20–300°C с целью получения дисперсной структуры и реализации явления динамического возврата.

Полученные после прокатки образцы испытывали на изгиб с записью диаграммы нагружения. Исследовали влияние условий прокатки на упругие характеристики, параметры упрочнения, напряжение и деформацию в момент разрушения. Методом просвечивающей электронной микроскопии анализировали структуру материала в деформированном состоянии.

Результаты экспериментов

Прокатка компактных образцов. Заготовкой под прокатку служила полоса технически чистого титана размерами 3×20 mm, предварительно отожженная при 800°C на размер зерна $50 \mu\text{m}$. Прокатку осуществляли за 1 проход, поэтому финишный размер (толщина) полосы после прокатки определялся не только установленным зазором между валками, но и жесткостью клетки и упругим прогибом валков. В таблице приведены данные о геометрических размерах полосы (h_1 и h_2 – соответственно начальная и конечная толщина полосы), а также о технических параметрах прокатки (T_{roll} – температура, P_B – усилие прокатки, e – степень деформации). Следует отметить тот факт, что практически при равных усилиях прокатки асимметричный способ прокатки обеспечивает увеличение степени деформации на 15–17% по сравнению с традиционным, что свидетельствует о более благоприятной схеме напряженно-деформированного состояния в очаге деформации.

Таблица

Параметры прокатки полос технически чистого титана

$T_{\text{roll}}, ^\circ\text{C}$	h_1	h_2	P_B, kN	e
Асимметричная прокатка				
20	2.95	1.7	520	0.551
100	3.1	1.8	520	0.545
200	3.0	1.7	480	0.568
300	3.05	1.8	480	0.527
Традиционная прокатка				
20	2.95	2.05	560	0.364
100	3.05	2.18	560	0.336
200	2.9	2.15	500	0.299
300	3.0	2.0	480	0.405

Результаты механических испытаний образцов на 4-точечный изгиб, продеформированных по обеим схемам, представлены в виде кривых деформационного упрочнения (рис. 2). Сопоставление механических свойств материалов, прокатанных при температурах $20\text{--}300^\circ\text{C}$, свидетельствуют о том, что упрочнение материала, подвергнутого асимметричной прокатке (рис. 2,а), примерно на 25% выше, чем у материала, продеформированного традиционным способом (рис. 2,б). Особо следует обратить внимание на аномально высокое упрочнение образца, продеформированного способом асимметричной прокатки при 200°C . Свойства такого образца примерно в 1.6 раза выше, чем после традиционной прокатки (ср. кривые 3 на рис. 2а,б).

Причина этого связана, по-видимому, с задержкой процессов динамического возврата при асимметричной прокатке. В наших предыдущих работах [4,5] обращалось внимание на особое механическое поведение сильнодеформированного титана при температурах выше 200°C . Оно проявляется как в аномальном понижении температурной зависимости предела текучести,

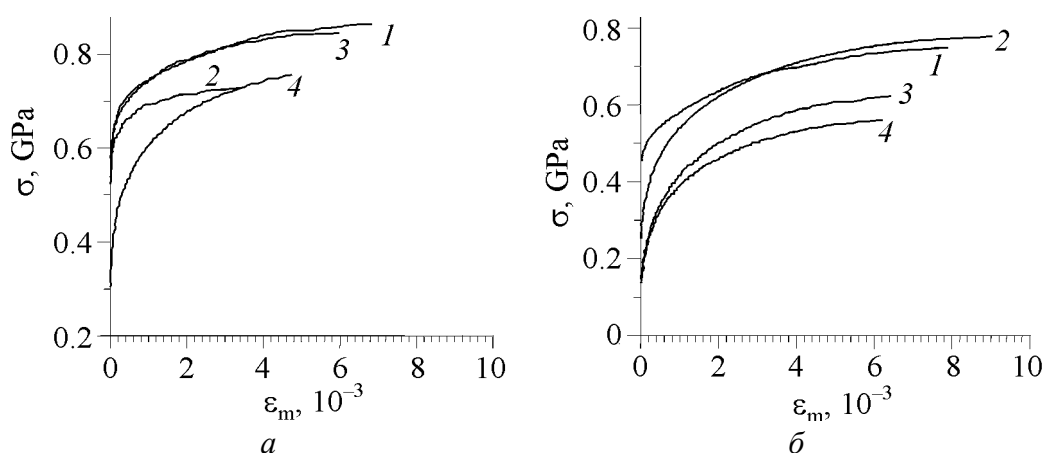


Рис. 2. Кривые микропластичности титана, продеформированного по схемам асимметричной (*а*) и традиционной (*б*) прокатки при разных температурах, °С: 1 – 20, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 300

так и в снижении параметров низкотемпературного упрочнения образцов, продеформированных при таких температурах. Мы связывали этот эффект с особенностями формирования структуры в сильнодеформированных материалах и склонностью этой структуры к релаксации и частичному распаду под действием процессов возврата.

Объединение в одной технологической операции трансляционной и ротационной деформаций, по-видимому, способствует частичному подавлению этих процессов, что приводит как к повышению параметров упрочнения при всех исследованных температурах прокатки, так и смещению температуры разупрочнения в область более высоких значений. Задержка процессов термомеханического возврата деформационной структуры при температурах 200–300°C может способствовать активизации на границах деформированных зерен процессов низкотемпературной динамической рекристаллизации, формирующей сверхмелкое зерно с равновесными границами. Наличие сверхмелких рекристаллизованных зерен было обнаружено методом просвечивающей электронной микроскопии в образце, продеформированном в условиях асимметричной прокатки при температуре 200°C (рис. 3).

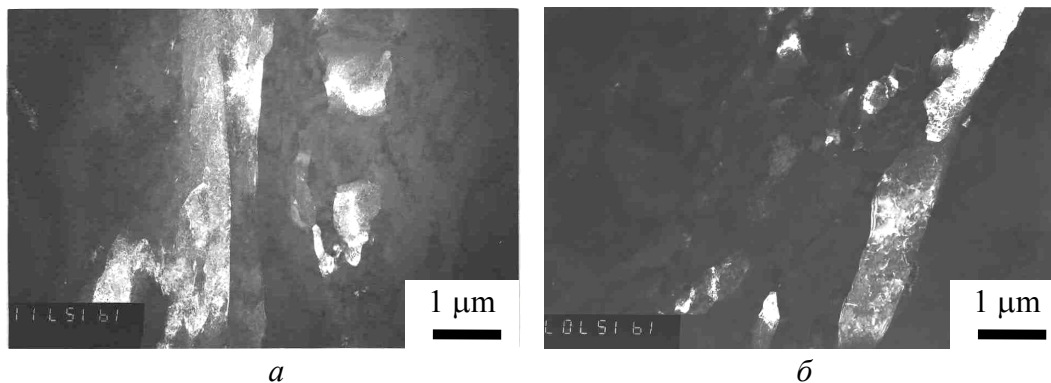


Рис. 3. Структура титанового сплава после традиционной (*а*) и асимметричной (*б*) прокатки при температуре 200°C

Прокатка пористых заготовок. Для исследования влияния условий прокатки на закономерности упрочнения пористых порошковых материалов был выполнен ряд экспериментов на пористом спеченном титане технической чистоты. Исходным материалом служили заготовки спеченного при температуре 1100°C порошкового титана размером $2 \times 20 \times 150$ mm с начальной пористостью $\theta_0 = 30\%$. Эти заготовки прокатывали при температурах 20–300°C по тем же схемам, что и описанный выше компактный титан.

Результаты исследований (рис. 4) показывают, что после асимметричной прокатки параметры упрочнения резко возрастают. Причем образцы, прокатанные при 200 и 300°C (кривые 3, 4), проявляют максимальное упрочнение, соизмеримое с упрочнением компактных образцов (см. рис. 2). Образцы после асимметричной прокатки имеют намного более высокие модуль упругости и уровень деформации до разрушения, что свидетельствует о лучшем качестве контакта. После прокатки пористость образцов составляет 8–10%, суммарная степень деформации твердой фазы достигает $e = 0.5\text{--}0.6$, что соизмеримо с деформацией компактного материала (таблица).

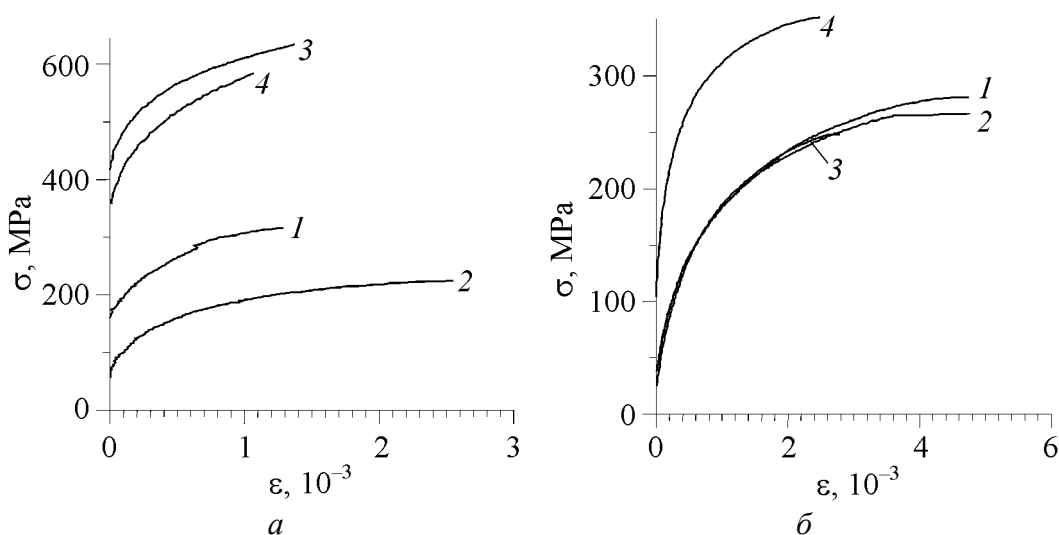


Рис. 4. Кривые микропластичности порошкового титана, повторно подвергнутого асимметричной (а) и традиционной (б) прокатке при разных температурах, °C: 1 – 20, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 300

Характерно, что при большой деформации эффект упрочнения образцов, подвергнутых асимметричной прокатке, заметно выше, чем для образцов, продеформированных по традиционной схеме. Первые образцы имеют также заметно более высокую пластичность, достигающую нескольких процентов, хотя следует все же отметить, что их пластичность во много раз ниже, чем у компактных рекристаллизованных образцов, продеформированных до тех же степеней деформации.

Резкое увеличение параметров упрочнения порошковых образцов, продеформированных асимметричной прокаткой до больших степеней при темпера-

турах 200–300°C, объясняется протеканием одновременно двух процессов: формирования деформационной структуры и активизации процесса контактообразования. Несомненно, что процессы структурной перестройки особенно активно протекают в области межчастичных граней, где происходит наибольшая концентрация деформации. Несмотря на низкую температуру прокатки, ввиду сильной концентрации деформации возможно протекание процессов динамической рекристаллизации с полным восстановлением свойств контакта.

В данном случае сдвиговая деформация не только позволяет реализовать более сильное упрочнение материала (как это наблюдалось для компактного материала), но и оказывает положительное влияние на образование более совершенного контакта. Косвенным подтверждением этого предположения являются резкое возрастание модуля упругости материалов, имеющих наибольшее упрочнение, и наличие вязких участков на изломах этих образцов.

Выводы

1. Упрочнение компактного титана, подвергнутого асимметричной прокатке, примерно на 25% выше, чем у материала, продеформированного традиционным способом. Причина такого поведения, по-видимому, связана с задержкой процессов динамического возврата в первом случае.

2. После деформации пористых образцов, подвергнутых асимметричной прокатке, параметры упрочнения резко возрастают. При этом образцы, прокатанные при 200 и 300°C, проявляют максимальное упрочнение, соизмеримое с упрочнением компактных образцов.

3. Активизация процесса динамической рекристаллизации при асимметричной прокатке не только способствует повышению параметров упрочнения, но также ведет к улучшению качества межчастичного контакта при прокатке порошковых заготовок.

4. Сравнительный анализ процессов упрочнения компактного и пористого титана позволяет сделать заключение, что в порошковых изделиях использование асимметричной прокатки более эффективно, поскольку в этом случае наряду с улучшением деформационной субструктуры матрицы удается существенно улучшить качество межчастичных контактов.

1. *V.N. Varyukhin, Y.Y. Beygelzimer, B.M. Efros, O.V. Prokof'eva, V.P. Pilyugin*, ФТВД **14**, № 4, 9 (2004).
2. *Е.Г. Пашинская, В.Н. Варюхин, И.В. Лейрих, М.А. Антонова, И.И. Тищенко, В.М. Ткаченко*, ФТВД **14**, № 4, 76 (2004).
3. *В.Н. Выдрин, В.Я. Гольдштейн, Л.М. Агеев, С.М. Владимиров, Г.Е. Трусов*, ФММ **41**, № 3, 46 (1976).
4. *С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.Н. Борисовская, Н.В. Минаков*, ФТВД **13**, № 3, 37 (2003).
5. *Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.Н. Борисовская, Н.П. Бродниковский, Н.В. Минаков, С.А. Фирстов*, Металлофиз. новейшие технол. **26**, 659 (2004).

K.A. Gogayev, V.S. Voropayev, D.G. Verbilo, Yu.N. Podrezov, M.I. Danilenko

USAGE OF ASYMMETRICAL ROLLING FOR STRENGTHENING COMPACT AND POROUS TITANIUM

Strengthening of materials deformed by rolling with shear between rolls of different diameters has been investigated. The strengthening of compact and porous titanium deformed by traditional and asymmetric rolling was analysed. The increasing of strength and plasticity of compact titanium after asymmetrical rolling was observed. The improvement of compact quality with sharp increasing strength and plasticity for porous titanium deformed by asymmetrical rolling was observed.

Fig. 1. Scheme of the rolling-drawing process

Fig. 2. Curves for titanium deformation by asymmetrical (*a*) and traditional (*б*) rolling under different temperatures, °C: 1 – 20, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 300

Fig. 3. Structure of titanium alloy after traditional (*a*) and asymmetrical (*б*) rolling at a temperature of 200°C

Fig. 4. Microplasticity curves for powder titanium after repeated asymmetric (*a*) and traditional (*б*) rolling at different temperatures, °C: 1 – 20, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 300

PACS: 81.40.-z

Р.К. Исламгалиев, О.Б. Кулясова, Л.Р. Курманаева

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ РАВНОКАНАЛЬНОМУ УГЛОВОМУ ПРЕССОВАНИЮ

Институт физики перспективных материалов,
Уфимский государственный авиационный технический университет
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия
E-mail: saturn@mail.rb.ru

Методом равноканального углового прессования (РКУП) получены ультрамелкозернистые (УМЗ) образцы магниевых сплавов AM60 и AZ91D. Методами просвечивающей электронной микроскопии, оптической металлографии и энергодисперсионного анализа изучены структурные особенности УМЗ-образцов. Особое внимание уделено сравнительным исследованиям механических свойств, в частности, пределов прочности и выносливости.

Введение

Известно, что легкие магниевые сплавы вследствие высокой удельной прочности являются перспективными для применения в качестве конструкционных материалов [1]. Вместе с тем большинство изделий из этих сплавов получают методами литья под давлением, поскольку они относятся к классу труднодеформируемых материалов. В то же время для изготовления изделий сложной формы все чаще прибегают к методам пластического формообразования при повышенных температурах на УМЗ-материалах.

Одним из перспективных методов получения УМЗ-материалов является РКУП, которое ведет к значительному измельчению зеренной структуры до среднего размера зерен менее 1 μm и соответственно к повышению прочности различных металлов и сплавов [1]. Значения пластичности УМЗ-металлов во многом определяются температурными режимами РКУП [2]. Эти значения обычно оказывают существенное влияние на характеристики усталости, важные для многих конструкционных применений УМЗ-материалов.

Целью настоящей работы явилось изучение структуры и механических свойств УМЗ-магниевых сплавов AM60 и AZ91D, полученных методами РКУП. В соответствии с поставленной целью проекта решались задачи по

оптимизации температуры РКУП в магниевых сплавах, изучению однородности структуры, определению среднего размера зерен и размера частиц выделений, а также исследованию пластичности, пределов прочности и выносливости.

Материалы и методики исследований

В качестве исходных материалов были использованы литые магниевые сплавы AM60 (Mg–6 wt.% Al–0.13 wt.% Mn) и AZ91D (Mg–8.7 wt.% Al–0.65 wt.% Zn–0.25 wt.% Mn), образцы которых предварительно гомогенизированы при температуре 410°C в течение 6 h. Для формирования УМЗ-структуры использовали метод РКУП [1] с углом пересечения каналов, равным 120°C по маршруту Вс.

Исходные образцы из сплава AM60 диаметром 20 mm и длиной 100 mm подвергали 10 проходам. В соответствии с диаграммой фазового равновесия исследуемого сплава были выбраны три температуры РКУП: 350°C – сплав находится в однофазной области; 210°C – сплав в двухфазной области; 150°C – сплав также в двухфазной области, но с большим объемом второй фазы.

Исходные образцы из сплава AZ91D подвергали 2 проходам при 400°C, затем 2 проходам при 350°C и, наконец, 2 проходам при 300°C.

Структуру образцов изучали в просвечивающих электронных микроскопах Philips EM-430 и JEM-100B при ускоряющих напряжениях соответственно 300 и 100 kV. Для изготовления фольг из РКУП-образцов были вырезаны диски диаметром 2.3 mm и толщиной 0.15 mm, которые затем были электрополированы на установке Tenipol-5 с использованием электролита: 1% перхлорной кислоты и 99% этанола. Химический состав вторых фаз в фольгах РКУП-образцов исследовали методом энергодисперсионного анализа.

Механические свойства изучали на специализированной машине, разработанной для испытаний на растяжение наноструктурных образцов малых размеров [3] и оснащенной компьютерной программой для контроля параметров. Испытания проводили при постоянной скорости перемещения траверсы. При этом рабочая часть образцов имела размеры 0.5 × 1.0 × 4.0 mm.

Усталостные испытания проводили на стандартных плоских образцах толщиной 1 mm при частоте 20 Hz, применяя асимметричный цикл напряжений при постоянной амплитуде.

Результаты и обсуждение

При изучении структуры сплава AM60 после РКУП при температуре 350°C было обнаружено, что эта обработка ведет к неоднородному состоянию. В частности, в структуре наблюдали равноосные зерна с размером 5–10 μm на ~ 60–70% просмотренной площади фольги. Остальную площадь занимали вытянутые зерна с размером 0.3–1.5 μm в ширину и 5–15 μm в длину (рис. 1,а), некоторые из них были двойниками. Внутри зерен наблюдали мелкодисперсные частицы размером до 30 nm.

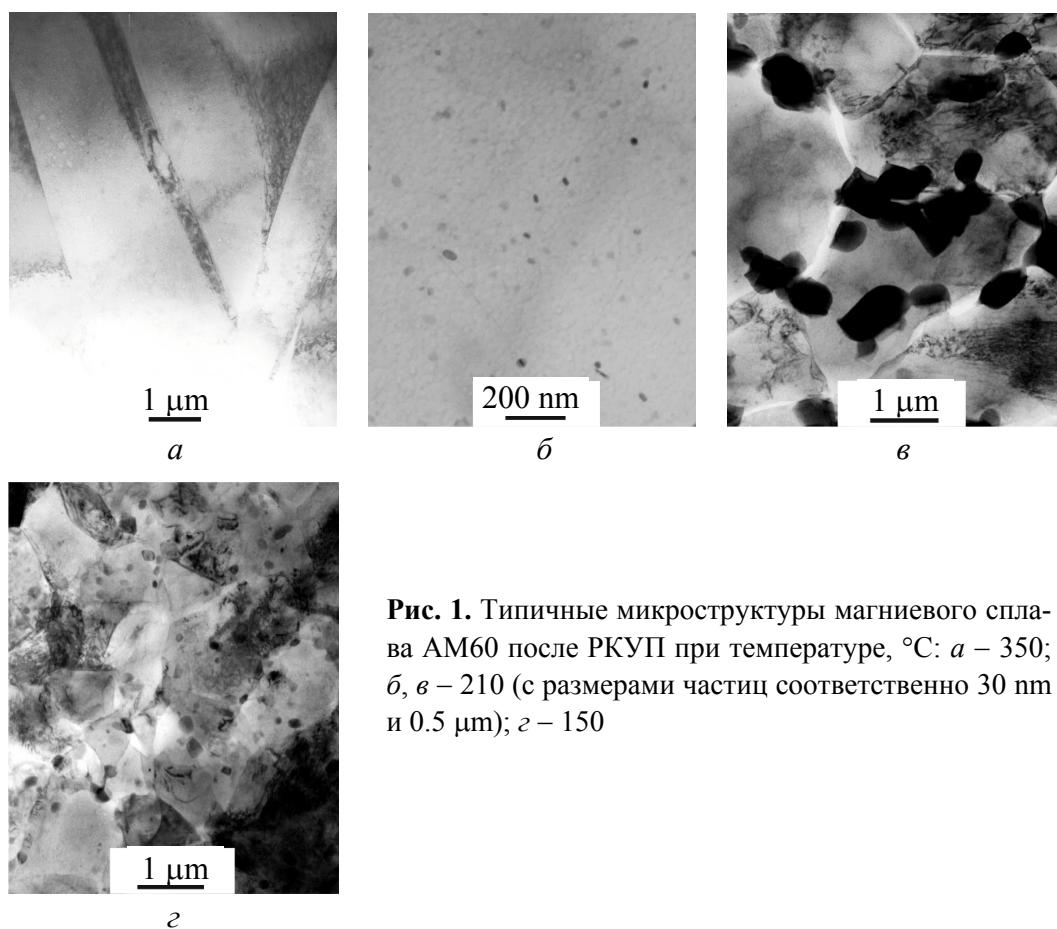


Рис. 1. Типичные микроструктуры магниевого сплава AM60 после РКУП при температуре, °С: *а* – 350; *б, в* – 210 (с размерами частиц соответственно 30 nm и 0.5 μ m); *з* – 150

В образцах после РКУП при температуре 210°C обнаружена более однородная структура с равноосными зёрнами по всей поверхности образца (средний размер зёрен 2 μ m) (рис. 1,б). Наблюдали два типа вторых фаз: 1) мелкодисперсные частицы размером 30 nm (рис. 1,б), как и в предыдущей обработке (рис. 1,а); 2) частицы со средним размером 0.5 μ m (рис. 1,в), равномерно распределённые как в теле зёрен, так и по их границам.

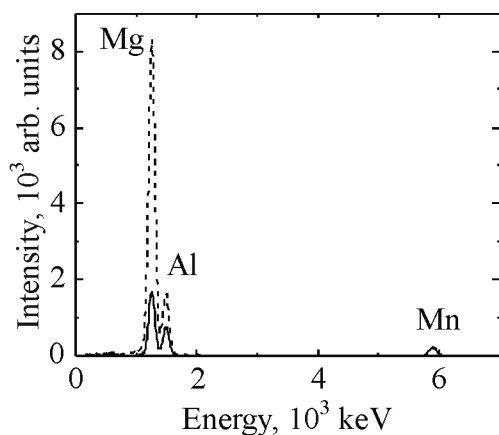


Рис. 2. Энергодисперсионный анализ частиц в РКУП-образцах AM60: ---- – 0.5 μ m, — – 30 nm

Энергодисперсионный анализ показал различие в химическом составе между частицами первого и второго типов частиц (рис. 2): частицы с большим размером содержат Mg и Al и по диаграмме равновесия Mg–Al соответствуют фазе γ -Mg₁₇Al₁₂ [4]; частицы с меньшим размером дополнительно содержат Mn.

Микроструктура образцов после РКУП при температуре 150°C была наиболее однородна со средним размером зёрна \sim 1 μ m (рис. 1,з). В них

также наблюдали два типа частиц, однако в этих образцах объемная доля частиц второго типа была больше и частицы были распределены более однородно, чем в образцах, прессованных при температуре 210°C.

Во всех образцах (после РКУП при различных температурах) наблюдали высокую плотность дислокаций.

Для сравнения на рис. 3 представлена структура другого магниевого сплава AZ91D до и после РКУП. После гомогенизации структура сплава характеризовалась средним размером зерен свыше 100 μm и наличием крупных частиц выделений типа $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Применение РКУП при температуре 300°C вызвало в данном сплаве существенное измельчение зеренной структуры до среднего размера около 3 μm .

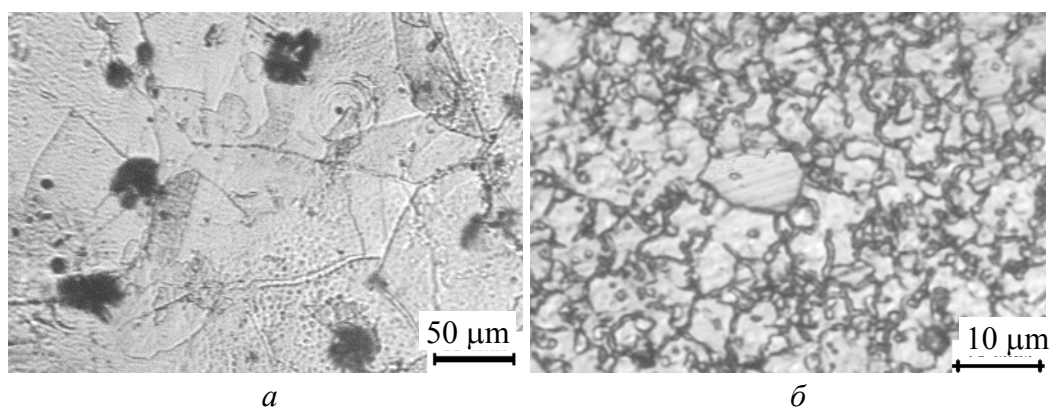


Рис. 3. Микроструктура сплава AZ91D: *a* – после гомогенизации при $T = 460^\circ\text{C}$ в течение 6 h; *б* – после РКУП при температуре 300°C

Таблица иллюстрирует механические свойства на растяжение исходного литого сплава, а также РКУП-образцов, полученных при трех различных температурах (150, 210 и 350°C). Очевидно, что, чем ниже температура РКУП, тем выше предел прочности. В частности, после РКУП при температуре 150°C сплав AM60 не только демонстрирует наиболее высокие значения предела прочности, достигающие 310 МПа, но также сохраняет повышенную пластичность, характерную для этого сплава в литом состоянии. Повышение прочности в РКУП-образцах хорошо коррелирует с измельчением зеренной структуры, в частности, чем меньше средний размер зерен, тем выше наблюдаемый предел прочности. Сохранение повышенной пластичности может быть следствием двух причин, во-первых, уменьшения концентрации алюминия в матрице в результате выделения большого количества частиц фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, а, во-вторых, развития зернограницного проскальзывания при комнатной температуре [5]. В пользу первого предположения свидетельствует меньшая пластичность в образцах, подвергнутых РКУП при температуре 350°C, в которых наблюдалась наименьшая объемная доля выделений, тогда как второе предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Таблица

Механические свойства магниевых сплавов AM60 и AZ91D

Сплав	Средний размер зерен, μm	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
AM60 литой РКУП, 350°C	> 100	30	115	16
	18	105	225	13
	2	130	250	15
	1	235	310	15
AZ91D гомогенизированный РКУП, 300°C	> 100	110	170	3
	3	130	240	6

Следует отметить, что в сплаве AZ91D, подвергнутом РКУП, наблюдали повышение не только предела прочности от 170 до 240 МПа, но и повышение пластичности от 3 до 6% (таблица), что должно благоприятно сказаться на повышении усталостных свойств УМЗ-образцов.

На рис. 4,а представлены результаты усталостных испытаний магниевого сплава AM60, подвергнутого РКУП при различных температурах. Установлено, что на базе $5 \cdot 10^6$ циклов предел выносливости образцов, прессованных при температуре 350°C, составил примерно 90 МПа. Со снижением температуры РКУП до 210 и 150°C наблюдали увеличение предела выносливости соответственно до 110 и 120 МПа. Для сравнения в крупнозернистом состоянии в сплаве AM60 наблюдается предел выносливости, равный примерно 45 МПа [6]. В другом магниевом сплаве AZ91D измельчение зеренной структуры методом РКУП с размера > 100 μm до ~ 3 μm также привело к существенному росту предела выносливости от 50 до 140 МПа (рис. 4,б). То есть по результатам исследований усталостных свойств можно сделать вывод, что в УМЗ-состоянии магниевые сплавы AM60 и AZ91D демонстрируют повышенные более чем в 2 раза пределы выносливости по сравнению с обычным

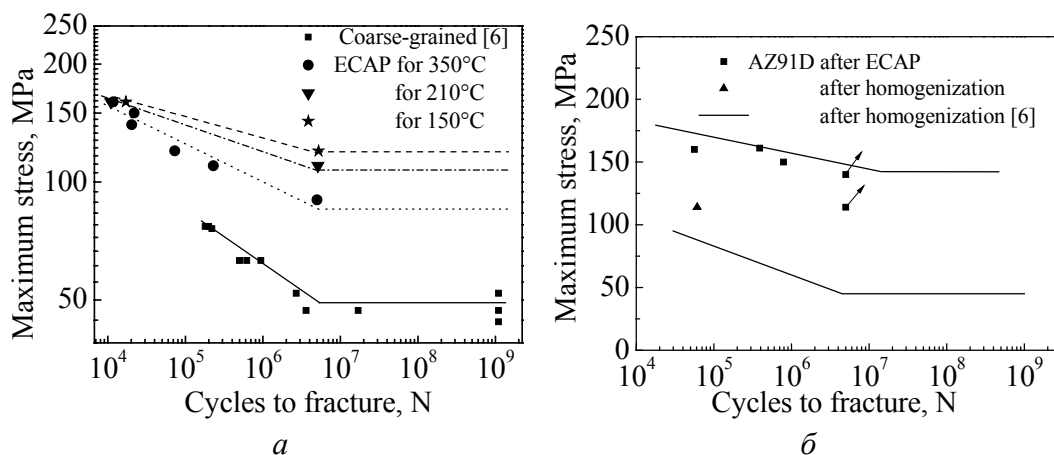


Рис. 4. Графики зависимости максимального напряжения от количества циклов: а – AM60, б – AZ91D

крупнозернистым состоянием. При этом в случае сплава AM60 снижение температуры РКУП с 350 до 150°C сопровождается дальнейшим измельчением зеренной структуры с 5–10 μm до $\sim 1 \mu\text{m}$, что способствует повышению предела выносливости с 90 до 120 МПа.

Выводы

Применение РКУП привело к уменьшению среднего размера зерна до 1 и 3 μm в магниевых сплавах соответственно AM60 и AZ91D. При этом средний размер зерен и однородность зеренной структуры существенно зависели от температуры РКУП.

УМЗ-образцы магниевого сплава AM60, подвергнутые РКУП при температуре 150°C, продемонстрировали примерно в 2.5 раза более высокие значения предела прочности по сравнению с исходным крупнозернистым материалом при сохранении исходной пластичности 15%. Измельчение зеренной структуры методом РКУП в сплаве AZ91D привело не только к существенному росту предела прочности от 170 до 240 МПа, но и к увеличению пластичности с 3 до 6%.

Применение РКУП способствовало также значительному (более чем в 2 раза) повышению предела выносливости ультрамелкозернистых магниевых сплавов AM60 и AZ91D соответственно до 120 и 140 МПа.

1. R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).
2. Н.Ф. Юнусова, Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев, Металлы № 2, 21 (2004).
3. О.Б. Кулясова, Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев, ФММ **100**, № 3, 83 (2005).
4. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio (1990).
5. R.Z. Valiev, Nature Materials **3**, 511 (2004).
6. H. Mayer, M. Papakyriacou, B. Zettl, S.E. Stanzl-Tschegg, Int. J. Fatigue **25**, 245 (2003).

R.K. Islamgaliev, O.B. Kulyasova, L.R. Kurmanayeva

FEATURES OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOYS SUBJECTED TO THE EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING

The method of equal-channel angular pressing (ECAP) has been used to prepare ultrafine-grained (UFG) samples of magnesium alloys AM60 and AZ91D. Features of the UFG samples structure have been studied by methods of transmission electron microscopy, optical metallography and energy-dispersion analysis. Special attention is paid to comparative investigations of mechanical properties including ultimate strength, plastic limit and fatigue range.

Fig. 1. Typical microstructures of magnesium alloy AM60 after ECAP at temperatures, °C: *a* – 350; *б, в* – 210 (with the particle size of 30 nm and 0.5 μm, respectively); *г* – 150

Fig. 2. Energy-dispersion analysis of particles for ECAP-samples of AM60: ---- – 0.5 μm, — – 30 nm

Fig. 3. Microstructure of alloy AZ91D: *a* – after homogenization at $T = 460^{\circ}\text{C}$ for 6 h; *б* – after ECAP at a temperature of 300°C

Fig. 4. Maximum stress as a function of the number of cycles: *a* – AM60, *б* – AZ91D

PACS: 66.20.Fe

S.A.A. Akbari Mousavi¹, A.R. Shahab², M. Mastoori³

THREE-DIMENSIONAL NUMERICAL ANALYSIS OF TWIST EXTRUSION PROCESS FOR ANNEALED COPPER

¹School of Metallurgy and Materials Engineering of Teheran

²School College of Engineering of Teheran

³University of Teheran

Teheran, Iran, P.O. Box: 11365-4563

E-mail: mousavi@engmail.ut.ac.ir, amshahab@ut.ac.ir, m_mastoori@yahoo.com

Nowadays in order to achieve the materials with superior strength and appropriate formability, severe plastic deformation (SPD) methods are used in which the available coarse-grained materials are processed to produce substantial grain refinement and a nanostructure. A new SPD method based on direct extrusion process, proposed recently, is the «Twist Extrusion process». The process is capable of industrial usage and has the advantage of producing a finer structure as compared with other SPD methods. In this investigation, in order to help in determining the effective process variables and in understanding the die manufacturing process, the simulation of the twist extrusion process is presented by using explicit analysis procedure, and the von-Mises and equivalent plastic, strain distributions are considered. The effects of friction coefficient and speed of deformation on the maximum values of von-Mises stress and equivalent plastic strain for the annealed copper material are investigated, they are validated and compared with the corresponding theoretical and experimental values obtained from researchers. The simulation results show that the maximum and minimum equivalent plastic strains are produced at the corner and at the center of the billet, respectively. The maximum and minimum equivalent plastic strains predicted by the simulations are found to be 1.3 and 0.3, respectively. Serrated diagrams of instantaneous stress versus strain and applicable flow stress were observed and recalculated. Simulation results placed next to experimental results are indicative of an acceptable level of compatibility.

1. Introduction

The severe plastic deformation process is the most effective method to obtain ultrafine grained materials. The known SPD processes are: equal channel angular extrusion (ECAE), accumulative roll bonding (ARB), high-pressure torsion (HPT) and multiple forging [1–3].

A new SPD method proposed recently is the twist extrusion process [4]. In this method, a square section billet is pressed into a 90-deg twisted channel of

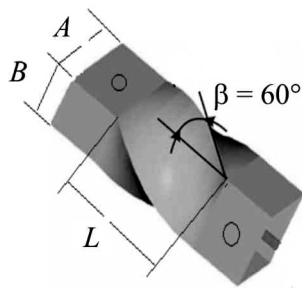


Fig. 1. Schematic of the twist extrusion process [10]



Fig. 2. Photo of mechanical twist extrusion process in the cold state condition [9]

extrusion die. Twist extrusion product during the process is schematically shown in Fig. 1. Moreover, the cross-section of the billet during the 90-deg rotation is constant. The geometry of the cross-section of billet is chosen arbitrarily but not circular. A very high magnitude of strain is produced during deformation. Since in this process the cross-section is constant, it is possible to perform this process in more than one pass and accumulate strains in order to produce the finer grains in the bulk structure [4–7]. For instance, three passes of twist extrusion on pure titanium, achieving less than 1 μm grain [7]; it is also possible to produce pure copper with 100 nm grain size [8]. Different technological schemes can be used to exert high pressure on the specimen. The mechanical cold type scheme modeled in this study is shown in Fig. 2.

A detailed analysis and understanding of the mechanism of the process are not possible on the basis of conventional observations because the twist extrusion process is very complicated. Hence, for the mechanism of twist extrusion to be more perceptive, the finite element analysis was performed by using the explicit analysis procedure. Till now, the efficiency of FEM analyses in prediction and optimization of this process has not been approved [4].

In this investigation, simulations of twist extrusion process in cold state condition for annealed copper ($T = 500^\circ\text{C}$, 4 h) is presented. The effective strain and von-Mises stress distribution are considered by using ABAQUS 6.4-PR11 software. In addition, the maximum values of effective strain obtained during deformation are compared and validated with the corresponding experimental values of Refs. [8,10]. In addition, the effective strain distribution along 4 different paths of the sample is considered.

2. Simulation of the twist extrusion process

In this study, two types of the annealed copper samples with the cross-section of 18×28 mm and lengths of 30 and 55 mm are used. For the 55 mm sample, a guide is required to avoid bulging during the process. Ram speed used is 5 mm/s and friction coefficient between the die and sample surfaces is chosen to be 0.1. The maximum applied pressure is 400 MPa. The die and ram are modeled as rigid solid type. The die, punch and data specifications are chosen as in Refs. [8–10].

The Holloman elastic-plastic equation is used to describe the behavior of billet (i.e. $\sigma = c\varepsilon^n$, where σ is stress, ε is strain and n is the strain-hardening constant, c and n are material constants). The material constants used are $c = 525$ MPa,

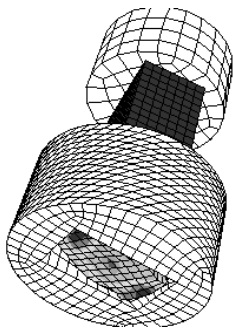


Fig. 3. Schematic of the twist extrusion process during deformation (simulation results)

$n = 0.38$ [3]. All the simulations are carried out with annealed copper ($\rho = 8900 \text{ kg/m}^3$, $E = 124 \text{ GPa}$, $\nu = 0.34$, $\sigma_y = 50 \text{ MPa}$, $k = 160 \text{ MPa}$). Frictional shear stress τ for all of the contact surfaces is defined as: $\tau = mk$, where m is a friction factor and k is a shear flow of material. A friction factor of $m = 0.1$ is considered for all contact surfaces. Mechanical properties of annealed copper are the same as those reported in Refs. [8–10].

Explicit method is selected to solve equations in order to consider large deformations. The billet and die contact is modeled with friction surface to surface finite sliding contact pair algorithm. The frictional form of this algorithm was also used to model the ram contact with billet. Die and billet contact surface is chosen to be separable and ram and billet contact is chosen to be not separable.

Boundary conditions were chosen to be like experimental ones; therefore the six degree of freedom of die is foreclosed and ram could move only in direction normal to billet during the deformation. The billet mesh size is chosen to be 1 mm.

3. Simulation results and discussion

Fig. 3 shows schematic of the setup used for simulation. Figs. 4,*a* and 5,*a* show the longitudinal and end view cross-section of simulated sample after deformation, respectively. Figs. 4,*b* and 5,*b* show the longitudinal and end view cross-section of experimental sample after deformation from Ref. [9]. Comparing these figures shows a close conformity between simulation results and experimental observations. The simulation results are capable of predicting the defects in the longitudinal direction and corners of the twist end cross-section.



Fig. 4. Schematic (simulation results) (*a*) and photo (experimental results [9]) (*b*) of twist sample after one-pass deformation

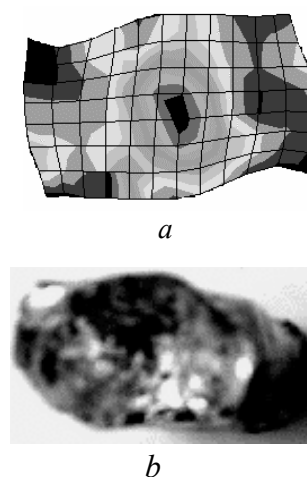


Fig. 5. Schematic (simulation results) (*a*) and photo (experimental results [9]) (*b*) of end view cross-section of sample after deformation

3.1. The von-Misses stress profiles

Figs. 6,*a–d* show the von-Misses stress profiles along the central line axis of the sample at the end of 1/4, 1/2, 3/4 and 1 total deformation time, respectively. The figures show that only one maximum stress occurred at a particular position along the central line of the specimen. The maximum stress achieved is found to be 400 MPa. In addition, the position of the maximum stress along the 55 mm billet is changing towards the end of the billet. It should be noted that in these figures, the die entrance is at the right-hand side of the diagram.

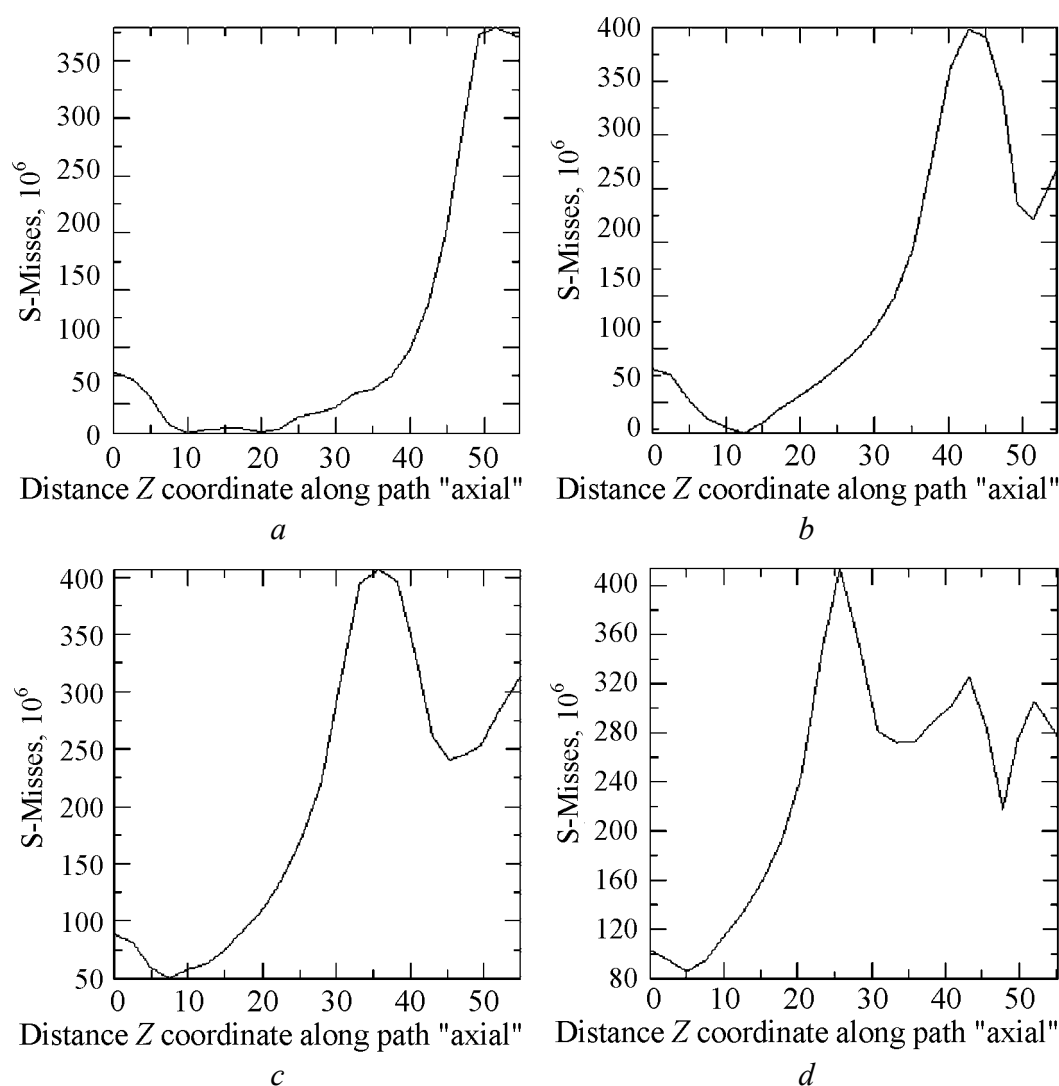


Fig. 6. The von-Misses stress profiles along the central line axis of the sample at the end of 1/4 (*a*), 1/2 (*b*), 3/4 (*c*) and 1 total (*d*) deformation time

Fig. 7 illustrates variation of von-Misses stress versus time for the middle point of axial path in one-pass deformation. The figure shows that during the process, stress increases to a maximum value and then decreases. The maximum value of the von-Misses stress is found to be about 400 MPa. The trend of diagram and the

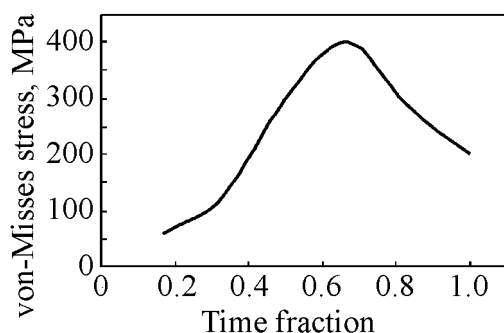


Fig. 7. Variation of von-Mises stress against time for the middle point of axial path during one-pass deformation

maximum magnitude are in a close compatibility with the corresponding experimental value reported in Ref. [9] when the back pressure is not applied.

The maximum stress profiles required for deformation of two simultaneous passes are shown in Fig. 8. The simulated product after two consecutive passes is depicted in Fig. 9. The simulation results predicted a maximum stress of 500 MPa required for deformation. This maximum value is greater than that needed for one-pass deformation (400 MPa). The maximum stress value is comparable to experimental stress reported in Ref. [8]. The figure also shows a periodicity of the stress due to strain accumulation and grain refinement and relaxation of internal stress.

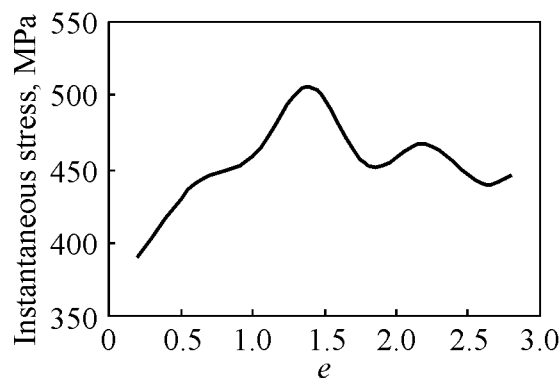


Fig. 8. Instantaneous maximum stress in whole body of the sample in two passes of deformation vs strain

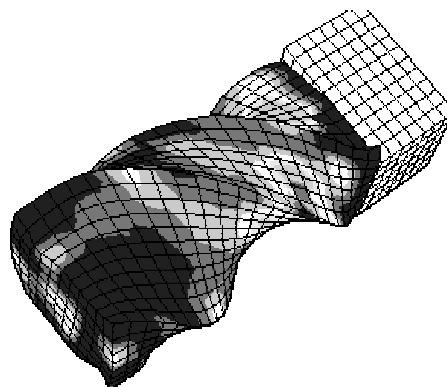


Fig. 9. Schematic of product after two simultaneous passes

As noted in previous diagrams of the article, the maximum resistant stress against deformation in one pass is estimated to be about 400 MPa. This value can be substituted as σ_s in the equation derived from kinematically admissible velocity fields from Ref. [9]:

$$P = \frac{4\sigma_s}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg}\beta_{\max} + \frac{2\sigma_s f h}{\sqrt{3}\cos\beta_{\max} R}, \quad (1)$$

where P – flow stress (press applicable power), σ_s – resistant stress of material against deformation, β_{\max} – maximum magnitude of inclination of twisted line against axes of extrusion, f – friction coefficient, h/R – specific ratio dependent on die geometry.

By substituting $\sigma_s = 400$ MPa in this formula, the applicable working pressure is found to be equal to 1200 MPa. By inclusion of back pressure, the maximum working pressure obtained is 1800 MPa, in close agreement with that reported in Ref. [8] e.g. 2000 MPa.

3.2. The equivalent strain distributions

The equivalent strain contours at the end of 1/4, 1/2, 3/4 and 1 total deformation time are shown in Figs. 10, *a–d*, respectively. The maximum effective strain obtained from the simulation at the end of the one pass is 1.5 which is compatible with experimental results of Ref. [8]. This validates the simulations.

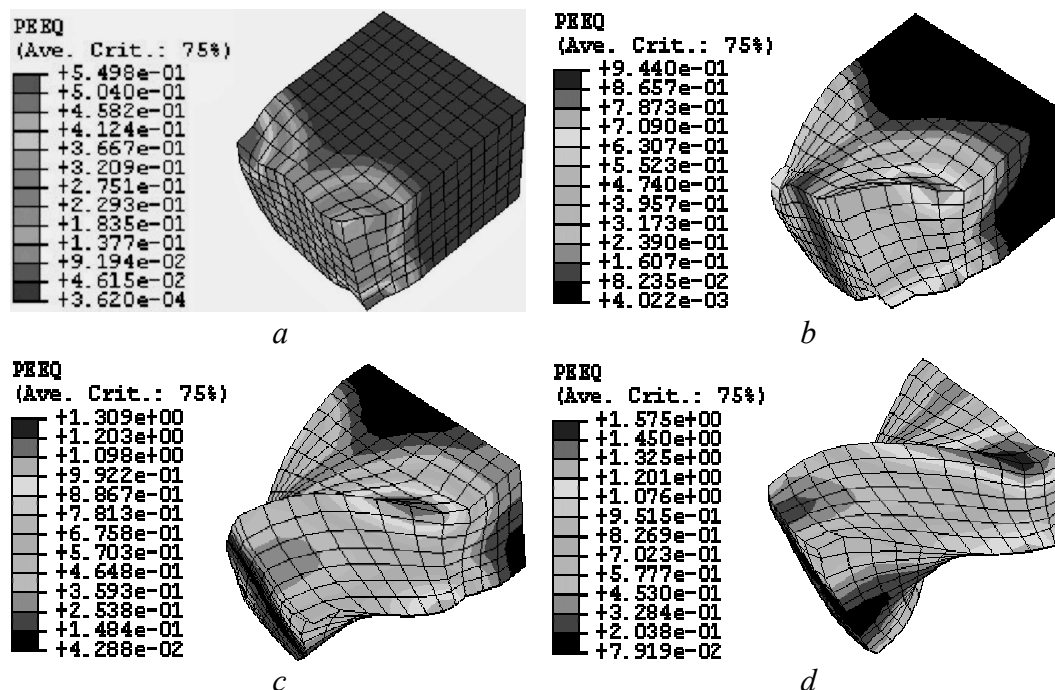


Fig. 10. The equivalent strain contours at the end of 1/4 (*a*), 1/2 (*b*), 3/4 (*c*) and 1 total (*d*) deformation time

It was noted in the literature that the grain size is dependent upon the magnitude of effective strain imposed on the sample. Therefore, further study is conducted to consider the variation of strains in the sample during the deformation. The change of induced strain during deformation results in mechanical anisotropy and grain size differences in experimental data.

Figs. 11, *a–d* show the effective strain profiles along the corner axis of the sample at the end of 1/4, 1/2, 3/4 and 1 total deformation time, respectively. The figures show that only one maximum strain occurred at a particular position along the central line of the specimen. The maximum strain achieved is found to be 0.3 in the center line, 0.45 in the mid-length (28 mm), 1 in the mid-width (18 mm) and 1.3 at the corners. In addition, the position of the maximum strain along the 55 mm billet is changing towards the end of the billet. It should be noted that the die entrance is at the right-hand side of the figures.

3.3. Effects of ram speed on the effective strain profiles

Further study is conducted to consider the effect of ram speed on the magnitude of maximum plastic strain induced during the process. The simulation results show that increasing the punch speed from 5 mm/s to 10 mm/s results in increasing the magnitudes of the effective strain from 1.3 to 1.5 (see Fig. 12).

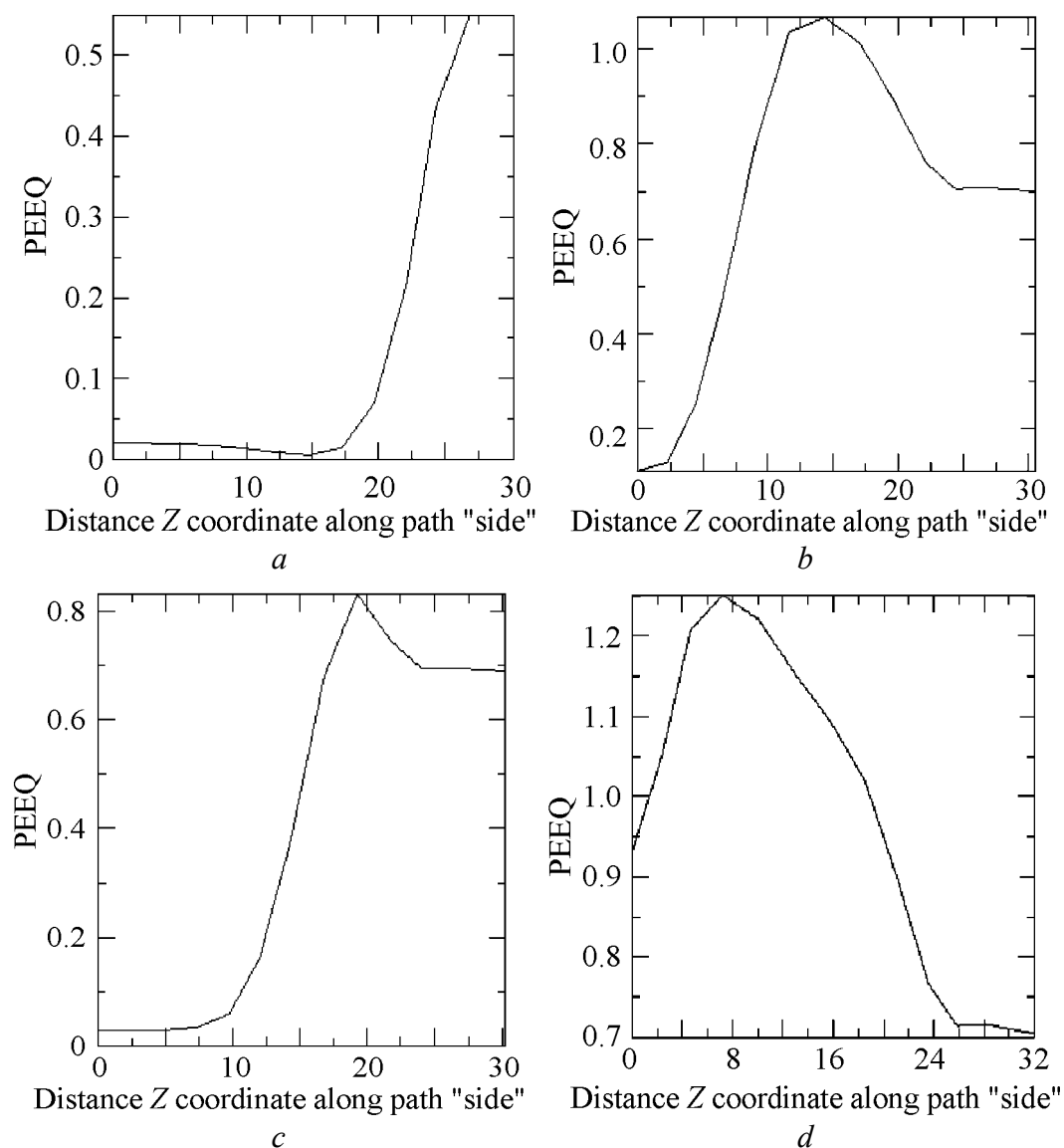


Fig. 11. The effective strain profiles along the corner axis of the sample at the end of 1/4 (*a*), 1/2 (*b*), 3/4 (*c*) and 1 total (*d*) deformation time

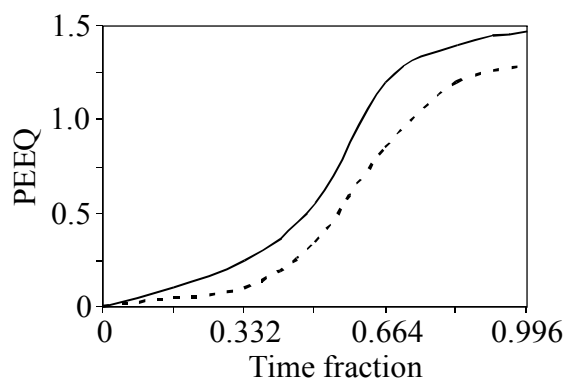


Fig. 12. Effective strain profile for the ram speeds of 5 mm/s (dashed line) and 10 mm/s (solid line) vs. time fraction of 1/6

3.4. Effect of friction coefficient on the effective strain profiles

Simulation results show that the von-Mises stress distributions change by increasing the friction coefficient (see Figs. 13 and 14). In addition, the simulation results show that the positions of maximum and minimum stresses move further along the sample toward the exit. Moreover, the minimum stress obtained for the friction coefficient of 0.2 is less than that of 0.1 (see Figs. 14 and 6,d).

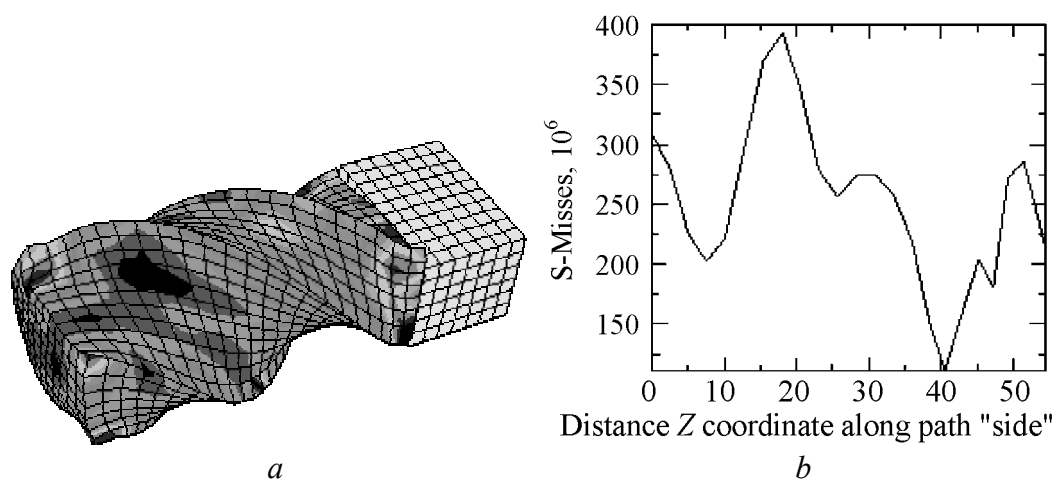


Fig. 13. Schematic of von-Mises stress contour type of sample (friction coefficient of 0.2) (a) and the von-Mises stress profiles along the corner axis of the sample at the end of total deformation time (friction coefficient of 0.2) (b) (compared with Fig. 6,d)

4. Conclusion

The deformed shape and the end view cross-section of sample achieved from the simulation are in complete agreement with those of experiments.

The simulations results predicted that the maximum values of plastic strain reach 1.3. The data is compatible with values of 1.2–1.5 obtained from the experimental data of Refs. [8–10]. This matter validates the simulation results.

The results show that the maximum and minimum effective strains are achieved at the corner and at the center of the specimen, respectively.

The results show that the effective strain increases with the ram speed.

The maximum working pressure obtained from the numerical analyses is in reasonable agreement with that obtained from the upper band analyses of reference [8,9].

The position of maximum and minimum flow stress moves toward the exit by increasing the friction coefficient.

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Prog. Mat. Sci. **45**, 102 (2000).
2. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, Acta mater **47**, 579 (1999).
3. Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Acta mater **45**, 4733 (1997).

4. *Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin*, Ultrafine grained materials II, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe (eds.), TMS (2002), p. 297–304.
5. *Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin, B. Efros, V. Stolyarov, H. Salimgareev*, Ultrafine grained materials II, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe (eds.), TMS (2002), p. 43–46.
6. *D. Orlov, V. Stolyarov, H. Salimgareyev, E. Soshnikova*, Ultrafine grained materials III, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.Z. Valiev, S.L. Semiatin, D.H. Shin, T.C. Lowe (eds.), TMS (2004), p. 457–462.
7. *V.V. Stolyarov, Ya.E. Beigel'zimer, D.V. Orlov, R.Z. Valiev*, The Physics of Metals and Metallography **99**, 92 (2005).
8. *Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin, S. Synkov, A. Spuskanyuk, Y. Pashinska*, Nanomaterials by severe plastic deformation, M.J. Zehetbauer, R.Z. Valiev (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2004), p. 511–516.
9. *Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, D. Orlov, S. Synkov*, Twist extrusion – process for deformation accumulation, TEAN, Donetsk (Ukraine), 2003 [in Russian].
10. *Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin, S. Synkov*, Application of Twist Extrusion, NANOSPD3 Conf., Japan (2005).
11. ABAQUS 6.4 Pro11 software, Help (2005).

PACS: 62.50.+p, 91.60.Gf, 91.60.-x

В.В. Милявский¹, Л.В. Сазонова², И.В. Белятинская², Т.И. Бородина¹,
Д.М. Жерноклетов¹, С.Н. Соколов¹, А.З. Жук¹

УДАРНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ ПЛАГИОКЛАЗА И АМФИБОЛА ПРИ СТУПЕНЧАТОМ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ ГОРНЫХ ПОРОД

¹Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН

ул. Ижорская, 13/19, г. Москва, 125412, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
г. Москва, 119899, Россия

Проведено экспериментальное исследование характера ударного метаморфизма плагиоклаза (Pl)-амфиболового (Amf) сланца с гранатом (Южный Урал) и клинопироксен-Amf-Pl-сланца (Анабарский щит) при ударно-волновом нагружении в ампулах сохранения плоской геометрии. Максимальное ударное давление в образцах варьировалось в диапазоне 26–52 GPa. Установлено, что повышение содержания F, Ti и K в составе Amf, как и понижение содержания Ca в составе Pl, делает эти минералы более устойчивыми к воздействию ударных волн. Изотропизация Pl в экспериментах по ступенчатому ударно-волновому сжатию полиминеральных горных пород начинается при более низких давлениях, чем в аналогичных экспериментах с мономинеральными образцами. При относительно низких давлениях изотропизация Pl обусловлена дроблением вещества на микроуровне и сопровождается образованием маскелинита – типичного минерала метеоритов и пород астроблем. При более высоких давлениях изотропизация Pl связана с аморфизацией вещества в результате плавления.

Введение

Процессы ударного метаморфизма, связанные с соударением космических тел с планетами, в значительной степени определяют состав коры и строение поверхности этих планет. По широко распространенным в настоящее время представлениям, образованию планет сопутствовали интенсивные импактные явления, сопровождавшие аккрецию [1]. Многочисленные признаки импактного и термального метаморфизма, присутствующие в различных метеоритах, указывают на интенсивный импактогенез родительских тел этих метеоритов [2]. Изучение астроблем и горных пород – импактитов, возникающих при соударении крупных метеоритов и астероидов с поверхностью Земли, вносит важный вклад в представления о строении и развитии ее литосферы. В настоящее время в центре внимания исследователей импак-

тогенеза находится детальное изучение химических, структурных и фазовых превращений минералов горных пород в ударных волнах. Механизмы и параметры таких превращений изучаются с помощью физического моделирования импактных процессов в лабораторных условиях [3–6].

В данной работе проведено сравнительное исследование характера ударного метаморфизма минералов групп Pl и Amf при ударно-волновом нагружении в области давлений 26–52 GPa. Основной задачей является сравнение поведения в ударных волнах минералов одних и тех же групп, т.е. обладающих близкими кристаллическими структурами, но имеющих разные химические составы.

Исходные образцы

Образцы Pl-Amf-сланца с гранатом для исследований были отобраны на Южном Урале в обнажении пород Фирсовской толщи, вдоль трассы Уфа–Челябинск, в 5 km от Миасса в сторону Челябинска (образец ДН-31/1). Образцы клинопироксен-Amf-Pl-сланца отбирались из пород Анабарского щита, являющихся мишенью для астроблемы Попигай (образец 73-509a-1).

Образец ДН-31/1 имел плотность $\rho = 3.06 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$. Средние по пяти измерениям в разных точках образца на частоте 2.5 MHz значения продольной C_l и поперечной C_t скоростей звука составляли: $C_l = 5.31 \pm 0.10 \text{ km/s}$, $C_t = 3.30 \pm 0.05 \text{ km/s}$. Главные пороодообразующие минералы образца ДН-31/1 – Amf (60 vol.%) и Pl (30 vol.%), второстепенные – гранат и кварц (каждый до 5 vol.%), акцессорный минерал – магнетит.

Главные пороодообразующие минералы образца 73-509a-1 ($\rho = 3.07 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$, $C_l = 5.07 \pm 0.20 \text{ km/s}$, $C_t = 3.02 \pm 0.10 \text{ km/s}$) – Pl (50 vol.%), Amf (30 vol.%) и клинопироксен (20 vol.%). В качестве второстепенного минерала в виде отдельных мелких зерен присутствовал кварц. Акцессорный минерал – магнетит.

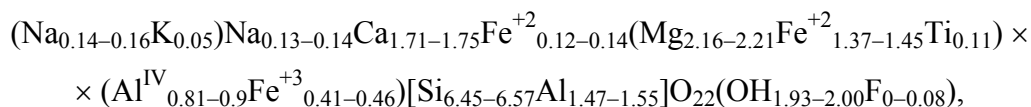
Породы образца ДН-31/1 образовались в условиях амфиболитовой фации, образца 73-509a-1 – в условиях гранулитовой фации.

Плагиоклаз. По данным рентгенофазового анализа (РФА), Pl обоих образцов имеют триклинные кристаллические решетки с близкими параметрами (в скобках указаны значения, соответствующие образцу 73-509a-1): $a = 0.8165 (0.8165) \text{ nm}$, $b = 1.2874 (1.2863) \text{ nm}$, $c = 0.7109 (0.7102) \text{ nm}$, $\alpha = 93.38^\circ (93.34^\circ)$, $\beta = 116.23^\circ (116.15^\circ)$, $\gamma = 90.51^\circ (90.32^\circ)$. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) – не менее 100 nm. По данным микрозондового анализа, Pl обоих образцов являются андезинами. Pl образца ДН-31/1 соответствует химическая формула $(\text{Na}_{0.68-0.71}\text{Ca}_{0.30-0.32}\text{K}_{0.01})[\text{Al}_{1.28-1.31}\text{Si}_{2.68-2.71}]$, а Pl образца 73-509a-1 – $(\text{Na}_{0.51-0.55}\text{Ca}_{0.46-0.49}\text{K}_{0.01-0.02})[\text{Al}_{1.43-1.46}\text{Si}_{2.53-2.55}]$. Как видно, Pl образца 73-509a-1 содержит больше кальция и меньше натрия (анортитовая составляющая $\text{An} \sim 45-48$), чем Pl образца ДН-31/1 ($\text{An} \sim 30-31$). Микрозондовые профили, выполненные поперек зерен, не выявили какой-либо закономерной зональности.

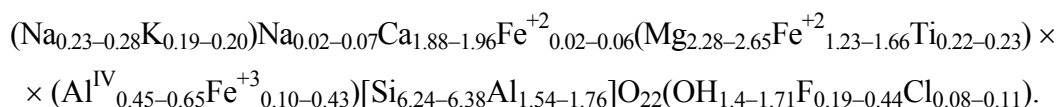
Амфибол. По данным РФА, Amf обоих образцов имеют моноклинную кристаллическую решетку с близкими параметрами (в скобках указаны зна-

чения, соответствующие образцу 73-509a-1): $a = 0.9850$ (0.9854) nm, $b = 1.8034$ (1.8066) nm, $c = 0.5276$ (0.5270) nm, $\beta = 105.43^\circ$ (105.43°). Размер ОКР – не менее 100 nm.

По данным микронзондового анализа, Amf обоих образцов входят в подгруппу кальциевых амфиболов. Amf образца ДН-31/1 соответствует химическая формула



а Amf образца 73-509a-1 –



Согласно современной международной структурно-химической классификации [7] Amf образца ДН-31/1 относится к ряду магнезиальных роговых обманок, а Amf образца 73-509a-1 – к ряду чермакитовых роговых обманок. Таким образом, Amf образца 73-509a-1 отличается от Amf образца ДН-31/1 более высоким содержанием F, Ti и K.

Методика эксперимента

Образцы породы в виде дисков с диаметром 25 mm помещали между двумя медными дисками (толщиной 1 и 2 mm) в стальные (40X13) ампулы сохранения плоской геометрии с наружным диаметром 62 mm. Экспериментальные сборки (рис. 1), состоящие из ампулы сохранения, стального охранного кольца с наружным диаметром 150 mm и массивного стального основания, нагружали плоским ударом алюминиевых (Д16Т) пластин диаметром 90 mm, разгоняемых при помощи взрывных метательных устройств (ВМУ).

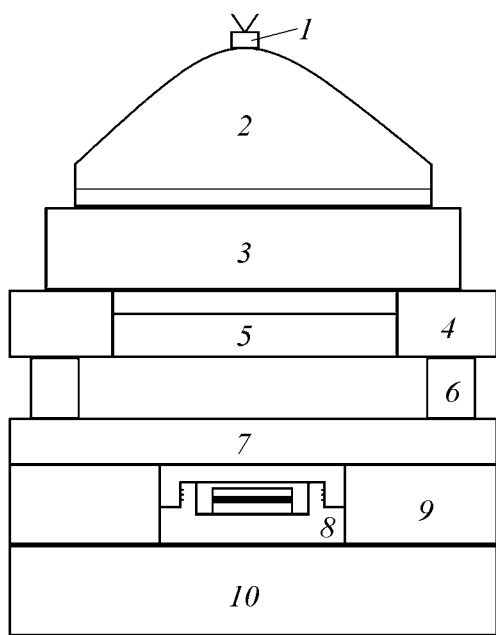


Рис. 1. Экспериментальная сборка: 1 – детонатор; 2 – генератор плоской ударной волны; 3 – взрывчатое вещество; 4 – направляющее кольцо; 5 – ударник; 6 – столбики, задающие подлетную базу (25 mm); 7 – пластина-ослабитель (ПММА); 8 – ампула сохранения; 9 – охрannое кольцо; 10 – основание

Таблица 1

Параметры ударно-волнового нагружения

Максимальное давление, GPa	26	36	52
Толщина ударника, mm	10	10	5
Скорость ударника, km/s	2.5	2.5	3.35
Толщина пластины-ослабителя, mm	9	—	—
Толщина образца, mm	1	2	1
h^* , mm	8	10	8

* h – расстояние от верхней (обращенной к ударнику) поверхности образца до верхней поверхности ампулы сохранения.

Максимальное ударное давление достигалось в течение нескольких циркуляций волн в образце (ступенчатое ударно-волновое сжатие) и составляло 26, 36 и 52 GPa. Характерные для использованных в данной работе сборок сохранения и ВМУ зависимости давления в исследуемом материале от времени нагружения приведены в работе [8], а конкретные параметры нагружения – в табл. 1.

Изучение минералов, испытавших ударные нагрузки, проводили методами оптической и сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе CamScan-4DV. Химические составы минералов определяли на микрозонде SX 100. Фазовые составы образцов исследовали методами РФА на установке ДРОН-3М. Использовали $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение. Количественный фазовый анализ проводили методом внутреннего стандарта. В качестве стандартного вещества использовали алмаз.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания на весах OHAUS Analytical Plus AP210. Продольную и поперечную скорости звука в образцах определяли на установке «УЗИС-ГЭТУ», разработанной на кафедре электроакустики и ультразвуковой техники СПбГЭТУ «ЛЭТИ», методом измерения времени однократного прохождения ультразвукового импульса через образец. Необходимо отметить, что в исследованном диапазоне частот (1.25–5 MHz) результаты измерений скорости звука в образцах породы значительно зависели от частоты, на которой проводились измерения.

Результаты

Плагноклаз. Особенности ударно-метаморфических преобразований Pl образцов ДН-31/1 и 73-509а-1 суммированы в табл. 2. При ударной нагрузке 26 GPa плагноклаз образца ДН-31/1 ($An \sim 30\text{--}31$) испытывает преимущественно механические деформации (волнистое и блоковое погасание), изотропизирована лишь небольшая часть зерен. В то же время большая часть зерен Pl образца 73-509а-1 ($An \sim 45\text{--}48$) интенсивно изотропизируется уже при этом давлении. Рентгеноструктурные исследования показали, что размер ОКР неизотропизированного Pl обоих образцов составляет ~ 40 nm (ОКР Pl до эксперимента – более 100 nm). Остальная часть Pl-фазы в обоих образцах преимущественно находится в мелкодисперсном состоянии с размером ОКР 1–2 nm.

Таблица 2

Особенности ударно-метаморфических преобразований Pl

Давление, GPa	Изотропизация		Состояние		Вынос Na	
	ДН-31/1	73-509a-1	ДН-31/1	73-509a-1	ДН-31/1	73-509a-1
26	+	++	Мелкодисперсное		0	
36	+++		Аморфное		36	9
52					14.5	3.8

Примечание. Особенности исходных Pl образцов ДН-31/1 и 73-509a-1: An составляет соответственно 30–31 и 45–48; содержание в породе (vol.%) – соответственно 30 и 50.

При нагрузках 36 и 52 GPa плагиоклазы обеих пород практически полностью изотропизируются. После нагрузки 36 GPa в обоих образцах количество кристаллического Pl не превышает 2 wt.%, а остальная часть Pl-фазы преимущественно находится в аморфном состоянии. Размер ОКР кристаллического Pl составляет 20 и 40 nm (для образцов ДН-31/1 и 73-509a-1 соответственно). После нагружения до давления 52 GPa практически 100% Pl-фазы в обоих образцах является аморфной, что, видимо, связано с полным плавлением Pl при указанных давлениях. Такой вывод подтверждается данными СЭМ: Pl-фаза при этих давлениях часто имеет пузыристую (пористую) текстуру (рис. 2) и местами обладает перлитовой отдельностью, что характерно для стекол, образующихся при застывании жидкого расплава.

Исследования химических составов ударно-метаморфизованных Pl-фаз на микрозонде показали, что уже начиная с 26 GPa в зернах Pl обоих образцов зафиксирована миграция Ca и Na в пределах отдельных зерен. При 36 и 52 GPa на фоне продолжающегося увеличения интенсивности миграции Ca в пределах отдельных зерен Na выносятся за пределы зерен в значимых количествах в расплав, возникающий по трещинам и в межзерновом пространстве.

Таким образом, в проведенных экспериментах выявлено два механизма изотропизации Pl: при нагрузке 26 GPa – мелкодисперсное дробление материала на микроуровне, сопровождающееся образованием маскелинита, при 36 и 52 GPa – аморфизация, связанная с плавлением.

Результаты проведенных экспериментов хорошо согласуются с природными данными. Как показывают исследования ударно-метаморфизованных гнейсов из астроблемы Попигай [9], Pl андезинового состава (An ~ 31–37) при ударных нагрузках около

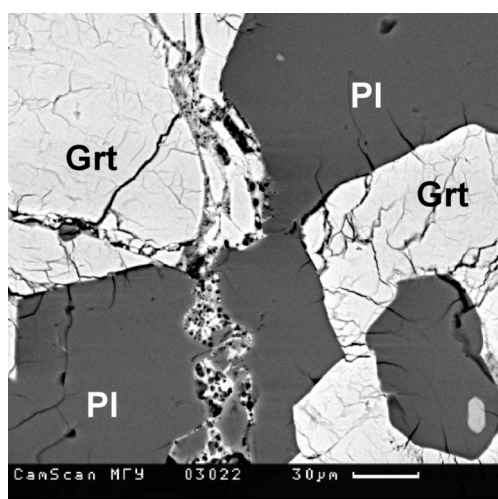


Рис. 2. Участки пористого материала в Pl образца ДН-31/1, испытавшего ударную нагрузку 52 GPa

ло 20 GPa испытывает только механические трансформации; при нагрузках около 30 GPa по Pl преимущественно образуется диаплектовое стекло (маскеленит), т.е. происходит изотропизация Pl без плавления; при нагрузках 45–55 GPa по Pl образуется ударное стекло плавления.

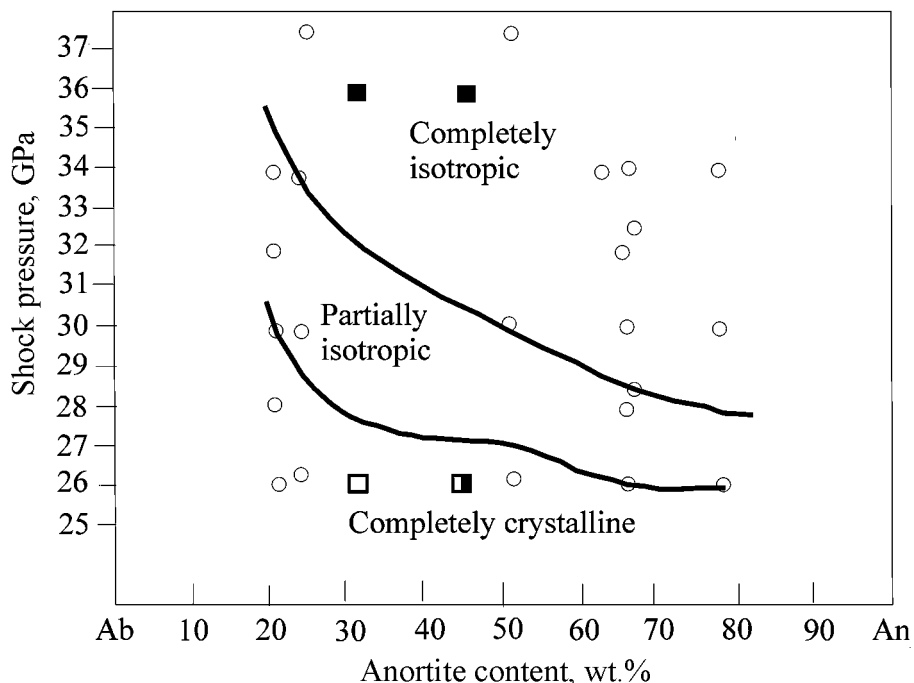


Рис. 3. Зависимость степени изотропизации Pl от его состава (содержания An) [10]: ○ – экспериментальные данные [10]; □, ▣, ■ – соответственно неизотропизированный, частично изотропизированный и полностью изотропизированный Pl (результаты настоящей работы)

Сопоставление полученных данных с результатами экспериментов по ударно-волновому нагружению мономинеральных образцов Pl подтверждает обнаруженную ранее тенденцию [10]: чем выше An в составе Pl, тем меньше ударное давление, при котором он изотропизируется (рис. 3). В то же время при ударно-волновом нагружении изотропизация Pl из полиминеральной породы образца 73-509a-1 фиксируется при более низких давлениях, чем изотропизация в экспериментах [10] с мономинеральными образцами близкого состава, что может являться следствием особенностей прохождения ударной волны в моно- и полиминеральных породах.

Амфибол. Особенности ударно-метаморфических преобразований Amf образцов ДН-31/1 и 73-509a-1 суммированы в табл. 3. При амплитуде ударных нагрузок 26, 36 и 52 GPa характерно появление в Amf обеих пород трещиноватости (рис. 4). Трещины в основном открытые, часть из них подчиняется кристаллографическим направлениям. При нарастании силы ударного давления количество трещин на единицу площади увеличивается. При ударной нагрузке 52 GPa в Amf образца 73-509a-1 вдоль отдельных трещин развивается несколько отличный по окраске материал, по составу аналогичный Amf. Вероятно,

вдоль трещин происходит частичная аморфизация Amf (рис. 4,д). Никакие другие ударно-метаморфические трансформации, а также миграции элементов для Amf образца 73-509a-1 в исследованном диапазоне давлений не обнаружены.

Таблица 3

Особенности ударно-метаморфических преобразований Amf

Давле- ние, GPa	Механиче- ские транс- формации		Аморфизация		Миграция элементов		Размер ОКР, nm		V , nm ³		
	ДН- 31/1	73- 509a-1	ДН- 31/1	73- 509a-1	ДН- 31/1	73- 509a-1	ДН- 31/1	73- 509a-1	ДН- 31/1	73- 509a-1	
26	+		—		+	—	≥ 100		903.85	904.49	
36	++						50		≥ 100	901.44	906.76
52	+++						++	Следы	++	45	30

Примечание. Особенности исходных Amf образцов ДН-31/1 и 73-509a-1: содержание в породе (wt.%) составляет соответственно 60 и 30, размер ОКР (nm) – для обоих ≥ 100; объем элементарной ячейки V (nm³) – соответственно 903.36 и 904.31.

В Amf образца ДН-31/1 при амплитуде ударной нагрузки 52 GPa фиксируется аморфизация в результате плавления вдоль многочисленных трещин. К краям зерен трещины становятся шире, сеть их сгущается, фрагменты нерасплавленного амфибола округляются, приобретают изъеденные, корродированные формы. Местами по краям зерен Amf появляются участки, насыщенные пустотами – следы ухода флюидной фазы. Именно такие участки Amf являются доказательством того, что мы имеем дело с плавлением («вскипанием») этого минерала (рис. 4,е). Химический состав стекла в трещинах и по краям зерен близок к составу Amf. Это позволяет предположить, что соответствующие участки расплава по Amf застывали практически мгновенно, без перемещения и смешивания с расплавом по другим минералам (в частности, Pl). Иногда вдоль трещин появляется мельчайшая осыпь рудного минерала (предположительно, магнетита). По данным РФА, количество подвергшегося аморфизации Amf составляет ~ 20 wt.%.

Содержание FeO в Amf образца ДН-31/1 статистически значимо уменьшается по сравнению с исходным как в зернах трещиноватых Amf, испытавших ударные нагрузки 26, 36 и 52 GPa, так и в стекле, образованном по Amf при 52 GPa, но в последнем это уменьшение более интенсивное. Уменьшение количества данного элемента связано с выносом (миграцией) его из Amf-фазы. При этом часть железа уходит в Pl-фазу, а часть, окисляясь, входит в новообразованную фазу – оксид, который иногда образует мельчайшую осыпь вдоль трещин в Amf. Содержание MgO, напротив, статистически значимо увеличивается по сравнению с исходным в амфиболах, испытавших ударные нагрузки 26, 36 и 52 GPa. Но в пузырьчатом стекле, образованном по Amf при 52 GPa, его содержание резко падает. Кроме того, в Amf образца ДН-31/1 отмечается увеличение дисперсии массовых содержаний многих химических элементов, возрастающее с ростом ударного давления от 36 к 52 GPa, что указывает на миграцию элементов внутри отдельных зерен.

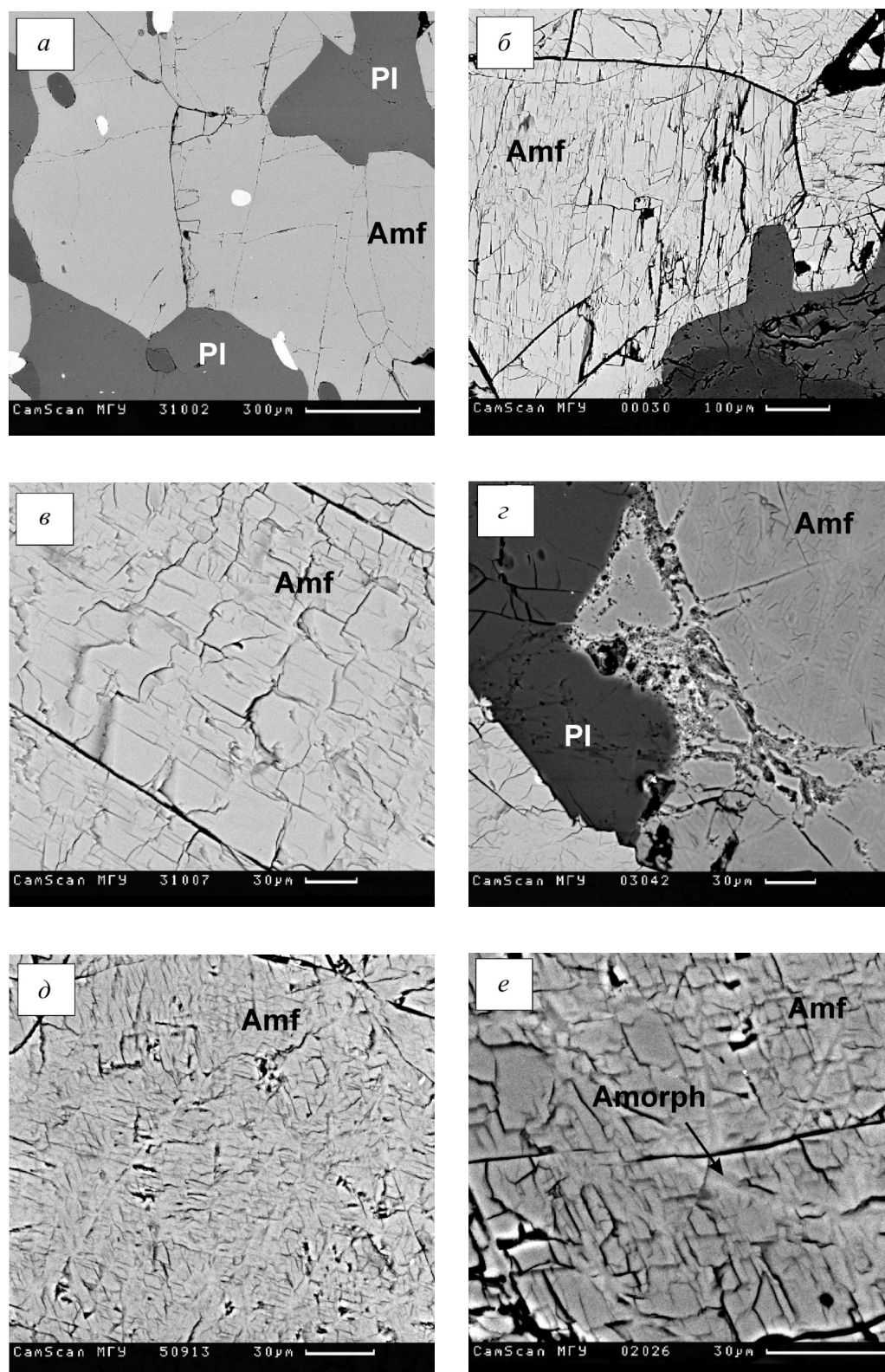


Рис. 4. Амфибол в образцах кристаллических сланцев: ДН-31/1: *a* – исходный; *б, в, г* – испытывавшие ударную нагрузку (GPa) соответственно 26, 36 и 52; 73-509a-1: *д, е* – испытывавшие нагрузку (GPa) соответственно 36 и 52

Результаты рентгеноструктурных исследований ударно-метаморфизованных фаз выявляют для Amf образца 73-509a-1 монотонное увеличение объема элементарной ячейки с ростом ударного давления (см. табл. 3), что, вероятно, связано с увеличением количества дефектов в кристаллической решетке Amf в результате прохождения ударной волны. В то же время объем элементарной ячейки Amf образца ДН-31/1, испытавшего ударную нагрузку 36 GPa, уменьшается примерно на 0.2% по сравнению с исходным, а при 52 GPa – увеличивается. Можно предположить, что немонотонный характер изменения объема V элементарной ячейки Amf в данном случае связан с конкуренцией двух процессов: ростом дефектности кристаллической решетки, что приводит к увеличению V , и изменением химического состава ударно-метаморфизованных Amf образца ДН-31/1, что приводит к уменьшению V (в первую очередь за счет обезвоживания Amf).

В сравнении с другими главными породообразующими минералами ударно-метаморфические трансформации амфибола изучены значительно хуже [1]. При амплитуде ударных нагрузок до 20 GPa в Amf из ударно-метаморфизованных пород астроблем фиксируются только механические деформации и образование планарных элементов. При более высоких нагрузках лишь для роговой обманки из импактированных амфиболитов и плагиогнейсов Пучеж-Катунской астроблемы, по составу близкой к Amf образца ДН-31/1, зафиксировано ударно-термическое разложение с образованием новых фаз [11].

В статических условиях на стабильность Amf влияют самые разнообразные причины. В частности, было показано, что стабильность Amf по отношению к статическому сжатию возрастает при увеличении содержания Al_2O_3 и Al(IV) [12,13].

Температура стабильности роговых обманок зависит от многих факторов, в том числе от их химического состава. Например, увеличение содержания Fe снижает, а увеличение содержания K и Ti повышает эту температуру [14]. Также известно, что увеличение содержания F в роговой обманке повышает температуру ее стабильности [15–17]. Исследования стабильности паргасита (магнезиальной высокоглиноземистой роговой обманки) в статических экспериментах показали, что фторсодержащий паргасит стабилен до 1100°C при 0.5 GPa [18] и до 1300°C при 3.5 GPa [19]. В то же время для бесфтористого паргасита верхний предел стабильности оценивается не больше, чем в 1050°C [20,21].

Как следует из полученных в данной работе экспериментальных данных, роговая обманка, которая является более фтористой, содержит больше Ti и K (в нашем случае это Amf образца 73-509a-1) при ударно-волновом нагружении, так же как и в статических условиях, оказывается более стабильной. В то же время необходимо учитывать, что содержание Amf в породе 73-509a-1 в два раза ниже, чем в породе ДН-31/1, что может оказывать влияние на характер ударно-волнового сжатия Amf и, как следствие, на особенности его ударно-метаморфических трансформаций.

Выводы

Проведено сравнительное исследование характера ударного метаморфизма Pl и Amf разного химического состава в области давлений 26–52 ГПа. Показано, что уже на твердофазной стадии преобразований в Pl и Amf начинается миграция некоторых химических элементов, усиливающаяся на стадии плавления.

Установлено, что изотропизация Pl с более низким содержанием Na (и соответственно более высоким содержанием Ca) происходит при более низких ударных давлениях. Аналогичная тенденция ранее была зафиксирована в ударно-волновых экспериментах с мономинеральными образцами. В то же время изотропизация Pl в экспериментах с полиминеральными образцами наблюдается при более низких давлениях, чем в экспериментах с мономинеральными образцами.

Обнаружено, что изотропизация Pl в условиях ступенчатого ударно-волнового сжатия происходит по двум различным механизмам: при относительно низких давлениях изотропизация обусловлена дроблением вещества на микроуровне, сопровождающемся образованием маскелинита. При более высоких давлениях изотропизация связана с аморфизацией вещества в результате плавления.

Установлено, что при повышении в составе Amf содержания F, Ti и K аморфизация Amf происходит при более высоких давлениях. Аналогичная тенденция ранее была обнаружена при исследовании Amf в статических условиях.

Авторы благодарят В.И. Фельдмана (МГУ им. Ломоносова) за интерес к данной работе и полезные замечания. Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН «Исследования вещества в экстремальных условиях» и Российского фонда фундаментальных исследований.

1. В.И. Фельдман, Петрология импактитов, Изд-во Моск. ун-та, Москва (1990).
2. K. Metzler, K.D. Bober, H. Palme, B. Spettel, D. Stöffler, Planet. Space Sci. **43**, 499 (1995).
3. D. Stöffler, Fortschr. Mineral. **49**, 50 (1972).
4. D. Stöffler, Fortschr. Mineral. **51**, 256 (1974).
5. В.И. Фельдман, Л.В. Сазонова, Е.А. Козлов, ДАН **393**, 813 (2003).
6. V.I. Fel'dman, L.V. Sazonova, V.V. Milyavskii, T.I. Borodina, S.N. Sokolov, A.Z. Zhuk, Izvestiya, Phys. Solid Earth **42**, 477 (2006).
7. B.E. Leake, A.R. Wooley, C.E.S. Arps, W.D. Birch, M.C. Gilbert, J.D. Grice, F.C. Hawthorne, A. Kato, H.J. Kisch, V.G. Krivovichev, K. Linthout, J. Laird, J. Mandarino, W.V. Maresch, E.H. Nickel, N.M.S. Rock, J.C. Schumacher, D.C. Smith, N.C.N. Stephenson, L. Ungaretti, E.J.W. Whittaker, G. Youzhi, Am. Mineral. **82**, 1019 (1997).
8. А.З. Жук, Т.И. Бородин, В.В. Милявский, В.Е. Фортков, ДАН **370**, 328 (2000).
9. Л.В. Сазонова, Геохимия **30**, 338 (1992).
10. D. Stöffler, R. Ostertag, C. Jammes, G. Pfannschmidt, Geochim. Cosmochim. Acta **50**, 889 (1986).

11. Глубокое бурение в Пучеж-Катунской импактной структуре, В.Л. Масайтис, Л.А. Певзнер (ред.), Изд-во ВСЕГЕИ, С.-Петербург (1999).
12. J.M. Hammerstrom, E. Zen, Am. Mineral. **71**, 1297 (1986).
13. L. Hollister, G. Grissom, E. Peters, Am. Mineral. **72**, 231 (1987).
14. F.S. Spear, Am. J. Sci. **281**, 697 (1981).
15. M. Gilbert, R. Helz, R. Popp, Rev. Miner. **B9**, 229 (1982).
16. T. Tsunogae, Y. Osanai, M. Owada, T. Toyoshima, T. Hokada, W.A. Crowe, Lithos **70**, 21 (2003).
17. H. Sato, S. Nakada, T. Fujii, Journal of Volcanology and Geothermal Research **89**, 197 (1999).
18. J. Hollway, C.E. Ford, Earth Planet. Sci. Lett. **25**, 44 (1975).
19. S. Foley, Geochim. Cosmochim. Acta **55**, 2689 (1991).
20. J. Hollway, Geochim. Cosmochim. Acta **37**, 651 (1973).
21. R. Lykins, D. Jenkin, Contr. Mineral. Petrol. **112**, 405 (1992).

V.V. Milyavskiy, L.V. Sazonova, I.V. Beljatinskaja, T.I. Borodina, D.M. Zhernokletov, S.N. Sokolov, A.Z. Zhuk

THE IMPACT METAMORPHISM OF PLAGIOCLASE AND AMPHIBOLE IN CONDITIONS OF STEPWISE SHOCK-WAVE COMPRESSION OF POLYMINERAL ROCKS

The impact transformations of plagioclase (Pl)-amphibole (Amf) schist with garnet (Southern Urals) and clinopyroxene-Amf-Pl schist (Anabar Shield) have been studied with use of recovery assemblies of planar geometry. In the specimens, shock pressures were ranged from 26 to 52 GPa. It was found that an increase of content of F, Ti, and K in a composition of Amf, as well as a decrease of content of Ca in a composition of Pl, make these minerals more resistant to action of shock waves. In experiments with the stepwise shock compression of polymineralic rocks the isotropization of Pl begins at lower pressures than in analogous experiments with monomineralic specimens. Under relatively low pressures, Pl isotropization is caused by its fragmentation on a microscopic scale and is associated with the origin of maskelynite – a typical mineral of meteorites and astrolemites. At higher pressures, Pl isotropization is related to amorphization by means of melting.

Fig. 1. An experimental assembly: 1 – detonator; 2 – plane shock wave generator; 3 – explosives; 4 – focusing ring; 5 – flyer; 6 – supports (with a height of 25 mm); 7 – damping plate (PMMA); 8 – recovery ampoule; 9 – momentum trap; 10 – baseplate

Fig. 2. Sites of a porous material in Pl of DN-31/1 specimen shocked up to 52 GPa

Fig. 3. A degree of isotropization of Pl versus its composition (the content of An) [10]: ○ – experimental data [10]; □, ▣, ■ – non-isotropic, partially isotropic and completely isotropic Pl, accordingly (the results of the present paper)

Fig. 4. Amphibole in the specimens of crystalline schists: DN-31/1: a – starting; б, в, г – shock tested (GPa, respectively 26, 36 and 52; 73-509a-1: д, е – shock tested (GPa), respectively 36 and 52

PACS: 61.50.Ks

В.М. Рыжковский, В.И. Митюк

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ CuMnSb

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Исследовано влияние термобарической обработки ($P = 7$ GPa, $T = 1900$ K) на структурное состояние интерметаллического соединения CuMnSb. Показано, что P - T -обработка приводит к реализации многофазного состояния. Фазы высокого давления являются метастабильными при комнатной температуре и разрушаются при нагревании (> 600 K).

Исследование материалов различных классов в условиях воздействия высоких давлений вызывает повышенный научный и практический интерес, так как позволяет реализовать их новые структурные и магнитные состояния. В частности, в последнее время с развитием техники высоких давлений активно начали применяться в физике и химии твердого тела как термобарический синтез новых материалов, так и термобарическая обработка известных с целью приобретения ими новых особенностей физических свойств. Примером этому могут служить работы по влиянию термобарических воздействий на марганецсодержащие антимониды [1,2].

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния термобарической обработки на структурное состояние интерметаллического соединения MnCuSb. Известно [3], что несмотря на изоструктурность и кристаллохимическую близость крайних соединений Cu₂Sb и Mn₂Sb (тетрагональная структура типа Cu₂Sb, пространственная группа $P4/nmm$), в системе не образуются непрерывные изоструктурные твердые растворы Mn_{2-x}Cu_xSb (взаимная растворимость ограничена со стороны как Mn₂Sb, так и Cu₂Sb в 10–15%). Однако при этом в системе образуется соединение эквиатомного состава CuMnSb с кубической структурой (пространственная группа $F4-3m$) [4], что препятствует изоструктурной растворимости в ряду Mn₂Sb–Cu₂Sb. Здесь целесообразно рассматривать две подсистемы (Mn₂Sb–CuMnSb и CuMnSb–Cu₂Sb), кристаллические структуры крайних компонентов в которых различны. В этой связи воздействие термобарической обработки на сплавы представляет интерес как с точки зрения возможной перестройки их

кристаллической структуры, так и расширения области изоструктурной взаимной растворимости.

Исходные образцы сплавов получены методом прямого сплавления взятых в необходимых расчетных количествах компонентов в вакуумированных до остаточного давления $\approx 10^{-2}$ Па кварцевых ампулах по технологии, апробированной ранее [3].

Термобарическую обработку проводили с использованием оборудования и методик, разработанных в ОИФТТП НАНБ. Для создания высокого давления применяли пресс ДО-137А. Термобарический синтез осуществляли с использованием контейнеров из литографского камня и графитовых нагревательных элементов в камере высокого давления с водяным охлаждением для обеспечения возможности закалки образцов, позволяющей получать давления до 10 GPa и температуры до 2300 К. Температуру внутри нагревательного элемента определяли по градуировочной кривой, построенной по точкам плавления никеля, платины, родия, молибдена и тантала, для которых известны кривые плавления как функции давления. Исходные образцы подвергали воздействию высокого (7 GPa) давления при температуре 1900 К в течение 5 min с последующей закалкой в камере.

Рентгеновские дифракционные данные получены при комнатной температуре и нормальном давлении на порошковом автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения, монохроматизированного плоским графитовым монохроматором на падающем пучке, в интервале углов $2\theta = 20\text{--}90^\circ$ с шагом 0.01° и экспозицией 3 с.

Рентгенографическая аттестация образцов показала, что соединение CuMnSb , полученное при нормальных условиях, описывается в рамках кубической структуры (пространственная группа $F4-3m$) с параметром решетки $a = 6.095 \text{ \AA}$ (рис. 1,а).

Термобарическая обработка при указанных выше условиях кардинально изменяет структурное состояние соединения. Рентгенографические данные (рис. 1,б) свидетельствуют о том, что происходит распад исходной кубической фазы, в результате чего реализуется многофазное состояние. Фазы высокого давления удовлетворительно описываются как Cu_2Sb , MnSb , Mn . Формально процесс распада может быть представлен: $2\text{CuMnSb} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Sb} + \text{MnSb} + \text{Mn}$, при этом на рентгенограмме присутствуют сравнительно небольшие рефлексы исходной кубической фазы, которые мы связываем с незавершенностью процесса ее распада по причине недостаточного времени термобарической обработки. Многофазное структурное состояние является метастабильным при комнатной температуре. Последующий нагрев образца приводит при $T > 550 \text{ K}$ к разрушению метастабильных фаз и возврату к исходной кубической кристаллической структуре (рис. 1,в). Распад при внешних воздействиях (давление, температура) соединения CuMnSb с кубической структурой на многофазное образование есть проявление его химической неустойчивости, что, с другой стороны, косвенно свидетельствует о его ограничивающей роли при реализации взаимной растворимости в ряду $\text{Mn}_2\text{Sb}\text{--Cu}_2\text{Sb}$.

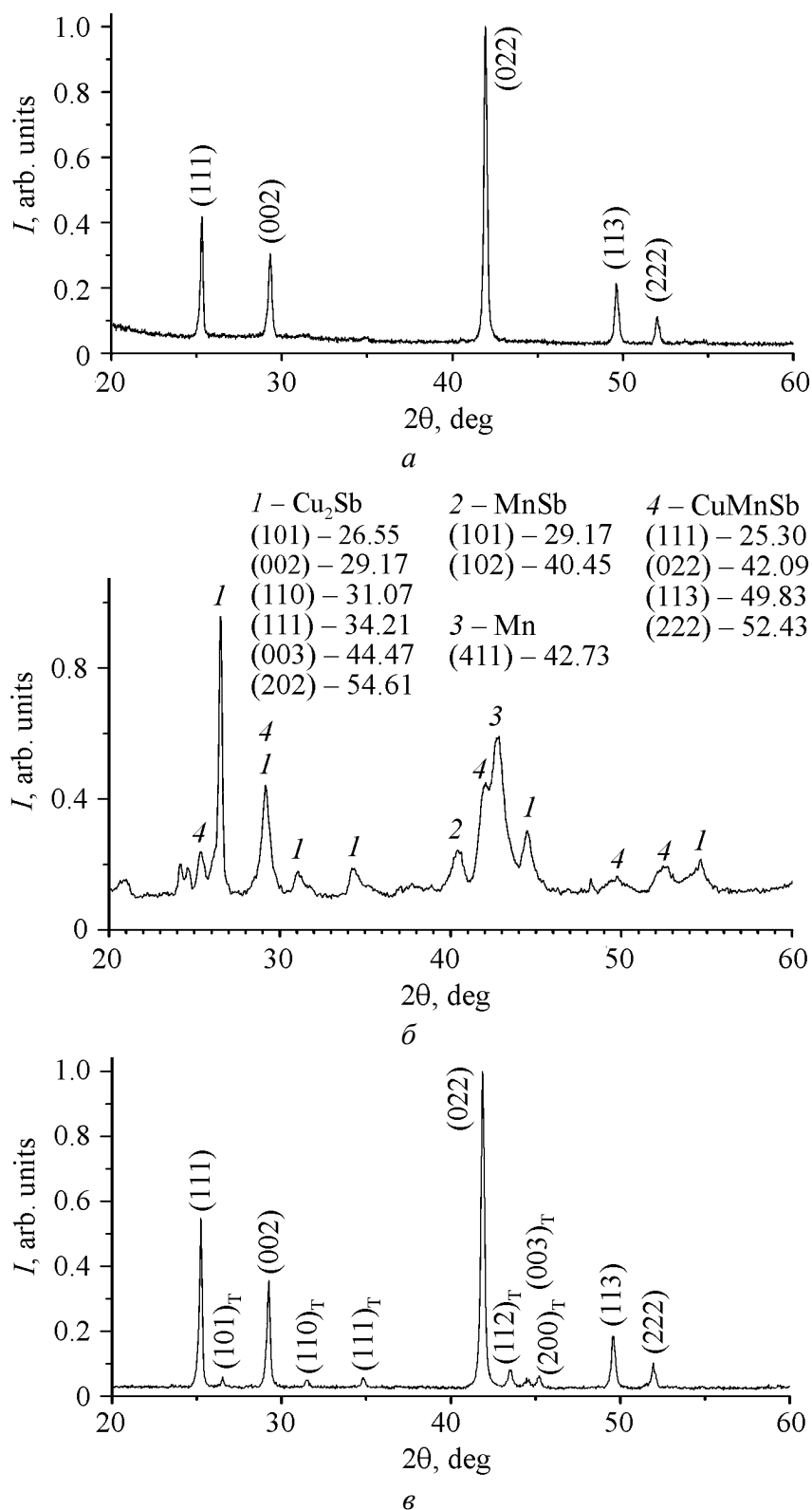


Рис. 1. Рентгенограммы соединения CuMnSb для образцов: *a* – полученного при нормальных условиях; *б* – после термобарической обработки; *в* – отожженного при 650 К после термобарической обработки

По данным [4], исходное соединение CuMnSb с кубической структурой представляет собой антиферромагнетик с $T_N = 55$ К. Однако при повышении температуры до 850 К в этом соединении отмечается появление и количественное увеличение примесной ферромагнитной никель-арсенидной фазы типа MnSb (ϵ -фаза), что фиксируется на рентгенограммах. За счет этой фазы соответствующие образцы имеют остаточную намагниченность $7\text{--}12 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ при 100 К. Следует отметить, что появление в сплавах на основе антимонида Mn_2Sb дополнительной ϵ -фазы и ее количественное перераспределение в зависимости от температуры установлено ранее в [5]. Был сделан вывод, что такой характер кристаллохимического поведения в качественном плане является общим для всех пниктидов $\text{Mn}_2(\text{A})\text{Sb}$, где А – $3d$ -элементы. Выявленные температурные изменения состава соединения CuMnSb соответствуют таким представлениям.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект Ф05К-052).

1. В.С. Гончаров, В.М. Рыжковский, Неорган. материалы **41**, № 5, 1 (2005).
2. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, С.Е. Кичанов, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко, Материалы межд. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2005), **1**, 120 (2005).
3. В.М. Рыжковский, Н.Д. Жигadlo, З.Л. Ерофеенко, Весці АН БССР. Сер. физ.-мат. навук № 2, 79 (1988).
4. К. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 643 (1970).
5. V.M. Ryzhkovskii, N.D. Zhigadlo, I.L. Pashkovskii, Cryst. Res. Technol. **25**, 165 (1990).

V.M. Ryzhkovskii, V.I. Mitiuk

TEMPERATURE AND PRESSURE INFLUENCE ON THE STRUCTURE OF CuMnSb INTERMETALLIC COMPOUND

The thermobaric treatment ($P = 7$ GPa, $T = 1900$ K) influence on the structure of CuMnSb intermetallic compound has been investigated. It was shown that P – T -processing leads to realization of a multiphase state. The high-pressure phases are metastable at room temperature and fail at 600 K.

Fig. 1. X-ray diffractogram of CuMnSb compound for samples: a – obtained at normal conditions; b – after thermobaric processing; c – annealed at 650 K after thermobaric processing

PACS: 81.40.-z, 81.40.Ef, 81.40.Gh

Н.Б. Эфрос, Л.В. Лоладзе, Т.П. Заика, Н.В. Шишкова, В.С. Тютенко,
Б.М. Эфрос, В.Н. Варюхин

СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

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

Полученные результаты позволили установить оптимальные концентрации азота и рациональные режимы термомеханической обработки (ТМО), которые обеспечивают высокие прочностные свойства азотсодержащих ГЦК-твердых растворов замещения.

Введение

Развитие современной техники связано с использованием новых высокопрочных материалов со специальными свойствами. Высокоазотистые аустенитные стали (ВАС) благодаря уникальности их свойств (высокому уровню прочности, пластичности и вязкости разрушения, повышенной коррозионной стойкости, немагнитности и др.) являются материалами, перспективными для использования в различных областях промышленности [1,2]. Поэтому поиск оптимальных концентраций азота и рациональных параметров термопластической обработки ВАС, обеспечивающих требуемый комплекс физико-механических и эксплуатационных свойств, представляет большой интерес.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили аустенитные нержавеющие стали на основе Fe–Cr–Mn-твердого раствора, имеющие критические точки M_S и M_D ниже комнатной температуры, в которых концентрация азота C_N варьировалась до 0.8 mass%.

В качестве способов пластической деформации использовали одноосное растяжение и способ выдавливания жидкостью высокого давления методом гидроэкструзии (ГЭ) со степенями деформации $e = 0-0.7$ ($e = \ln R$, где R – вытяжка экструдата). Образцы ВАС после ГЭ подвергали старению в интервале температур $T_{ag} = 400-800^\circ\text{C}$ с выдержкой τ_{ag} до 10 h.

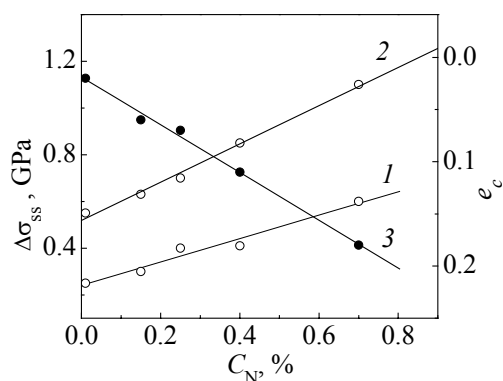


Рис. 1. Влияние концентрации азота C_N на твердорастворную компоненту $\Delta\sigma_{ss}$ предела текучести $\sigma_{0.2}$ (1), предела прочности σ_B (2) и величину критической деформации ϵ_c (3) стали X18Г18

Механические свойства образцов ВАС определяли по результатам статических испытаний на растяжение (ГОСТ 1497–84) на универсальной машине усилием 98 kN со средней скоростью 10^{-4} s^{-1} . Для анализа кривых пластического течения S – ϵ и характера упрочнения ВАС в интервале равномерной деформации использовали модели Холломона и Людвигсона [3].

Структуру ВАС исследовали методом оптической микроскопии на приборе «Neophot-32».

Результаты эксперимента и обсуждение

Получение высокопрочных состояний в ГЦК-твердых растворах замещения и внедрения типа ВАС возможно с помощью реализации следующих механизмов упрочнения: твердорастворного, зернограницного, дисперсионного и дислокационного (деформационного).

Твердорастворное упрочнение. Вклад твердорастворной компоненты $\Delta\sigma_{ss}$ в упрочнение указанных растворов в значительной степени связан с величиной C_N [1]. Наши экспериментальные результаты на примере стали X18Г18 (рис. 1) показывают, что зависимость $\Delta\sigma_{ss}$ – C_N в интервале $C_N = 0$ – 0.8 mass\% можно аппроксимировать следующим линейным соотношением:

$$\Delta\sigma_{ss} = \sigma_0 + K_\sigma C_N,$$

где σ_0 – прочность сплава без азота; K_σ – концентрационный коэффициент прочности; C_N – концентрация азота (mass%). Оценка этих параметров дала следующие значения: $\sigma_0 = 255 \text{ MPa}$, $K_\sigma = 495 \text{ MPa/\%}$ для $\sigma_{0.2}$ и $\sigma_0 = 525 \text{ MPa}$, $K_\sigma = 785 \text{ MPa/\%}$ для σ_B .

Одна из причин высокой эффективности компоненты твердорастворного упрочнения ВАС [2,3] может быть связана с особенностями движения расщепленной дислокации – двойнивающей

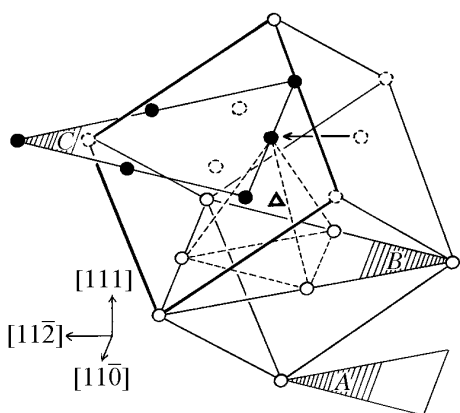


Рис. 2. Дополнительный механизм твердорастворного упрочнения ВАС

дислокация Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ переводит атомы внедрения из октаэдрических междоузлий в тетраэдрические (рис. 2). Поскольку радиус тетраэдрической поры в ~ 2 раза меньше радиуса октаэдрической, атомы азота, попадая в тетраэдрическое междоузлие, создают большие упругие искажения кристаллической решетки, которые должны преодолеваются силовым образом или с помощью термических флуктуаций.

Зернограничное упрочнение. Зависимости предела текучести $\sigma_{0.2}$ от размера зерна d_g для различных C_N и зернограничного коэффициента K_Y от концентрации C_N в аустенитных сплавах на примере стали X18Г18 представлены на рис. 3. Видно, что зависимость $\sigma_{0.2}-d_g$ согласуется с соотношением Холла–Петча:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_i + \Delta\sigma_{gb}, \quad \Delta\sigma_{gb} = K_Y d_g^{-1/2}, \quad K_Y = K_Y^0 + K C_N.$$

Оценка параметров в данных соотношениях показала следующие значения: для $C_N = 0.3 \text{ mass\%}$ сопротивление деформации $\sigma_i = 230 \text{ МПа}$ ($d_g \rightarrow \infty$), зернограничный коэффициент $K_Y = 25 \text{ МПа} \cdot \text{мм}^{1/2}$; для $C_N = 0.7 \text{ mass\%}$ $\sigma_i = 410 \text{ МПа}$ ($d_g \rightarrow \infty$), $K_Y = 32 \text{ МПа} \cdot \text{мм}^{1/2}$; в отсутствие азота $K_Y^0 = 25 \text{ МПа} \cdot \text{мм}^{1/2}$; концентрационный коэффициент $K = 11.7 \text{ МПа} \cdot \text{мм}^{1/2}/\%$. Видно, что величина зернограничного коэффициента K_Y с увеличением C_N возрастает в аустенитных сталях. Однако вклад зернограничного упрочнения в исследованном интервале d_g для рассмотренных ВАС меньше, чем вклад в напряжение течения от твердорастворного упрочнения.

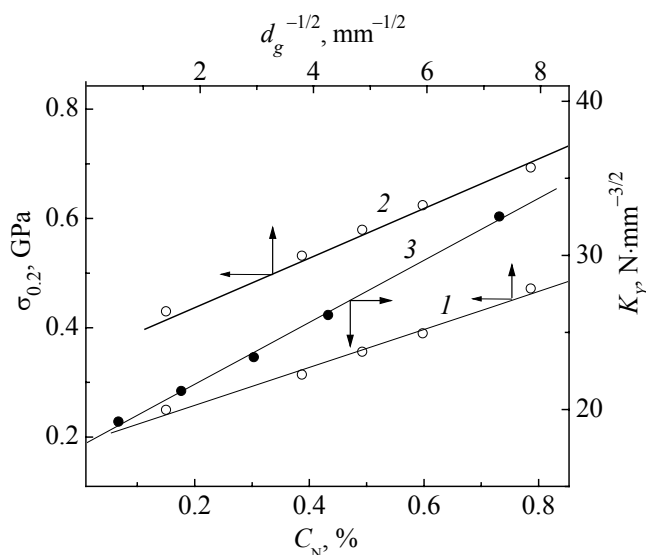


Рис. 3. Влияние размера зерна d_g на изменение предела текучести $\sigma_{0.2}$ стали X18A0.3Г18 (1) и X18A0.7Г18 (2) и концентрации азота C_N на зернограничный коэффициент K_Y (3) стали X18Г18

Дисперсионное упрочнение. Для аустенитных сталей с высоким содержанием азота упрочнение, обусловленное механизмом дисперсионного твердения в результате выделения частиц фазы Cr_2N , может быть существенным [1,3]. Полученные результаты измерения твердости HV ВАС на примере стали X14A0.45Г10СФ в зависимости от параметров старения T_{ag} и τ_{ag} но-

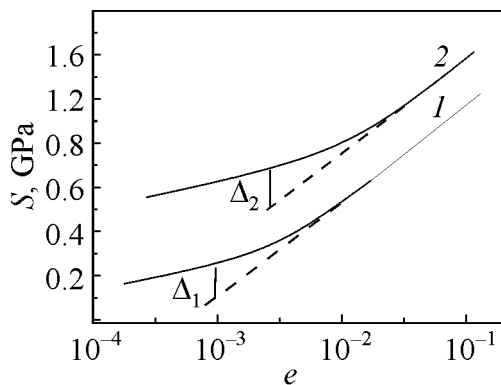


Рис. 4. Влияние концентрации азота C_N на зависимость истинное напряжение S –истинная деформация e стали X18Г18: 1 – $C_N = 0.3 \text{ mass\%}$; 2 – $C_N = 0.7 \text{ mass\%}$

осном растяжении в зависимости от C_N (рис. 4) показывает наличие положительного отклонения Δ от кривой S – e , описываемой соотношением Холломона при низких уровнях деформации ($e < e_c$). Это отклонение связано с наличием высокого значения компоненты планарности в дислокационном скольжении (модель Людвиговсона) [4]. Видно, что рост C_N увеличивает стадию планарного скольжения до более высоких степеней деформации $e = e_c$ (см. рис. 1 и 4). Одной из основных причин данного эффекта может быть снижение величины энергии дефектов упаковки аустенита γ_{sf} [1]. Экспериментальные исследования показали наличие более высокого значения коэффициента упрочнения ВАС при деформации по схеме одноосного растяжения (выше критической степени деформации e_c) по сравнению с деформацией по схеме одноосного сжатия. Данный эффект, по-видимому, связан с индуцированием внешним полем напряжений и дополнительным расщеплением дислокаций (эффект Копли–Кера) (рис. 5). Возможность проявления эффекта Копли–Кера в поликристаллах ВАС связана с изменением интенсивности текстурных максимумов и, следовательно, более активным развитием планарного скольжения и механического двойникования при пластической деформации [3,4].

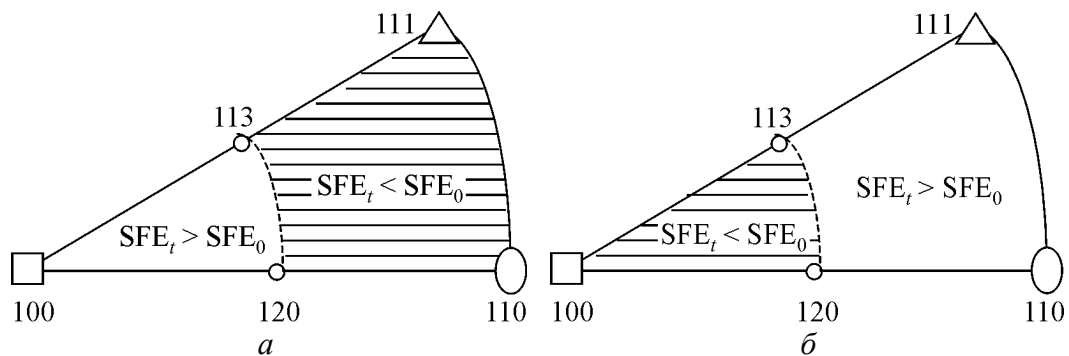


Рис. 5. Эффект Копли–Кера в ГЦК-поликристаллах в зависимости от схемы деформации: а – растяжение, б – сжатие

сят экстремальный характер. Это обусловлено наличием следующих стадий: зарождения (восходящая ветвь кривой HV – τ_{ag}), выделения и роста (коагуляции) частиц избыточной фазы (плато и нисходящая ветвь кривой HV – τ_{ag}). Максимальное значение твердости $HV = 3200 \text{ МПа}$ для стали X14A0.45Г10СФ достигается при следующих параметрах старения: $T_{ag} = 500$ – 550°C и $\tau_{ag} = 1.5$ – 2.5 h (при этом величина $\Delta HV \approx 410 \text{ МПа}$).

Деформационное упрочнение. Анализ кривых деформационного упрочнения аустенитных сталей при одно-

Термомеханическое упрочнение. Дальнейшее повышение прочностных свойств ВАС может быть достигнуто путем суперпозиции различных механизмов упрочнения, например деформационного (дислокационного) и дисперсионного [2]. Выбор оптимальных режимов старения экструдатов ВАС существенно упрощается, если известны закономерности изменения максимальных значений HV в зависимости от e , T_{ag} и τ_{ag} . Нами было показано, что оптимальная T_{ag} находится в области 500°C, а оптимальная величина τ_{ag} при данной T_{ag} зависит от степени деформации ГЭ: для $0.2 < e < 0.7$ величина $\tau_{ag} \approx 1$ h. С целью количественной оценки эффекта старения экструдатов ВАС, а также эффективности влияния комбинированного воздействия ГЭ и старения методами ТМО на изменение прочностных свойств, находили величину максимального приращения твердости ΔHV экструдатов стали X14A0.5Г10СФ после старения. Анализ данных зависимостей показал, что влияние старения (по оптимальным режимам) на повышение HV экструдатов ВАС неаддитивно. С ростом e при ГЭ наблюдается мультипликативный эффект: приращение максимальной твердости HV возрастает от 9% для $e = 0.1$ до 17.5% для $e = 0.7$.

Выводы

Определен вклад твердорастворного и зернограничного факторов в упрочнение ВАС. Оценена роль механизмов дисперсионного твердения и деформационного (дислокационного) упрочнения в повышении прочностных характеристик ВАС. Установлены оптимальные режимы ТМО, позволяющие обеспечить повышенный комплекс механических свойств ВАС.

1. О.А. Банных, В.М. Блинов, Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадийсодержащие стали, Металлургия, Москва (1980).
2. Э.В. Козлов, Л.А. Теплякова, Н.А. Конева, В.Г. Гаврилюк, Н.А. Попова, Л.Н. Игнатенко, Г.Л. Федосеева, С.Ю. Смур, А.В. Пауль, В.П. Подковка, Изв. вузов. Физика **39**, № 3, 33 (1996).
3. N.V. Shishkova, B.M. Efros, Steel grips **2**, 629 (2004).
4. Ю.И. Чумляков, И.В. Куреева, А.Д. Коротаев, Е.И. Литвинова, Ю.Л. Зуев, Изв. вузов. Физика **39**, № 3, 5 (1996).

N.B. Efros, L.V. Loladze, T.P. Zaika, N.V. Shishkova, V.S. Tyutenko, B.M. Efros,
V.N. Varyukhin

STRUCTURE AND MECHANISMS OF HIGH-NITROGEN AUSTENITIC STEELS HARDENING

Optimal nitrogen concentrations and rational regimes of thermomechanical treatment ensuring high strength properties of nitrogen-containing fcc substitutional solid solutions have been determined.

Fig. 1. Influence of nitrogen concentration C_N on solid-solution component $\Delta\sigma_{ss}$ of the yield strength $\sigma_{0.2}$ (1), ultimate strength σ_B (2) and value of critical deformation e_c (3) of steel X18Г18

Fig. 2. Additional mechanism of the high-nitrogen steel strain hardening

Fig. 3. Grain size d_g effect on changes in ultimate strength $\sigma_{0.2}$ of steel X18A0.3Г18 (1) and X18A0.7Г18 (2) and influence of nitrogen concentration C_N on grain-boundary coefficient K_Y (3) of steel X18Г18

Fig. 4. Influence of nitrogen concentration C_N on true stress S –true strain e relationship for steel X18Г18: 1 – $C_N = 0.3$ mass%; 2 – $C_N = 0.7$ mass%

Fig. 5. Copley-Kear effect in fcc polycrystals as a function of deformation scheme: a – tension, b – compression

PACS: 81.20.Nu

Л.А. Рябичева, Д.А. Усатюк

ПОВЫШЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТОЧНОСТИ ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ ПОКОВОК НА ОСНОВЕ МЕТОДА ФУНКЦИЙ ЛЯПУНОВА

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля
кв. Молодежный, 20а, г. Луганск, 91034, Украина
E-mail: material@snu.edu.ua

Разработана новая методика повышения геометрической точности поковок для горячей штамповки, в основе которой лежит минимизация целевой функции в виде позынома, связывающего геометрическую точность с величинами интенсивностей напряжений на поверхностях и в «жестких» зонах поковки. Метод функций Ляпунова применен для исследования устойчивости пластического равновесия в зонах концентрации напряжений после повышения геометрической точности поковки. Выполнен анализ теплового и силового режимов работы штампа. Выявлен преобладающий вид износа для каждой из поверхностей ручья.

Введение

Одним из важных направлений совершенствования технологий машиностроения является получение заготовок, форма и размеры которых приближаются к готовым изделиям. Такой подход приносит экономический эффект благодаря снижению затрат на обработку резанием и уменьшению потерь металла [1]. При горячей объемной штамповке (ГОШ) повышение точности поковок на один класс нередко приводит к снижению стойкости штампов в несколько раз вследствие того, что уменьшение радиусов закруглений в сочетании с уменьшением штамповочных уклонов значительно увеличивает коэффициент концентрации напряжений. В зонах концентрации напряжений скорости деформации в 2–3 раза выше, чем в остальном объеме поковки. Это обуславливает возникновение упругих напряжений при данных условиях деформирования и образование «жестких» зон в поковке. Увеличение размеров этих зон затрудняет доступ металла в полости ручья, что повышает неравномерность напряженно-деформированного состояния (НДС). Определяющее влияние на размеры «жестких» зон оказывают температурно-скоростные условия деформирования, зависящие от соотношений размеров поверхностей, примыкающих к области концентрации напряжений, а также

величин штамповочных уклонов и радиусов закруглений [2,3]. Вследствие этого при штамповке на молоте масса поковки зачастую на 40–60% превышает массу детали. В работе приведена методика повышения геометрической точности поковок для ГОШ с высокими скоростями деформирования, которая обеспечит сохранение стойкости штампов за счет оптимального распределения напряжений, деформаций и температур в теле поковки.

Методика исследований

Для построения целевой функции, характеризующей геометрическую точность поковки, используем методы геометрического программирования, в которых критерии оптимальности и ограничения задаются функциями специального вида – позиномами [4]. Функции, описывающие состояние металла в «жестких» зонах, являются зависимостями интенсивности напряжений от соотношения размеров примыкающих поверхностей поковки (функции размеров поковки Φ^q), а также величин штамповочных уклонов и радиусов закруглений (функции формы Φ^h и Φ^{rad}):

$$\Phi^q = \sigma_i^q \left(\frac{\xi_1^q}{\xi_2^q} \right), \quad \Phi^h = \sigma_i^h (\alpha^h), \quad \Phi^{\text{rad}} = \sigma_i^{\text{rad}}(r), \quad (1)$$

где σ_i^q – интенсивность напряжений в зоне под номером q ; ξ_1^q, ξ_2^q – размеры первой и второй поверхностей, примыкающих к зоне q ; h – порядковый номер поверхности поковки; σ_i^h – зависимость наибольшей интенсивности напряжений на образующей поверхности с номером h от величины штамповочного уклона; α^h – величина штамповочного уклона на поверхности номер h ; rad – порядковый номер закругления; r – величина радиуса закругления; σ_i^{rad} – зависимость интенсивности напряжений на поверхности закругления.

Функции (1) образуют позином геометрической точности поковки:

$$\Phi = \sum_{q=1}^R \Phi^q + \sum_{h=1}^A \Phi^h + \sum_{\text{rad}=1}^C \Phi^{\text{rad}}, \quad (2)$$

где R – число «жестких» зон в поковке; A – число поверхностей поковки с штамповочными уклонами; C – число радиусов закругления.

Методика повышения геометрической точности поковок включает определение

- интенсивностей напряжений на поверхностях и внутри поковки по методу конечных элементов (МКЭ);
- конфигурации очага деформации с учетом «жестких» зон в поковке по результатам конечно-элементного анализа;
- поверхностей, примыкающих к «жестким» зонам;
- функций (1) (которые для удобства табулируются);
- штамповочных уклонов и радиусов закруглений, при которых позином (2) принимает минимальное значение.

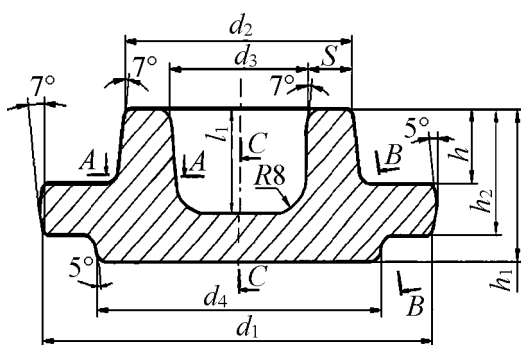


Рис. 1. Эскиз поковки

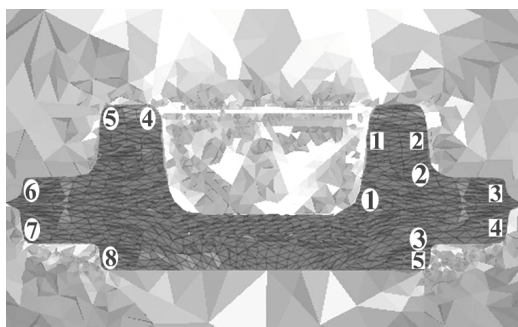


Рис. 2. Конечно-элементная модель: номера в овальных окошечках соответствуют радиусам закруглений, а в прямоугольных – штамповочным уклонам

Таблица 1

Размеры (в мм) и масса базовой поковки

h_1	h_2	h_3	d_1	d_2	d_3	t	l_1	Масса поковки, kg
100	80	50	180	120	77	20	140	9.6

Повышение геометрической точности поковки и стойкости штампа показано на примере поковки детали «крышка» (рис. 1). Материал поковки – сталь 40Х, температура начала штамповки 1150°C, масса выпускаемой поковки 9.6 kg. Материал штампа – сталь 5ХНМ, температура предварительного подогрева штампа 400°C. Конечно-элементная модель системы поковка–штамп с нумерацией зон концентрации напряжений, штамповочных уклонов и радиусов закруглений показана на рис. 2. Размеры и масса поковки по базовому варианту представлены в табл. 1. Наружные штамповочные уклоны равны 7°, а внутренние – 10°.

Результаты эксперимента

Проанализируем геометрическую точность поковки с использованием позинома (2) и метода функций Ляпунова [5]. Для этого определим значения функций (1) для различных штамповочных уклонов и радиусов закруглений. Сделаем это на примере штамповочных уклонов 1 и 3, радиусов закруглений 1 и 2 (рис. 2).

Функции размеров изменяются только за счет изменения прилегающих уклонов и радиусов, поэтому основное влияние на величину позинома (2) оказывают функции геометрической точности. Зависимости для радиусов 1 и 2 и уклонов 1 и 3 приведены на рис. 3. Видно, что Φ^{rad} достигает минимума при радиусе 8 mm (рис. 3,а), а Φ^h – при уклоне 7° (рис. 3,б). Величины остальных уклонов и радиусов, при которых позином (2) принимает минимальное значение, определяются аналогично и приведены в табл. 2. Благодаря оптимизации геометрической точности по новой методике масса поковки уменьшилась на 1.1 kg.

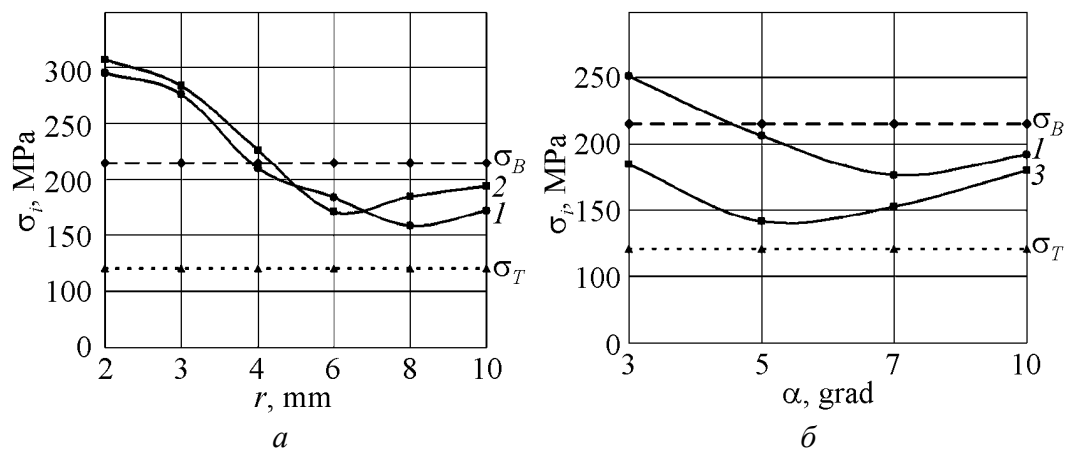


Рис. 3. Функции формы для радиусов 1 и 2 (а); для уклонов 1 и 3 (б)

Таблица 2

Величины штамповочных уклонов и радиусов закруглений, определенные из условия минимума погрешности геометрической точности

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
Уклон, deg	7	7	3	5	5	—	—	—
Радиус, mm	8	6	3	3	3	3	3	3

Примечание. Масса поковки 8.5 kg.

Сравнение интенсивности напряжений σ_i с величинами σ_T и σ_B согласно методике [6] позволяет определить предельно допустимую интенсивность напряжений с учетом температурно-скоростных условий в любой точке поковки. Для этого исследуем пластическое равновесие точек поковки в зонах кузнечных напусков с использованием метода функций Ляпунова [5].

Результаты анализа устойчивости пластического равновесия по Ляпунову для всех радиусов закруглений и штамповочных уклонов приведены в табл. 3. Нетрудно заметить, что в углу ручья с радиусом b , в случае, если уклон 3 равен 3° , происходит нарушение пластического равновесия из-за ухудшения условий заполнения этого угла, хотя его радиус и составляет 3 mm по ГОСТ 7505–89. На практике это означает повышение вероятности заклинивания поковки в ручье. Для решения этой проблемы необходимо, не меняя радиус закругления b , увеличить уклон 3 до 5° . В табл. 4 указаны штамповочные уклоны и радиусы закруглений поковки, определенные с учетом анализа пластического равновесия по Ляпунову. В таком случае масса поковки увеличится с 8.5 до 8.6 kg (всего на 0.1 kg).

Проанализируем тепловой и силовой режимы работы штампа с учетом повышения геометрической точности поковки. Для этого построим температурные поля и поля напряжений в поковке и штампе на примере сечений $A-A$ и $B-B$, проходящих через критические области 1, 2 и 3 (см. рис. 1, 2), а также для осевого сечения $C-C$ (рис. 4). Видно, что внутри поковки температура остается практически неизменной, а в центре – выше на $5-10^\circ\text{C}$. Однако в зонах

концентрации напряжений температура поверхностных слоев снижается до 800°C на внутренних и до 650°C на наружных поверхностях. Расчеты по МКЭ показали, что температура металла выходит за пределы температурного интервала штамповки только в зонах концентрации напряжений. Это способствует ускоренному формированию «жестких» зон поковки.

Таблица 3

**Исследование устойчивости пластического равновесия по Ляпунову
после оптимизации размерной точности**

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
Уклон	+	+	+	+	+			
Радиус	+	+	+	+	+	–	+	+

Примечание. «+» – равновесие устойчиво, «–» – неустойчиво.

Таблица 4

**Величины штамповочных уклонов и радиусов закруглений поковки
повышенной точности**

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
Уклон, deg	7	7	5	5	5	–	–	–
Радиус, mm	8	6	3	3	3	3	3	3

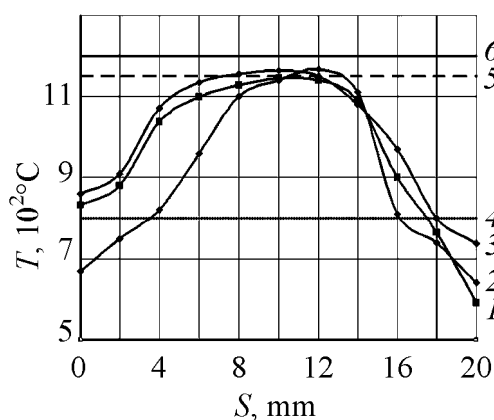


Рис. 4. Температурные поля в сечениях поковки: 1 – сечение А–А; 2 – сечение В–В; 3 – сечение С–С; 4, 6 – нижняя и верхняя границы температурного интервала штамповки; 5 – температура начала штамповки

Для отображения параметров НДС и температур на рабочих поверхностях штампов использованы лепестковые диаграммы в криволинейной системе координат (рис. 5,а). В поверхностном слое ручки толщиной 0.5–1 mm в процессе деформирования температура поковки повышается на сотни градусов. Возникающие при этом термические напряжения в одних точках увеличивают, а в других – уменьшают интенсивность напряжений. Наиболее высокие температуры достигаются на выступающих частях ручки, в данном случае на стержне, формирующем центральное отверстие. Следующий максимум температуры находится у входа в облойный мостик. Жирной линией нанесена температура начала фазовых превращений стали 5ХНМ (точка A_{c1}), равная 730°C. В окрестностях радиусов закруглений, прилегающих к зонам 1 и 2 поковки, температура приближается к критической и достигает 700 и 670°C. У входа в облойный мостик температура равна 580°C.

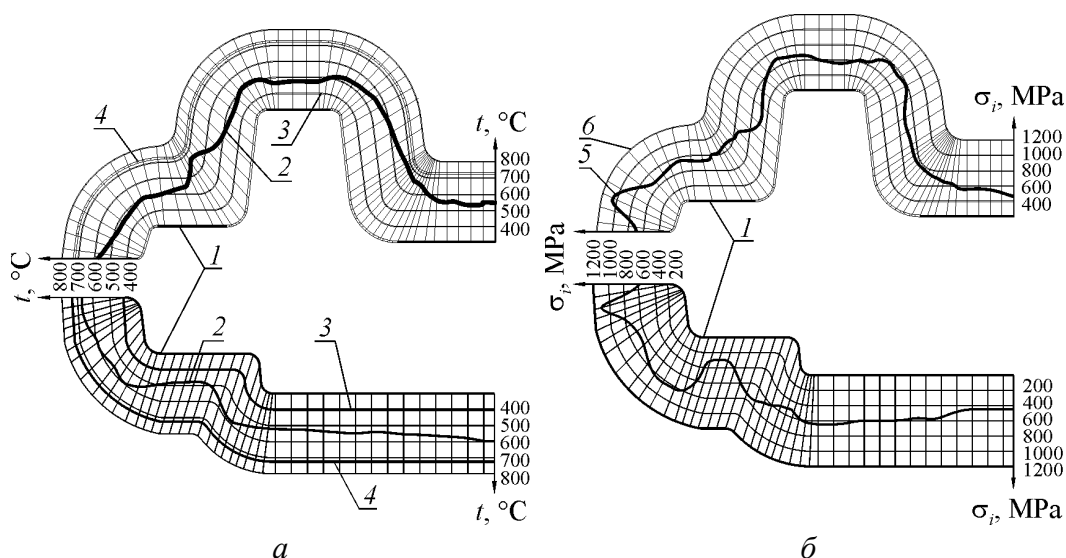


Рис. 5. Температурные поля (а) и интенсивность напряжений (б) на поверхностях ручья: 1 – образующая ручья штампа; 2 – температура на поверхностях ручья; 3 – температура предварительного подогрева штампа; 4 – точка A_{c1} ; 5 – интенсивность напряжений; 6 – динамический предел текучести

На рис. 5,б представлены интенсивности напряжений и динамический предел текучести штамповой стали в зависимости от условий деформирования. Наибольшей величины 1120 МПа напряжения достигают у входа в облойный мостик, в то время как в окрестностях зон 1 и 2 они не превышают 800 МПа.

Лепестковые диаграммы облегчают выявление преобладающего вида износа для каждого участка ручья. Например, в зонах 1 и 2 преобладает разгар. Температура поверхностного слоя в этих зонах толщиной 0.5 mm повышается до температур, близких к точке A_{c1} . Это является причиной возникновения значительных градиентов температур, ведущих к ускоренному образованию разгарных трещин. В то же время в облойном мостике будет преобладать истирание, поскольку температура не превышает 580°C , а интенсивность напряжений близка к предельной (1200 МПа).

На нижней части ручья штампа картина складывается другая. Распределение температур по поверхности более равномерное с диапазоном изменения $450\text{--}570^\circ\text{C}$. При этом пиковые значения температуры 570°C наблюдаются в окрестностях зоны 3 и облойного мостика (см. рис. 5,а). Причиной этого является гораздо более длительный контакт нижней части штампа с поковкой, при котором поверхности ручья, с одной стороны, прогреваются на большую (до 2 mm) глубину, а с другой – прогрев более равномерный, а условия теплоотвода благоприятнее. Интенсивности напряжений в нижней части штампа изменяются в пределах от 400 до 800 МПа, с пиком в 1100 МПа в зоне облойного мостика (рис. 5,б). Это означает, что в нижней части штампа преобладающим видом износа является разгар, хотя скорость образования разгарных трещин будет ниже, чем на верхней части, благодаря меньшим градиентам температур.

Очевидно, более тяжелые условия работы складываются для верхней части штампа. В то же время интенсивности напряжений и температуры не превышают допустимых значений, поэтому увеличение геометрической точности поковки не приведет к уменьшению стойкости штампа.

Заключение

Разработана методика повышения геометрической точности поковок за счет снижения величины штамповочных уклонов и радиусов закруглений. Повышение геометрической точности обеспечивает снижение массы поковки на 10% при сохранении стойкости штампа. Выполнен анализ теплового и силового режимов работы штампа. Выявлен преобладающий вид износа для каждой из поверхностей ручья.

1. И.М. Володин, А.А. Ромашов, А.В. Перевертов, В.С. Мартюгин, КШП № 10, 3 (2004).
2. Е.И. Бельский, Стойкость кузнечных штампов, Наука и техника, Минск (1975).
3. В.А. Евстратов, Удосконалення процесів та обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні, Краматорськ (2006), с. 256.
4. А.Г. Трифонов, Постановка задачи оптимизации и численные методы ее решения, МГУ, Москва (2003).
5. Л.А. Рябичева, Д.А. Усатюк, Тезисы докладов III Евразийской научно-технической конференции «Прочность неоднородных структур», МИСиС, Москва (2006).
6. Л.А. Рябичева, Д.А. Усатюк, Вісник СНУ ім. В. Даля № 6 (100), ч. 1, 45 (2006).
7. L.A. Ryabicheva, D.A. Usatyuk, Machines, technologies, materials'06 proceedings, Bulgaria, Sofia, PS 23 (2006).

L.A. Ryabicheva, D.A. Usatyuk

INCREASING THE GEOMETRICAL PRECISION OF AXIALLY SYMMETRIC FORGED PIECES BY USING THE LYAPUNOV FUNCTIONS METHOD

A new technique was developed for increasing the geometrical precision of axially symmetric forged pieces for hot forging. The technique is based on minimization of a polynomial efficiency function that connects the geometrical precision with stress intensity values at the surfaces and rigid zones of a forged piece. The Lyapunov functions method is implemented for investigation of plastic equilibrium in the stress concentration zones after increasing the geometrical precision of the forged piece. Thermal and stress conditions of die operation were investigated. The dominating deterioration was detected for each surface of the die impression.

Fig. 1. Sketch of forged piece

Fig. 2. The finite element model: numerals in ovals correspond to edge radii, those in rectangles – stamp inclinations

Fig. 3. Functions of shape for radii 1 and 2 (*a*); for inclinations 1 and 3 (*b*)

Fig. 4. Temperature fields in sections of forged piece: 1 – section *A–A*; 2 – section *B–B*; 3 – section *C–C*; 4, 6 – lower and upper margins of forging temperature interval; 5 – starting temperature of forging

Fig. 5. Temperature fields (*a*) and stress intensity (*b*) at the die impression surface: 1 – generatrix of die impression; 2 – temperature at the die impression surfaces; 3 – preheating temperature; 4 – point *Ac1*; 5 – stress intensity; 6 – dynamic yield stress

PACS: 81.40.Lm, 83.10.Bb, 83.80.Nb, 81.40.Vw, 62.20.Dc

В.В. Слюсарев¹, Т.А. Василенко¹, А.И. Янчев², А.В. Шуляк³

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ПОРИСТОСТИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ (ДО 2 GPa)

¹Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

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

³ДонНИПИ Цветмет
ул. Лагутенко, 14, г. Донецк, 83002, Украина

Изучено влияние высокого давления на сорбционные свойства углей. Показано, что значительное уменьшение пористости и естественной трещиноватости путем обжаривания и последующей разгрузки образца угля позволило получить материал с другой, наведенной, проницаемостью. Сечение фильтрационных каналов при этом оказывается настолько большим, что наблюдение процесса фильтрации становится невозможным.

Структура ископаемого угля по общим представлениям, основанным на рентгеноструктурном анализе и электронной микроскопии, рассматривается как система, построенная из маленьких графитоподобных фрагментов (кристаллитов), беспорядочно ориентированных в объеме, и цепной неароматической части [1–3].

Пористая структура ископаемого угля непосредственно связана с его внутренней структурой. На сегодняшний день доказано наличие в структуре ископаемого угля пор размерного уровня 10^{-3} – 10^{-9} м. Методики определения пористости, основанные на экспериментах измельчения и пикнометрии, дают неточные результаты, не учитывающие закрытой пористости. Проблема закрытой пористости изучена с позиций адсорбции газов [4], разрушения высоким давлением [5] и методик малоуглового рентгеновского [6] и нейтронного [7] рассеяния.

Целью данной статьи является исследование пористой структуры ископаемого угля несколькими независимыми методами, а также изучение степени влияния высокого давления до 2 GPa на пористую структуру угля, определение механизмов десорбции метана из угля.

В работе исследовались образцы среднеметаморфизированного ископаемого угля шахт им. Засядько и им. Скочинского.

Уголь шахты им. Засядько марки Ж (кокс). Пласт l_1 сложного строения, хрупкий, с включениями пирита, опасен по газу, суфлярным выделениям метана, взрывчатости угольной пыли, внезапным выбросам угля и газа. Природная газоносность пласта $20\text{--}25 \text{ м}^3/\text{т}$ сухой беззольной массы.

Уголь шахты им. Скочинского марки К (кокс). Пласт h'_6 сложного строения, особо опасен по внезапным выбросам угля и газа. Природная газоносность пласта $20\text{--}30 \text{ м}^3/\text{т}$ сухой беззольной массы.

Качественные характеристики углей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики исследуемых углей

Шахта	C_a	H_a	C_{daf}	H_{daf}	A	A_d	$W, \%$	$A_{зола}$	V_{daf}^T
Им. Засядько	2.14	1.66	86.27	5.44	86.06	5.55	1.17	1.18	19
Им. Скочинского	2.15	0.83	84.18	5.55	86.00	5.67	0.73	0.74	20

Исследования пористости выполняли в соответствии с пикнометрической методикой по ГОСТ 2160–92, методикой сорбции газов [4] и методом разрушения ископаемого угля высоким давлением [5]. Динамику газовыделения из нормального и разрушенного высоким давлением угля изучали при помощи метода десорбции метана в вакуумированный сосуд известного объема. Точность метода определяется точностью измерения объема сосуда и измерения давления газа, собранного в сосуде. Этот метод свободен от влияния влажности атмосферы воздуха и позволяет проводить измерения процесса десорбции длительное время. Чтобы исключить дополнительный варьируемый параметр – влажность, для опытов использовали предварительно высушенные образцы угля. Десорбцию метана изучали в углях, измельченных до гранул $0.2\text{--}0.25 \text{ мм}$, после насыщения их метаном в сорбционной камере при давлении газа 4 МПа.

Кажущуюся плотность определяли гравиметрическим методом с парафинированием образца. Для установления действительной плотности ископаемого угля методом пикнометрии использовали аналитическую пробу топлива крупностью менее 0.2 мм . За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов, полученных в ходе двух параллельных измерений.

Для исследования процесса сжатия хрупких пористых тел под высоким неравнокомпонентным давлением была разработана и изготовлена камера-матрица [6] высокого давления, обеспечивающая давления до 2 ГПа. Деформации образцов в камере представляли как графические зависимости от носительного изменения плотности от приложенного давления $\Delta\rho/\rho = f(P)$.

В свете экспериментов по разрушению ископаемого угля высоким давлением возможно выяснение вопросов пористой структуры ископаемого угля

при таком подходе. Поскольку проблема аннигиляции пор под давлением довольно хорошо изучена в порошковой металлургии и технологии керамических материалов, а величина изменения объема под давлением весьма высока, носит необратимый характер и не может быть объяснена как упругие взаимодействия, проведение аналогий между поведением углей и других изученных материалов под уплотняющим давлением приводит к постановке следующей задачи.

Исходя из предположения, что основной объем газа содержится в угольном пласте в свободном сжатом состоянии в порах угольного вещества различного размера, поставим задачу избавиться от всех типов пористости путем компрессии образца и по величине уплотнения определим ликвидированный объем, который может быть занят газом.

Эксперименты по пикнометрии дали следующие значения плотности образцов (табл. 2).

Таблица 2

Уголь марки Ж	Плотность, g/cm^3	
	кажущаяся	действительная
Выбросоопасный (ш. им. Засядько)	1.31	1.37
Особовыбросоопасный (ш. им. Скочинского)	1.255	1.301

Таким образом, величина открытой пористости для угля шахты им. Засядько составляет 4.6%, а для угля шахты им. Скочинского – 4%.

Результаты исследований по разрушению угольных образцов высоким давлением приведены на рис. 1. Для угля шахты им. Засядько суммарная пористость составляет 26% (значение плотности при максимальном давлении достигает 1.65 g/cm^3), а для угля шахты им. Скочинского – 30.1%.

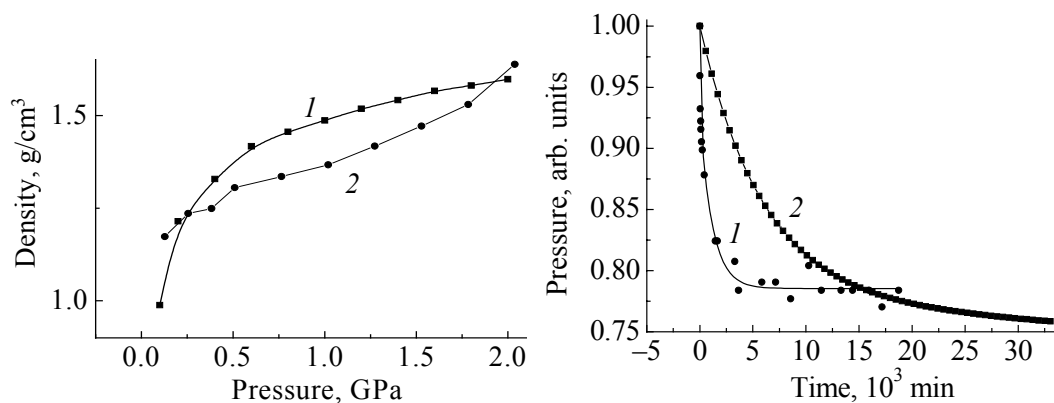


Рис. 1. Зависимость плотности угля от давления: 1 – шахта им. Засядько, 2 – шахта им. Скочинского

Рис. 2. Зависимость давления метана в сорбционной ампуле от времени насыщения: 1 – шахта им. Засядько, 2 – шахта им. Скочинского

Эксперимент по определению закрытой пористости изучаемых образцов дал следующие результаты. Для выбросоопасного угля марки Ж шахты им. Засядько закрытая пористость – 23.5%. На рис. 2 приведены зависимости изменения давления метана в сорбционной ампуле от времени. Для особовыбросоопасного угля марки Ж шахты им. Скочинского закрытая пористость – 32%.

Сравнивая значения общей пористости, полученные двумя указанными методами для угля шахт им. Засядько (26% и 23.5% + 4.6% = 28.1%) и им. Скочинского (30.1% и 32% + 3.9% = 35.9%), нетрудно заметить, что эти значения близки между собой и гораздо выше получаемых стандартными методами. Несмотря на ряд замечаний различных исследователей по поводу завышенной величины пористости, которую дает объемный сорбционный метод, наши результаты хорошо согласуются между собой.

Кинетика газовой выделения из исходного и разрушенного высоким давлением угля представлена на рис. 3.

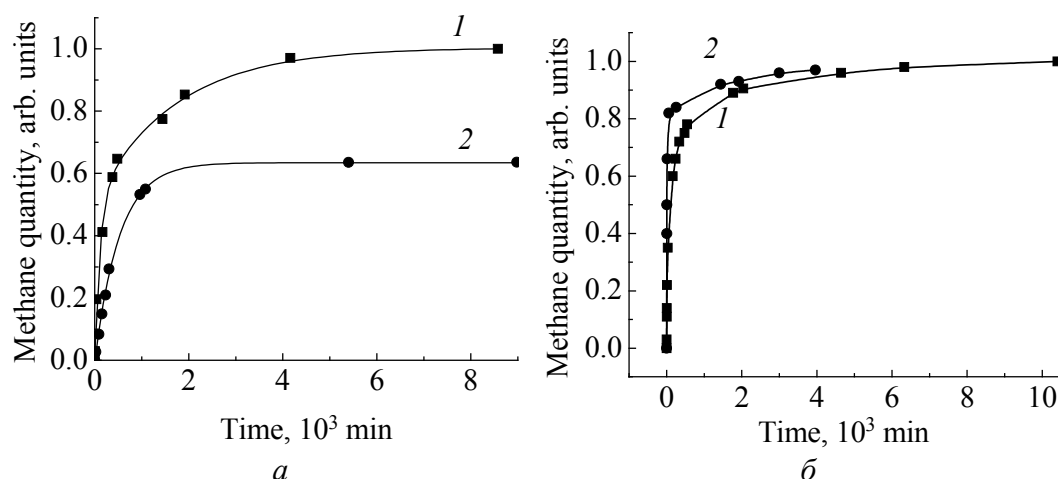


Рис. 3. Кинетика десорбции метана из угля шахт им. Засядько (а) и им. Скочинского (б): 1 – исходный образец; 2 – образец после обработки высоким давлением

В исходном образце кинетика дегазации (кривая 1 на рис. 3,а) такая же, как и во всех каменных углях, которые до настоящего времени были объектами исследований. Ее особенность – невозможность описания хода изменения давления в накопительном сосуде в виде одной экспоненциальной зависимости. Это признак процессов, в которых в качестве составляющей присутствует не только диффузия, но и эффект фильтрации газа транспортными каналами (открытыми порами, трещинами) [8]. Действительно, истечение газа по фильтрационным каналам сопровождается появлением в них так называемого опорного давления, что ограничивает («регулирует») интенсивность газового потока, поступающего из закрытых пор углей. В ходе десорбции опорное давление уменьшается, что обуславливает изменение показателя экспоненты.

Для образца угля после его обжатия (кривая 2 на рис. 3,а) характер десорбции существенно изменяется. Как видно из рисунка, значительно

уменьшается сорбционная способность образца. Принимая во внимание диапазон приложенных давлений, можно предположить, что одним из результатов экстремальной деформации угля является уменьшение его закрытой пористости. К такому выводу можно прийти, если учитывать значительный вклад закрытой пористости угля в аккумулялирование метана [5].

Кинетика десорбции газа после обжаривания угля также изменилась: она удовлетворительно описывается одной экспоненциальной зависимостью. Это указывает на отсутствие или пренебрежимо малый вклад эффекта фильтрации газа вследствие разрушения трещиновато-пористой структуры образца.

В качестве варианта объяснения описанного явления можно предположить, что наряду с закрытой пористостью происходит также уменьшение пористости открытой, а образовавшиеся фильтрационные каналы имеют больший диаметр. В этом случае дегазация происходит путем диффузии молекул метана из угля или его десорбции с поверхности гранул.

Таким образом, значительно уменьшив пористость и естественную трещиноватость, мы после обжаривания и последующей разгрузки образца угля получили материал с другой, наведенной, проницаемостью. Сечение фильтрационных каналов при этом оказалось настолько большим, что наблюдение эффекта фильтрации стало невозможным.

Работа выполнена при поддержке ДФФД и МОН Украины (грант президента Украины GP/F11/0100).

1. В.И. Касаточкин, Н.К. Ларина, *Строение и свойства природных углей*, Недра, Москва (1975).
2. Y.N. Shinn, *Fuel* **63**, 1187 (1984).
3. A. Oberlin, *Chem. Phys. Carbon* **22**, 1 (1989).
4. A.D. Alexeev, E.P. Feldman, T.A. Vasilenko, *Fuel* **79**, 939 (2000).
5. В.В. Слюсарев, Т.А. Василенко, *Физико-технические проблемы горного производства* № 5, 79 (2002).
6. Т.А. Василенко, П.И. Поляков, В.В. Слюсарев, *ФТВД* **10**, № 3, 101 (2000).
7. P.J. Hall, M. Antxustegi, W. Ruiz, *Fuel* **77**, 1163 (1998).
8. А.Д. Алексеев, В.В. Синолицкий, Т.А. Василенко, Н.Н. Сереброва, В.В. Кирюков, А.А. Козлитин, И.А. Изотова, *ФТПРПИ* № 2, 99 (1992).

V.V. Slyusarev, T.A. Vasilenko, A.I. Yanchev, A.V. Shulyak

DETERMINATION OF FOSSIL-COAL TOTAL POROSITY BY USING HIGH PRESSURE METHOD (P UNDER 2 GPa)

High-pressure effect on sorption properties of coals has been studied. It is shown that a considerable decrease of porosity and natural jointing as a result of reduction followed by coal sample relief have given a material of a different induced permeability. Filtration channel section becomes so large that the filtration process turns to be invisible.

Fig. 1. Dependence of coal density on pressure: 1 – Zasyad’ko mine, 2 – Skochinsky mine

Fig. 2. Dependence of methane pressure in sorption ampoule on saturation time: 1 – Zasyad’ko mine, 2 – Skochinsky mine

Fig. 3. Kinetics of methane desorption from coal samples taken at Zasyad’ko (*a*) and Skochinsky (*o*) mines, respectively: 1 – initial sample; 2 – sample after high-pressure treatment

**The 5th International Conference
“HYDROGEN ECONOMY
AND HYDROGEN TREATMENT OF MATERIALS”
(HTM-2007)**

Ukraine, Donetsk, May 21–25, 2007

The general idea of the HTM-2007:

At this historical moment a critical question of the world hydrogen movement is a necessity of a wide information exchange among leading representatives of hydrogen energy community, hydrogen-materials-safety one and of industrials, having an experience in hydrogen production and employment. With good reason one can expect that just this exchange of views and knowledge will initiate a new understanding of the main bifurcation points on the way to hydrogen civilization.

The Subject Matter of the HTM-2007

- Plenary Sessions:**
- Advances in the vectorial movement “Hydrogen Energy → Hydrogen Economy → Hydrogen Civilization”
 - Problems of Safety and Efficiency of Hydrogen Technologies and Hydrogen Energy Systems
- Section Sessions:**
- Theory and Technology of Hydrogen Treatment of Materials; Hydrogen-induced Structure and Phase Transformations
 - Noble and Rare Metals in Fuel Cells and Hydrogen Energy Technologies
 - Hydrogen Degradation of Materials; Prevention of Unpredicted Hydrogen Wrecks in Gas, Chemical, Petrochemical and Atomic Industry
- Round-Table Meeting:**
- Hydrogen Economy and Materials: Are There Any Troubles on the Road to Hydrogen Civilization?

Co-organizers:

**INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR HYDROGEN ENERGY
THE JOINT SCIENTIFIC AND COORDINATIONAL COUNCIL ON THE PROSPECTS
OF TRANSITION TO HYDROGEN ECONOMY
PERMANENT WORKING INTERNATIONAL SCIENTIFIC COMMITTEE
ON HYDROGEN TREATMENT OF MATERIALS**

**UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION
INTERNATIONAL CENTER ON HYDROGEN ENERGY TECHNOLOGIES
UNIDO-ICHET**

DONETSK NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY

in cooperation with some Ukrainian, Russian and international scientific organizations.

To know more about HTM-conferences, please, see The International Journal of Hydrogen Energy (1997, Vol. 22, No. 2/3; 1999, Vol. 24, No. 9; 2002, Vol. 27, No. 7–8; 2006, Vol. 31, No. 2) and visit the Website: www.dgtu.donetsk.ua/hydrogen/

Address for correspondence:

Professor Victor A. Goltsov

Chairman of HTM-2007

E-mail: goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

Donetsk National Technical University, 58, Artyom Street, Donetsk 83000 Ukraine

Dr. Eng. Lyudmila F. Goltsova

Scientific Secretary

E-mail: goltsova@fem.dgtu.donetsk.ua



**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2007 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

Тематика журнала

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

**Правила оформления рукописей для авторов журнала
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 7-й или 97-й версий шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете либо передача по электронной почте:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Не допустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «*exр*», а не как «*e*» в степени.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину.

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. Подписуточные 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 подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». 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 2006 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц | на 3 месяца – 20 |
| | на 6 месяцев – 40 |
| | на 12 месяцев – 80 |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40 |
| | на 6 месяцев – 80 |
| | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

Адрес редакции журнала:

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (062) 311–22–02.

Индекс 74528

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*
Корректор *Е.И. Сапего*

Отпечатано в ООО «Цифровая типография»
г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 60в

Подп. в печать 12.03.2007 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 10.56.
Уч.-изд. л. 12.01. Тираж 130 экз.