

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 16
4 2006

Содержание

| | |
|--|----|
| IX Международная конференция «Высокие давления – 2006. Фундаментальные и прикладные аспекты» | 7 |
| <i>VALIEV R.Z.</i> The new trends in SPD processing to fabricate bulk nanostructured materials | 9 |
| <i>ДОБАТКИН С.В., САЛИЩЕВ Г.А., КУЗНЕЦОВ А.А., РЕШЕТОВ А.В., СЫНКОВ А.С., КОНЬКОВА Т.Н.</i> Сравнительный анализ структуры и свойств бескислородной меди после различных способов интенсивной пластической деформации | 23 |
| <i>ПОДРЕЗОВ Ю.Н., ФИРСТОВ С.А.</i> Два подхода к анализу кривых деформационного упрочнения | 37 |
| <i>MISIUK A., EFROS B.M.</i> Pressure-induced transformations during annealing of silicon implanted with oxygen | 49 |
| <i>STOLYAROV V.V., UGURCHIEV U.Kh., TRUBITSYNA I.B., PROKOSHIN S.D., PROKOFIEV E.A.</i> Severe electroplastic deformation of TiNi alloy | 64 |
| <i>КОРШУНОВ А.И., ВЕДЕРНИКОВА И.И., ПОЛЯКОВ Л.В., СМОЛЯКОВ А.А., КРАВЧЕНКО Т.Н., КОРОТЧЕНКОВА И.В.</i> Исследование влияния количества циклов равноканального углового прессования на скоростную чувствительность титана BT1-0 | 68 |

| | |
|---|-----|
| <i>UTYASHEV F.Z., RAAB G.I.</i> Mechanisms and model of structure formation in metals during severe deformation | 73 |
| <i>PASHINSKAYA E.G.</i> Power aspects of energy dissipation during plastic deformation in different stressed states. Part 1 | 79 |
| <i>SEMENOVA I.P., SAITOVA L.R., RAAB G.I., VALIEV R.Z.</i> Superplastic behavior of ultrafine-grained Ti–6Al–4V ELI alloy produced by severe plastic deformation | 84 |
| <i>БЕЛОУСОВ Н.Н.</i> <i>In situ</i> -исследование процессов структурообразования при деформации материалов в алмазных наковальнях. 1. Оборудование и методика эксперимента | 90 |
| <i>ТРУХАНОВ С.В., ФЕДОТОВА В.В., ТРОЯНЧУК И.О., ТРУХАНОВ А.В., ФИТА И.М., SZYMCAK H.</i> Влияние гидростатического давления на состояние спинового стекла в манганитах | 103 |
| <i>GRECHNEV G.E., BARANOVSKIY A.E., LOGOSHA A.V., PANFILOV A.S., FIL V.D., IGNATOVA T.V., SHITSEVALOVA N.Yu., ERIKSSON O.</i> Pressure effect on electronic structure and magnetic properties of MB_6 and MB_{12} borides | 110 |
| <i>БОЙЧЕНКО В.А., ДЬЯЧЕНКО А.И., КРИВОРУЧКО В.Н., ТАРЕНКОВ В.Ю.</i> Эффекты зонной структуры в манганитах лантана | 115 |
| <i>БОХОНОВ Б.Б., ВАСЬКОВ Д.Г., ДОРОФЕЙЧИК С.С., МАКОВЕЦКИЙ Г.И., ШИПИЛО В.Б., ЯНУШКЕВИЧ К.И.</i> Кристаллическая структура и удельная намагниченность компактных образцов, полученных из наноразмерных порошков Ni–C в условиях высоких давлений и температур | 123 |
| <i>LAVRENTYEV A.A., GABRELIAN B.V., VORZHEV V.B., NIKIFOROV I.Ya., KHYZHUN O.Yu., REHR J.J.</i> X-ray spectroscopy studies of the electronic structure and band-structure calculations of cubic TaC_xN_{1-x} carbonitrides | 135 |
| <i>СКВОРЦОВ А.И., АГАПОВ А.И., КОНДРАТОВ В.М., ШИШКИН В.М., ЭФРОС Б.М., ТЮТЕНКО В.С.</i> Внутреннее трение и фазовые превращения в сплавах на основе цинк–алюминий в зависимости от степени пластической деформации | 144 |
| <i>ВАЛЬКОВ В.И., ВАРЮХИН Д.В., ГРИБАНОВ И.Ф., ТОДРИС Б.М., СИВАЧЕНКО А.П.</i> Влияние давления на магнитоструктурные фазовые переходы в сплавах системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ | 148 |
| <i>ПАЛИСТРАНТ Н.А., БИВОЛ В.В., РОБУ С.В., СМЕРТЕНКО П.С.</i> Механизм деформации новых перспективных полимерных композитов на базе 4-аминостирола при высоких локальных напряжениях | 153 |
| <i>БЕЛОШЕНКО В.А., МАТРОСОВ Н.И., СПУСКАНЮК В.З., ЧИШКО В.В.</i> Влияние комбинированной деформации на механические и функциональные свойства сплава NbTi | 159 |
| <i>ХОМЕНКО А.В., ПРОДАНОВ Н.В.</i> Синергетическая кинетика плавления ультратонкой пленки смазки | 164 |
| <i>К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА В.И. АРХАРОВА</i> | 180 |
| <i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2006 ГОД</i> | 182 |

Contents

| | |
|---|----|
| IX International Conference «High Pressure – 2006. Fundamental and applied Aspects» | 7 |
| <i>VALIEV R.Z.</i> The new trends in SPD processing to fabricate bulk nanostructured materials | 9 |
| <i>DOBATKIN S.V., SALISCHEV G.A., KUZNETSOV A.A., RESHETOV A.V., SYNKOV A.S., KONKOVA T.N.</i> Comparative analysis of structure and properties of oxygen-free copper past different severe plastic deformation schemes | 23 |
| <i>PODREZOV Yu.N., FIRSTOV S.A.</i> Two approaches to the analysis of strain-hardening curves | 37 |
| <i>MISIUK A., EFROS B.M.</i> Pressure-induced transformations during annealing of silicon implanted with oxygen | 49 |
| <i>STOLYAROV V.V., UGURCHIEV U.Kh., TRUBITSYNA I.B., PROKOSHKIN S.D., PROKOFIEV E.A.</i> Severe electroplastic deformation of TiNi alloy | 64 |
| <i>KORSHUNOV A.I., VEDERNIKOVA I.I., POLYAKOV L.V., SMOLYAKOV A.A., KRAVCHENKO T.N., KOROTCHENKOVA I.V.</i> Effects of the number of equal-channel angular pressing passes on the strain rate sensitivity of titanium VT1-0 | 68 |

| | |
|--|-----|
| <i>UTYASHEV F.Z., RAAB G.I.</i> Mechanisms and model of structure formation in metals during severe deformation | 73 |
| <i>PASHINSKAYA E.G.</i> Power aspects of energy dissipation during plastic deformation in different stressed states. Part 1 | 79 |
| <i>SEMENOVA I.P., SAITOVA L.R., RAAB G.I., VALIEV R.Z.</i> Superplastic behavior of ultrafine-grained Ti–6Al–4V ELI alloy produced by severe plastic deformation | 84 |
| <i>BELOUSOV N.N.</i> <i>In situ</i> investigation of structure-formation processes during the deformation of materials in diamond anvils. 1. Equipment and experimental procedure | 90 |
| <i>TRUKHANOV S.V., FEDOTOVA V.V., TROYANCHUK I.O., TRUKHANOV A.V., FITA I.M., SZYMCAK H.</i> Hydrostatic pressure effect on spin glass state in manganites | 103 |
| <i>GRECHNEV G.E., BARANOVSKIY A.E., LOGOSHA A.V., PANFILOV A.S., FIL V.D., IGNATOVA T.V., SHITSEVALOVA N.Yu., ERIKSSON O.</i> Pressure effect on electronic structure and magnetic properties of MB ₆ and MB ₁₂ borides | 110 |
| <i>BOYCHENKO V.A., DYACHENKO A.I., KRIVORUCHKO V.N., TARENKOV V.Yu.</i> Band-structure effects in lanthanum manganites | 115 |
| <i>BOKHONOV B.B., VAS'KOV D.G., DOROFEYCHIK S.S., MAKOVETSKY G.I., SHIPILO V.B., YANUSHKEVICH K.I.</i> Crystal structure and specific magnetization of compact samples obtained from nanosized Ni–C powders under high pressure and temperatures | 123 |
| <i>LAVRENTYEV A.A., GABRELIAN B.V., VORZHEV V.B., NIKIFOROV I.Ya., KHYZHUN O.Yu., REHR J.J.</i> X-ray spectroscopy studies of the electronic structure and band-structure calculations of cubic TaC _x N _{1–x} carbonitrides | 135 |
| <i>SKVORTSOV A.I., AGAPOV A.I., KONDRATOV V.M., SHISHKIN V.M., EFROS B.M., TYUTENKO V.S.</i> Internal friction and phase transformations in alloys on the basis of zinc-aluminium depending on the degree of plastic deformation | 144 |
| <i>VAL'KOV V.I., VARYUKHIN D.V., GRIBANOV I.F., TODRIS B.M., SIVACHENKO A.P.</i> Influence of pressure on magnetostructural phase transitions in alloys of the Mn _{2–x} Fe _x As _{0.5} P _{0.5} system | 148 |
| <i>PALISTRANT N.A., BIVOL V.V., ROBU S.V., SMERTENKO P.S.</i> A mechanism of deformation of new promising polymer composites based on 4-aminostyrene under high local stresses | 153 |
| <i>BELOSHENKO V.A., MATROSOV N.I., SPUSKANYUK V.Z., CHISHKO V.V.</i> Influence of combined deformation on mechanical and functional properties of NbTi alloy | 159 |
| <i>KHOMENKO A.V., PRODANOV N.V.</i> Synergetic kinetics of melting of ultrathin lubricant film | 164 |
| <i>100-th ANNIVERSARY OF V.I. ARKHAROV</i> | 180 |
| <i>AUTHOR'S INDEX 2006</i> | 182 |

Зміст

| | |
|---|----|
| IX Міжнародна конференція «Високий тиск – 2006. Фундаментальні та прикладні аспекти» | 7 |
| <i>VALIEV R.Z.</i> The new trends in SPD processing to fabricate bulk nanostructured materials | 9 |
| <i>ДОБАТКІН С.В., САЛЩЕВ Г.А., КУЗНЄЦОВ А.А., РЕШЕТОВ О.В., СИНКОВ О.С., КОНЬКОВА Т.Н.</i> Порівняльний аналіз структури і властивостей безкисневої міді після різних способів інтенсивної пластичної деформації | 23 |
| <i>ПОДРЄЗОВ Ю.М., ФІРСТОВ С.А.</i> Два підходи до аналізу кривих деформаційного зміцнення | 37 |
| <i>STOLYAROV V.V., UGURCHIEV U.Kh., TRUBITSYNA I.B., PROKOSHKIN S.D., PROKOFIEV E.A.</i> Severe electroplastic deformation of TiNi alloy | 49 |
| <i>КОРШУНОВ А.І., ВЕДЕРНІКОВА І.І., ПОЛЯКОВ Л.В., СМОЛЯКОВ А.А., КРАВЧЕНКО Т.Н., КОРОТЧЕНКОВА І.В.</i> Дослідження впливу кількості циклів рівноканального кутового пресування на швидкісну чутливість титану BT1-0 | 64 |
| <i>MISIUK A., EFROS B.M.</i> Pressure-induced transformations during annealing of silicon implanted with oxygen | 68 |

| | |
|---|-----|
| <i>UTYASHEV F.Z., RAAB G.I.</i> Mechanisms and model of structure formation in metals during severe deformation | 73 |
| <i>PASHINSKAYA E.G.</i> Power aspects of energy dissipation during plastic deformation in different stressed states. Part 1 | 79 |
| <i>SEMENOVA I.P., SAITOVA L.R., RAAB G.I., VALIEV R.Z.</i> Superplastic behavior of ultrafine-grained Ti–6Al–4V ELI alloy produced by severe plastic deformation | 84 |
| <i>БЄЛОУСОВ М.М.</i> <i>In situ</i> -дослідження процесів структуроутворення при деформації матеріалів в алмазних ковадлах. 1. Обладнання і методика експерименту | 90 |
| <i>ТРУХАНОВ С.В., ФЕДОТОВА В.В., ТРОЯНЧУК І.О., ТРУХАНОВ А.В., ФІТА І.М., SZYMCAK H.</i> Вплив гідростатичного тиску на стан спінового скла в манганітах | 103 |
| <i>GRECHNEV G.E., BARANOVSKIY A.E., LOGOSHA A.V., PANFILOV A.S., FIL V.D., IGNATOVA T.V., SHITSEVALOVA N.Yu., ERIKSSON O.</i> Pressure effect on electronic structure and magnetic properties of MB ₆ and MB ₁₂ borides | 110 |
| <i>БОЙЧЕНКО В.О., ДЬЯЧЕНКО О.І., КРИВОРУЧКО В.М., ТАРЕНКОВ В.Ю.</i> Ефекти зонної структури в манганітах лантану | 115 |
| <i>БОХОНОВ Б.Б., ВАСЬКОВ Д.Г., ДОРОФЕЙЧИК С.С., МАКОВЕЦЬКИЙ Г.І., ШИПІЛО В.Б., ЯНУШКЕВИЧ К.І.</i> Кристалічна структура і питома намагніченість компактних зразків, отриманих із нанорозмірних порошків Ni-C в умовах високих тиску і температури | 123 |
| <i>LAVRENTYEV A.A., GABRELIAN B.V., VORZHEV V.B., NIKIFOROV I.Ya., KHYZHUN O.Yu., REHR J.J.</i> X-ray spectroscopy studies of the electronic structure and band-structure calculations of cubic TaC _x N _{1-x} carbonitrides | 135 |
| <i>СКВОРЦОВ А.І., АГАПОВ А.І., КОНДРАТОВ В.М., ШИШКІН В.М., ЭФРОС Б.М., ТЮТЕНКО В.С.</i> Внутрішнє тертя і фазові перетворення в сплавах на основі цинк–алюміній в залежності від ступеня пластичної деформації | 144 |
| <i>ВАЛЬКОВ В.І., ВАРЮХІН Д.В., ГРИБАНОВ І.Ф., ТОДРИС Б.М., СІВАЧЕНКО О.П.</i> Вплив тиску на магнітоструктурні фазові переходи в сплавах системи Mn _{2-x} Fe _x As _{0.5} P _{0.5} | 148 |
| <i>ПАЛИСТРАНТ Н.А., БІВОЛ В.В., РОБУ С.В., СМЕРТЕНКО П.С.</i> Механізм деформації нових перспективних полімерних композитів на базі 4-аміностиролу при високих локальних напруженнях | 153 |
| <i>БІЛОШЕНКО В.О., МАТРОСОВ М.І., СПУСКАНЮК В.З., ЧИШКО В.В.</i> Вплив комбінованої деформації на механічні і функціональні властивості сплаву NbTi | 159 |
| <i>ХОМЕНКО А.В., ПРОДАНОВ Н.В.</i> Сінергетична кінетика плавлення ультратонкої плівки мастила | 164 |
| <i>ДО 100-РІЧЧЯ З ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА В.І. АРХАРОВА</i> | 180 |
| <i>АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК ЗА 2006 РІК</i> | 182 |

**IX Международная конференция
«Высокие давления – 2006.
Фундаментальные и прикладные аспекты»**

С 17 по 22 сентября 2006 г. в туристско-оздоровительном комплексе «Судак» АР Крым проходила IX Международная конференция «Высокие давления – 2006. Фундаментальные и прикладные аспекты». В конференции приняли участие около 100 ученых из Украины, России, Беларуси, Молдовы, Польши, Ирана. Сделано 4 пленарных, 38 секционных звуковых и 44 стендовых доклада. Работа проходила в рамках 2 секций:

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

Были представлены новые результаты по исследованию влияния высокого давления (ВД) на структуру и физико-механические свойства металлов, сплавов, полимеров, керамики. Рассмотрено влияние давления как самостоятельного фактора, а также в сочетании с другими взаимодействиями: тепловыми, деформационными, электрическими, магнитными, ударно-волновыми.

За время, прошедшее с прошлой конференции, получены важные результаты по кинетике и критериям устойчивости новых состояний в металлах и полупроводниках. Развита новая методика исследования и структурной аттестации материалов как в процессе (*in situ*), так и после обработки ВД. В частности, показана возможность изучения структурообразования в деформируемых металлах непосредственно при больших пластических деформациях. Предложены новые подходы к теоретическому описанию структурообразования металлов при интенсивной пластической деформации (ИПД) под давлением, учитывающие влияние на этот процесс вихревого движения и перемешивания.

Активное развитие получили такие методы ИПД, как равноканальная угловая и винтовая экструзия, кручение под давлением, деформация в алмазных наковальнях. Показана высокая эффективность импульсных воздействий (электрических, магнитных, ударно-волновых) на формирование наноструктур с новыми физико-механическими свойствами. Отмечено, что многие работы носят инновационный характер, однако пока они не в достаточной мере востребованы промышленностью.

Главный общий вывод, который сделали участники конференции, состоит в том, что в настоящее время актуальность исследований в области физики и техники высоких давлений возрастает. В первую очередь это относится к работам по наноструктурированию под давлением, а также к исследованиям *in situ*.

Участники конференции постановили следующее. Учитывая мультимасштабный характер процессов, происходящих при деформировании твердых тел под давлением, на конференции необходимо инициировать дискуссии между специалистами разного профиля: физиками, химиками, материаловедцами, механиками и технологами. С одной стороны, это позволит лучше понять суть явлений и выйти на уровень глубоких обобщений, с другой – такие дискуссии будут способствовать практическому использованию научных разработок.

Поскольку по ряду направлений исследования вышли на инновационный уровень (прежде всего речь идет о получении объемных нанокристаллических материалов методами ИПД), в рамках конференции следует организовать специальную секцию прикладной направленности и привлечь к работе в ней представителей промышленности, малого бизнеса и распорядителей фондов.

Для обеспечения возможности участия ведущих иностранных специалистов рекомендуется, начиная с 2008 г., принять английский в качестве основного рабочего языка конференции. Для расширения круга читателей журнала «Физика и техника высоких давлений», являющегося основным печатным органом конференции, обратиться в Президиум НАН Украины с просьбой содействовать изданию англоязычной версии журнала.

Так как обсуждаемые на конференции результаты исследований представляют значительный интерес для широкого круга научных работников, инженеров и студентов вузов, издать коллективную монографию, подводящую итоги работы конференций за последние 5–7 лет.

Учитывая многолетний и плодотворный опыт Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины в проведении и популяризации исследований, связанных с применением давления, конференция считает целесообразным ходатайствовать перед Президиумом НАН Украины об официальном закреплении за ДонФТИ НАНУ роли координатора по работам в области обработки материалов давлением, выполняемым в вузах Украины.

PACS: 62.72.Bb

R.Z. Valiev

THE NEW TRENDS IN SPD PROCESSING TO FABRICATE BULK NANOSTRUCTURED MATERIALS

Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University
K. Marx Str., 12, Ufa, 450000, Russia
E-mail: rzvaliev@mail.rb.ru

During the last decade severe plastic deformation (SPD) has become a widely known method of materials processing used for fabrication of ultrafine-grained materials with attractive properties. Nowadays SPD processing is rapidly developing and is on the verge of a transition from lab-scale research to commercial production. This paper focuses on several new trends in the development of SPD techniques for effective grain refinement, including those for commercial alloys, and presents new SPD processing routes to produce bulk nanocrystalline materials.

1. Introduction

Recent years have seen growing interest in developing SPD processing to fabricate bulk nanostructured metals and alloys with unique properties [1–4]. This approach as an alternative to nanopowder compacting is based on microstructure refinement in bulk billets using SPD: that is, heavy straining under high imposed pressure [1]. SPD-produced nanomaterials are fully dense and their large geometric dimensions make it possible to perform thorough mechanical tests, and this is attractive for efficient practical applications. Fabrication of bulk nanostructured materials by severe plastic deformation is becoming one of the most actively developing areas in the field of nanomaterials [5,6]. SPD materials are viewed as advanced structural and functional materials of the next generation of metals and alloys [7].

Today, SPD techniques are emerging from the domain of laboratory-scale research into commercial production of various ultrafine-grained materials. This change is manifested in several ways. First, it is characterized by the fact that not only pure metals are investigated, but also commercial alloys for special applications; second, by the requirements of economically feasible production of ultrafine-grained metals and alloys. This paper considers these new trends in SPD processing and highlights some recent results on the development of the pilot

commercial production of Ti materials for medical use. We also report here new results on finding novel SPD processing routes used to produce bulk ultrafine-grained materials with a small grain size refined down to a typical nanorange of 40–50 nm and less.

2. Enhanced properties in SPD-produced nanomaterials

It is well known that grain refinement promotes mechanical strength, and thus one can expect ultrafine-grained materials to possess very high strength. Moreover, introduction of a high density of dislocations in SPD-processed nanometals may result in even greater hardening. However, all this normally decreases ductility. Strength and ductility are the key mechanical properties of any material, but they are typically opposing characteristics. Materials may be strong or ductile, but rarely both at once. Recent studies have shown that material nanostructuring may lead to a unique combination of exceptionally high strength and ductility (Fig. 1), but this task calls for original approaches [8–11].

One such new approach to the problem was suggested recently by Wang et al. [10]. They created a nanostructured copper by rolling the metal at low temperature – the temperature of liquid nitrogen – and then heating it to around 450 K. The result was a 'bimodal' structure of micrometre-sized grains (at a volume fraction of

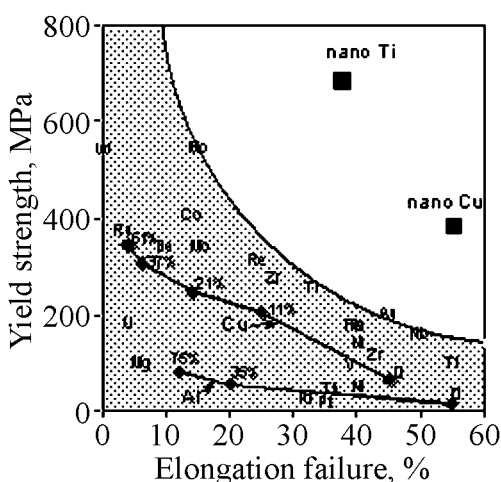


Fig. 1. Strength and ductility of the nanostructured metals compared with coarse-grained metals. Conventional cold rolling of copper and aluminium increases their yield strength but decreases their ductility. The two lines represent this tendency for Cu and Al and the % markings indicate a percentage on rolling. In contrast, the extraordinarily high strength and ductility of nanostructured Cu and Ti clearly set them apart from coarse-grained metals [8]

around 25%) embedded in a matrix of nanocrystalline grains. The material showed extraordinarily high ductility, but also retained its high strength. The reason for this behavior is that, while the nanocrystalline grains provide strength, the embedded larger grains stabilize the tensile deformation of the material. Other evidence for the importance of grain size distribution comes from work on zinc [12], copper [13], and aluminium alloy [14]. What is more, the investigation of copper [13] has shown that bimodal structures can increase ductility not only during tensile tests, but also during cyclic deformation. This observation is important for improving fatigue properties.

Another approach suggested recently [15] is based on formation of second-phase particles in the nanostructured metallic matrix, which modify shear-band propagation during straining, thereby increasing the ductility. A sys-

tematic study of both hard and soft second-phase particles with varying sizes and distributions is required here, to allow mechanical properties to be optimized.

A third approach to the problem of strength and ductility is probably the most universal of the three, because it can be applied both for metals and for alloys. The approach introduced in [1,8] is based on formation of ultrafine-grained structures with high-angle and non-equilibrium grain boundaries capable of grain-boundary sliding (GBS). It is well known that sliding, which increases ductility, normally cannot develop at low-angle boundaries. The importance of high-angle grain boundaries was verified in work [8] on the mechanical behaviour of metals subjected to different degrees of severe plastic deformation resulting in formation of various types of grain boundaries. As was noted above, sliding can be easier when non-equilibrium boundaries are present. Another example of this is the extraordinary influence of annealing temperature on mechanical behavior found recently in nanostructured titanium produced by high-pressure torsion (HPT) [16]. Here, a short annealing at 300°C results in a noticeable increase in strength combined with greater ductility than in the HPT-produced state or after annealing at higher temperature. The growth of strength and ductility was associated with higher strain-rate sensitivity of flow stress. An increased strain-rate sensitivity has also been reported in other works investigating high strength and ductility in nanometals [1,8,17]. High strain-rate sensitivity indicates viscous flow and plays a key role in superplasticity in materials [18], but on the other hand it is associated with the development of grain-boundary sliding, and therefore depends on grain-boundary structure. This fact is in agreement with the recent results of computer simulation and studies of deformation mechanisms active in nanostructured metals. Such molecular dynamics simulations have provided valuable insight into the deformation behaviour of nanometals [19–21].

For coarse-grained metals, dislocation movement and twinning are well-known primary deformation mechanisms. But the results of simulation show that ultrafine grains may also aid in specific deformation mechanisms such as grain-boundary sliding or nucleation of partial dislocations [20–23]. Moreover, the sliding may have a co-operative (grouped) character similar to that observed in earlier studies on superplastic materials [24,25]. It should be stressed that recent experiments investigating deformation mechanisms in nanostructured materials have confirmed a number of the results of computer simulation [16,26,27].

However, there is a question: why should grain-boundary sliding in nanostructured materials, in particular in those produced by SPD, take place at relatively low temperatures? GBS is a diffusion-controlled process and usually occurs at high temperatures. A possible explanation is that diffusion may be faster in SPD-produced ultrafine-grained materials with highly non-equilibrium grain boundaries. Experiments have shown that, in SPD-produced metals, the diffusion coefficient grows considerably (by two or three orders), and this is associated with non-equilibrium grain boundaries [28,29]. So perhaps grain-boundary sliding is easier in these ultrafine-grained metals and develops during straining even at

lower temperatures, producing increased ductility. It is well known that enhanced sliding in nanostructured metals can lead even to superplasticity at relatively low temperatures [30].

Processing of nanomaterials to improve both strength and ductility is of primary importance for fatigue strength and fracture toughness [13,31,32]. An extraordinary increase in both low-cycle and high-cycle fatigue-strength may take place; there exists a theoretical explanation and the first experimental evidence of this interesting phenomenon [31,32].

3. Developing SPD techniques for effective grain refinement

HPT and equal-channel angular pressing (ECAP) are the SPD techniques that were first used to produce nanostructured metals and alloys possessing submicron- or even nano-sized grains [33,34]. Since the time of the earliest experiments, processing regimes and routes have been established for many metallic materials, including some low-ductility and hard-to-deform materials. HPT and ECAP die sets have also been essentially modernized [2,4]. Moreover, in recent years new SPD techniques have been developed, first of all twist extrusion [42], accumulative roll-bonding [43] and some others [2].

However to date, these techniques have been usually used for laboratory-scale research. The requirement of economically feasible production of ultrafine-grained metals and alloys that is necessary for successful commercialization raises several new problems in the SPD techniques development. The most topical tasks are to reduce the material waste, to obtain uniform microstructure and properties in bulk billets and products, and to increase the efficiency of SPD processing.

We solve these tasks by developing continuous ECA-pressing [35] and multi-step combined SPD processing [36] for fabrication of long-sized rods aimed at setting up commercial production of nanostructured Ti materials for medical applications. Some new results of these works are presented below.

3.1. Continuous ECA-pressing

So far, among all SPD techniques, ECAP, also known as equal-channel angular extrusion (ECAE) [37], has attracted most attention, because it is very effective in producing UFG structures and can be used to produce UFG billets sufficiently large for various structural applications [1,2,4].

However, the ECAP technique in its original design has some limitations, in particular, a relatively short length of the workpiece that makes ECAP a discontinuous process with low production efficiency and high cost. In addition, the ends of a workpiece usually contain non-uniform microstructure or macro-cracks and have to be thrown away, thus a significant portion of the workpiece is wasted and the cost of the UFG materials produced by ECAP is further increased. The key to wide commercialization of UFG materials is to lower their processing cost and waste through continuous processing. Several attempts have been made to this end. For example, repetitive corrugation and straightening (RCS) [38,39] has been

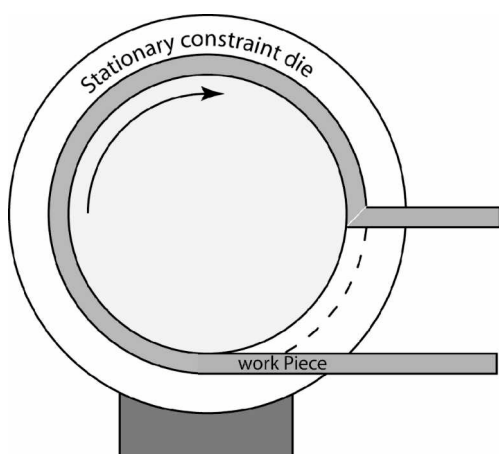


Fig. 2. Schematic illustration of an ECAP-Conform set-up

recently developed to process metal sheets and rods in a continuous manner. The co-shearing process [40] and the continuous constrained strip shearing (C2S2) process [41] were recently also reported for continuously processing thin strips and sheets to produce UFG structures. However, the question of further improvement of microstructure uniformity and properties remains topical in the development of these techniques.

In our recent studies, we have worked on combining the Conform process with ECAP to continuously process UFG materials for large-scale commercial production [35].

In this invention, the principle used to generate frictional force to push a workpiece through an ECAP die is similar to the Conform process, while a modified ECAP die design is used so that the workpiece can be repetitively processed to produce UFG structures.

We have designed and constructed an ECAP-Conform set-up which is schematically illustrated in Fig. 2. As shown in this figure, a rotating shaft in the center contains a groove, into which the workpiece is fed. The workpiece is driven forward by frictional forces on the three contact interfaces with the groove, which makes the workpiece rotate with the shaft. The workpiece is constrained to the groove by a stationary constraint die. The stationary constraint die also stops the workpiece and forces it to turn an angle by shear as in a regular ECAP process. In the current set-up, the angle is about 90° , which is the most commonly used channel intersection angle in ECAP. This set-up effectively makes ECAP continuous. Other ECAP parameters (die angle, strain rate, etc.) can also be used.

In our work [35] we used commercially pure (99.95%) coarse-grained long Al wire with a diameter of 3.4 mm and more than 1 m in length for processing at room temperature with 1–4 passes using ECAP route C, i.e. the sample was rotated 180° between ECAP passes. The starting Al wire had a grain size of $5\text{--}7\text{ }\mu\text{m}$. Presently we are working on processing similar rods from CP Ti (Grade 2).

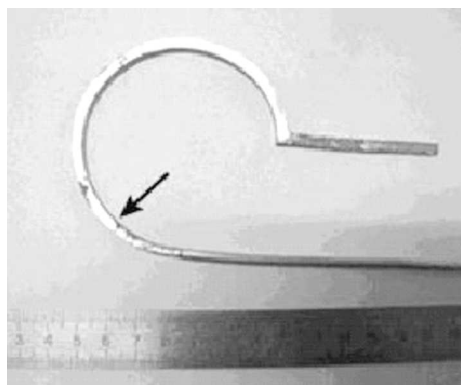


Fig. 3. Al workpiece in the process of ECAP-Conform

Fig. 3 shows an Al workpiece at each stage of the ECAP-Conform process, from the initial round feeding stock to rectangular Al rod after the first ECAP pass. As shown, the rectangular cross-section was formed shortly after the wire entered the

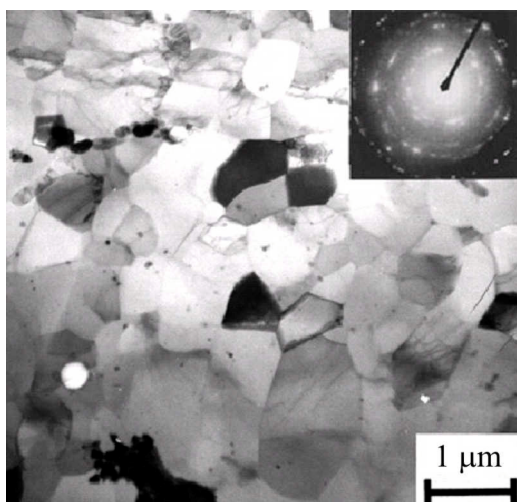


Fig. 4. TEM micrograph from the longitudinal section of Al wire processed by ECAP-Conform with four passes

groove (see the arrow mark). The change was driven by the frictional force between the groove wall and the Al workpiece. The frictional force pushed the wire forward, deformed the wire to make it conform to the groove shape. After the wire cross-section changed to the square shape, the frictional force per unit of wire length became larger because of larger contact area between the groove and the wire. The total frictional force pushed the wire forward from the groove into the stationary die channel, which intersects the groove at a 90° angle. This part of the straining process is similar to that in the conventional ECAP process.

TEM observations showed that the ECAP-Conform led to microstructure evolution typical of the ECAP process [43,44]. Fig. 4 clearly indicates that the ECAP-Conform process can effectively refine grains and produce UFG structures in Al and now in CP Ti. The tensile mechanical properties of the as-processed Al samples after 1 to 4 passes are listed in Table 1. It is obvious that the ECAP-Conform process has significantly increased the yield strength ($\sigma_{0.2}$) and the ultimate tensile strength (σ_u), while preserving a high elongation to failure (ductility) of 12–14%. These results are consistent with those for Al processed by conventional ECAP. We also found that for CP Ti there is strength growth by more than 2 times after the processing as compared with the initial material, and this fact is also consistent with Ti subjected to conventional ECAP.

Thus, the newly developed continuous SPD technique, ECAP-Conform can successfully produce UFG materials. The continuous nature of the process makes it promising for production of UFG materials on a large scale, in efficient and cost effective manner. However, further study is needed to investigate its ability with respect to grain refinement and properties improvement of various UFG materials.

Table 1

Yield strength $\sigma_{0.2}$, ultimate tensile strength σ_u , elongation to failure δ , and cross-section reduction (necking) ψ of Al samples processed with 1 to 4 passes

| Processing state | $\sigma_{0.2}$, MPa | σ_u , MPa | δ , % | ψ , % |
|------------------|----------------------|------------------|--------------|------------|
| Initial Al rod | 47 | 71 | 28 | 86 |
| After 1 pass | 130 | 160 | 13 | 73 |
| After 2 passes | 140 | 170 | 12 | 72 |
| After 3 passes | 130 | 160 | 14 | 76 |
| After 4 passes | 140 | 180 | 14 | 76 |

3.2. Combined SPD processing

While solving the problem of fabrication of nanostructured Ti materials for medical applications we showed the advantage of combining ECAP with other techniques of metal forming such as rolling, forging or extrusion [45,46]. These advantages are connected with effective shaping of long-sized semiproducts (sheets, rods) as well as further enhancement of properties of UFG materials. For example, in Grade 2 CP Ti high strength ($YS = 980$ MPa, $UTS = 1100$ MPa) with elongation to failure $\delta = 12\%$ was attained using ECAP and extrusion. Also the results of investigations on processing of Ti rods of over 800 mm in length and 6.5 mm in diameter by a combination of ECAP and thermomechanical treatment (TMT) including forging and rolling are very impressive [36].

Fig. 5 presents TEM micrographs of CP Ti subjected to ECAP + TMT, 80%. It can be seen that the combined processing results in significant additional grain refinement down to 100 nm in comparison with 30–400 nm after ECAP; however, a considerable elongation of grains takes place. Mechanical testing has shown (Table 2) that TMT after ECAP results in strength growth of CP Ti and the record values of $\sigma_{0.2}$ and σ_u are observed; at the same time, sufficient ductility is preserved. It is important that these strength values of nanostructured CP Ti are visibly higher than those of the Ti–6%Al–4%V alloy that is presently widely used in medicine and engineering.

It is also interesting that the microstructure and properties of the obtained rods are rather uniform, the dispersion of mechanical properties along the rod length does not exceed $\pm 5\%$ [11]; at the same time material waste totals 0.65. This shows great prospects for the use of combined SPD processing for commercial production of semi-products from Ti for medical application.

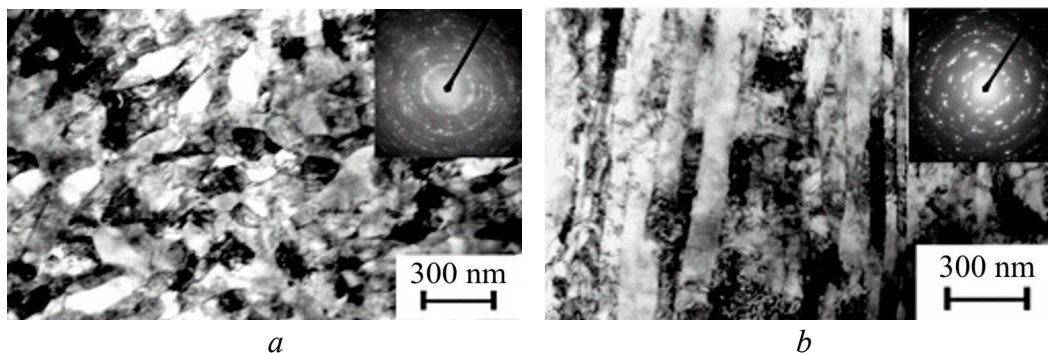


Fig. 5. TEM micrographs displaying the microstructure of Grade 2 Ti after ECAP + TMT, 80%: *a* – cross-section; *b* – longitudinal section

Table 2

Mechanical properties of Grade 2 Ti billets at different stages of processing

| State | σ_u , MPa | $\sigma_{0.2}$, MPa | δ , % | ψ , % |
|--|------------------|----------------------|--------------|------------|
| Initial | 440 | 370 | 38 | 60 |
| ECAP, 4 passes | 630 | 545 | 22 | 51 |
| ECAP, 4 passes + TMT, $\varepsilon = 80\%$ | 1150 | 1100 | 11 | 56 |

4. Using SPD-produced nanostructured metals

Markets for bulk nanostructured materials exist in virtually every product sector where superior mechanical properties (in particular, strength, strength-to-weight ratio and fatigue life) are critical design parameters. Formal market analyses, conducted by companies such as Metallicum, that specialize in nanostructured materials, have identified over 100 specific markets for nanometals in aerospace, transportation, medical devices, sports products, food and chemical processing, electronics and conventional defense [47]. Among them we can single out the following directions: 1) development of extra-strong nanostructured light alloys (Al,Ti,Mg), for example Al-

based commercial alloys with yield strength over 800–900 MPa, for the motor industry and aviation; 2) development of metals and alloys with ultrafine-grained structure for use at cryogenic temperatures [48]; 3) development of nanostructured ductile refractory metals and high-strength TiNi alloys with advanced shape-memory effect for space, medical and other applications. The applications of nanostructured materials in engineering new-generation aviation engines [49] or in high-strain-rate superplastic forming of complex-shaped parts for new automobiles and planes [50] are worth a special mention.

Out of the broad range of possible applications of advanced nanostructured metals, we focus here on the one that is representative of the high-tech market: biomedical implants and devices. High mechanical and fatigue properties are the essential requirements for metallic biomedical materials, in particular titanium and its alloys [51], which have excellent biological compatibility and high biomechanical properties. For example, in trauma cases, plates and screws made of new titanium materials are planned to be widely used for fixing bones. These plates need very high compressive and bending strength, and sufficient ductility. Different implant-plate constructions for osteosynthesis have been analysed, resulting in the design and processing of a series of nanostructured titanium plates (Fig. 6,a,b). Fig. 6,c illustrates an-

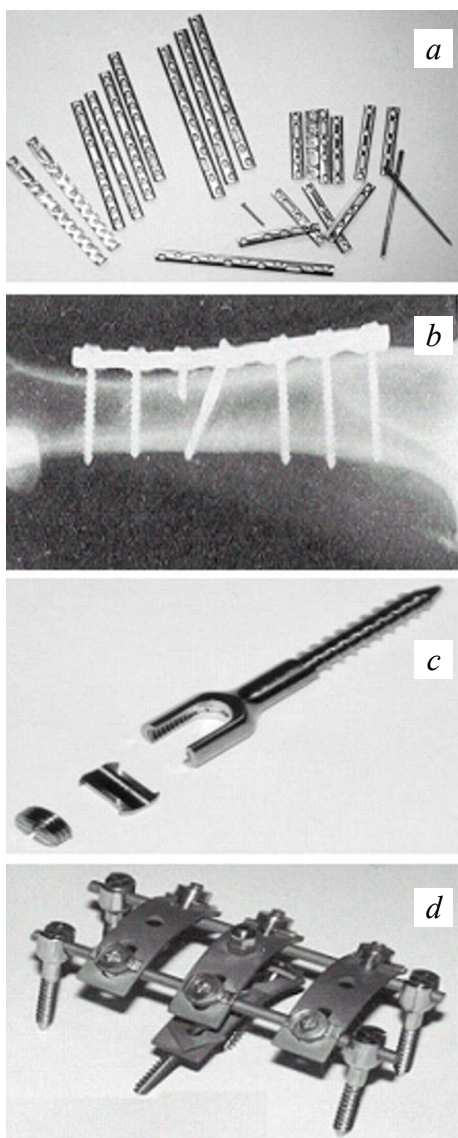


Fig. 6. Medical implants made of nanostructured titanium: *a, b* – plate implants for osteosynthesis; *c* – conic screw for spine fixation; *d* – device for correction and fixation of spinal column

other application of nanostructured titanium for a special conic screw, which requires high fatigue strength as well. In this case all the advantages of nanostructured titanium are fully used [46] – high static and fatigue strength (yield tensile strength ≥ 950 MPa at strain rate 10^{-3} s^{-1} , endurance of more than 500 MPa at $2 \cdot 10^7$ cycles) and excellent biological compatibility.

5. The new SPD processing of bulk nanocrystalline materials

Since the first works dating back to the early 1990s [33,34], SPD techniques have been used mostly because of their ability to produce ultrafine-grained materials through microstructure refinement in initially coarse-grained metals [2]. The final grain size produced depends strongly on both processing regimes and the type of material. For pure metals the mean grain size is typically about 100–200 nm after processing by HPT and about 200–300 nm after processing by ECAP. For alloys and intermetallics the grain size is usually less and in some cases it equals 50–100 nm. However, it is very important for fundamental tasks and many advanced applications to have bulk nanocrystalline materials with a mean grain size less than 30–50 nm. Is it possible to produce such materials using SPD techniques? In recent years this problem has become the object of special investigations in our laboratory where we are developing two approaches: SPD consolidation of powders and SPD-induced nanocrystallization of amorphous alloys.

5.1. SPD consolidation

Already in the early work on consolidation of powders [52,53] it was revealed that during HPT high pressures of several GPa can provide a rather high density close to 100% in the processed disc-type nanostructured samples. For fabrication of such samples via severe torsion straining consolidation not only conventional powders but also powders prepared by ball milling can be used.

HPT consolidation of nanostructured Ni and Fe powders prepared by ball milling [52,53] can be taken as an example. The conducted investigations showed that the density of the samples processed at room temperature is very high and close to 95% of the theoretical density of bulk coarse-grained metals. After HPT consolidation at 200 or 400°C the samples density is even higher and reaches 98%. TEM examinations showed the absence of porosity. The mean grain size is very small; it is equal to 17 nm and 20 nm for Ni and Fe, respectively. It is also very interesting that the value of microhardness of the Ni samples produced by HPT consolidation was 8.60 ± 0.17 GPa, the highest value of microhardness mentioned in literature for nanocrystalline Ni.

5.2. SPD-induced nanocrystallization

Recent investigations also show that SPD processing can control crystallization of initially amorphous alloys that may result in the formation of bulk nanocrystalline alloys with a very small grain size and new properties [54,55]. In the present paper this approach is used to produce and to investigate nanocrystalline

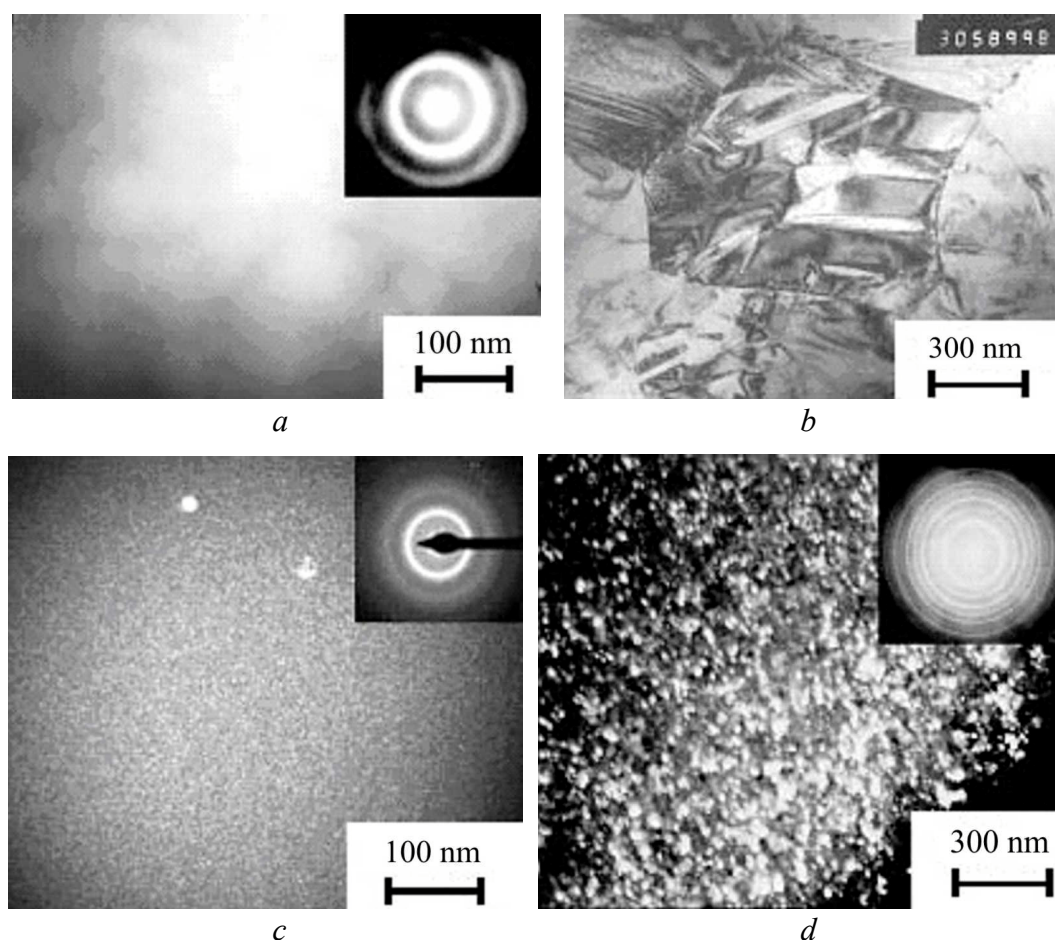


Fig. 7. TEM image of rapidly-quenched alloy $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$: *a* – initial state (dark field); *b* – after annealing at 450°C for 10 min; *c* – after HPT (dark field); *d* – after HPT and annealing at 390°C for 10 min

Ti–Ni alloys widely known as alloys with shape memory effects. As the material for this investigation, two alloys of the Ti–Ni system were used: melt-spun $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ alloy [55,56] and cast $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ alloy [57,58].

The amorphous structure of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ alloy was confirmed by TEM and X-ray investigations (Figs 7, 8) [55,56]. However, after HPT at room temperature, although the diffraction methods still indicated the amorphous structure of the alloy, TEM studies showed the appearance of many nanocrystals with very small sizes of about 2–3 nm (Fig. 7,*c*).

The essential difference in behaviour of this alloy in the amorphous state and after HPT was revealed during subsequent annealing. As it can be seen in Fig. 8, the amorphous alloy was crystallized at 450°C , then, while cooling, a martensite phase B19 was forming. According to TEM, the microstructure of the alloy after annealing is rather non-uniform and together with small grains it contains large grains with a size of almost about 1 micron (Fig. 8,*c*). At the same time after HPT crystallization occurs below 390°C and it appears possible to produce a uniform nanocrystalline structure with a grain size of under 50 nm (Fig. 7,*d*). It is rather

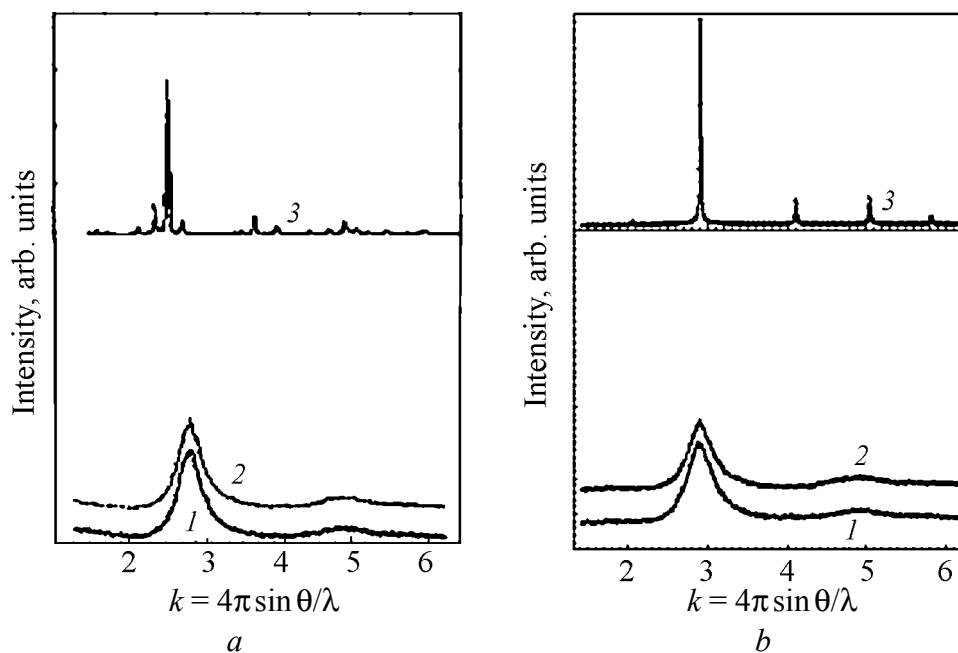


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the $\text{Ti}_{50}(\text{Ni,Cu})_{50}$ alloy: *a* – initial rapidly-quenched alloy (1), after annealing at 300°C for 5 min (2), after annealing at 450°C for 5 min (3) with the phase B19; *b* – alloy after HPT (1), after HPT and annealing at 300°C for 5 min (2), after HPT and annealing at 400°C for 5 min, with the phase B2 (3)

interesting that the structure after cooling is an austenitic B2-phase; in other words, imposing severe plastic deformation on the amorphous alloy has effected the alloy crystallization during the heating process and changed its phase composition after the annealing and further cooling to the room temperature.

In the coarse-grained alloy $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, the temperature of martensite transformation upon cooling equals $\sim 80^\circ\text{C}$, that is why there is a martensite phase in the alloy at room temperature. In this connection, the existence of only austenitic phase after HPT and nanocrystallization can be related to the martensite transformation retard in the alloy with a nanocrystalline grain size. This fact was previously reported in the literature for ultrafine-grained Ti–Ni alloys [59]. Speaking about the alloy $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, the critical point is the grain size of about 100 nm. Martensite transformation does not take place at room temperature below this size.

The amorphous state in the $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ alloy can be obtained directly as a result of HPT processing ($P = 6 \text{ GPa}$, $n = 5$ revolutions) [57,58]. Then the homogeneous nanocrystalline structure was produced by annealing of the HPT material (Fig. 9). For instance, after annealing at 400°C for 0.5 h the mean grain size is about 20 nm (Fig. 9,*a,b*), and after annealing at 500°C it is about 40 nm (Fig. 9,*c,d*). It is worth to mention that according to HREM observations after such annealing there are no regions of amorphous phase and grain boundaries are well defined, although there are still small distortions of the crystal lattice near some of the boundaries.

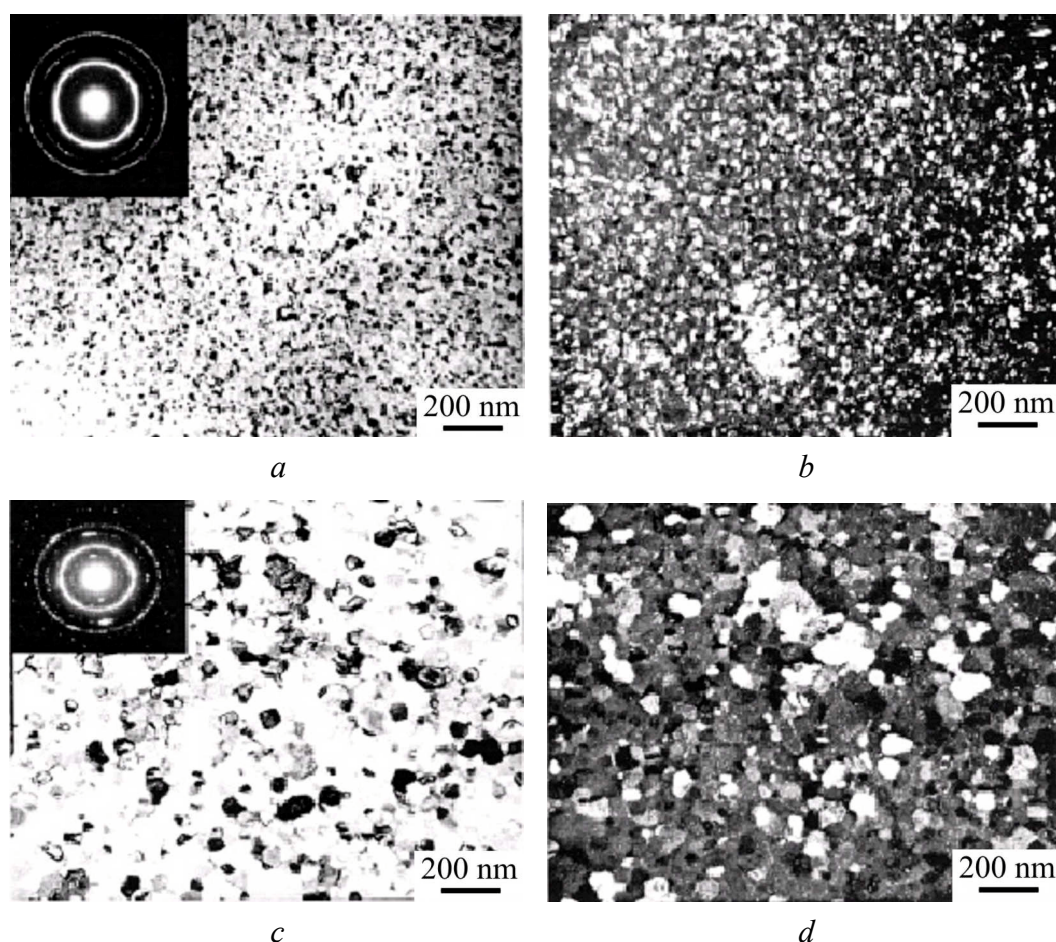


Fig. 9. TEM micrographs of $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ alloy after HPT and annealing at 400°C (*a*, *b*) and at 500°C (*c*, *d*) for 0.5 h: *a*, *c* – bright field images; *b*, *d* – dark field images

Tensile mechanical tests showed that the amorphous nitinol produced by HPT had much higher strength in comparison with the initial microcrystalline state [57], but it was essentially brittle. Nanocrystallization results in the record value of strength for this material equal to 2650 MPa with an elongation to failure of about 5%.

Thus, SPD consolidation of powders and SPD-induced nanocrystallization can be considered as new SPD processing routes for fabrication of bulk nanocrystalline materials. One of the advantages of this technique is the possibility of producing fully dense samples with a uniform ultrafine-grained structure having a grain size less than 40–50 nm. Studies of the properties of these materials are of great interest for ongoing research because deformation mechanisms and, as mentioned above, phase transformations can basically change in materials with a small grain size [7,60].

6. Conclusions

Several new trends in SPD processing for fabrication of bulk nanostructured materials have been presented in this article, based on recent results of our works on the development of commercial technology of nanostructured Ti materials production for medical and some other applications. We demonstrate how new tasks,

connected with economically feasible production of UFG metals and alloys, can be solved by decreasing the material waste, obtaining homogeneous structure and advanced properties in bulk billets and products.

From the fundamental point of view, investigations focused on fabrication of bulk nanocrystalline materials using SPD techniques are of continuous interest. This paper also presented the two new approaches – SPD consolidation of powders and SPD-induced crystallization – both rising hopes for a successful resolution of this important manufacturing problem.

The present paper was supported in part by the NIS-IPP Program of DOE (USA) and the Russian Foundation for Basic Research. Cooperation with co-authors mentioned in references is gratefully acknowledged as well.

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.* **45**, 103 (2000).
2. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu, *JOM* **58**, № 4, 33 (2006).
3. *Ultrafine Grained Materials II*, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe (Eds), TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), Warrendale, PA, USA (2002).
4. T.C. Lowe, R.Z. Valiev, *JOM* **56**, № 10, 64 (2004).
5. *Ultrafine Grained Materials III*, The Minerals, Metals and Materials Society, Y.T. Zhu *et al.* (Eds.), Warrendale, PA, USA (2004).
6. *Special Issue on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (SPD)*, M. Zehetbauer (Ed.), *Adv. Eng. Mater.* **5** (2003).
7. R.Z. Valiev, *Nature Mater.* **3**, 511 (2004).
8. R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, *J. Mater. Res.* **17**, 5 (2002).
9. R. Valiev, *Nature* **419**, 887 (2002).
10. Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, *Nature* **419**, 912 (2002).
11. Y.M. Wang, E. Ma, *Acta Mater.* **52**, 1699 (2004).
12. X. Zhang *et al.*, *Acta Mater.* **50**, 4823 (2002).
13. H. Mughrabi, H.W. Höppel, M. Kautz, R.Z. Valiev, *Z. Metallkunde* **94**, 1079 (2003).
14. Y.S. Park, K.H. Chung, N.J. Kim, E.J. Lavernia, *Mater. Sci. Eng.* **A374**, 211 (2004).
15. C.C. Koch, *Scripta Mater.* **49**, 657 (2003).
16. R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee, *Scripta Mater.* **49**, 669 (2003).
17. R.Z. Valiev *et al.*, *Acta Metall. Mater.* **42**, 2467 (1994).
18. T.G. Nieh, J. Wadsworth, O.D. Sherby, *Superplasticity in Metals and Ceramics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1997).
19. H. Van Swygenhoven, *Science* **296**, 66 (2002).
20. V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter, *Nature Mater.* **1**, 1 (2002).
21. J. Schiötz, K.W. Jacobsen, *Science* **301**, 1357 (2003).
22. Z. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, P. Van Petegem, B. Schmitt, *Science* **304**, 273 (2004).
23. H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, A.G. Fröseth, *Nature Mater.* **3**, 399 (2004).

24. *M.G. Zelin et al.*, Acta Metall. Mater. **42**, 119 (1994).
25. *H. Hahn, K.A. Padmanaban*, Phil. Mag. **B76**, 559 (1997).
26. *M. Chen et al.*, Science **300**, 1275 (2003).
27. *X.Z. Liao et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5062 (2003).
28. *Yu.R. Kolobov et al.*, Scripta Mater. **44**, 873 (2001).
29. *R. Würschum, S. Herth, U. Brossmann*, Adv. Eng. Mater. **5**, 365 (2003).
30. *S.X. McFadden, R.S. Mishra, R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, A.K. Mukherjee*, Nature **398**, 684 (1999).
31. *H.W. Höppel, Z.M. Zhou, H. Mughrabi, R.Z. Valiev*, Phil. Mag. **A82**, 1781 (2002).
32. *A. Vinogradov, S. Hashimoto*, Adv. Eng. Mater. **5**, 351 (2003).
33. *R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev*, Mater. Sci. Eng. **A137**, 35 (1991).
34. *R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov*, Mater. Sci. Eng. **A186**, 141 (1993).
35. *G.J. Raab, R.Z. Valiev, T.C. Lowe, Y.T. Zhu*, Mat. Sci. Eng. **A382**, 30 (2004).
36. *V.V. Latysh, I.P. Semenova et al.*, Proc. of NanoSPD₃ conference, Uetikon-Zuerich, eds. Z. Horita (2005), p. 763.
37. *V.M. Segal*, Mater. Sci. Eng. **A197**, 157 (1995).
38. *J. Huang, Y.T. Zhu, H. Jiang, T.C. Lowe*, Acta Mater. **49**, 1497 (2001).
39. *Y.T. Zhu, H. Jiang, J. Huang, T.C. Lowe*, Metall. Mater. Trans. **A32**, 1559 (2001).
40. *Y. Saito, H. Utsunomiya, H. Suzuki, T. Sakai*, Scripta Mater. **42**, 1139 (2000).
41. *J.C. Lee, H.K. Seok, J.Y. Suh*, Acta Mater. **50**, 4005 (2002).
42. *Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin*, Ultrafine Grained Materilas II, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe (Eds), TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) (2002), p. 297.
43. *Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai*, Acta Mater. **47**, 579 (1999).
44. *M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon*, J. Mater. Sci. **36**, 2835 (2001).
45. *V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, R.Z. Valiev*, Mater. Sci. Eng. **A303**, 82 (2001).
46. *Yu.T. Zhu, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, V.V. Stolyarov, V.V. Latysh, G.I. Raab*, U.S. Patent 6, 399, 215 (2002).
47. *T.C. Lowe, Y.T. Zhu*, Adv. Eng. Mater. **5**, 373 (2003).
48. *Y. Wang, E. Ma, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu*, Adv. Mater. **16**, 328 (2004).
49. *M. Gell*, JOM **46**, 30 (1994).
50. *C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita, T.G. Langdon*, Acta Mater. **51**, 6139 (2003).
51. *D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Texto, P. Thomen*, Titanium in Medicine, Springer, Berlin and Heidelberg (2001).
52. *R.Z. Valiev, R.S. Mishra, J. Groza, A.K. Mukherjee*, Scripta Mater. **34**, 1443 (1996).
53. *R.Z. Valiev*, Proc. of NanoSPD₃ conference, Uetikon-Zuerich, eds. Z. Horita, 3 (2005).
54. *R.Z. Valiev*, Adv. Eng. Mat. **5**, 296 (2003).
55. *G. Wilde, N. Boucharat, G.P. Dinda, H. Rösner, R.Z. Valiev*, in: Proc. of NanoSPD₃ conference, Uetikon-Zuerich, eds. Z. Horita (2005), p. 425.
56. *R.Z. Valiev, D.V. Gunderov et al.*, Doklady RAN **398**, 1 (2004).
57. *A.V. Sergueeva, C. Song, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee*, Mat. Sci. Eng. **A339**, 159 (2003).
58. *J.Y. Huang, Y.T. Zhu, X.Z. Liao, R.Z. Valiev*, Phil. Mag. Lett. **84**, 183 (2004).
59. *T. Waitz, V. Kazykhanov, H.P. Karnthaler*, Acta Mater. **52**, 385 (2004).
60. *Y.T. Zhu, T.G. Langdon*, JOM **56**, № 10, 58 (2004).

PACS: 61.72.Bb

С.В. Добаткин^{1,2}, Г.А. Салищев³, А.А. Кузнецов², А.В. Решетов⁴,
А.С. Сынков⁴, Т.Н. Конькова³

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БЕСКИСЛОРОДНОЙ МЕДИ ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Ленинский просп., 49, г. Москва, 119991, Россия,
E-mail: dobatkin@ultra.imet.ac.ru

²Московский государственный институт стали и сплавов,
Ленинский просп. 4, г. Москва, 119049, Россия

³Институт проблем сверхпластичности металлов РАН
ул. С. Халтурина, 39, г. Уфа, 450001, Россия

⁴Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Структура и свойства бескислородной меди (99.98%) были изучены после различных способов интенсивной пластической деформации (ИПД): равноканального углового прессования (РКУП), мультиосевой деформации (МД), винтового прессования (ВП) и аккумулируемой прокатки с соединением (АПС) в зависимости от степени деформации при комнатной температуре вплоть до истинной деформации 30–50. ИПД формирует субмикроструктурную структуру с размером зерна 200–250 нм и преимущественно высокоугловыми (75–94%) границами. После РКУП структура наиболее однородна. Прочностные характеристики возрастают с увеличением степени деформации и достигают практически установившейся стадии при $\varepsilon \approx 5$. На этой стадии для АПС, МД и ВП $\sigma_B = 460\text{--}480$ МПа, а для РКУП $\sigma_B = 430\text{--}440$ МПа. Наименьшее значение пластичности $\delta = 4\text{--}5\%$ соответствует АПС, а максимальное $\delta = 18\%$ – МД и РКУП.

1. Введение

В последние годы большой интерес вызывает использование способов ИПД для получения металлов и сплавов с ультрамелким зерном, в десятки и сотни раз меньшим, чем в традиционных материалах [1,2]. Основными способами ИПД являются РКУП [3], МД [4], ВП [5] и АПС [6]. В настоящее время имеется достаточно большое количество данных по структуре и свой-

ствам различных материалов, полученных указанными способами в различных условиях деформации. Было бы интересно сравнить эффективность этих схем для измельчения зерна и повышения комплекса механических свойств на одном материале в близких условиях деформации.

Целью работы является сравнительное изучение структуры и механических свойств бескислородной меди MO_6 после различных способов ИПД (РКУП, МД, ВП и АПС) в зависимости от степени холодной деформации (вплоть до истинных деформаций 30–50).

2. Материал и методика испытаний и исследований

Для исследований была выбрана бескислородная медь марки MO_6 (99.98%) ГОСТ 859–78, полученная на ОАО «Кольчугцветмет» способом полунепрерывного литья при переплавке катодов в защитной атмосфере. Изготовленные слитки подвергали горячему прессованию и последующему волочению с целью получения прутков диаметром 20 и 40 mm (ГОСТ 10988–75) или горячей и последующей холодной прокатке для производства ленты толщиной 1 mm (ГОСТ 15471–77). Медь была выбрана в качестве материала, способного деформироваться при комнатной температуре до больших степеней деформации. Предварительной термообработке перед ИПД подвергали только образцы для АПС, которые отжигали в течение 30 min при температуре 420°C. Остальные образцы деформировали в состоянии поставки с завода.

РКУП проводили на вертикальном гидравлическом прессе с усилием 250 t на установке с двумя каналами одинакового поперечного сечения, пересекающимися под углом 90°. Прессование осуществляли при температуре 20°C на образцах диаметром 20 mm и длиной 80 mm. Скорость движения плунжера при РКУП составляла 1.0 mm/s. В качестве смазки использовали смесь ВАПР и мелкочешуйчатого графита в соотношении 4:1. Эксперимент проводили без противодействия.

Одним из основных параметров РКУП является маршрут, определяющий плоскость сдвига при многократной деформации и соответственно изменяющий закономерности процессов структурообразования [7]. Различают, как правило, три маршрута при РКУП: A – без поворота образца вокруг своей оси при повторной деформации, B_c – с последовательным поворотом образца на 90° вокруг своей оси (маршрут B_a предполагает поворот на $\pm 90^\circ$) и C – с поворотом образца на 180° вокруг своей оси при многократной деформации. Максимальное количество проходов по маршрутам A , B_c и C в настоящем исследовании составило $N = 25$, что соответствует истинной деформации $\varepsilon \sim 29$ [3]. Дальнейшее прессование было невозможно ввиду сильной дефектности образцов и их частичного разрушения.

МД проводили при комнатной температуре на прессе ПА-2638 усилием 6.3 MN последовательными операциями «осадка–протяжка» со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия. За один цикл осуществляли 18 об-

жаний по 20–50%. Скорость движения прессового инструмента в процессе осадки составляла 0.4 mm/s. По завершении цикла форма образца стремилась к исходной – Ø 40, длина 70 mm. Исследования проводили после 2, 4, 6, 10 и 20 циклов, что соответствовало максимальной истинной деформации $\varepsilon \approx 50$.

ВП осуществляли при комнатной температуре на образцах размером $\sim 18 \times 28 \times 80$ mm с углом наклона винтовой линии к оси прессования $\beta = 52\text{--}53^\circ$. Провели 9, 13 и 15 проходов, что соответствовало максимальной истинной деформации $\varepsilon \approx 14$. Дальнейшее прессование было невозможно из-за частичного разрушения образцов. Скорость движения пуансона составляла 2.5 mm/s. Эксперимент проводили без противодействия.

АПС осуществляли на двухвалковом прокатном стане с диаметром валков 165 mm при комнатной температуре на полосах исходного размера $1.0 \times 45 \times 300$ mm. Скорость прокатки составляла 6 m/min. Полосы складывали вдвое и прокатывали с обжатием $\sim 50\%$. Затем разрезали полосу пополам, обрезали кромки, снова складывали вдвое и опять прокатывали с обжатием $\sim 50\%$. Осуществили 2, 5, 8 и 10 проходов, что соответствовало истинной деформации $\varepsilon \approx 8.0$. Дальнейшая прокатка была нецелесообразна, так как геометрические размеры образцов уменьшились из-за обрезки кромок.

Провести деформацию при различных схемах ИПД в идентичных условиях (скорость деформации, деформирующее усилие, разогрев) практически невозможно, однако эксперименты были спланированы так, чтобы обеспечить наиболее близкое соответствие.

Механические испытания образцов на растяжение после ИПД проводили при комнатной температуре на испытательной машине «Инстрон 1196» со скоростью нагружения 1 mm/min. Образцы для механических испытаний были двух видов: круглые с диаметром рабочей части 3 mm и длиной 16 mm для схем РКУП, МД и ВП и плоские образцы с размером рабочей части $1 \times 4 \times 20$ mm для схемы АПС.

Металлографическую структуру исследовали на световом микроскопе Olympus PME 3, а электронную – на микроскопе JEM-100CX. Размер структурных элементов определяли по 100–200 замерам на светлоскопических изображениях, полученных на двух фольгах.

Распределение разориентировок границ структурных элементов было установлено методом обратно отраженных электронов (EBSD-метод) с использованием сканирующего электронного микроскопа Philips XL-30 FEG и ориентационной системы изображений TSL.

Микротвердость определяли на испытательном приборе М-400-Н «Лесо» с нагрузкой 50 g.

3. Результаты и обсуждение

Изучение механических свойств меди MO_6 после РКУП показало, что прочностные характеристики, такие как временное сопротивление разрушению и предел текучести, возрастают в 1.5–1.7 раза (рис. 1). После 5-го цикла деформации они достигают практически постоянных значений и при дальнейшей

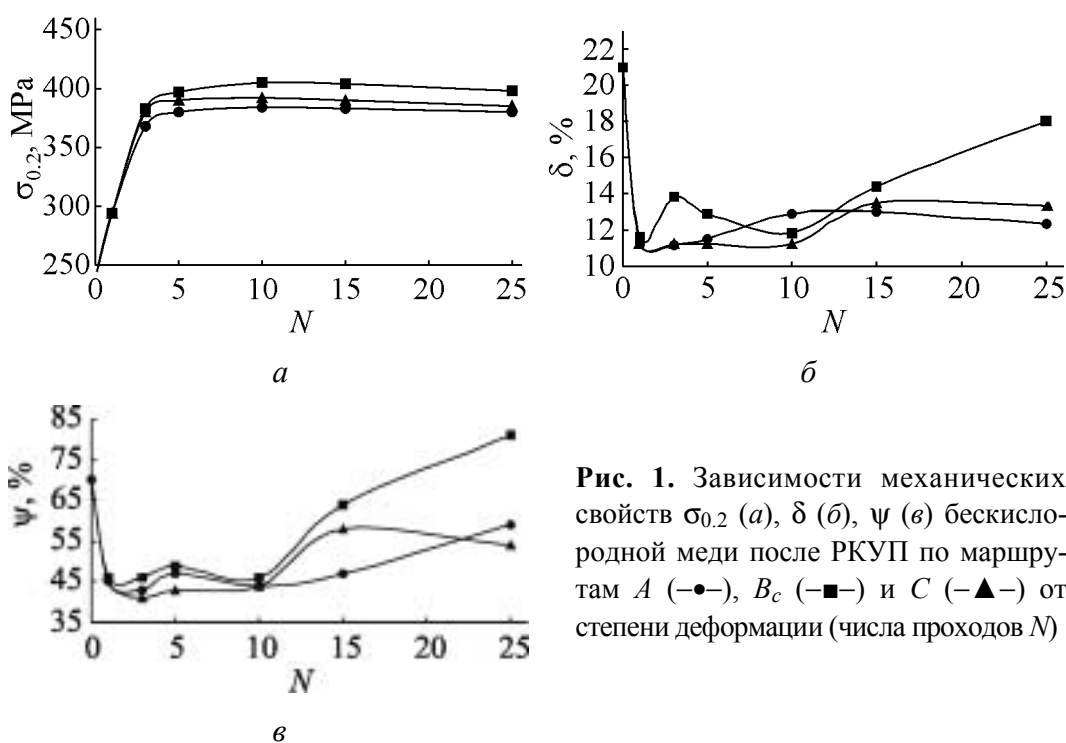


Рис. 1. Зависимости механических свойств $\sigma_{0.2}$ (а), δ (б), ψ (в) бескислородной меди после РКУП по маршрутам А (—●—), B_c (—■—) и С (—▲—) от степени деформации (числа проходов N)

деформации меняются мало (рис. 1,а). Заметно различие (небольшое) прочностных свойств в зависимости от маршрута прессования. Прочность уменьшается в ряду маршрутов B_c–C–A [8]. Максимальные значения всех прочностных характеристик соответствуют деформации по маршруту B_c. Например, предел текучести образцов меди, обработанных по маршруту B_c, составил 405 МПа, а деформированных по маршруту А – 385 МПа.

Пластические характеристики, такие как удлинение и сужение, уменьшаются на начальной стадии РКУП при $N = 1$ по сравнению с исходным состоянием, но затем стабилизируются или возрастают, особенно после $N = 15$ (рис. 1,б,в). Наибольшее увеличение пластичности наблюдали при деформации по маршруту B_c: после $N = 25$ $\delta = 18\%$ и $\psi = 81\%$ (в исходном состоянии $\delta = 21\%$ и $\psi = 70\%$). Аналогичное повышение пластичности было обнаружено в [9,10] и объяснялось зернограницным скольжением [11].

При сравнении различных схем ИПД видно, что прочностные характеристики меди отличаются несущественно (рис. 2). АПС имеет наибольшие значения деформационного упрочнения и прочностных характеристик, но наименьшие значения пластичности ($\delta = 5\%$). Наиболее благоприятное сочетание прочности и пластичности в меди было получено после МД ($\sigma_B = 460$ МПа, $\delta \approx 18\%$). РКУП позволяет достичь подобной комбинации свойств, но после большой степени деформации ($\epsilon \sim 30$) и только по маршруту B_c, когда значения удлинения повышаются. При МД такое сочетание свойств устанавливается после двух проходов ($\epsilon \sim 5$).

Подобная комбинация механических свойств определяется структурой, формирующейся в ходе различных способов ИПД.

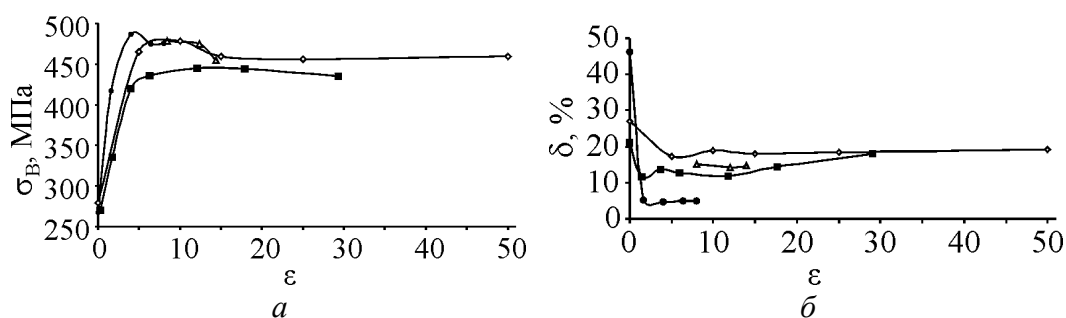


Рис. 2. Зависимости механических свойств σ_B (а), δ (б) бескислородной меди после различных способов ИПД от степени истинной деформации: —●— — АПС, —◇— — МД, —△— — ВП, —■— — РКУП (маршрут B_c)

Металлографический анализ меди после РКУП показал, что на начальных стадиях исходные зерна ориентируются под углом к оси образца, но при этом субструктура исходных зерен не вытравливается. При больших степенях деформации (например, $N = 25$) не вытравливаются ни исходные границы зерен, ни границы вновь образованных структурных элементов.

Электронно-микроскопический (ЭМ) анализ выявил формирование в основном ориентированной ячеистой и субзеренной структур с повышенной плотностью дислокаций после $N = 1$ (рис. 3,а). Появление отдельных равноосных субмикронных зерен размером 100–200 нм с высокоугловыми границами наблюдали после третьего цикла деформации $N = 3$ (рис. 3,б). Но главным образом структура представляла собой частично ячеистую, частично полигонизованную ориентированную структуру с малоугловыми границами. Считается, что в материалах с высокой энергией дефектов упаковки формирование нано- и субмикроструктур при ИПД идет через ячеистую структуру, а в материалах с низкой энергией — через всевозможные полосы деформации и сдвига [2]. Поэтому в меди при ИПД, в частности РКУП, с относительно небольшими деформациями на электронном микроскопе наблюдается преимущественно ориентированная структура. За счет продолжающейся деформации и генерирования дислокаций образуются перемычки в ориентированной субструктуре, структурные элементы скругляются, их разориентировка растет, и в конечном итоге появляются новые зерна с высокоугловыми границами.

С увеличением степени деформации до $N = 5$ доля равноосных субзерен и зерен увеличивается, особенно по маршруту B_c . При $N = 10$ по маршруту B_c практически весь объем занимают равноосные структурные элементы (рис. 3,в), хотя при РКУП с тем же числом проходов по маршрутам A и C наблюдали ориентированные участки структуры [8]. То есть наиболее равноосная структура формируется быстрее всего по маршруту B_c . При продолжении деформации до $N = 15$ и $N = 25$ характер структуры на разных маршрутах не изменяется: равноосная — на маршруте B_c (рис. 3,г), несколько ориентированная — на маршрутах A и C . Маршрут A соответствует большей ориентированности структуры. По маршруту B_c при $N = 15$ и $N = 25$ можно отметить наличие небольшого количества относи-

тельно крупных зерен размером 1.0–1.5 μm . О наличии зеренной структуры судили по кольцевой электронограмме с множеством точечных рефлексов, а также по двойному контрасту на границах структурных элементов. Можно утверждать, что при $N = 3\text{--}5$ количество зерен в структуре меди после РКУП по маршруту B_c больше, чем по маршрутам A и C . При деформации в интервале $N = 10\text{--}25$ электронно-микроскопическим методом определить долю зеренной структуры, образующейся при РКУП по разным маршрутам, практически невозможно.

Средний размер структурных элементов, определенных электронно-микроскопически, при $N = 15\text{--}25$ составил 180–225 nm для всех маршрутов (табл. 1). Можно отметить, что с увеличением деформации до 25 проходов размер структурных элементов практически не меняется, о чем косвенно свидетельствует и установившаяся стадия значений предела текучести и микротвердости при этих деформациях. Зависимость размеров структурных элементов от маршрута РКУП фактически тоже отсутствует, так как величины этих размеров находятся практически в пределах ошибки определения. Несколько меньший размер, полученный по маршруту A , можно объяснить тем, что в ориентированной структуре измеряли кратчайшее расстояние между границами и/или субграницами.

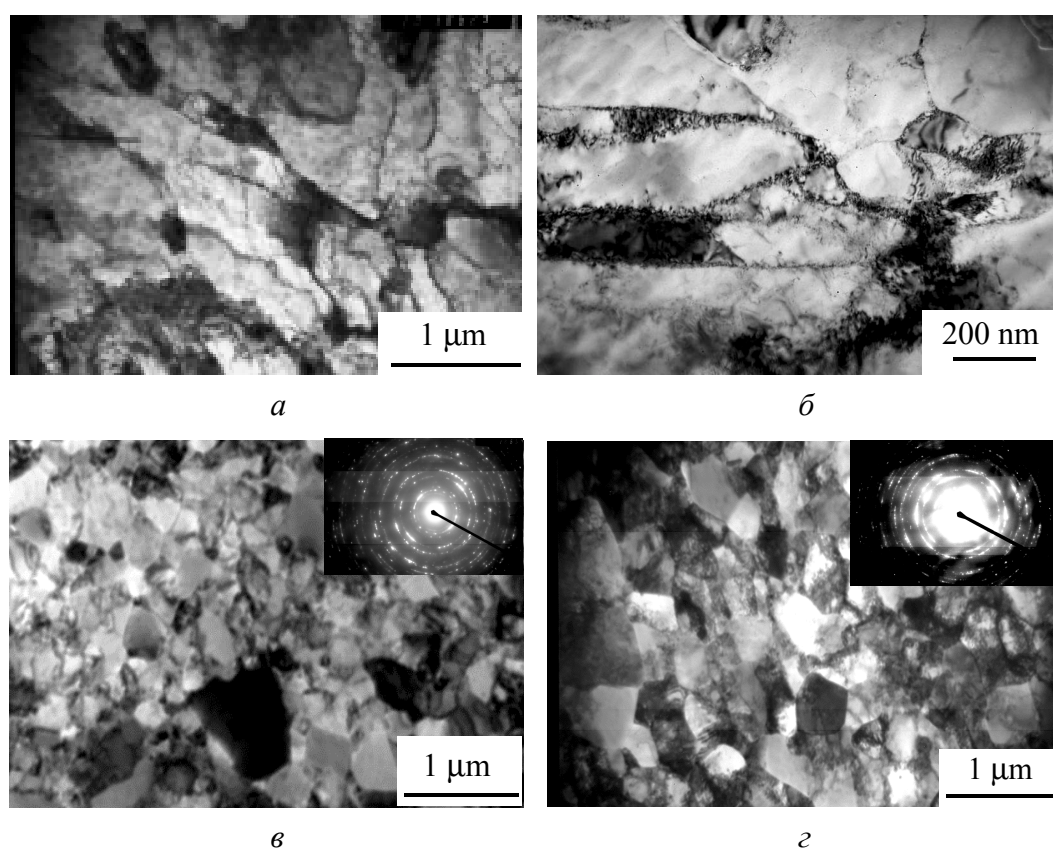


Рис. 3. Структура бескислородной меди после РКУП при комнатной температуре по маршруту B_c в зависимости от степени деформации (числа проходов N) (ЭМ-анализ): $a - N = 1$, $b - 3$, $v - 10$, $z - 25$

Таблица 1

**Размеры (nm) структурных элементов после РКУП
по различным маршрутам (ЭМ-анализ)**

| Маршрут | Количество проходов N | |
|---------|-------------------------|-----|
| | 15 | 25 |
| A | 195 | 180 |
| B_c | 200 | 215 |
| C | 225 | 210 |

Как было отмечено выше, наиболее равноосная структура формируется при РКУП по маршруту B_c . Необходимо, правда, учесть, что:

1) форма структурных элементов зависит от плоскости вырезки фольги. В данной работе плоскость фольги соответствовала произвольно ориентированной плоскости вдоль оси образца;

2) ориентированность структуры также зависит от маршрута РКУП, поскольку при многократной деформации последовательность чередования плоскостей сдвига различна [3,7]. При определенном числе проходов исходный структурный элемент может даже восстанавливать свою форму. Это, по-видимому, должно относиться к исходному зерну, а не к субструктуре внутри него. Например, согласно [7] при РКУП по маршруту C структурный элемент должен восстанавливать свою исходную форму во всех трех плоскостях (X, Y, Z) при $N = 10$, а мы наблюдали ориентированную структуру. Но в любом случае различные плоскости сдвига и их чередование должны влиять на форму ячеек, субзерен и субмикронных зерен, образующихся внутри исходного деформированного зерна.

Механизм сохранения преимущественно равноосной структуры при увеличении деформации с $N = 10$ до $N = 25$ по маршруту B_c до конца не ясен. По-видимому, существенный вклад в деформацию дает межзеренное проскальзывание вследствие очень большой площади субмикрозернограницных поверхностей. Хотя повышенная плотность дислокаций в отдельных зернах даже при $N = 25$ свидетельствует о наличии внутризеренной деформации.

Повышение пластичности при $N \geq 15$, особенно для маршрута B_c , предположительно можно объяснить увеличением межзеренного проскальзывания и, возможно, влиянием структуры типа «бимодальной», выявленной для маршрута B_c при ТЕМ-анализе [8], которая, как было установлено ранее, также приводит к повышению пластичности [12].

ЭМ-анализ выявил подобие и различие процессов структурообразования после различных схем ИПД (рис. 3, 4). При МД размер структурных элементов уменьшается с увеличением степени деформации и при $\epsilon \sim 15$ становится практически неизменным (рис. 5). Характер структуры при этом изменяется от преимущественно субзеренной с высокой плотностью свободных дислокаций при $\epsilon \sim 5$ до преимущественно зеренной с высокоугловыми границами и низкой плотностью свободных дислокаций при $\epsilon > 25$ (см. рис. 4,а,б).

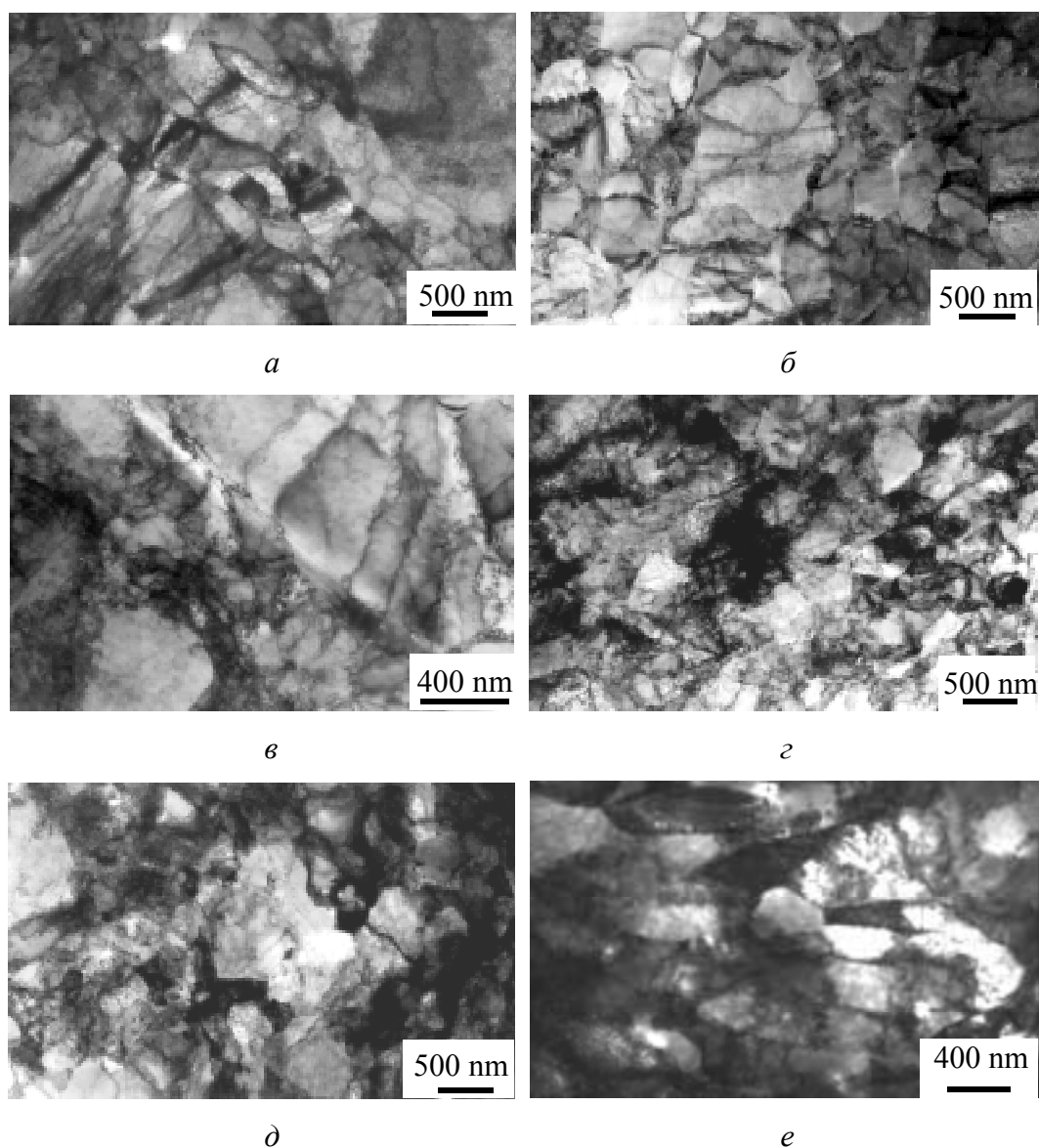


Рис. 4. Структура бескислородной меди после различных способов ИПД (ЭМ-анализ): МД ($a - \varepsilon = 5$, $b - 50$); АПС ($в - \varepsilon = 1.6$, $г - 8$) и ВП ($д - \varepsilon = 8.4$, $е - 14$)

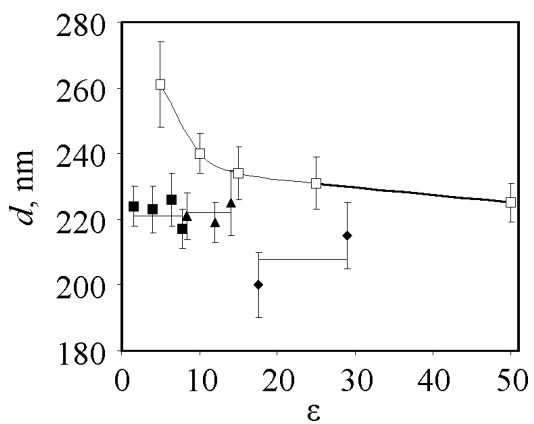


Рис. 5. Размеры структурных элементов бескислородной меди в зависимости от степени истинной деформации при комнатной температуре после различных способов ИПД: \square – МД, \blacktriangle – ВП, \blacklozenge – РКУП, \blacksquare – АПС

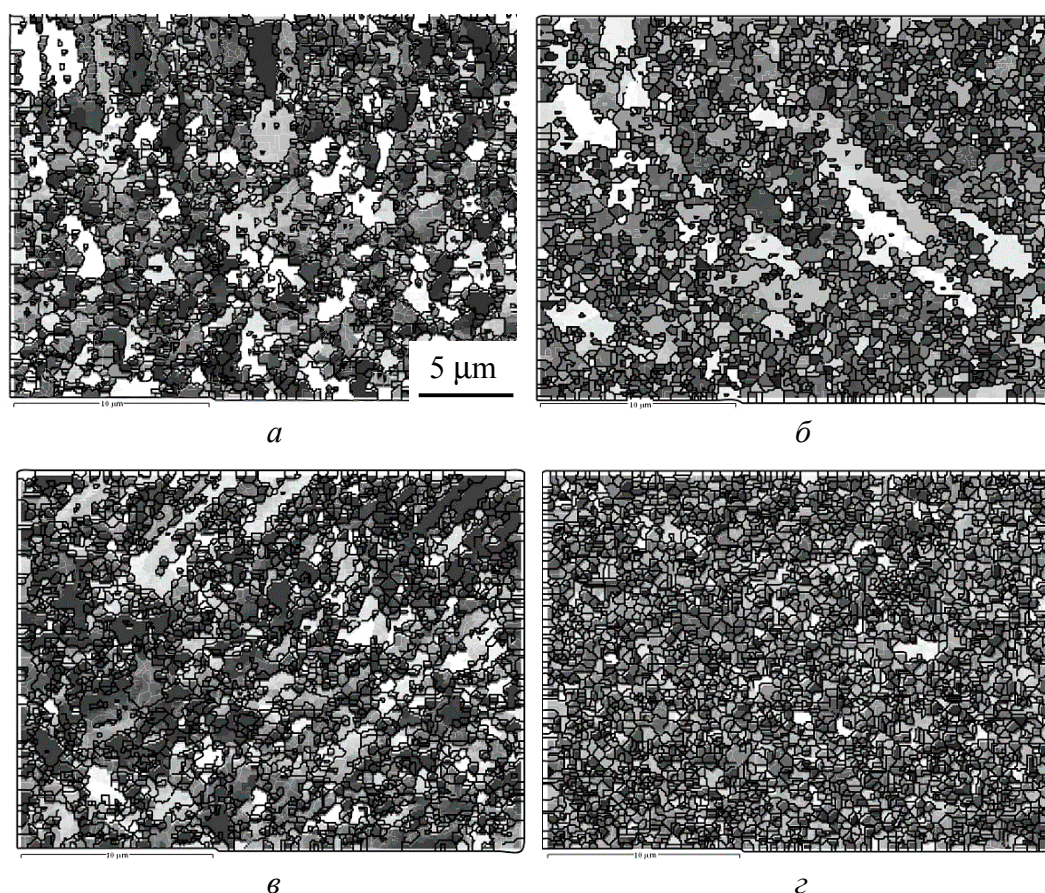


Рис. 6. Структура бескислородной меди после различных способов ИПД (EBSD-анализ): *a* – МД, $\varepsilon = 50$; *б* – АПС, $\varepsilon = 8$; *в* – ВП, $\varepsilon = 14$; *г* – РКУП, $\varepsilon = 29$

При АПС размер структурных элементов практически не изменяется в изученных условиях при $\varepsilon \sim 1.6\text{--}8.0$ (рис. 5). При этом в структуре наблюдали достаточно высокую плотность дислокаций (см. рис. 4, *в, г*). После ВП также наблюдали повышенную плотность дислокаций и практически неизменный размер зерна в интервале $\varepsilon \sim 8.4\text{--}14.0$ (рис. 4, *д, е* и 5).

На рис. 5 показана зависимость размера структурных элементов от степени истинной деформации для различных способов ИПД. Видно, что за исключением одного значения для МД с $\varepsilon \sim 4$, все остальные величины размеров близки и лежат практически в пределах ошибки эксперимента. В данном случае размеры структурных элементов для РКУП соответствуют маршруту B_c .

Для оценки доли высокоугловых границ в структуре проводили EBSD-анализ. Выявлен подобный характер структуры для изученных схем ИПД (рис. 6, 7). Следует отметить наличие остатков исходных деформированных зерен с субзеренной структурой внутри, что снижает долю высокоугловых границ в структуре. Наибольшее количество таких участков наблюдали после АПС, наименьшее – после РКУП (рис. 6, *б, г*). Это свидетельствует о том, что наиболее однородная структура образуется после РКУП. Сохранение участков исходных зерен после столь значительной деформации означает,

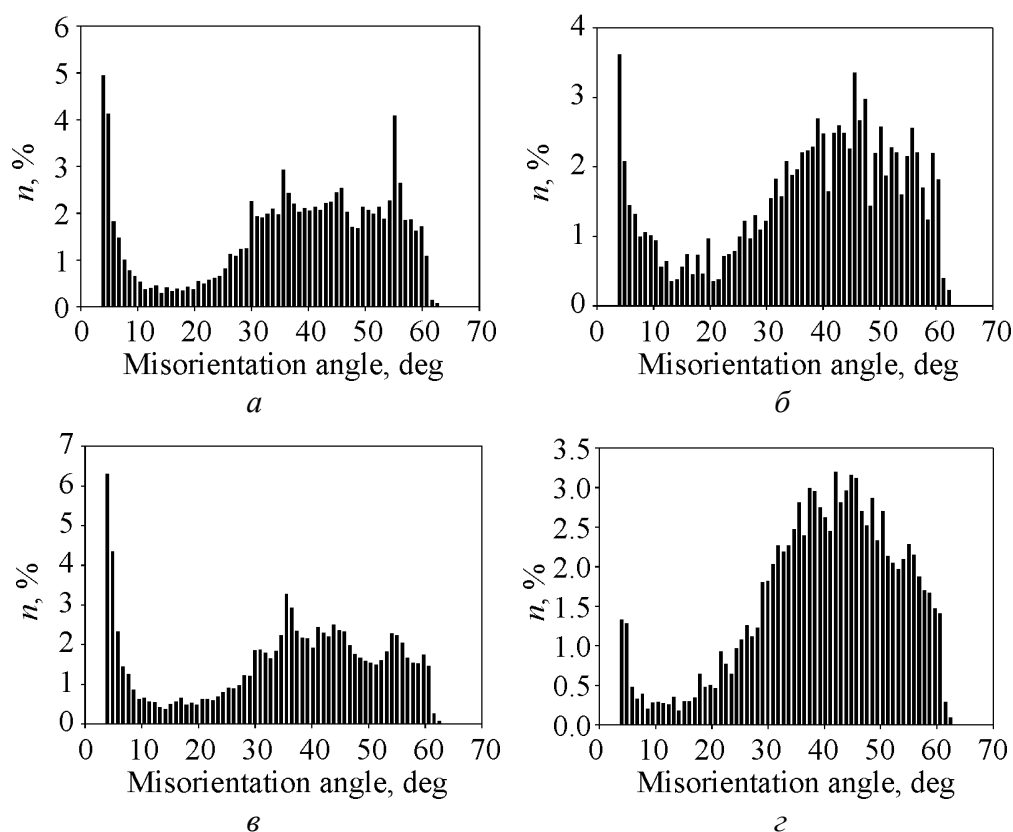


Рис. 7. Распределение углов разориентации структурных элементов бескислородной меди после различных способов ИПД (EBSD-анализ): *a* – МД, $\varepsilon = 50$; *б* – АПС, $\varepsilon = 8$; *в* – ВП, $\varepsilon = 14$; *г* – РКУП, $\varepsilon = 29$

по-видимому, неоднородность деформации. Следует учесть, что значения степеней деформации, при которых мы сравниваем структуры, максимальны для данного способа ИПД, но различаются между собой, хотя и соответствуют установившейся стадии значений микротвердости и прочностных свойств. Количественная оценка доли высокоугловых границ в структуре при EBSD-анализе выявила максимальную (94%) долю после РКУП по маршруту B_c , минимальную (75%) – после ВП (табл. 2, рис. 7, *в, г*).

Таблица 2

Разориентировка между структурными элементами в меди после различных способов ИПД (EBSD анализ)

| Способ ИПД | Доля границ, % | |
|--------------------------|----------------|----------------|
| | малоугловых | большееугловых |
| МД, $\varepsilon = 40$ | 17 | 83 |
| АПС, $\varepsilon = 8$ | 14 | 86 |
| РКУП, $\varepsilon = 29$ | 6 | 94 |
| ВП, $\varepsilon = 14$ | 25 | 75 |

Рентгеноструктурный анализ не позволил выявить размеры структурных элементов по оценкам областей когерентного рассеяния, так как это возможно

только, когда размеры структурных элементов меньше, чем 100–150 nm. Но были определены микродеформации, характеризующие плотность дефектов, особенно дислокаций. Значения микродеформаций максимальны после АПС и минимальны после МД (табл. 3), что соответствует результатам ЭМ-анализа: минимальная плотность свободных дислокаций была обнаружена после МД, максимальная – после АПС (см. рис. 4). Возможно, этим и определяется пластичность после изученных способов ИПД: минимальное удлинение – после АПС, а максимальное – после МД (см. рис. 1,б).

Таблица 3

Параметры решетки и тонкого кристаллического строения меди после различных способов ИПД

| Способ ИПД | ε | Параметры решетки, Å (± 0.001) | Микродеформация ε , % (± 0.02) | Текстура | | |
|------------|---------------|--------------------------------------|--|----------|-----|-----|
| | | | | 001 | 011 | 111 |
| АПС | 8 | 3.614 | 0.21 | + | + | – |
| МД | 20 | 3.614 | 0.11 | + | – | – |
| | 40 | 3.614 | 0.10 | – | – | + |
| РКУП | 18 | 3.615 | 0.14 | – | – | – |
| | 29 | 3.614 | 0.13 | – | – | – |
| ВП | 8 | 3.614 | 0.12 | – | – | – |
| | 14 | 3.614 | 0.11 | – | – | – |

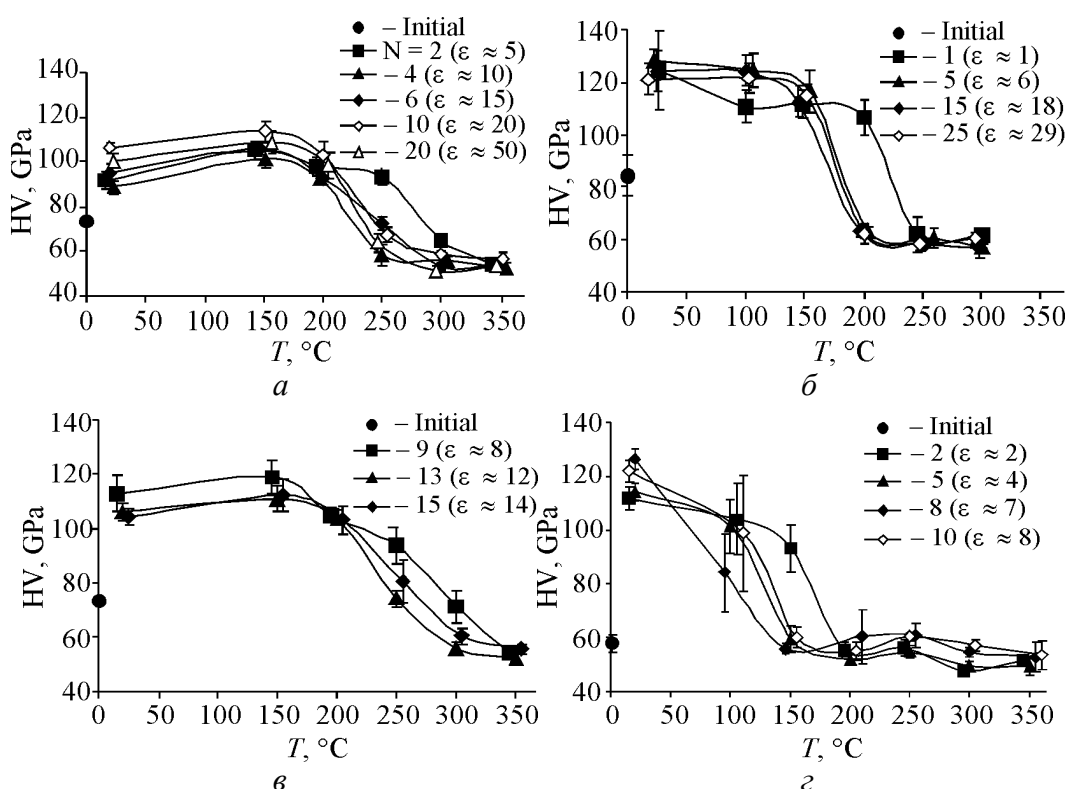


Рис. 8. Зависимость микротвердости бескислородной меди после различных способов ИПД с различными степенями деформации от температуры нагрева: а – МД; б – РКУП (маршрут B_c); в – ВП; з – АПС

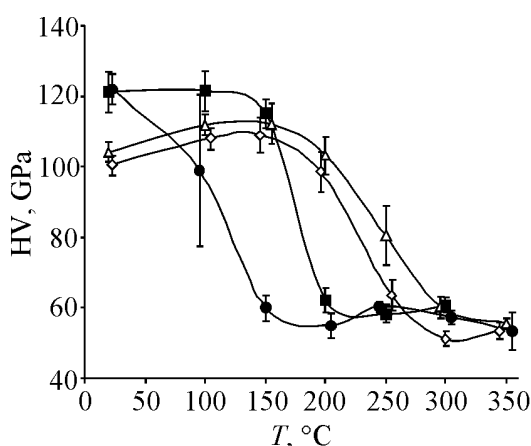


Рис. 9. Зависимость микротвердости бескислородной меди от температуры нагрева после различных способов ИПД с максимальной степенью деформации: $-\Delta-$ – ВП, $N = 15$ ($\epsilon \approx 14$); $-\bullet-$ – АПС, $N = 10$ ($\epsilon \approx 8$); $-\diamond-$ – МД, $N = 20$ ($\epsilon \approx 50$); $-\blacksquare-$ – РКУП, $N = 25$ ($\epsilon \approx 29$)

Структура, сформированная в ходе ИПД при комнатной температуре, определяет поведение меди при последующем нагреве. На рис. 8 показаны зависимости микротвердости меди от температуры нагрева для различных степеней деформации при различных способах ИПД. Видно, что максимальная термическая устойчивость соответствует минимальной степени деформации для каждого метода ИПД. Это означает, что несовершенная структура, соответствующая минимальной степени деформации, совершенствуется и становится зеренной в ходе нагрева, в то время как в остальных случаях имеет место рост зерен в преимущественно зеренной структуре, сформированной в ходе деформации.

Если сравнивать структурные состояния, полученные при максимальных степенях деформации при различных ИПД, то максимальная термическая стабильность соответствует ВП, а минимальная – АПС (рис. 9).

4. Выводы

1. Структура и свойства бескислородной меди после исследованных способов ИПД (РКУП, МД, ВП, АПС) в изученных условиях достаточно близки. ИПД формирует субмикrokристаллическую структуру с размером зерна 200–250 nm и преимущественно высокоугловыми (75–94%) границами.

2. Наилучшее сочетание прочностных и пластических характеристик в меди ($\sigma_B = 460$ МПа, $\delta \approx 18\%$) было достигнуто после МД.

3. После РКУП формируется наиболее однородная субмикrokристаллическая структура.

4. Термическая стабильность упрочнения при нагреве субмикrokристаллической меди, полученной различными способами ИПД, возрастает в ряду: АПС–РКУП–МД–ВП.

Работа была частично (исследование АПС) поддержана грантом РФФИ 06-08-00494.

1. *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*, T.C. Lowe, R.Z. Valiev (Eds), Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, The Netherlands (2000).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).

3. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
4. Г.А. Салищев, О.Р. Валиахметов, Р.М. Галеев, С.П. Малышева, Металлы № 4, 86 (1996).
5. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, С.Г. Сынков, А.Н. Сапронов, В.Г. Сынков, ФТВД 9, № 3, 109 (1999).
6. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, Acta Mater. 47, 579 (1999).
7. M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, Mater. Sci. Eng. A257, 328 (1998).
8. S.V. Dobatkin, J.A. Szpunar, A.P. Zhilyaev, A.A. Kuznetsov, in: Ultrafine Grained Materials IV, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Z. Horita, M.J. Zehetbauer, S.L. Semiatin, T.C. Low (Eds), TMS (The Minerals, Metals and Materials Society) (2006).
9. R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, JMR 17, 5 (2002).
10. A. Vinogradov, T. Suzuki, S. Hashimoto, K. Kitagawa, A. Kuznetsov, S. Dobatkin, Mater. Sci. Forum 503–504, 971 (2006).
11. R.Z. Valiev, Nature Materials 3, 511 (2004).
12. Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, Nature 419, 912 (2002).

S.V. Dobatkin, G.A. Salischev, A.A. Kuznetsov, A.V. Reshetov, A.S. Synkov, T.N. Kon'kova

COMPARATIVE ANALYSIS OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF OXYGEN-FREE COPPER PAST DIFFERENT SEVERE PLASTIC DEFORMATION SCHEMES

The structure and properties of oxygen-free copper (99.98%) were studied after different schemes of severe plastic deformation (SPD): equal-channel angular pressing (ECAP), multiaxial deformation (MD), twist extrusion (TE), and accumulative roll bonding (ARB) as a function of the strain at room temperature (to a true strain of 30–50). The SPD causes the formation of submicrocrystalline structure with a grain size of 200–250 nm and predominantly high angle boundaries (75–94%). ECAP leads to the formation of the most uniform structure. The strength characteristics increase with increasing the strain and reach the steady stage at $\varepsilon \approx 5$. At the steady stage, $\sigma_B = 460\text{--}480$ MPa at ARB, MD, and TE, while at ECAP $\sigma_B = 430\text{--}440$ MPa. The smallest «steady» values of $\delta = 4\text{--}5\%$ were obtained in the case of ARB, and the maximum $\delta = 18\%$ was obtained at MD and ECAP.

Fig. 1. Mechanical properties $\sigma_{0.2}$ (a), δ (b), ψ (c) of oxygen-free copper after ECAP by the routes A (—●—), B_c (—■—) and C (—▲—) as function of strain (number of passes N)

Fig. 2. Mechanical properties σ_B (a), δ (b) of oxygen-free copper after different schemes of SPD as function of true strain: —●— — ARB, —◇— — MD, —Δ— — TE, —■— — ECAP (route B_c)

Fig. 3. Structure of oxygen-free copper after ECAP at 20°C by the route B_c as function of strain (number of passes N) (TEM analysis): a — N = 1, b — 3, c — 10, d — 25

Fig. 4. Structure of oxygen-free copper after different schemes of SPD (TEM analysis): MD (a — $\varepsilon = 5$, b — 50); ARB (c — $\varepsilon = 1.6$, d — 8) and TE (e — $\varepsilon = 8.4$, f — 14)

Fig. 5. Sizes of structural elements of oxygen-free copper after SPD as a function of the true strain at room temperature after different schemes of SPD: \square – MD, \blacktriangle – TE, \blacklozenge – ECAP, \blacksquare – ARB

Fig. 6. Structure of oxygen-free copper after different schemes of SPD (EBSD-analysis): a – MD, $\varepsilon = 50$; \bar{o} – ARB, $\varepsilon = 8$; \bar{e} – TE, $\varepsilon = 14$; \bar{z} – ECAP, $\varepsilon = 29$

Fig. 7. Misorientation angle distribution of structural elements of oxygen-free copper after different schemes of SPD (EBSD-analysis): a – MD, $\varepsilon = 50$; \bar{o} – ARB, $\varepsilon = 8$; \bar{e} – TE, $\varepsilon = 14$; \bar{z} – ECAP, $\varepsilon = 29$

Fig. 8. The dependence of microhardness of oxygen-free copper on heating temperature after different schemes of SPD with different strain: a – MD; \bar{o} – ECAP (route B_c); \bar{e} – TE; \bar{z} – ARB

Fig. 9. The dependence of microhardness of oxygen-free copper on heating temperature after different schemes of SPD with maximal strain: $-\Delta-$ – TE, $N = 15$ ($\varepsilon \approx 14$); $-\bullet-$ – ARB, $N = 10$ ($\varepsilon \approx 8$); $-\diamond-$ – MD, $N = 20$ ($\varepsilon \approx 50$); $-\blacksquare-$ – ECAP, $N = 25$ ($\varepsilon \approx 29$)³

PACS: 62.20.–x

Ю.Н. Подрезов, С.А. Фирстов

ДВА ПОДХОДА К АНАЛИЗУ КРИВЫХ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ

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

Проведен сравнительный анализ классических теорий деформационного упрочнения У. Кокса и Х. Мекинга, а также В.И. Трефилова и В.Ф. Моисеева. Оба подхода имеют общую идеологию, основанную на учении о стадийности кривых деформационного упрочнения, которая отображает эволюцию деформационной структуры в процессе деформации. Рассмотрены общие черты двух моделей и их различия.

За последние тридцать лет опубликовано огромное количество работ по структурной чувствительности деформационного упрочнения. Среди них, пожалуй, следует выделить работы В.И. Трефилова и В.Ф. Моисеева [1,2] по деформационному упрочнению ОЦК-металлов и обобщающую статью У. Кокса и Х. Мекинга по упрочнению ГЦК-металлов [3].

Общая идеология указанных работ основывается на учении о стадийности кривых деформационного упрочнения, которая отображает эволюцию дислокационной структуры в процессе деформации. Вместе с тем в подходах к анализу кривых упрочнения имеются существенные различия. Прежде всего, в работах У. Кокса и его последователей изучаются в основном ГЦК-металлы, а в качестве методов исследования используются испытания на кручение и реж – на сжатие. Эксперименты на растяжение считаются недостаточно информативными из-за раннего шейкообразования. Основным изучаемым параметром является скорость упрочнения dt/de , по изменению которой в зависимости от напряжения устанавливается стадийность процесса упрочнения.

В работах украинской школы до настоящего времени главным объектом исследований были ОЦК-металлы (за исключением последней работы В.Ф. Моисеева [2]). Основным методом испытания является одноосное растяжение, а стадийность обнаруживается при обработке кривых упрочнения в координатах $\sigma-e^n$. По точкам перегиба кривой упрочнения, перестроенной в этих координатах, судят о структурных изменениях, происходящих в материале.

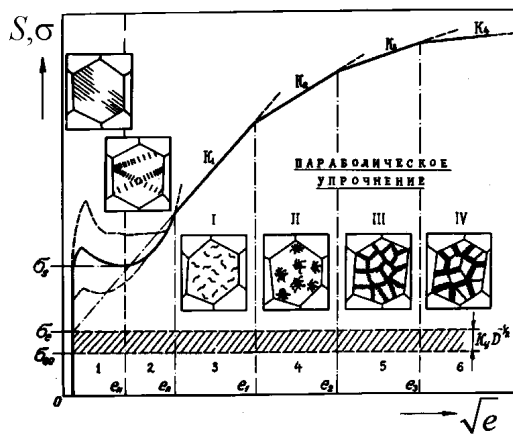


Рис. 1. Схема стадийности деформационного упрочнения ОЦК-металлов [1]

Несомненным преимуществом такой обработки является ее чувствительность к структурным перестройкам, происходящим на ранних стадиях деформации, и возможность классифицировать законы структурообразования в зависимости от энергии дефекта упаковки и типа кристаллической структуры. Однако эта методология существенно уступает методу, развитому У. Коксом с сотрудниками при анализе законов структурообразования при средних и больших пластических деформациях.

С точки зрения физической трактовки результатов анализа кривых деформационного упрочнения теория У. Кокса, устанавливая термодинамическую природу III стадии упрочнения (стадии динамического возврата, на которой образуются слабозарегистрированные ячейки), дает возможность прогнозировать процесс структурообразования ячеек и нанозерен. Именно данный аргумент послужил толчком к проведению нами сравнительного анализа процессов деформационного упрочнения ОЦК- и ГПУ-металлов в рамках этих теорий. Объектами изучения были литые и деформированные сплавы железа и титана. Методами исследования избрали одноосное растяжение и одноосное сжатие, поскольку именно они обычно используются для определения стандартных механических свойств материала. Обработку кривых проводили в координатах $d\sigma/de - \sigma$ и $\sigma - e^n$.

В работе [1] В.И. Трефилов с сотрудниками впервые продемонстрировали структурную природу стадийности упрочнения и связали линейные участки на кривой упрочнения, обработанной в координатах $\sigma - \sqrt{e}$, со сменой структурных состояний материала (рис. 1).

Эти представления были развиты В.Ф. Моисеевым в работе [2], где он попытался дать физическую интерпретацию показателю деформационного упрочнения, рассматривая кривую упрочнения как параболу, каждая из стадий которой описывается уравнением

$$\tau \approx Ke^n, \quad (1)$$

где τ – деформирующее напряжение на каждой стадии, K и n – соответственно коэффициент и показатель деформационного упрочнения, зависящие от особенностей движения дислокаций по поликристаллу.

Связь между напряжением и деформацией была установлена исходя из классического соотношения Тейлора

$$\tau = \alpha \mu b \sqrt{\rho}, \quad (2)$$

связывающего деформирующее напряжение с плотностью дислокаций (α – коэффициент, μ – модуль сдвига, b – величина модуля Бюргерса), и уравнения Орована, связывающего деформацию с плотностью дислокаций и длиной свободного пробега Λ уравнением

$$e = 0.5b\rho\Lambda. \quad (3)$$

Рассмотрено два варианта развития деформации. В первом случае движущаяся дислокация, встречая на своем пути препятствие, обходит его двойным поперечным скольжением без повышения сопротивления скольжения, легко переходя в другую систему скольжения и образуя в конечном счете хаотичное, но достаточно равномерное распределение дислокаций в кристалле. Тогда длина свободного пробега дислокации является постоянной и, исходя из условия Орована (3) с учетом уравнения Тейлора (2), параметр $n = 0.5$. Такое значение показателя деформационного упрочнения обычно наблюдается при анализе деформационного упрочнения ОЦК-металлов.

Поскольку вопрос о постоянстве значения длины свободного пробега дислокаций является дискуссионным, рассмотрен второй случай, характерный для металлов, испытывающих затруднение с поперечным скольжением. В них накопление дислокаций сопровождается образованием скоплений. При таком варианте развития деформации возможен как линейный, так и квадратичный законы накопления плотности дислокаций с ростом деформации. В связи с этим показатель деформационного упрочнения может изменяться в пределах от 0.5 до 1 в зависимости от условий накопления плотности дислокаций [2].

Предложенный подход к анализу стадийности кривой деформационного упрочнения материалов разных классов позволил дать более глубокую интерпретацию кривых упрочнения материала с точки зрения их структурной чувствительности. Основное достижение теории Трефилова–Моисеева (Т–М) – установление однозначной связи между перегибами на кривой упрочнения в координатах $S-e^n$ и структурными перестройками в деформированном материале. Несомненным

преимуществом такой обработки являются ее чувствительность к структурным перестройкам, происходящим на ранних стадиях деформации, и возможность классифицировать законы структурообразования в зависимости от энергии дефекта упаковки и типа кристаллической структуры (рис. 2).

К сожалению, обработка кривых упрочнения, полученных по результатам испытания на одноосное растяжение, затруднена при больших

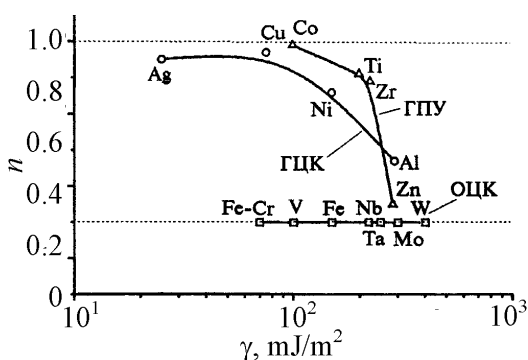


Рис. 2. Зависимость показателя деформационного упрочнения n от энергии дефекта упаковки γ для разных типов кристаллической решетки: 1 – ОЦК, 2 – ГЦК, 3 – ГПУ

степенях деформации из-за возникновения шейки. Кроме того, обработка диаграмм упрочнения в параболических координатах при $n < 1$ сжимает ось деформации при высоких значениях ϵ .

Наиболее благоприятной схемой испытания для анализа больших деформаций материала считается исследование образца на скручивание. При такой схеме удастся реализовать непрерывную деформацию материала до $\epsilon \sim 10$. Эта схема тоже не лишена недостатков, поскольку в образце невозможно реализовать равномерное распределение напряжений и деформаций. Тем не менее на основании результатов испытания материалов на кручение разработана достаточно стройная система взглядов на проблему структурной чувствительности параметров упрочнения при больших пластических деформациях.

В отличие от стандартных схем нагружения в этом случае кривые упрочнения строятся в координатах τ – γ (где τ – сдвиговое напряжение, γ – сдвиговая деформация), а анализ структурной чувствительности упрочнения ведется в координатах $d\gamma/d\tau$ – τ , т.е. изучается изменение скорости упрочнения с увеличением деформирующего напряжения. Такой подход к анализу процесса упрочнения оказался достаточно плодотворным и, как и в случае малых деформаций, позволил выявить ряд стадий упрочнения в области больших деформаций, которые отличаются механизмами деформации и особенностями структурообразования в различных областях пластического деформирования.

При анализе больших деформаций выделяют три стадии упрочнения (II–IV) с момента образования дислокационной структуры (рис. 3), две из

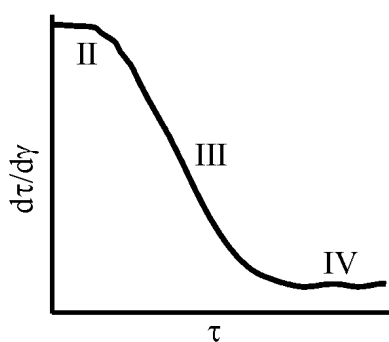


Рис. 3. Схема стадийности деформационного упрочнения при обработке кривых в координатах $d\tau/d\gamma$ – τ

которых (II и IV) демонстрируют слабое изменение коэффициента упрочнения с ростом напряжения течения, тогда как на стадии III наблюдается резкое замедление скорости деформации с ростом напряжения.

Наиболее глубокая трактовка процессов, происходящих на II и III стадиях упрочнения, предложена У. Коксом и Х. Мекингом (К–М) в работе [3]. В отличие от теории Т–М, У. Кокс использовал для анализа другие физические и механические параметры упрочнения (скорость накопления дислокаций $d\rho/d\gamma$ и скорость деформации $d\tau/d\gamma$), однако физическая интерпретация процесса упрочнения в обоих подходах во многом совпадает.

Для установления связи между структурой и параметрами упрочнения У. Кокс продифференцировал уравнение Тейлора (2) по деформации и представил полученные зависимости в виде выражений:

$$\tau\theta = \frac{(\alpha G)^2}{2} \frac{b}{\Lambda}, \quad (4)$$

$$\frac{\theta}{\mu} = \frac{\alpha}{2} \frac{l}{\Lambda}, \quad (5)$$

где τ и γ – соответственно напряжение и деформация сдвига, параметр $\theta = d\tau/d\gamma$ характеризует скорость упрочнения. Структурные параметры модели: Λ – длина свободного пробега дислокаций, $l \equiv 1/\sqrt{\rho}$ – расстояние между дислокациями.

Анализируя эти зависимости, У. Кокс рассмотрел те же два случая. Первый (когда длина свободного пробега Λ есть константа) практически полностью совпадает со случаем, рассмотренным В.Ф. Моисеевым для ОЦК-металлов. При этом Λ равна размеру зерна, и произведение $\tau\theta$ в соответствии с уравнением (4) должно быть константой. К сожалению, в работе [3] этот случай подробно не изучен, поскольку авторы не рассматривали деформацию ОЦК-металлов.

Второй случай – самоподобное развитие деформации, когда длина свободного пробега Λ пропорциональна расстоянию между дислокациями l . Согласно уравнению (5) скорость деформации θ должна быть константой и $\theta\tau$ должно быть пропорционально τ . В действительности, как отмечает У. Кокс, могут быть случаи, когда процесс накопления дислокаций зависит как от механизма, связанного с постоянной длиной свободного пробега, так и от механизма, когда процесс накопления пропорционален l . В этом случае проведенный анализ близок к рассмотренному В.Ф. Моисеевым, приведшему к $n = 0.5-1$.

Результаты экспериментальных исследований У. Кокса продемонстрировали согласие с предложенной им схемой. На ранних стадиях деформации, когда распределение дислокаций носит преимущественно хаотический характер, скорость упрочнения предполагается постоянной и не зависит от температуры и скорости деформации, ее величина $\theta_0 \approx \mu/200$ была предметом многих теоретических исследований. Очевидно, что в рамках теории Т–М это соответствует значению $n = 1$.

Зависимость $\tau\theta-\tau$ вначале описывается прямолинейной функцией, затем она искривляется, что соответствует уменьшению наклона на кривой упрочнения в координатах напряжение–деформация. Феноменологически это можно объяснить увеличением отношения Λ/l с ростом степени деформации. Физически это соответствует введению нового механизма – динамического возврата, который подразумевает сильную зависимость упрочнения от температуры и степени деформации. В этом случае скорость накопления дислокаций $d\rho/d\gamma$ не сохраняется постоянной:

$$d\rho = \frac{d\gamma}{b\Lambda} - d\rho_r. \quad (6)$$

В теории динамического возврата, описывающей третью стадию упрочнения, первый член уравнения (6) предполагает постоянную скорость упрочнения, которую мы обозначаем как θ_0 , а второй член – уменьшение ско-

рости роста и плотности дислокаций за счет возврата. Тогда (6) можно переписать в терминах скоростей упрочнения в виде

$$\theta = \theta_0 - \theta_r(T, \gamma). \quad (7)$$

В рамках этой теории стадийность кривых деформационного упрочнения предопределяется склонностью деформационных структур к реализации механизма возврата. При этом возврат структуры проявляется в перегибе на кривой упрочнения, пересчитанной в координатах $d\sigma/d\gamma$ – σ . Точка перегиба соответствует степени деформации, при которой возникают слаботорсионированные ячеистые структуры.

Это приводит к изменению характера зависимости скорости упрочнения от напряжения, которая на стадии возврата описывается уравнением Войса

$$\theta = \theta_0(1 - \tau/\tau_V), \quad (8)$$

В этой зависимости параметр τ_V – напряжение Войса – чувствителен к скорости деформации и температуре.

Сравнение теорий Т–М и К–М свидетельствует о том, что несмотря на формальное различие в подходах к анализу процесса деформационного упрочнения, идеология обеих теорий сходна. Обработка кривых упрочнения в координатах σ – e^n или $d\sigma/de$ – σ предполагает выявление перегибов на кривых упрочнения, соответствующих смене структурных состояний. Использование для анализа упрочнения степенной или параболической зависимостей (1) целесообразно при малых и средних степенях деформации, поскольку при $1 < n \leq 0.5$ такая обработка растягивает начальный участок диаграммы нагружения, однако сжимает диаграмму при больших деформациях. Скорость упрочнения, наоборот, более сложно анализировать на начальных стадиях ввиду резкого увеличения погрешности.

Если аппроксимировать кривую упрочнения параболой $\sigma = ke^n$ и взять производную от этой функции, то с учетом условия $1 < n \leq 0.5$ в общем случае получим гиперболическую зависимость типа

$$\frac{d\sigma}{de} = \frac{kn}{e^{1-n}}. \quad (9)$$

В идеальном случае при $n = 1$ производная превратится в постоянную величину, не зависящую от напряжения и деформации. В случае ОЦК-металлов при $n = 0.5$ эта зависимость выражается в виде

$$\frac{d\sigma}{de} = \frac{k}{2e^{1/2}}. \quad (10)$$

Учитывая, что для ОЦК-металлов напряжение связано с деформацией соотношением $\sigma \approx Ke^{1/2}$, связь между скоростью упрочнения и напряжением для ОЦК-металлов выразится гиперболой

$$\frac{d\sigma}{de} = \frac{1}{2\tau}. \quad (11)$$

В рамках теории У. Кокса связь между скоростью упрочнения и напряжением должна описываться гиперболой, если длина свободного пробега предполагается постоянной. Этот вывод следует из уравнения (4), которое устанавливает обратно пропорциональную зависимость скорости упрочнения от напряжения:

$$\theta = \frac{(\alpha G)^2 b}{2\tau \Lambda}. \quad (12)$$

Напомним, что в теории Т–М длина свободного пробега предполагается постоянной при анализе упрочнения ОЦК-металлов.

Что касается ГЦК-металлов, по-видимому, следует иметь в виду, что для них должна учитываться возможность сосуществования различных механизмов накопления дислокаций как при постоянной длине свободного пробега, так и при $\Lambda \sim l$. В этом случае предполагается суперпозиция гиперболы (12) с функцией, не зависящей от напряжения (5). Это в какой-то мере соответствует подходу Трефилова и Моисеева, предполагавших, что для ГЦК- и ГПУ-кристаллов значения n изменяются от 0.5 до 1 в зависимости от статистического веса упомянутых механизмов. Если в (9) учесть, что $\sigma \approx Ke^n$, то связь между скоростью деформации и напряжением в терминах этой теории выразится в виде формулы

$$\frac{d\sigma}{de} = \frac{K_\sigma}{\sigma^m}, \quad (13)$$

где K_σ – постоянный коэффициент; $m = (1 - n)/n$. Поскольку диапазон изменения $n = 0.5-1$, показатель m изменяется соответственно от 1 до 0, и, следовательно, зависимость в уравнении (13) представляет собой гиперболу с дробным показателем степени.

По утверждению У. Кокса [3], линейная связь между напряжением и деформацией на второй стадии упрочнения – это всего лишь хорошее теоретическое приближение, которое в случае

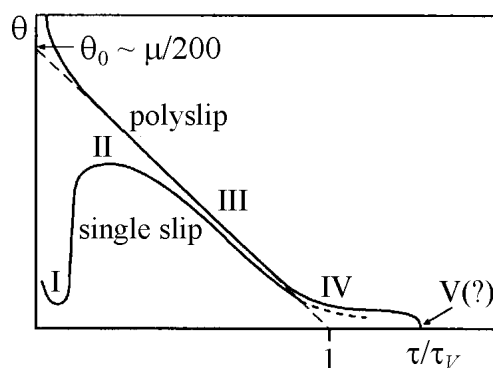


Рис. 4. Реальный характер кривых упрочнения моно- и поликристаллов ГЦК-металлов, обработанных в координатах скорость упрочнения–напряжение [3]

поликристаллов практически никогда не наблюдается экспериментально. На рис. 4 представлена классическая схема из работы У. Кокса, которая демонстрирует экспериментальный характер зависимости $d\sigma/de$ – σ для реальных материалов. Из графика видно, что на второй стадии наблюдается повышение скорости упрочнения при уменьшении напряжения в поликристалле. Эта зависимость может быть рассмотрена как начальный участок упомянутой выше гиперболы.

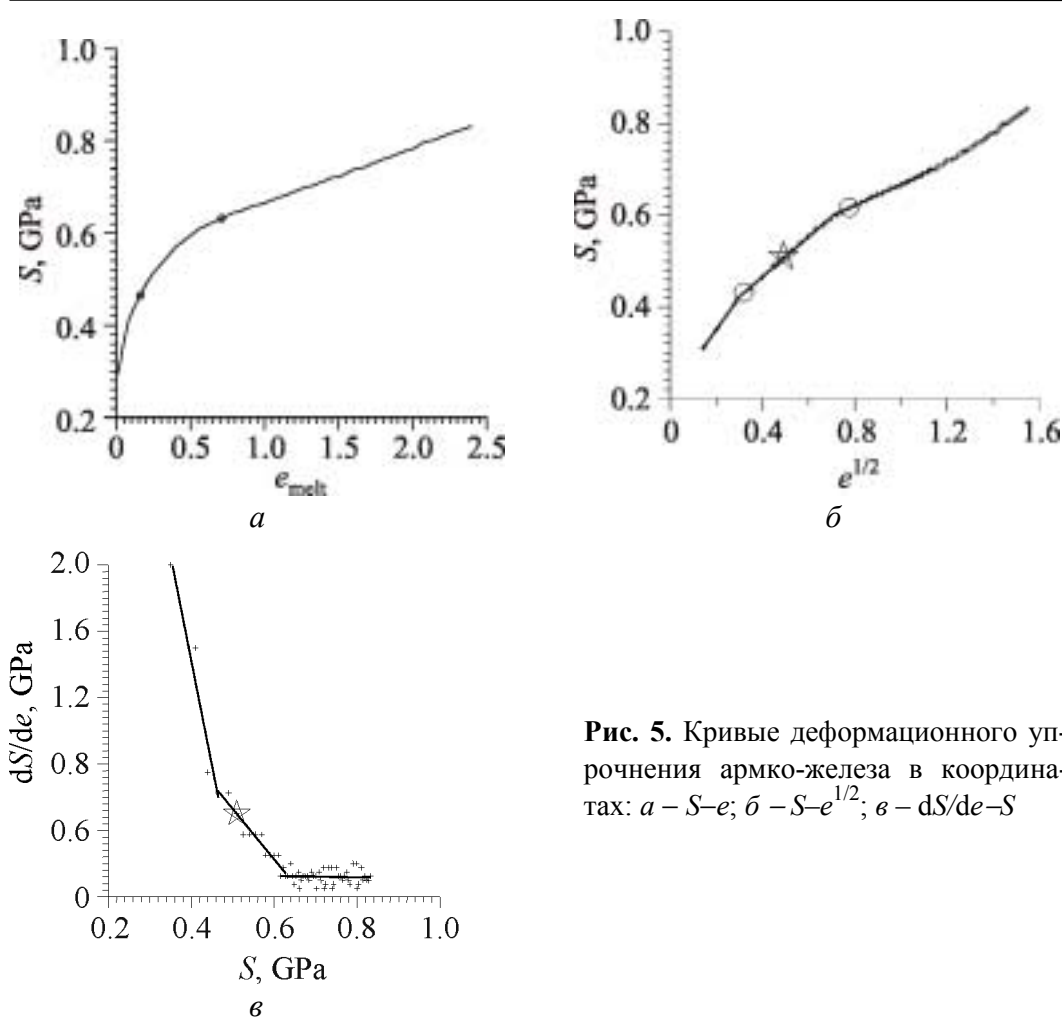


Рис. 5. Кривые деформационного упрочнения армко-железа в координатах: *a* – S – e ; *б* – S – $e^{1/2}$; *в* – dS/de – S

Поскольку оба описанных подхода достаточно хорошо работают в области средних деформаций, целесообразно сопоставить эти две методологии при анализе одного и того же объекта. Для этого нами были использованы результаты исследований В.А. Крохи [4], где приведены кривые деформационного упрочнения железа с различным содержанием углерода, испытанные на одноосное сжатие по специальной методике. Благодаря использованию специальных торцевых смазок удалось изучить кривые нагрузка – деформация в широком диапазоне деформаций (до $e \sim 2$). Кроме того, при испытаниях на сжатие исключаются недостатки кручения – неравномерное распределение деформаций по сечению.

Истинная диаграмма деформационного упрочнения железа технической чистоты представляет собой ярко выраженную параболу (рис. 5,*a*). После обработки этой кривой в координатах σ – $e^{1/2}$ (рис. 5,*б*) и $d\sigma/de$ – σ (рис. 5,*в*) выявляется стадийность на трех различных участках упрочнения. Отметим, что значения деформаций, соответствующих точкам перегиба, отвечают переходу от леса дислокаций к слабоориентированным ячейкам и от слабоориентированных ячеек – к разориентированным структурам (рис. 5,*в*).

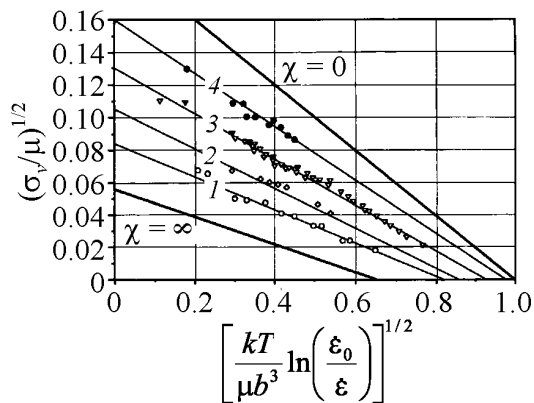


Рис. 6. Зависимость нормированного напряжения Войса от температуры и скорости деформации для разных ГЦК-металлов: 1 – Al, 2 – Ni, 3 – Cu, 4 – Ag

третьей выражен неявно, и зависимость из параболической переходит в линейную, что проявляется в искривлении третьего участка кривой.

Если рассматривать зависимость $dS/de-S$ как единое целое, обращает на себя внимание, что график на рис. 5,б напоминает гиперболу. Причем, поскольку для ОЦК-металлов параметр $n = 0.5$, гиперболическая зависимость достаточно крутая на начальной стадии упрочнения. Так же, как в случае обработки этой кривой в координатах $S - \sqrt{e}$, углы наклона при переходе от одной стадии к другой могут характеризовать коэффициенты упрочнения.

Для установления связи между параметрами упрочнения и энергией дефекта упаковки на третьей стадии У. Кокс [3] использовал зависимость нормированного напряжения Войса от температурно-скоростных параметров деформирования исследованных ГЦК-металлов, представив результаты многочисленных экспериментов в виде графиков (в координатах $\sigma_V = f(T, \dot{\epsilon})$, как показано на рис. 6). Семейство прямых линий пересекает ось напряжений при условиях, которые согласно У. Коксу характеризуют максимально возможное значение напряжения Войса σ_{V0} , наблюдаемое при минимальной температуре и максимальной скорости деформации. Сопоставляя значения параметра σ_{V0} для материалов с различной энергией дефекта упаковки, У. Кокс получил связь между этими характеристиками в виде зависимости, приведенный на рис. 7. Как видно из рисунка, значение σ_{V0} уменьшается с ростом энергии дефекта упаковки.

Сопоставим результаты, представленные на рис. 7, с данными В.Ф. Моисеева на рис. 2, где для тех же ГЦК-металлов показана зависимость параметра n от энергии дефекта упаковки. Чтобы продемонстрировать связь между этими результатами, обратим внимание на то, что в интервале деформаций, соответствующих динамическому возврату, У. Кокс проводил анализ упрочнения в рамках уравнения Войса (8), которое предполагает линейную связь между скоростью упрочнения и напряжением.

На зависимости $S-e^{1/2}$ (рис. 5,б) кружками отмечены точки, в которых наблюдается перегиб на кривой, обработанной в координатах $dS/de-S$ (рис. 5,в). Как видно из рисунка, перегибы в обоих случаях наблюдаются практически при одних и тех же деформациях. Эти перегибы на графиках соответствуют изменению структурных состояний материала.

Первые два участка на зависимости $S-e^{1/2}$ (рис. 5,б) хорошо аппроксимируются прямыми линиями, переход от второй стадии к

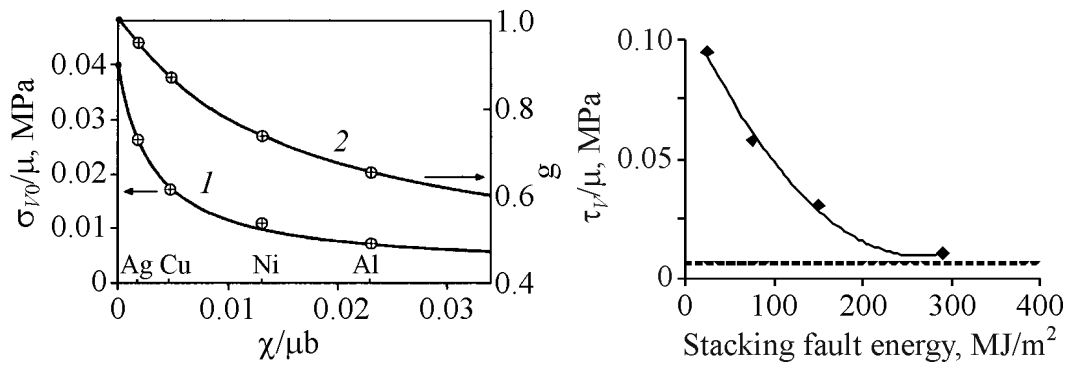


Рис. 7. Зависимость критического напряжения Войса от энергии дефекта упаковки: 1 – $\sigma_{V0}^{(0)} = 0.04\mu$, $\sigma_{V0}^{(\infty)} = 0.003\mu$, $C_1 = 0.003$, 2 – $g_0^{(0)} = 1.01$, $g_0^{(\infty)} = 0.41$, $C_2 = 0.016$

Рис. 8. Зависимость приведенного напряжения Войса от энергии дефекта упаковки, рассчитанная по величине показателя деформационного упрочнения

В рамках теории Т–М кривая упрочнения описывается зависимостью (10), которая в координатах скорость упрочнения–напряжение может быть преобразована в участок гиперболы (13).

Воспользуемся разложением степенной функции x^{-m} в ряд вблизи точки $x = x_0$:

$$x^{-m} = x_0^{-m} - mx_0^{-m-1}(x - x_0) + \dots, \quad (14)$$

которая при $x = 1$ преобразуется в линейную зависимость

$$X^{-m} = 1 - m(x - 1) + \dots \quad (15)$$

Учтем, что участок гиперболической функции, соответствующей области слаборазориентированных ячеек, где активированы процессы возврата, содержит точку, соответствующую условию Консидера $d\sigma/de|_{\sigma=\sigma_{ult}} = \sigma_{ult}$, в которой абсцисса равна ее ординате. Тогда, используя уравнения (13) и (15), получаем

$$d\sigma/de = K_{\sigma}(\sigma_{ult} - m(\sigma - \sigma_{ult})), \quad (16)$$

где σ_{ult} – истинное деформирующее напряжение в момент шейкообразования.

Поскольку напряжение Войса определяется из условия $d\sigma/de|_{\sigma=\sigma_V} = 0$, определим зависимость напряжения Войса от параметра m :

$$\sigma_V = \sigma_{ult}(1 + m)/m. \quad (17)$$

Учитывая, что максимальное напряжение σ_{ult} пропорционально модулю сдвига μ , уравнение (17) можно преобразовать к виду

$$\sigma_V/\mu = \kappa(1 + m)/m, \quad (18)$$

где κ – коэффициент пропорциональности между σ_{ult} и μ .

Принимая $\sigma_{ult} = \mu/200$ и подставляя в (18) реальные значения n , полученные В.Ф. Моисеевым для материалов с разной энергией дефекта упаковки (с учетом соотношения $m = (1 - n)/n$), получаем зависимость приведенного напряжения Войса от энергии дефекта упаковки. Для ГЦК-металлов эта зависимость показана на рис. 8. Штриховая линия соответствует приведенному напряжению Войса для ОЦК-металлов.

Сопоставляя графики, представленные на рис. 7 и 8, можно констатировать, что они имеют практически один и тот же вид. Следовательно, обе модели предсказывают одинаковое влияние энергии дефекта упаковки на характер кривой упрочнения для ГЦК-металлов.

Выводы

1. Подходы В.И. Трефилова и В.Ф. Моисеева позволяют более детально изучать ранние стадии упрочнения.
2. Подходы У. Кокса и Х. Мекинга более удобны для анализа заключительных стадий упрочнения.
3. Параболическая зависимость деформационного упрочнения при обработке в координатах $dS/de-S$ в общем случае преобразуется в гиперболу.
4. Несмотря на различие в формальном подходе к анализу кривых упрочнения в рамках теорий Т-М и К-М физическое обоснование моделей в обоих случаях сходно. Следствием этого является совпадение стадий на деформационных кривых, характеризующих дислокационные перестройки в деформированных материалах.
5. Обе модели предсказывают одинаковое влияние энергии дефекта упаковки на характер кривой упрочнения для ГЦК-металлов.

1. В.И. Трефилов, В.Ф. Моисеев, Э.П. Печковский, Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических материалов, В.И. Трефилов (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
2. В.Ф. Моисеев, Металлофиз. новейшие технол. **23**, 387 (2001).
3. U.F. Kocks, H. Mesking, Prog. Mat. Sci. **48**, 171 (2003).
4. В.А. Кроха, Кривые упрочнения металлов при холодной деформации, Машиностроение, Москва (1968).

Yu.N. Podrezov, S.A. Firstov

TWO APPROACHES TO THE ANALYSIS OF STRAIN-HARDENING CURVES

Comparison of U.F. Kocks, H. Mecking and B.I. Trefilov, V.F. Moiseev strain-hardening theories was carried out. It was established that both theories have the same basis and describe the stages of strain-hardening curves, which reflect structural evolution in deformed materials. General pattern and distinctions of these models are analyzed.

Fig. 1. Stages in strain hardening of bcc metals [1]

Fig. 2. Dependence of strain-hardening exponent n on stacking fault energy γ for different types of the crystal lattice: 1 – bcc, 2 – fcc, 3 – hcp

Fig. 3. Stages in strain hardening, curves being processed on the $d\tau/d\gamma$ – τ coordinates

Fig. 4. Real character of the fcc metal single and polycrystal hardening curves processed on the hardening rate–stress coordinates

Fig. 5. Strain-hardening curves for armco iron on the coordinates: a – S – e ; b – S – $e^{1/2}$; c – dS/de – S

Fig. 6. Dependence of normalized Voce stress on temperature and strain rate for different fcc metals: 1 – Al, 2 – Ni, 3 – Cu, 4 – Ag

Fig. 7. Dependence of critical Voce stress on stacking fault energy: 1 – $\sigma_{V0}^{(0)} = 0.04\mu$, $\sigma_{V0}^{(\infty)} = 0.003\mu$, $C_1 = 0.003$, 2 – $g_0^{(0)} = 1.01$, $g_0^{(\infty)} = 0.41$, $C_2 = 0.016$

Fig. 8. Dependence of reduced Voce stress on stacking fault energy calculated by value of strain-hardening exponent

PACS: 61.10.-i, 61.72.Yx, 81.40.Vw

Andrzej Misiuk¹, B.M. Efros²

PRESSURE-INDUCED TRANSFORMATIONS DURING ANNEALING OF SILICON IMPLANTED WITH OXYGEN

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

²A. Galkin Donetsk Physics and Technology Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine
72 R. Luxemburg Str., Donetsk 83114, Ukraine

Enhanced hydrostatic pressure (HP, up to 1.5 GPa) applied during annealing at up to 1570 K (HT) of silicon with oxygen introduced by implantation (Si:O), exerts pronounced effect on the transformation of oxygen admixture. In particular, HP affects the microstructure of Si:O and a creation of oxygen-enriched (for implanted oxygen dose, $D \leq 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) or continuous (for $D \geq 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) buried SiO_2 layers. Numerous treatment parameters contribute to the HP-induced phenomena in processed Si:O, among these are the HP-affected mobility and solubility of implanted oxygen as well as of silicon interstitials and of other implantation-induced defects and so the stability of oxygen clusters/precipitates; the misfit at the SiO_2/Si boundary is tuned by HP.

1. Introduction

Single crystalline silicon grown by the Czochralski method (Cz-Si) is the most important semiconductor used to produce integrated circuits (IC's). Cz-Si contains oxygen admixture in a concentration (c_O) up to above $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. This oxygen originates from SiO_2 crucibles in which Si melts at about 1685 K under 10^5 Pa . Oxygen is incorporated into Si mainly in the form of oxygen interstitials (O_i 's). Part of oxygen is involved in a creation of complexes/clusters during growth or cooling the Cz-Si rods. Silicon interstitials (Si_i 's) and vacancies (V 's) are also involved in growth and transformations of oxygen-related defects in processed Cz-Si [1].

Other kinds of silicon single crystals, grown by the floating zone method (Fz-Si), with much lower oxygen content ($c_O < 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), are also used to produce IC's as well as another microelectronic devices.

During processing of Cz-Si under 10^5 Pa at enhanced temperature (HT), O_i 's are subjected to transformations. At HT, when oxygen atoms become suffi-

ciently mobile, progressive clustering/precipitation of O_i 's occurs, being dependent on c_O , temperature and time (t) of processing, on the sequence of annealing steps, etc.

Implantation of oxygen into Cz-Si or Fz-Si, to produce oxygen-implanted silicon (Si:O), is widely applied to produce silicon-on-insulator (SOI) structures by the SIMOX method. Transformations of oxygen admixture in Si:O at HT remind these in Cz-Si. However, important differences exist, among them are the following: a) in effect of O_2^+ implantation even with low doses ($D \geq 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) and low energies (E , in the tenths of keV range), the structural perfection of Si matrix becomes strongly worsened; partially or fully amorphized silicon (a -Si), is created, especially near the O_2^+ projected range (R_p), and b) local oxygen concentration near R_p can reach, depending on D and E , tenths of atomic percents.

Annealing of Si:O at sufficiently high temperature leads first of all to restoration of the structural perfection of the Si lattice [2] by solid phase epitaxial growth (SPEG). Depending mostly on D and annealing temperature, spatially resolved SiO_{2-x} precipitates or even buried continuous BOX (buried silicon dioxide) layers of dose-dependent composition and structural quality are created [3].

2. Fundamentals

Hydrostatic pressure (HP) up to about 1.5 GPa, applied in our research, is about eight times lower than that resulting in the phase transformations of Si ($HP > 11 \text{ GPa}$) while it is of the same order as the stresses in the typical Si–O systems applied in microelectronics (e.g. at the SiO_{2-x} precipitate/Si matrix boundary). The temperature-induced oxygen clustering and precipitation are concomitant with stress [4,5], e.g. at the SiO_{2-x} precipitate/Si matrix boundary (chemical composition of silicon oxide forming precipitates is not stoichiometric, especially in the case of small clusters with hardly defined boundaries). This stress is related first of all to a larger volume of SiO_{2-x} (in comparison to that of the host Si atoms) formed by clustering oxygen. Other reason for internal stress is the difference in the thermal expansion coefficients of SiO_{2-x} [5] and of Si (a -Si in the case of Si:O).

This stress can be changed in the case of processing under enhanced HP of ambient or of annealing under HP (HT – HP treatment) [6,7]. In effect of the HP – HT treatment of Cz-Si with previously created oxygen precipitates, the misfit (ϵ) and so the shear stress at the SiO_{2-x} /Si boundary are changing; the same concerns processed Si:O.

The shear stress and so the misfit (ϵ) at the SiO_{2-x} precipitate/Si (or a -Si) matrix boundary are affected [7–9] by HT and HP , exerted by ambient, in accordance with

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{3K_{SiO_{2-x}}}{K_{SiO_{2-x}} + 4G_{Si(a-Si)}} \times \left[\Delta HT (\beta_{SiO_{2-x}} - \beta_{Si(a-Si)}) + HP \left(1/K_{Si(a-Si)} - 1/K_{SiO_{2-x}} \right) \right], \quad (1)$$

where ε_0 – the misfit at the SiO_{2-x} precipitate/Si (or a -Si) matrix boundary at 295 K under 10^5 Pa; $\beta_{\text{Si}(a\text{-Si})}$ and $\beta_{\text{SiO}_{2-x}}$ – coefficients of volume thermal expansion; $K_{\text{Si}(a\text{-Si})}$ and $\beta_{\text{SiO}_{2-x}}$ – bulk moduli; $G_{\text{Si}(a\text{-Si})}$ – shear modulus (the bottom indices denote the respective material), and $\Delta HT = HT_{\text{exp}} - 295$ K.

It means that the shear stress at the SiO_{2-x} /Si (a -Si) boundary is changing (typically decreases) with HT and HP (for the case of Si– SiO_2 , according to [4,9], at 295 K: $K_{\text{Si}} = 9.8 \cdot 10^{10}$ Pa; $K_{\text{SiO}_2} = 4 \cdot 10^{10}$ Pa; $\beta_{\text{Si}} \approx 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; $\beta_{\text{SiO}_2} \approx 0.16 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; $G_{\text{Si}} = 6.8 \cdot 10^{10}$ Pa). For example, in the case of $HP = 1.3$ GPa applied at room temperature, the HP -induced change of misfit at the SiO_2 /Si boundary, $\Delta\varepsilon$ ($\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0$), can be estimated as equal to about $-2.4 \cdot 10^{-3}$ [10]. However, the values of K , G and β are dependent on the kind of material (e.g. Si or a -Si, stoichiometry of SiO_{2-x} , etc), on temperature and pressure. These dependencies are not well known, especially for high temperatures and pressures. Still, the critical misfit value (ε_{cr}) for a creation of extended defects (dislocations) at the SiO_2 /Si boundary (for the SiO_2 /Si system), can be estimated as close to $1 \cdot 10^{-3}$ [11]; this value is also dependent on the precipitate dimension. Enhanced hydrostatic pressure induces $\Delta\varepsilon$ just within this range and so affects generation of the misfit-induced defects (such as dislocations) at the oxygen precipitate/Si (a -Si) matrix boundary.

The HP -induced effect on the misfit value is quite strong if compared to the HT -induced changes. For the case of spherical SiO_2 precipitates embedded in the Si matrix, the equivalent (in respect of induced $\Delta\varepsilon$) magnitudes of HT and HP can be estimated [5] from:

$$\Delta HT \sim \Delta HP \left(1/K_{\text{Si}} - 1/K_{\text{SiO}_2} \right) / \left(\beta_{\text{SiO}_2} - \beta_{\text{Si}} \right). \quad (2)$$

In respect of the induced misfit and so of shear stress at the SiO_2 /Si boundary, the effect of $\Delta HP \approx 1$ GPa is equivalent to ΔHT of about 1300 K.

«Additional» defects (for example, dislocations) at the SiO_{2-x} /Si boundary are created if the misfit at this boundary reaches the critical value for a creation of particular kind of defect. As follows from eq. (1), the ε value decreases with HT and HP for the Si matrix containing oxide clusters and precipitates (exerting compressive internal stress on the matrix at ambient conditions), so (under not too high HP) less numerous dislocations should be created in Cz-Si or in recrystallized Si in the case of Si:O treated under HT – HP .

As mentioned, creation of dislocations and of other defects at the SiO_{2-x} /Si boundary in Cz-Si or in Si:O during annealing or HT – HP treatment is dependent also on the dimension of SiO_{2-x} clusters/precipitates (less probable for small clusters [11]) and on their stoichiometry (more probable for precipitates composed of stoichiometric SiO_2 , while less – for clusters of substoichiometric composition).

Enhanced HP during annealing affects also the kind and number of nucleation sites (NC's) for clustering/precipitation of O_i , the rate of diffusion (mobility) of O_i

as well as diffusivity and stability of Si_i 's and of vacancies created or involved into the transformations of oxygen admixture.

Dependence of the diffusion coefficient of oxygen in silicon, D , on activation energy, E_a , and on pre-exponential factor, D_0 , is described by the well-known equation:

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT). \quad (3)$$

Based on DLTS study of the dissolution of oxygen clusters/precipitates under HP at 1230–1550 K, it has been concluded [12] that D in single-crystalline Si decreases by a factor of two if HP increases from 0.01 to 1 GPa. This effect has been explained assuming that oxygen diffuses in the form of connected pairs of oxygen atom and of Si_i .

Oxygen atoms are not distributed uniformly in Si:O; even in as-grown Cz-Si they create cloud-like irregularities resembling small oxygen clusters. At HT – HP such irregularities can act as the nucleation centres for oxygen precipitation in Cz-Si or Si:O.

Pressure exerted upon the Si matrix affects the concentration of interstitials to a considerable extent [13]. While HP acts on bulk silicon, the formation enthalpy of interstitials increases by $HP \Delta V_1$ (where V_1 is the value of the elastic volume expansion susceptible to the HP effect on Si_i). Therefore, under HP , the concentration of silicon interstitials, $C_{\text{Si}_i(HP)}$, can be formulated as:

$$C_{\text{Si}_i(HP)} = C_{\text{Si}_i(HP=0)} \exp(-HP \Delta V_1 / k_B HT), \quad (4)$$

where $C_{\text{Si}_i(HP=0)}$ is the concentration of Si_i 's under 10^5 Pa (no external pressure applied). It means that the concentration of Si_i decreases under HP .

The formation energy (E_V) for a vacancy in silicon equals ~ 3 eV under 10^5 Pa. E_V decreases almost linearly with pressure, by 1 eV for $HP = 5$ GPa [14]. Similar estimations were reported for a silicon divacancy (V_2). A pressure reduces the V_2 formation energy by about 1.2 eV, from 4.2 eV at 10^5 Pa to 3 eV at 5 GPa. It means that pressure exerts a relatively strong effect on vacancy formation in Si; this is consistent with the reported effect of compressive stress on the dopant-vacancy diffusion in silicon [15]. A decrease in the V and V_2 formation energies under HP can be attributed to reduced distances between Si atoms.

It is generally accepted that Si_i in Si diffuses much faster than vacancy [16]. Diffusivity of dopant-interstitial pairs in a compressive medium decreases, while that of dopant-vacancy pairs increases.

The formation of clusters of few oxygen and silicon atoms represents the first stage of oxygen precipitation in crystalline or amorphous silicon [17]. Such clusters can either grow or dissolve depending on their dimension, oxygen concentration, temperature and so on. The most important parameter for nucleation of clusters is the temperature dependent degree of oxygen supersaturation defined as the ratio between the actual concentration of interstitial oxygen and its solubility limit (c_{OI}) defined as:

$$c_{OI} = F \exp(-\Delta H_s/kT), \quad (5)$$

where F is the constant equal to $9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ and $\Delta H_s = 1.52 \text{ eV}$ is the dissolution enthalpy.

Nucleation occurs in the regions where few O_i 's are close to each other (homogeneous nucleation) or at lattice defects (heterogeneous nucleation). Just homogeneous nucleation plays the most important role in the case of Cz-Si processed for microelectronic applications.

A very important parameter is the critical radius (r_c) of NC, i.e. the limiting value for sufficiently large NC to grow further upon annealing. Those NC's with $r < r_c$ will dissolve in the Si matrix while the larger ones grow further.

The r_c value increases rapidly with temperature, especially for $HT/HT_s^p > 0.7$ (HT_s^p means processing temperature at which all available oxygen will be fully dissolved in the matrix).

The critical radius of oxygen precipitates in Si depends on numerous parameters [13,18]:

$$r_c = 2\sigma \left\{ \left[(1 + \delta - \Phi)^3 x k_B HT / V_{HP} \right] \ln \left[c_O / c_O^* (c_V / c_V^*)^\beta (C_{Si_i}^* / C_{Si_i})^\gamma \right] \right\}^{-1}, \quad (6)$$

where c_O , c_V , and C_{Si_i} are the concentrations of O_i 's, V 's and of Si_i 's in the silicon crystal; the same symbols but with asterisk mean the equilibrium concentrations of O_i 's, V 's and of Si_i 's, respectively; k_B means the Boltzmann constant; σ – the interfacial energy per unit area; δ – the linear misfit between the silicon lattice and SiO_{2-x} precipitate; Φ – the constrained strain; V_{HP} – the volume of SiO_{2-x} precipitate; x – the number of oxygen atoms in SiO_{2-x} precipitate; β – the number of absorbed V 's, and γ – the number of injected Si_i 's.

Based on eq. (6) one can conclude that decreased concentration of Si_i 's leads to the reduced value of r_c . This would mean that smaller oxygen clusters or precipitates are expected to be generated in Cz-Si/Si:O if treated under HP and that these clusters can be more stable under HT – HP [19].

While it is clear that HP influences a lot of Si (Si:O) parameters (such as c_{OI} , c_O^* , $C_{Si_i}^*$ and c_V^*), affecting in turn the r_c value, no analytical expression explaining the dependence of r_c on HP has been proposed as so far (the quantitative data are difficult to be extracted from eq. (6) also because the knowledge concerning the values of numerous parameters in this equation and of their dependence on HP , HT is lacking).

In the case of comparatively large oxygen precipitates, the misfit at the defect/matrix boundary can reach the critical value for a creation of a defect of particular kind, so defects (dislocations, for example) are created at the SiO_{2-x} /Si boundary. The ϵ value decreases with HT and HP for Si (Si:O) containing oxide clusters exerting compressive internal stress on the matrix at ambient conditions, so less dislocations are usually created in Cz-Si treated at HT – HP .

3. Experimental details

To prepare Si:O, the 001 or 111 oriented Cz-Si or Fz-Si wafers were implanted with O_2^+ ($D \leq 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $E \leq 200 \text{ keV}$).

The Si:O samples were subjected to *HT–HP* treatments at up to 1570 K under *HP* up to 1.5 GPa in argon atmosphere, usually for up to 5 h in a specially designed high temperature–high pressure apparatus [20]. Sample cooling, from *HT* to about 500 K, lasted for about 10 min.

Distribution of implanted oxygen in processed Si:O was determined by secondary ions mass spectrometry (SIMS). Defects produced in Si:O at processing were revealed by transmission electron microscopy (TEM). Photoluminescence (PL) spectra were recorded at liquid helium temperatures using Ar laser excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$).

4. Results and discussion

The effects of *HT–HP* treatment on Si:O are of interest for microelectronics. This follows from the recently reported decreased formation of dislocations in Si:O annealed under *HP* within the specific *HT* ranges, in comparison to the case of annealing under 10^5 Pa [21]. Just dislocations exert most detrimental effect on the SOI structures, especially on SOI produced by oxygen implantation (the SIMOX structures).

In spite of considerable research effort [22–30], the understanding of the *HT–HP* induced effects in Si:O is still far from being complete.

Impact of the *HT–HP* treatment on Si:O is dependent on the numerous implantation – (mainly on D and E) and treatment-related parameters (*HT*, *HP* and t) [23–29]. Most important is, however, the dose of implanted oxygen atoms. Below presented results concern two most typical kinds of Si:O. The first one is represented by Si:O prepared by implantation with $D \leq 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, with spatially resolved SiO_{2-x} precipitates formed in effect of post-implantation processing and the second one – by Si:O with semicontinuous or continuous SiO_{2-x} layer created in effect of processing (the case of Si:O prepared by implantation with $D \geq 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). The effect of *HT–HP* processing on SOI with well defined BOX layers is also presented.

4.1. Effect of *HT–HP* treatment on Si:O prepared by low dose implantation

Individual SiO_{2-x} precipitates embedded in the Si matrix are created at processing of Si:O prepared by oxygen implantation with comparatively low O_2^+ doses (for the case of $D \leq 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) [20,22,24,26,27,29–34].

Annealing of Si:O ($D \leq 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) at 1230–1400 K under 10^5 Pa leads to a creation of numerous extended defects (dislocations), originating from stress exerted by SiO_{2-x} precipitates on the Si matrix. The presence of dislocations is evidenced by TEM observations (Fig. 1,*b*) and by detection of the dislocation related PL peaks, among them the D1 peak at about 0.81 eV for annealed/*HT–HP* treated Si:O (Fig. 2).

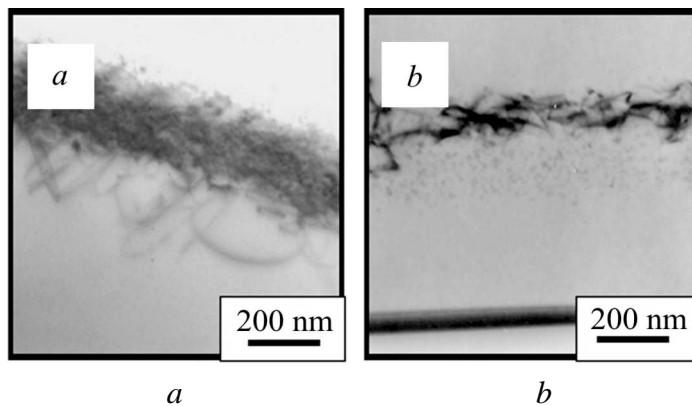


Fig. 1. TEM images of 001 oriented Cz-Si:O ($E = 200$ keV, $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), annealed/treated for 5 h at 1230 K under 1.02 GPa (*a*) and for 10 h at 1400 K under 10^5 Pa (*b*)

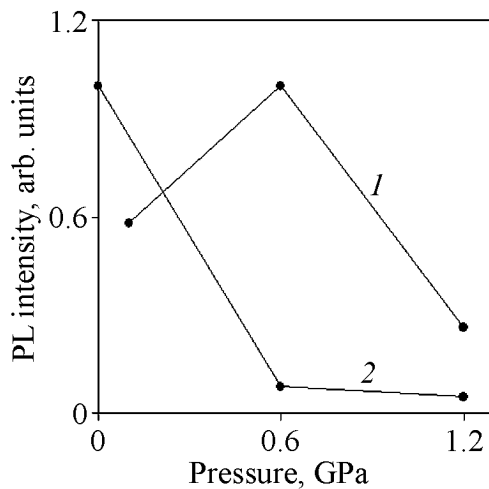


Fig. 2. Relative intensity of *D1* dislocation-related PL line at 0.81 eV for 001 oriented Cz-Si:O ($E = 200$ keV, $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), processed for 5 h at 1270 K (*1*) and 1400 K (*2*) under different *HP* up to 1.2 GPa

This means that the misfit at the $\text{SiO}_{2-x}/\text{Si}$ boundary reaches the critical value for a creation of dislocations at SiO_{2-x} precipitates with radii exceeding the critical r_c value (compare eqs (1) and (6)). While just this mechanism of a creation of dislocations seems to be the most important in the considered case, it is not the unique explanation of the effects observed. Other mechanism of a creation of extended defects (such as stacking faults, SF's) in Si:O at annealing/*HT-HP* treatment is related to the condensation of nonequilibrium silicon interstitials emitted during growth of SiO_{2-x} into the Si bulk.

As follows from TEM images, the treatment under *HP* at about 1270 K of Si:O prepared by oxygen implantation with $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ also leads to a creation of

dislocations (see Fig. 1,*a*). This is confirmed by the presence of *D1* peaks at 0.81 eV of comparatively high intensity in the PL spectra of Si:O processed under *HP* (Fig. 2).

In the case of processing at 1400 K, the intensity of these dislocation-related PL lines definitely decreases with *HP* (Fig. 2). This means that the misfit at the $\text{SiO}_{2-x}/\text{Si}$ boundary does not exceed the critical value for producing dislocations for the majority of oxygen precipitates, with the radii still not reaching the critical values.

The same results from TEM data: dislocations are much less numerous in Si:O processed for 5 h at 1400 K under *HP* (Fig. 3).

While about 250 nm thick near-surface zone in Si:O ($D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) annealed for 10 h at 1400 K under 10^5 Pa contains SiO_{2-x} precipitates and dislocations (see Fig. 1,*b*) located at about 0.5 μm depth, much less or even no dislocations are detected in the case of treatment of these samples at 1400 K under 0.1 GPa and, especially, under 0.6 and 1.2 GPa (compare Fig. 3,*a* with Fig. 3,*b,c*).

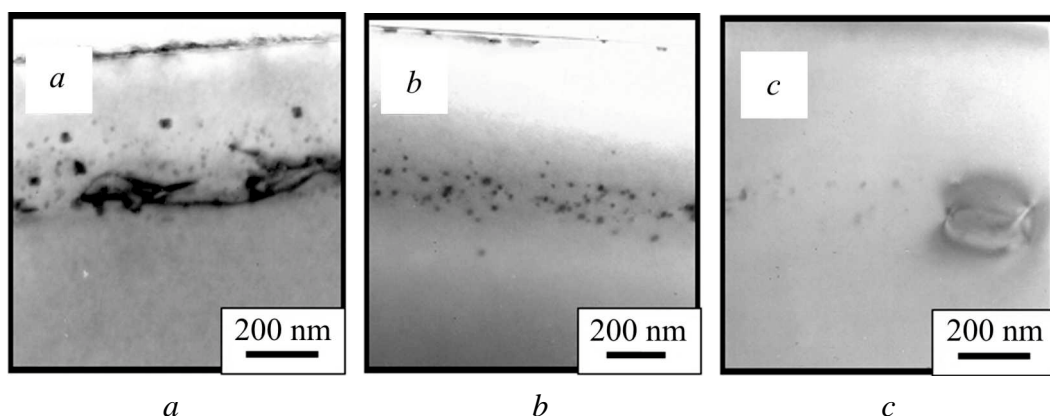


Fig. 3. TEM images of 001 oriented Cz-Si:O ($E = 200$ keV, $D = 1 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$), annealed/treated for 5 h at 1400 K under 0.1 GPa (a), 0.6 GPa (b) and 1.2 GPa (c)

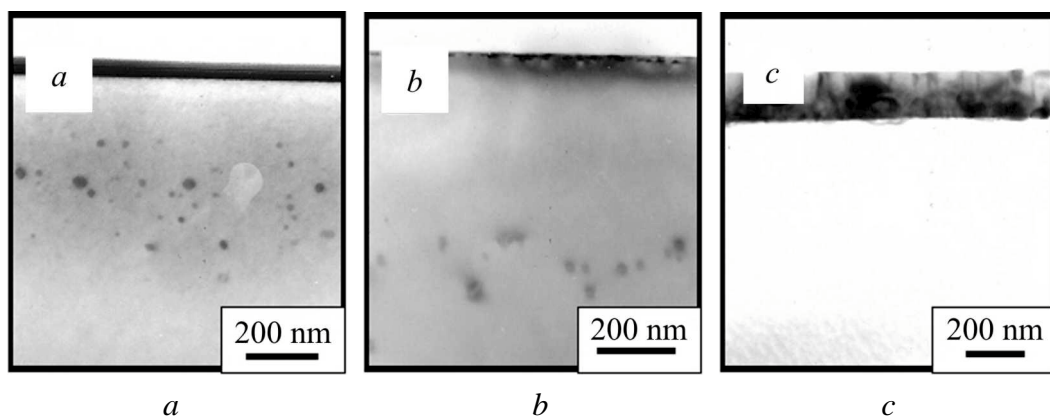


Fig. 4. TEM images of 001 oriented Cz-Si:O ($E = 200$ keV, $D = 1 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$), annealed/treated for 1 h at 1470 K under 1 GPa (a), under 1.5 GPa (b) and for 2 h at 1550 K under 1.5 GPa (c)

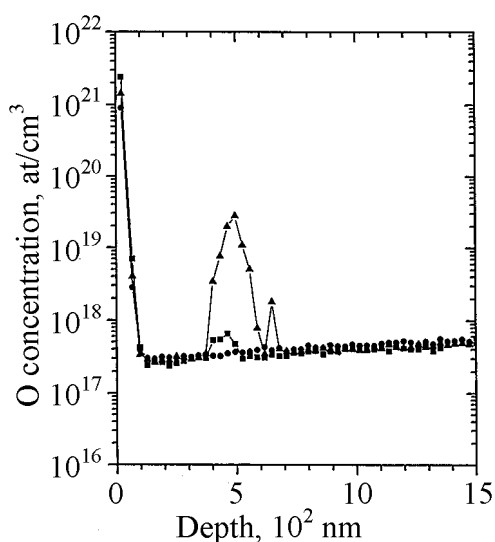


Fig. 5. SIMS depth profile of oxygen in 001 oriented Cz-Si:O ($E = 200$ keV, $D = 1 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$), processed for 5 h at 1570 K under 0.01 GPa (—●—), 0.6 GPa (—■—) and 1.2 GPa (—▲—)

Dislocations are practically absent also in the case of Si:O samples ($D = 1 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$) treated for 1 h at 1470 K under 1 and 1.5 GPa (Fig. 4,a,b). More prolonged processing produces, however, strongly disturbed area just at the sample surface (Fig. 4,c). This is probably related to a very rapid SPEG process at 1550 K producing badly oriented Si crystallites.

At 1400 K and at higher temperatures the implanted oxygen is subjected to partial dissolution in the Si matrix (Figs 3,c, 4,c), probably entering the interstitial positions (at these conditions the O–Si solid solution becomes undersaturated with oxygen).

As results from the SIMS depth profiles (Fig. 5), the concentration of oxygen near R_p after processing for 5 h at 1570 K is strongly dependent on HP [27], evidencing decreased solubility of oxygen in Si under HP or/and its decreased diffusivity rate under HP . This observation contradicts the conclusions drawn on the basis of theoretical calculations, suggesting rather a linear decrease of the diffusion barrier with HP [35].

TEM images of processed Si:O samples containing the 10 times higher amount of implanted oxygen ($D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) are presented in Fig. 6.

Processing at 1400 K both under 10^5 Pa and 1.2 GPa as well as short time processing at 1550 K under 1.5 GPa results in a presence of dislocations (Fig. 6,a–c). In the latter case the dislocation density is comparatively low (Fig. 6,c).

Dislocations were not created in the case of Si:O samples ($D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) treated for 5 h at 1570 K under 0.01 GPa (Fig. 6,d). Relatively large oxide precipitates, of up to 0.1 μm dimensions, are detected in Si:O treated at these conditions; numerous dislocation loops are seen in the same samples treated at 1570 K under 1.2 GPa (Fig. 6,e).

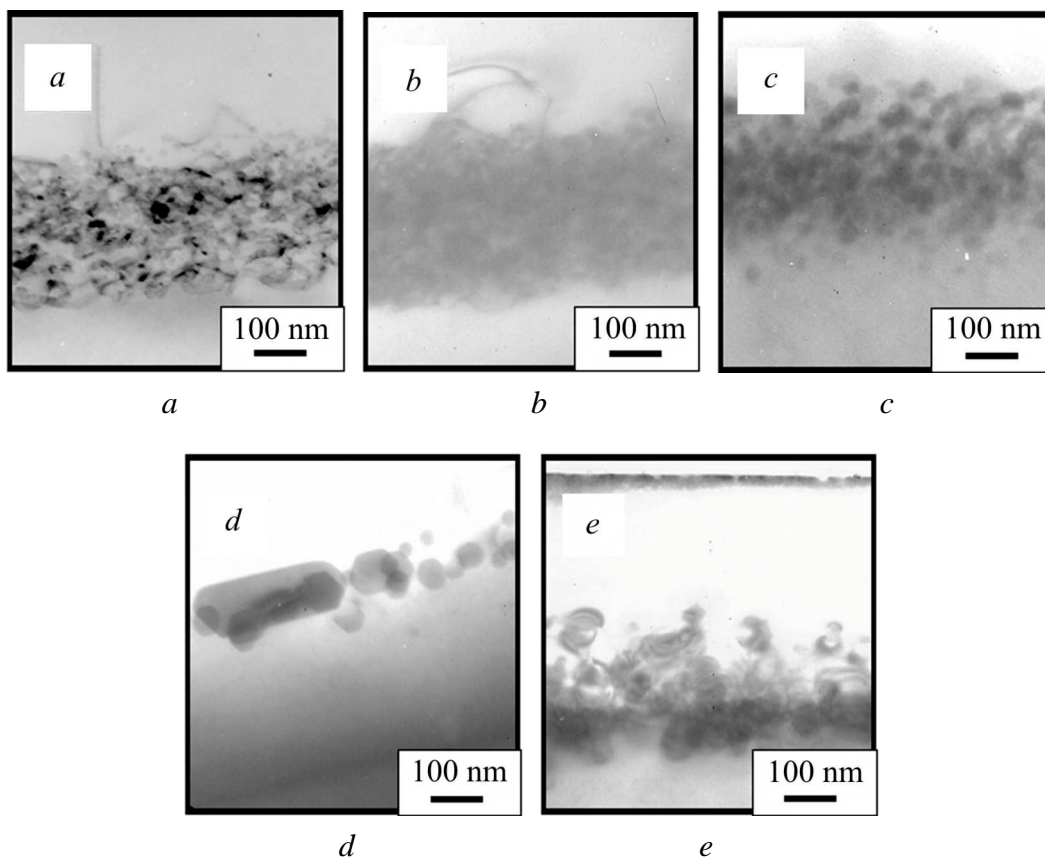


Fig. 6. TEM images of 001 oriented Cz-Si:O ($E = 200 \text{ keV}$, $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), annealed/treated for 5 h at 1400 K under 10^5 Pa (a), 1.2 GPa (b) and for 15 min at 1550 K under 1.5 GPa (c), for 5 h at 1570 K under 0.01 GPa (d) and 1.2 GPa (e)

The presence of dislocations in the Cz-Si:O sample treated at 1570 K under the highest pressure is most probably caused by the «overcompensation» of the «volume-related» misfit at the precipitate/matrix boundary (dependent on the difference of the relative volumes of Si and SiO_{2-x}) by the «HP-related» misfit of the opposite sign [29].

TEM observation concerning the HP-related decrease of dislocation density has been confirmed by PL measurements. In Si:O prepared by oxygen implantation with D over the $1 \cdot 10^{16}$ – $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ range and treated for 5 h at 1400–1470 K under sufficiently high HP the intensity of dislocation-related D1 peaks at 0.81 eV decreases with HP [23]. The treatments at $\leq 1400 \text{ K}$ –HP, as well as at $> 1400 \text{ K}$ –HP but of short duration, result, however, in the presence of dislocations.

The treatment of Si:O at temperatures close to the melting point of silicon results generally in disappearance of dislocation related PL while the PL lines at about 1.1 eV, related to the interband transitions, become detectable. This confirms dissolution of oxygen clusters at so severe treatment conditions.

4.2. Effect of HT–HP treatment on Si:O prepared by high dose implantation

Semicontinuous or continuous SiO_2 layers (often containing Si inclusions) are formed in Si:O prepared by oxygen implantation with sufficiently high doses ($D \geq 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) and subjected to annealing at $\geq 1230 \text{ K}$ (processing at $\geq 1550 \text{ K}$ is usually recommended). Some data concerning the effects of HT–HP treatment on Si:O prepared by O_2^+ implantation ($D \geq 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) are presented below (see also [23–29,31,32,36–39]).

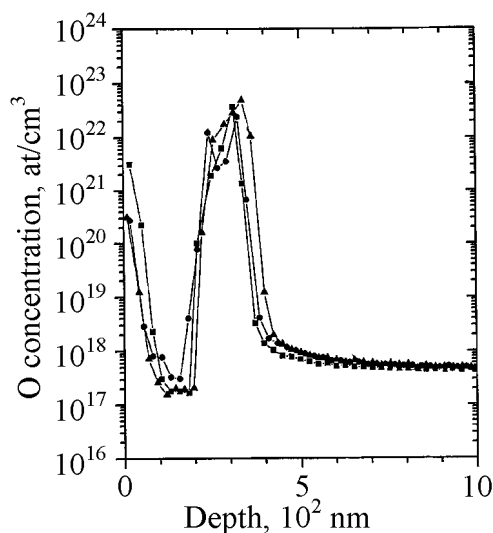


Fig. 7. SIMS depth profile of oxygen in 111 oriented Fz-Si:O ($E = 170 \text{ keV}$, $D = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), processed for 5 h at 1570 K under 0.01 GPa (—●—), 0.6 GPa (—■—) and 1.2 GPa (—▲—)

The as-implanted Fz-Si:O samples ($D = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $E = 170 \text{ keV}$) indicated no PL peaks. Annealing of Fz-Si:O at 1230 K under 10^5 Pa results in weak dislocation-related PL at about 0.81 eV. The concentration of dislocations increases with pressure in the case of HT–HP treatment at 1230 K; this increase is not linear with respect to HP [26]. Numerous non-radiative recombination centers are created in heavily oxygen implanted Si:O annealed/treated at $< 1230 \text{ K}$. Annealing at 1470 K under 10^5 Pa resulted in rather strong dislocation-related PL at about 0.81 eV; no dislocations were observed after the same treatment but under 1.2 GPa.

The SIMOX-like structure prepared by oxygen implantation into Fz-Si with $D = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $E = 170 \text{ keV}$ and treated

for 5 h at 1570 K under 10^7 Pa–1.2 GPa, indicates the presence of well-defined buried SiO_2 layers (BOX); their widths are only slightly dependent on HP (Fig. 7).

The microstructure of the buried silicon dioxide layers in such samples remains, however, to be strongly dependent on *HT* and *HP* (Fig. 8).

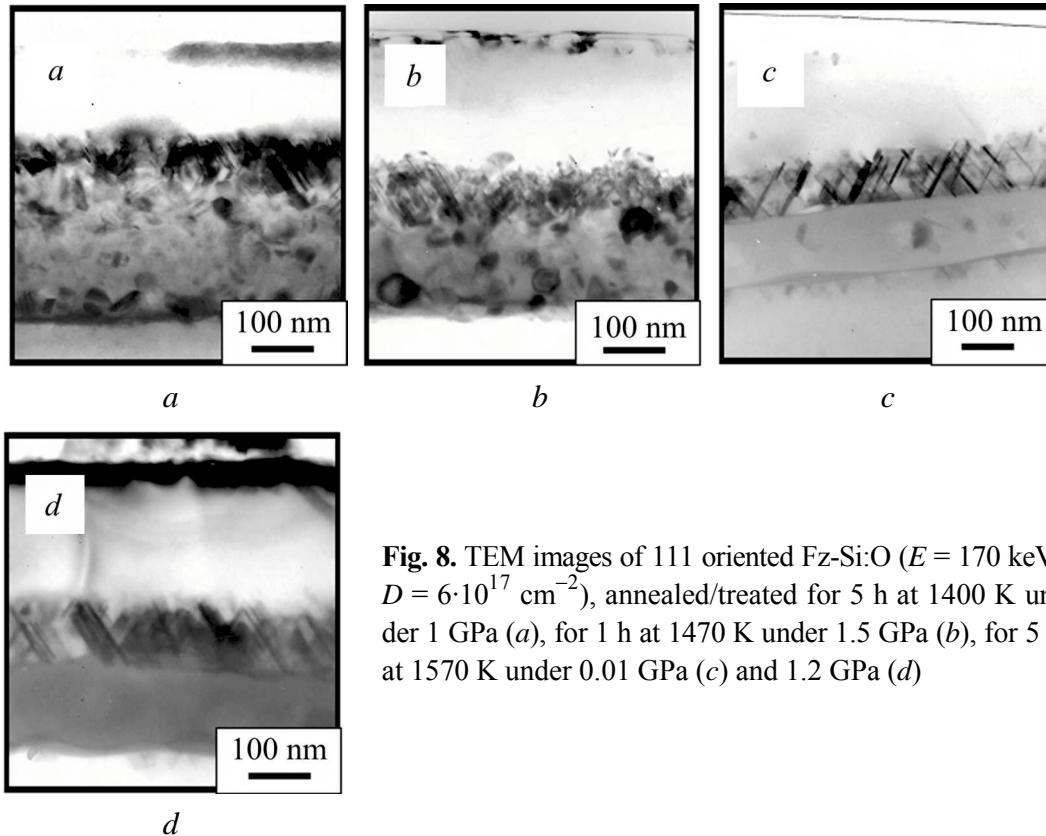


Fig. 8. TEM images of 111 oriented Fz-Si:O ($E = 170$ keV, $D = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), annealed/treated for 5 h at 1400 K under 1 GPa (*a*), for 1 h at 1470 K under 1.5 GPa (*b*), for 5 h at 1570 K under 0.01 GPa (*c*) and 1.2 GPa (*d*)

Processing of Si:O ($D = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $E = 170$ keV) at 1400–1570 K results in a creation of about 130 nm thick buried SiO_2 layer (Fig. 8). Highly defected near-surface zone of about 100 nm thickness has been created just above the SiO_2/Si interface after processing at 1400–1470 K (Fig. 8,*a,b*). The non-symmetric distribution of defects on both sides of the BOX layers, is evidently related to the worsened, in effect of implantation, perfection of near-surface Si layer, shot through by implanted ions. The treatments at 1570 K but under 0.01 or 1.2 GPa produce the buried SiO_2 layer containing almost no inclusions. However, the 100 nm thick disturbed zone with numerous microtwins is formed near the sample surface (Fig. 8,*c,d*). The short time treatment at slightly different conditions produces the well-defined BOX layer but still with numerous Si inclusions and microtwins created near the surface [28,29].

The treatment at 1230/1400 K under 1.2 GPa of Si:O prepared by even higher dose oxygen implantation ($D = 1\text{--}2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $E = 50$ keV) leads to a creation of well-defined continuous near-surface SiO_2 layer. Numerous dislocations are created in such samples; their density decreases with *HT*.

Processing of Si:O prepared by oxygen implantation with $D = 1.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ($E = 50 \text{ keV}$) for 5 h at 1400 K under 1.2 GPa produces numerous precipitates of about 20 nm diameter as well as dislocations just below a BOX layer. The treatment of the same sample at 1570 K under 10^7 Pa resulted in a creation of the perfect BOX layer, while crystalline inclusions with propagating microtwins have been detected within the BOX layer in Si:O processed under 1.2 GPa [29].

The microstructure of Si:O prepared by implantation with the highest oxygen doses applied ($D = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $E = 50 \text{ keV}$) is also strongly dependent on HP and HT applied during the treatments.

The treatment at 1230 K under 1.2 GPa produced dislocations propagating to about 0.5 μm depth.

The similar treatment but at 1400 K of the same Si:O ($D = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $E = 50 \text{ keV}$) produced almost perfect BOX layer, with some irregularities (precipitates) being still detectable at its bottom surface.

It is interesting to note that the HT – HP processing of the SOI structure prepared by bonding (0.5 μm thick Si–0.4 μm thick SiO_2 –bulk 001 oriented Si) does not affect the crystallographic perfection of such structure (Fig. 9).

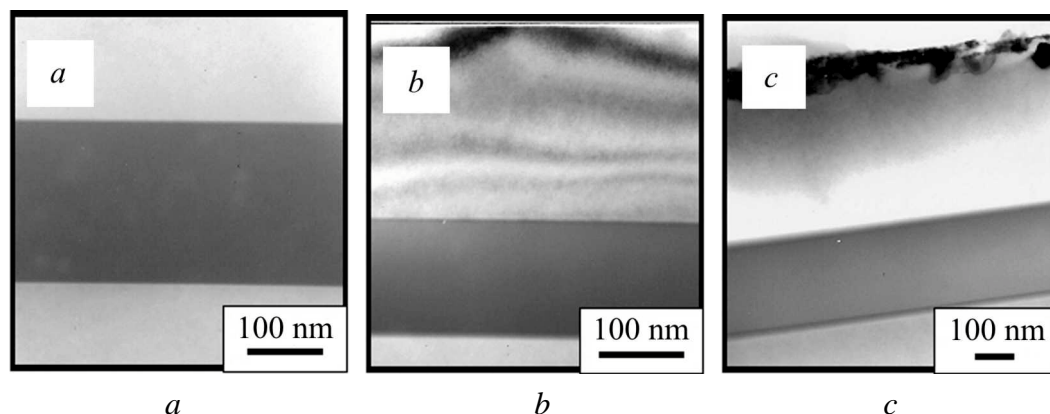


Fig. 9. TEM images of 001 oriented SOI structures, annealed/treated for 5 h at 1570 K under 0.01 GPa (a), 0.6 GPa (b) 1.2 GPa (c)

It follows that, in the case of SIMOX-like structures prepared by implantation, especially with $D \leq 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, enhanced HP applied at processing affects strongly the process of recrystallization of a -Si produced by oxygen implantation and so the creation of buried SiO_2 layer. Well-defined SiO_2 precipitates are created within the implantation-disturbed areas while much less dislocations and of other extended defects are formed at the first stage of the HT – HP treatment. Under the highest hydrostatic pressure, equal in our experiments up to about 1.5 GPa, these precipitates remain to be fully or partially isolated even after prolonged processing, so recrystallization of remaining a -Si can result in a creation of numerous extended defects (such as microtwins and silicon precipitates), also within the BOX layer.

It is interesting to note that the *HT-HP* treatment of Si:O prepared by oxygen implantation with $D \geq 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ at low energy ($E \leq 50 \text{ keV}$) results in PL also in the visible light region, related to the presence of defects, probably of oxygen deficient centers [40].

5. Conclusions

Processing of Si:O and related structures under enhanced hydrostatic pressure results in the specific structural transformations.

The near surface oxygen-enriched layer in Si:O is strongly disturbed just after implantation. The SiO_{2-x} agglomerates are formed at processing, serving subsequently as the nucleation centers for further growth of oxide and, in the case of sufficiently high doses of implanted oxygen, of the BOX-like SiO_2 layer. Dislocations at the SiO_2/Si boundary are created if the misfit at the defect/matrix boundary reaches the critical value for a creation of the particular defect kind. The misfit value decreases with *HT* and *HP* for bulk Si containing oxide clusters or precipitates (exerting compressive internal stress on the matrix at ambient conditions), so less dislocations are created in Si:O processed at *HT-HP*. The creation of dislocations and of other defects at the $\text{SiO}_{2-x}/\text{Si}$ boundary during annealing or *HT-HP* treatment is dependent also on dimension of SiO_{2-x} precipitates (less probable for the smaller ones) and on their stoichiometry (more probable for stoichiometric SiO_2).

Numerous treatment parameters contribute to the *HP*-induced effects in *HT-HP* treated Si:O, among them:

- mobility and solubility of implanted oxygen as well as of silicon interstitials and of other implantation-induced defects (such as vacancies) are dependent on *HT* and *HP*;
- stability of oxygen agglomerates is dependent on *HP*;
- the misfit at the $\text{SiO}_{2-x}/\text{Si}$ boundary is tuned by *HP*.

Some effects induced by the treatment of Si:O under enhanced hydrostatic pressure raise hopes for its practical application.

The author thanks D. Sc. A. Barcz, Dr J. Ratajczak, and Mr M. Prujarczyk (Institute of Electron Technology, Warsaw, Poland), Dr I.V. Antonova (ISP, RAS, Novosibirsk, Russia), and m. sc. B. Surma (IEMT, Warsaw, Poland) for technical assistance, experimental data and valuable discussion.

1. A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella, J. Appl. Phys. **77**, 4169 (1995).
2. J.P. de Souza, C.A. Cima, P.F.P. Fichtner, H. Boudinov, J. Appl. Phys. **95**, 877 (2004).
3. J.S. Jeong, P. Anderson, S. Seraphin, J. Mater. Res. **18**, 2177 (2003).
4. J. Jung, M. Lefeld-Sosnowska, Phil. Mag. **A50**, 233 (1984).
5. A. Misiuk, L.I. Datsenko, B. Surma, V.P. Popov, in: Proc. ESSDERC'94, C. Hill, P. Ashburn (Eds), Editions Frontiers (1994), p. 243.

6. A. Misiuk, *Solid State Phen.* **19&20**, 387 (1991).
7. A. Misiuk, P. Zaumseil, ECS/ESSDERC Symp. ALTECH 95, Electrochem. Soc. Proceed. **95-30** (1995), p. 194.
8. A. Misiuk, P. Zaumseil, I.V. Antonova, J. Bak-Misiuk, E. Bugiel, J. H^ortwig, A. Romano-Rodriguez, in: Proc. Conf. DRIP VII, Templin, Germany, 1997, I. Rechenberg, J. Donecker (Eds), Institute of Physics Conf. Ser. **160**, 273 (1997).
9. J. Jung, *Phil. Mag.* **A50**, 257 (1984).
10. J. Bak-Misiuk, A. Misiuk, K. Klima, K. Kucharski, M. Skibska, in: Defects in Crystals, E. Mizera (Ed.), World Scientific, Singapore (1988), p. 359.
11. M.F. Ashby, J. Johnson, *Phil. Mag.* **20**, 1009 (1969).
12. I.V. Antonova, A. Misiuk, V.P. Popov, L.I. Fedina, S.S. Shaimeev, *Physica* **B225**, 251 (1996).
13. J. Vanhellemont, C. Claeys, *J. Appl. Phys.* **62**, 3960 (1987); Erratum: *J. Vanhellemont, C. Claeys, J. Appl. Phys.* **71**, 1073 (1992).
14. V.G. Zavodinsky, A.A. Gnidenko, A. Misiuk, J. Bak-Misiuk, *J. Semiconductors* **38**, 1281 (2004).
15. H. Park, K.S. Jones, J.A. Slinkman, M.E. Law, *J. Appl. Phys.* **78**, 3664 (1995).
16. M. Griebel, L. Jager, A. Voigt, *Solid State Phen.* **95-96**, 35 (2004).
17. A. Sassella, *Solid State Phen.* **85-86**, 285 (2002).
18. J. Vanhellemont, O. De Gryse, P. Clauws, *Solid State Phen.* **95-96**, 263 (2004).
19. Jin Xu, Deren Yang, Xiangyang Ma, Duanlin Que, A. Misiuk, *Physica* **B340-342**, 1041 (2003).
20. A. Misiuk, *Mater. Phys. Mech.* **1**, 119 (2000).
21. A. Misiuk, H.B. Surma, I.V. Antonova, V.P. Popov, J. Bak-Misiuk, M. Lopez, A. Romano-Rodriguez, A. Barcz, J. Jun, *Solid State Phen.* **69-79**, 345 (1999).
22. A. Misiuk, B. Surma, J. Bak-Misiuk, A. Wnuk, J. Jagielski, in: Proc. V Int. Conf. on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, ASDAM 2004, Slovakia, J. Oswald, S. Hascik (Eds), IEEE Catalog No. 04EX867 (2004), p. 171.
23. A. Misiuk, A. Barcz, J. Ratajczak, J. Katcki, J. Bak-Misiuk, L. Bryja, B. Surma, G. Gawlik, *Cryst. Res. Technol.* **36**, 933 (2001).
24. A. Misiuk, J. Katcki, J. Ratajczak, V. Raineri, J. Bak-Misiuk, G. Gawlik, L. Bryja, J. Jun, in : Atomic Aspects of Epitaxial Growth; M. Kotrla, N.I. Papanicolau, D.V. Vvedensky, T. Luc Wille (Eds), Kluwer Academic Publishers (2002), p. 457.
25. A. Misiuk, J. Bak-Misiuk, L. Bryja, J. Katcki, J. Ratajczak, J. Jun, B. Surma, *Acta Phys. Polon.* **A101**, 719 (2002).
26. A. Misiuk, L. Bryja, J. Katcki, J. Ratajczak, *Optica Applicata* **32**, 397 (2002).
27. A. Misiuk, A. Barcz, J. Ratajczak, I.V. Antonova, J. Jun, *Solid State Phen.* **82-84**, 115 (2002).
28. A. Misiuk, A. Barcz, J. Ratajczak, L. Bryja, *J. Mater. Sci.: Mater. Electr.* **14**, 295 (2003).
29. A. Misiuk, J. Ratajczak, J. Katcki, I.V. Antonova, in: Science and Technology of Semiconductor-on-Insulator Structures, Flandre et al. (Eds), Kluwer Academic Publishers (2005), p. 91.
30. A. Misiuk, J. Bak-Misiuk, I.V. Antonova, V. Raineri, A. Romano-Rodriguez, A. Bachrouri, H.B. Surma, J. Ratajczak, J. Katcki, J. Adamczewska, E.P. Neustroev, *Comput. Mater. Sci.* **21**, 515 (2001).

31. A. Misiuk, A. Barcz, J. Ratajczak, M. Lopez, A. Romano-Rodriguez, J. Bak-Misiuk, H.B. Surma, J. Jun, I.V. Antonova, V.P. Popov, *Mater. Sci. Eng.* **B73**, 134 (2000).
32. J. Bak-Misiuk, I.V. Antonova, A. Misiuk, J. Domagala, V.P. Popov, V.I. Obodnikov, J. Härtwig, A. Romano-Rodriguez, A. Bachrouri, *J. Alloys Comp.* **328**, 181 (2001).
33. B. Surma, L. Bryja, A. Misiuk, G. Gawlik, J. Jun, I.V. Antonova, M. Prujczyk, *Cryst. Res. Technol.* **36**, 943 (2001).
34. B. Surma, A. Misiuk, J. Härtwig, A. Wnuk, A. Bukowski, I.V. Antonova, *J. Alloys Comp.* **362**, 269 (2004).
35. V. Gusakov, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S2285 (2005).
36. I.V. Antonova, V.P. Popov, J. Bak-Misiuk, J. Domagala, A. Misiuk, V.I. Obodnikov, A.K. Gutakovskii, A. Romano-Rodriguez, *Intern. Conf. Solid State Crystals 2000: Growth, Characterization and Application of Single Crystals*, A. Rogalski, K. Adamiec, P. Madejczyk (Eds), *Proc. SPIE* **4412** (2001), p. 120.
37. A. Misiuk, L. Bryja, J. Bak-Misiuk, J. Ratajczak, I.V. Antonova, V.P. Popov, *Cryst. Eng.* **5**, 155 (2002).
38. B. Surma, A. Misiuk, L. Bryja, I.V. Antonova, V.P. Popov, *Molecular Physics Reports* **36**, 170 (2002).
39. A. Misiuk, J. Bak-Misiuk, B. Surma, *Radiation Effects & Defects in Solids* **158**, 407 (2003).
40. L. Skuja, in: *Defects in SiO₂ and related dielectrics: science and technology*, G. Paccioni, L. Skuja, D.L. Grissom (Eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000), p. 73.

PACS: 62.20.Fe

V.V. Stolyarov^{1,3}, U.Kh. Ugurchiev¹, I.B. Trubitsyna², S.D. Prokoshkin²,
E.A. Prokofiev³

SEVERE ELECTROPLASTIC DEFORMATION OF TiNi ALLOY

¹Mechanical Engineering Research Institute of RAS
M. Kharitonievski lane 4, Moscow, 101990, Russia
E-mail: vlst@yauza.ru

²Moscow State Institute of Steel and Alloys
Leninsky prosp. 4, Moscow, 19049, Russia

³Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University
K. Marx str. 12, Ufa, 450025, Russia

Opportunity of electropulse impact application to increase deformability of the hard deformed alloy during severe plastic deformation is examined. For the first time display of electroplastic effect (EPE) in coarse-grained TiNi alloy with shape memory effect is investigated. It is shown that EPD by cold rolling significantly increases total and single strain to failure. The formation of amorphous, nanocrystalline and UFG structures by EPD depends on the pulse current density that is critical parameter of the new method.

Introduction

Increase of deformability for structure materials, especially hard deformed and nanostructured alloys, is the urgent problem. Shape memory effect (SME) TiNi alloys possess a remarkable complex of mechanical and functional properties, especially high in nanostructured (NS) and ultrafine-grained (UFG) states [1]. To obtain NS or UFG states severe plastic deformation (SPD) technique is used, the realization of which for a case of long-size products of thin section (wire, foil, sheet) is not a simple problem as the TiNi alloys are susceptible to strong strengthening and their deformability is limited. The EPE at cold rolling observable for many pure metals and alloys [2] can be considered as alternative of nano- and UFG states formation in TiNi alloys. The aim of the paper is investigation of EPE and its influence on structure and deformability of the TiNi alloy.

Experimental procedures

The experimental material was Ti–50.7 at.% Ni alloy in the quenched state with coarse-grained structure of B2 phase. Samples for electroplastic deformation

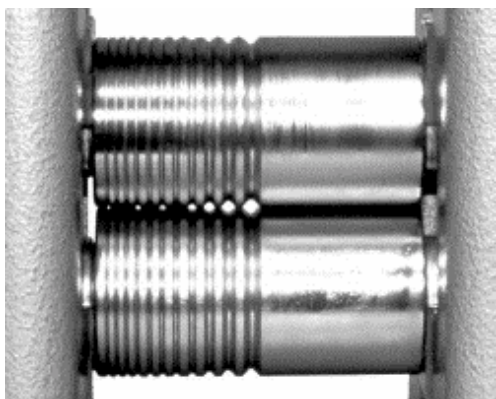


Fig. 1. Rolling mill stand

(EPD) in the form of strips of $2 \times 6 \times 150$ mm were cut mechanically from initial billet, and their surface was processed by an electrochemical method to remove the work-hardened layer. EPD by cold rolling was performed on electromechanical rollers (Fig. 1), equipped with a surge current generator.

Supply and removal of current was via sliding contact (negative pole) to a sample deformation zone and one of the rollers (positive pole), accordingly. Cold rolling was conducted at a room tem-

perature at a rate of 4 m/min in a step-by-step mode at adjustable single thickness reduction ($\pm 25 \mu\text{m}$), that allowed to define with the minimal error the moment of microcracks occurrence or failure. The unipolar pulse current was supplied from the generator with the pulse frequency of 10^3 Hz, pulse duration of $0.8 \cdot 10^{-4}$ and electrical porosity $Q = 12$. Cold rolling was conducted in two regimes: at constant current density $\sim 80 \text{ A/mm}^2$ and at increasing current density up to 240 A/mm^2 during deformation. After each step samples were held in air or cooled in water to avoid influence of possible heating. The temperature on the sample-simulator subjected to electropulse current of the maximal density did not exceed 150°C . True strain e at cold rolling calculated by change of the sample thickness $e = \ln h_s/h_f$, thus the maximal strain corresponding to the occurrence of the first microcracks or failure was determined. Microhardness was measured on PMT-3 device under loading of 100 g. TEM study of thin foils was done in a microscope JEM-100C.

Experimental results

Deformability of the alloy at cold rolling with a current ($j = \text{const}$) is considerably above than that at cold rolling without a current (Table). So, single (total) deformation e before failure makes 0.45(0.86) and $0.8(> 1.42)$, accordingly, for cold rolling without a current and with a current. At cold rolling with a current at maximal strains the sample does not break into parts as it occurs at cold rolling without a current (Fig. 2,a,b).

Experiments have shown that removal of edge microcracks during EPD allows to enhance strain to failure. The main reason of the appearance of microcracks during EPD is connected with a stress-strain state that changes from equal three-dimensional mainly to flat biaxial at thickness reduction of the sample.

At increasing current density from 80 up to 240 A/mm^2 during cold rolling to a minimally possible thickness of $100 \mu\text{m}$ the development of microcracks and sample failure were not observed (Table). All the subsequent experiments were executed at constant current density of 80 A/mm^2 .



Fig. 2. Sample view after cold rolling without (a) and with (b) current

Table

True strain to failure and microhardness at cold rolling with and without current

| Treatment | Single strain to failure e | Total strain e | HV | Notice |
|---|------------------------------|------------------|-----|-----------|
| Initial state | 0 | 0 | 275 | — |
| Cold rolling without current | 0.45 | 0.43 | 400 | No cracks |
| | | 0.54 | 525 | Cracks |
| | | 0.86 | 590 | Failure |
| Cold rolling with current ($j = \text{const}$) | 0.8 | 0.54 | 420 | No cracks |
| | | 0.84 | 581 | No cracks |
| | | 1.42 | 590 | Cracks |
| Cold rolling with current ($j \neq \text{const}$) | Not specified | 1.75 | 505 | No cracks |

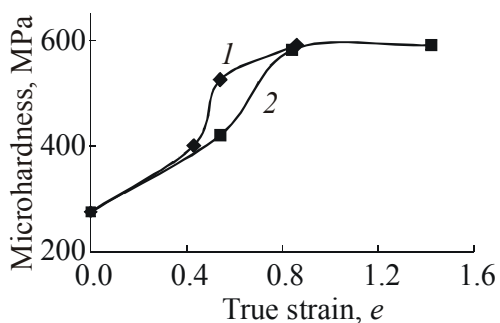


Fig. 3. Microhardness dependence on true strain at cold rolling (1) and EPD (2)

Microhardness evolution with cold rolling allows to estimate the strengthening features of TiNi and to compare them for different cold rolling modes (Fig. 3). It is seen that at identical maximal microhardness value of the alloy (HV = 590) strain hardening degree in an interval $e = 0.4-0.6$ for EPD is lower than for usual cold rolling. Indirectly it can testify to features of the mechanism of EPD that provides a stress relaxation and the increase of deformability at EPD.

Microstructure studies of samples after EPD ($j = \text{const}$, $e = 0.8$) have revealed the amorphous and nanocrystalline areas with the grain size of 5–10 nm (Fig. 4,a).

Annealing of the deformed alloy at a temperature of 400°C during 1 h leads to nanocrystallization of amorphous areas and to grain growth till the average size of 25 nm defined on dark-field image of structure in a reflex of high-temperature phase B2 (Fig. 4,b).

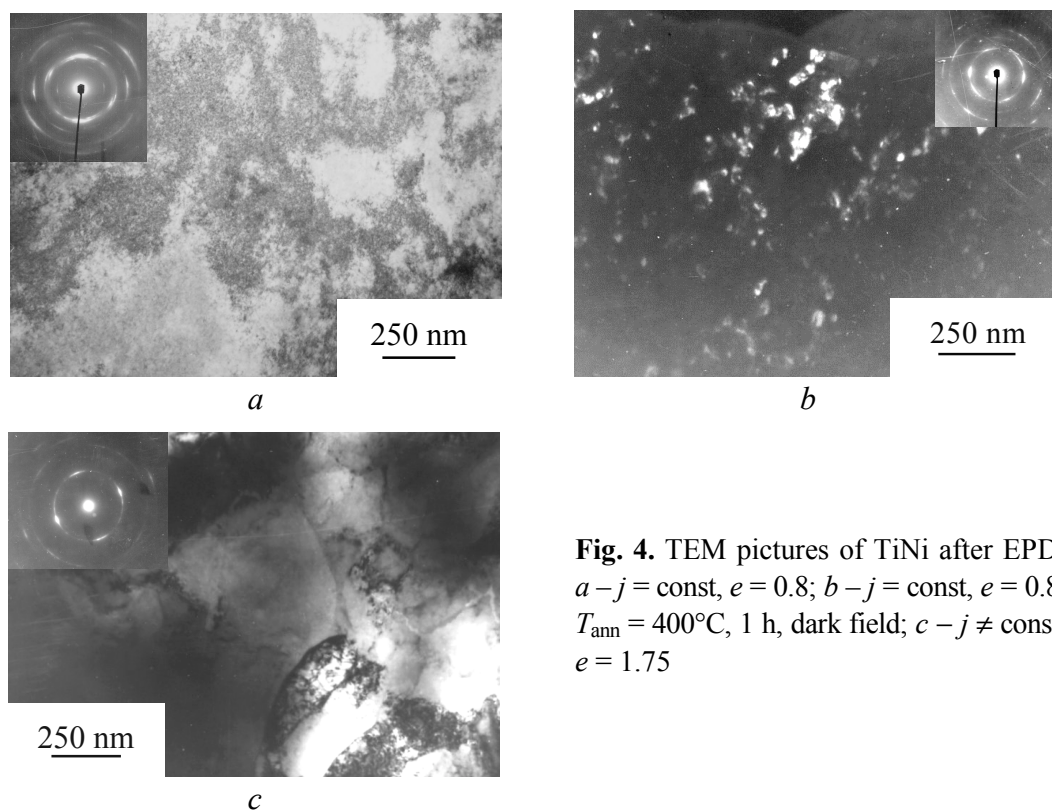


Fig. 4. TEM pictures of TiNi after EPD: $a - j = \text{const}, e = 0.8$; $b - j = \text{const}, e = 0.8$, $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$, 1 h, dark field; $c - j \neq \text{const}, e = 1.75$

EPD to higher strain and with increasing current density ($e = 1.75, j \neq \text{const}$) forms nonuniform UFG structure with the grain size more than 500 nm (Fig. 4,c).

Conclusions

EPD is a powerful tool for the formation of amorphous, nanocrystalline and UFG structure in TiNi alloy. The structure type is defined by EPD conditions among which the pulse current density is a critical parameter of EPD technology. EPD considerably increases deformability without use of intermediate annealings that raises technological plasticity and commercial potential of the method.

The work was supported by the Agency on Science and Innovation, Russian Federation, project 02.438.11.7052 and project 4017001.

1. V.V. Stolyarov, E.A. Prokofiev, S.D. Prokoshkin, S.V. Dobatkin, I.B. Trubitsyna, I.Yu. Khmelevskaya, V.G. Pushin, R.Z. Valiev, FMM **100**, № 6, 91 (2005).
2. O.A. Troitsky, Yu.V. Baranov, Yu.S. Avraamov, A.D. Shlyapin, Physical bases and technologies of treatment of modern materials (in 2 volumes), Inst. of Computer Researches, Moscow–Izhevsk (2004).

PACS: 62.20.-x

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА ЦИКЛОВ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СКОРОСТНУЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТИТАНА ВТ1-0

Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ
пр. Мира, 37, г. Саров, Нижегородская обл., 607190, Россия
E-mail: korshun1@sar.ru

Исследовано влияние равноканального углового прессования (РКУП) по маршруту В_С титана ВТ1-0. Показано, что существует зависимость его механических характеристик от скорости деформации. При повышении скорости в исходном состоянии наблюдаются уменьшение прочностных и увеличение пластических характеристик, после 1, 4 и 8 проходов – наоборот, увеличение прочностных и уменьшение пластических свойств. Установлено, что с ростом количества проходов РКУП и степени деформации коэффициент скоростной чувствительности увеличивается.

Введение

Процесс РКУП нашел широкое применение как один из методов получения материалов с мелкодисперсным зерном и, как следствие, с уникальными механическими свойствами [1]. При РКУП течение материала, особенно в зоне пересечения каналов, происходит при различных скоростях деформации [2]. При моделировании процессов с реализацией больших пластических деформаций, в частности процесса РКУП, влияние скорости деформации пластического течения как правило учитывается через коэффициент скоростной чувствительности, определяемый экспериментально при ступенчатом изменении скорости [3]. Далее неявно подразумевается, что этот коэффициент остается постоянным и не зависит от степени деформации.

В настоящей работе проведены эксперименты, позволяющие определить коэффициент скоростной чувствительности в зависимости от степени истинной деформации. Эксперименты проведены в диапазоне скоростей деформации от $6.2 \cdot 10^{-5}$ до $6.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, что соответствует условиям, при которых протекает процесс РКУП.

Методика исследований

В качестве материала для исследований был выбран титан BT1-0 в виде листа толщиной 8 mm.

Заготовки для РКУП с размерами $8 \times 8 \times 60$ mm вырезали из листа таким образом, чтобы сторона заготовки размером 60 mm была ориентирована вдоль направления проката. Верх листа при РКУП был ориентирован в сторону выходного канала штампа. Пересечение входного и выходного каналов выполнено под углом 90° . Направление прессования совпадало с направлением проката. Поворот заготовки при прессовании по схеме B_C выполняли по часовой стрелке, если смотреть на заготовку со стороны приложения нагрузки.

РКУП титана BT1-0 проводили при температуре 450°C со скоростью перемещения пуансона 50 mm/min, выдавливание из горизонтального канала осуществляли медью. Для предотвращения схватывания и уменьшения трения между титаном и сталью на титановые образцы наносили медное гальваническое покрытие. При прессовании использовали смазку РАНОЛ-03.

Из исходных титановых заготовок, а также заготовок после 1, 4 и 8 циклов РКУП по схеме B_C для испытаний на растяжение вырезали стандартные пятикратные образцы диаметром 4 mm. Растяжение проводили при температуре 450°C в диапазоне скоростей деформации от $6.2 \cdot 10^{-5}$ до $6.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Результаты исследований и их анализ

В результате исследований для титана BT1-0 в исходном состоянии и после 1, 4 и 8 проходов по схеме B_C при различных скоростях деформации определяли механические характеристики при растяжении: предел прочности σ_b , условный предел текучести $\sigma_{0.2}$, относительное удлинение после разрыва δ_5 и относительное сужение после разрыва ψ . На рис. 1 показаны зависимости полученных характеристик от количества проходов РКУП для изучаемых скоростей деформации.

Как следует из приведенных данных, для титана BT1-0 существует зависимость механических характеристик от скорости деформации. При увеличении скорости в исходном состоянии наблюдаются незначительные уменьшение прочностных и увеличение пластических характеристик, после 1, 4 и 8 проходов – наоборот, увеличение прочностных и уменьшение пластических свойств. После 8 проходов зависимость характеристик прочности и относительного удлинения от скорости особо значима в интервале скоростей $10^{-5} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, где прочностные характеристики изменяются в 1.5 раза, а удлинение – в 3 раза.

Для исследуемого титана в исходном состоянии и после 8 проходов РКУП при различных скоростях деформации построены истинные диаграммы деформирования, показанные на рис. 2. При их построении участок диаграмм после локализации формоизменения аппроксимировался степенной функцией

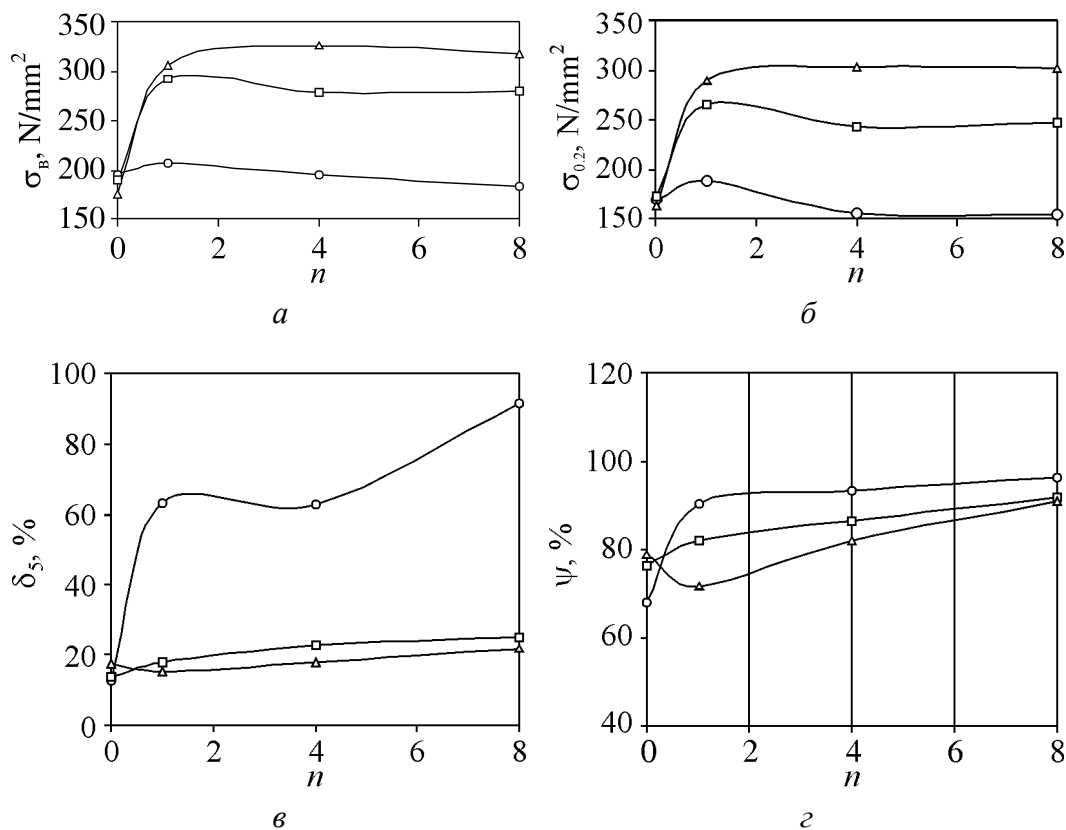


Рис. 1. Зависимость предела прочности σ_B (а), условного предела текучести $\sigma_{0.2}$ (б), относительного удлинения после разрыва δ_5 (в), относительного сужения после разрыва ψ (г) титана ВТ1-0 от количества проходов РКУП n для различных скоростей деформации $\dot{\epsilon}$, s^{-1} : \circ — $6.2 \cdot 10^{-5}$, \square — $1.2 \cdot 10^{-3}$, Δ — $6.2 \cdot 10^{-2}$

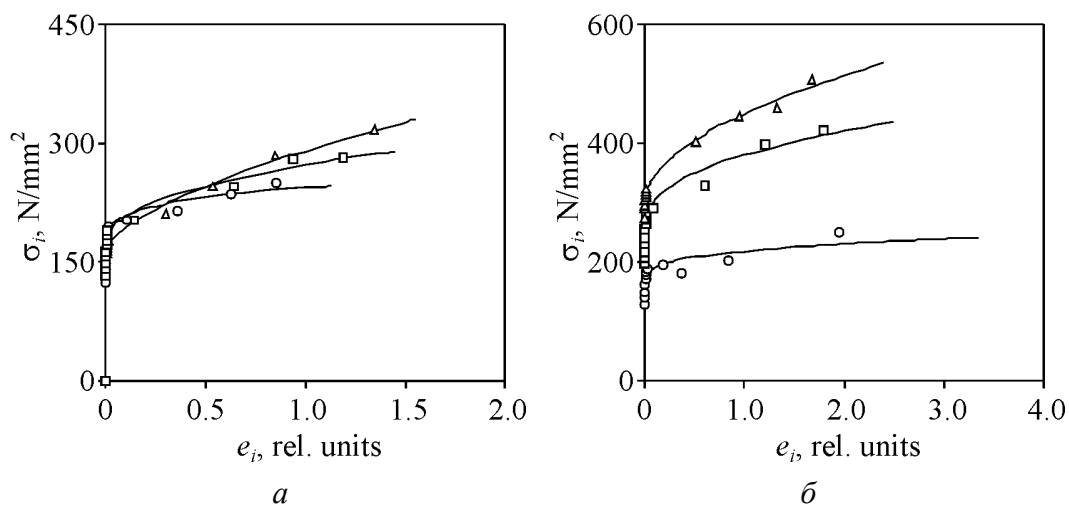


Рис. 2. Истинные диаграммы деформирования титана ВТ1-0 в исходном состоянии (а) и после 8 циклов РКУП по схеме B_C (б) для различных скоростей деформации $\dot{\epsilon}$, s^{-1} : \circ — $6.2 \cdot 10^{-5}$, \square — $1.2 \cdot 10^{-3}$, Δ — $6.2 \cdot 10^{-2}$

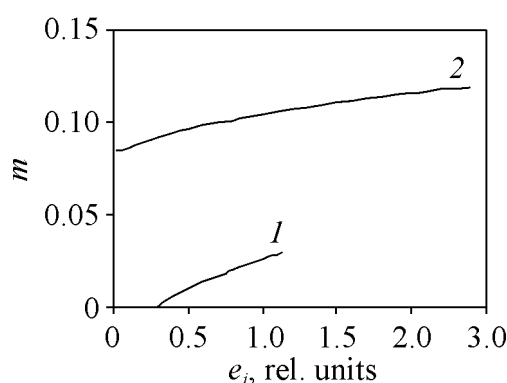


Рис. 3. Зависимость коэффициента скоростной чувствительности m для титана ВТ1-0 в исходном состоянии (кривая 1) и после 8 циклов РКУП по схеме B_C (кривая 2) от степени деформации e_i

Зависимость коэффициента скоростной чувствительности от степени деформации для исходного состояния и после 8 проходов РКУП приведена на рис. 3. Для получения этой зависимости использовали истинные диаграммы деформирования, полученные при скорости деформации $6.2 \cdot 10^{-5}$ и $6.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Результаты показывают, что для титана ВТ1-0 с увеличением количества проходов РКУП и степени деформации коэффициент скоростной чувствительности возрастет.

Заключение

1. Существует скоростная чувствительность всех стандартных механических характеристик титана ВТ1-0, которая значимо проявляется уже после 1 цикла РКУП.
2. Коэффициент скоростной чувствительности для титана ВТ1-0 увеличивается с ростом числа циклов РКУП и повышением степени истинной деформации.

Данные исследования выполнены в рамках проекта CRDF T2-0197.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. P.N. Nizovtsev, A.A. Smolyakov, V.P. Solovyev, A.I. Korshunov, L.V. Poliakov, International conference on novel composite materials «Nanocomposites-2004», Sochi, Russia (2004).
3. О.А. Кайбышев, Сверхпластичность промышленных сплавов, Металлургия, Москва (1984).

$$\sigma_i = \sigma_{0.2} + a_i e_i^b,$$

где $\sigma_{0.2}$ – условный предел текучести; a и b – константы, зависящие от скорости деформации.

Для оценки скоростной чувствительности исследуемого материала использовали коэффициент [3]:

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

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

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

EFFECTS OF THE NUMBER OF EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING PASSES ON THE STRAIN RATE SENSITIVITY OF TITANIUM VT1-0

The influence of equal-channel angular pressing (ECAP) of titanium VT1-0 by route B_C has been investigated. Mechanical properties of VT1-0 were shown to be sensitive to the strain rate. As the strain rate increases, in the as-received condition, strength and plasticity were observed to decrease and increase, respectively, whereas after 1, 4 and 8 passes the strength properties are observed to increase and plastic to decrease. The strain rate sensitivity coefficient was found to grow with the number of ECAP passes and strain growth.

Fig. 1. Tensile strength σ_B (a), conventional yield strength $\sigma_{0.2}$ (b), elongation at rupture δ_5 (c), contraction after rupture ψ (d) of titanium VT1-0 as functions of the number of ECAP passes n for different strain rates $\dot{\epsilon}$, s^{-1} : $-\circ-$ – $6.2 \cdot 10^{-5}$, $-\square-$ – $1.2 \cdot 10^{-3}$, $-\Delta-$ – $6.2 \cdot 10^{-2}$

Fig. 2. True deformation curves of as-received titanium VT1-0 (a) and after 8 ECAP passes by route B_C (b) for different strain rates $\dot{\epsilon}$, s^{-1} : $-\circ-$ – $6.2 \cdot 10^{-5}$, $-\square-$ – $1.2 \cdot 10^{-3}$, $-\Delta-$ – $6.2 \cdot 10^{-2}$

Fig. 3. Strain rate sensitivity coefficient m as a function of strain e_i for titanium VT1-0 in the as-received condition (curve 1) and after 8 ECAP passes by route B_C (curve 2)

PACS: 81.40.-z

F.Z. Utyashev¹, G.I. Raab²

MECHANISMS AND MODEL OF STRUCTURE FORMATION IN METALS DURING SEVERE DEFORMATION

¹Institute for Metals Superplasticity Problems
39 Khalturin str., Ufa, 450001, Russia

²Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University
12 K. Marksa str., Ufa, 450000, Russia

It is established that extremely fine fragments and grains are formed when the value of the accumulated curvature in metals increases to the value equal to the maximum tensor density of dislocations. This is provided by the high value of the ratio between the surface area of deformation center and its volume. Depending on scale factor that influences the development of interfragment deformation and contribution of surface dislocation sources into the deformation process, the fragmented structure either stabilizes or there occurs the phase change from a crystal state to an amorphous one.

Introduction

A direct correlation is observed between the sizes of the formed grains and the deformed samples. Finer grains are generated in the finest pieces of powder subjected to grinding as compared with thin plates after torsion under pressure, while in the latter ones the grains are lesser than in bulk samples after equal channel angular pressing (ECAP). There is no a single opinion about the reasons of such agreement. For example, during grinding powder materials there occurs mechanical alloying of metals that is supposed to be connected with the formation of a more fine grain structure. During torsion of thin plates it is higher quasi-static pressure that is believed to be responsible for a more profound refinement. The above noted factors appear to affect the stability of the formed fragments. At the same time there remains the question: what minimum sizes and under what deformation conditions can these fragments acquire? The aim of this work is to answer these questions by building an appropriate model of structure formation.

1. General prerequisites for the model

Metals with not very low stacking fault energy (SFE) in which structure refinement results from the formation of a banded structure and fragments, are analyzed.

The sizes of grains and fragments are believed to one-to-one correspond to the deformed state (DS) of metals, i.e. distortion tensor. Since it is difficult to calculate tensor fields and to establish their bonds with structural state (SS) of a metal, in the capacity of the parameter characterizing these states, it is the bending curvature-torsion value accumulated in the deformation center that has been used for this purpose.

2. Formation of bands and fragments

Let us consider structure refinement using ECAP as an example. Let a sample with a square cross-section be pressed through the intersecting channels with cross-sections equivalent to those of a sample, that are smoothly conjugated by radii in the deformation center. In the deformation center, with respect to the system of coordinates attached to the center of the radii of channels' conjugation, metal is involved in two motions: it rotates relative to the center and bends. Let us find out how the mentioned motions affect structure refinement.

Fragmentation of crystallites. At any plastic deformation, including ECAP, the crystal lattice of grains undergoes bend-torsion. The bend results in the change of sample's sizes, surface area and volumes. In this case, the trajectories of dislocation motion correspond [1] to the family of evolvents. In [2] it is shown that the process of fragmentation of a crystal lattice in the direction of an evolvent can be simulated by replacing this curve by a broken line. Thus, the minimum sizes of fragments during large bend will be determined as:

$$d_f^{\min} = \frac{1}{K\beta}, \quad (1)$$

where β – tensor density of dislocations, K – coefficient equal to 32–162. Taking any metals $b \sim (300-400) \cdot 10^{-12}$ m, $\rho_{\max} \sim 10^{15}-10^{16}$ m⁻², one receives $|\beta|_{\max} \approx 4 \cdot 10^6$ m⁻¹ and $d_f^{\min} \sim 2-8$ nm.

Formation of banded structure. Let us assume that sample's material presents continuum with invariable density. Then, the velocity of any material point, due to the bend in the zone of channels' intersection, is the derivative of evolvent's length $L = r\varphi^2/2$:

$$v = \frac{dL}{dt} = r\varphi \frac{d\varphi}{dt} = r\varphi\omega. \quad (2)$$

Projections of this velocity onto the radius-vector R and in the normal direction to it are correspondingly equal to radial velocity v_R and peripheral velocity v_P :

$$v_R = v \cos \varphi = \frac{r\varphi\omega}{\sqrt{1+\varphi^2}}, \quad (3a)$$

$$v_P = v \sin \varphi = \frac{r\varphi^2\omega}{\sqrt{1+\varphi^2}}. \quad (3b)$$

Quantity v_R characterizes the mass transfer due to bending, while v_P is material's motion in the direction of sample's displacement in a channel. Due to the constancy of material's density v_P corresponds to the velocity of a punch. At the constant velocity of a punch:

$$\omega = \frac{v_0(1 + \varphi^2)}{R\varphi^2}. \quad (4)$$

As distinct from the continuum the atomic bonds of a crystal lattice do not allow the arbitrary points of a metal sample to be rotated in accordance with the equation (4). The contradiction between the uniform v_P assigned by punch's movement and the impossibility of the rotation of polycrystalline material with the smoothly changing ω is solved by the formation of a banded structure in metals. Each of the bands rotates with its own angular velocity different from the velocity of neighbouring bands. At the boundaries between bands there occur jumps of angular velocity $\Delta\omega$ and angular misorientations. As known, such boundaries produce mesodefects – partial disclinations or broken boundaries [3].

Transverse sizes of bands. Let us imagine that each of boundaries' bands has the form of a cylindrical surface around which the band, next in the remoteness from the center, is bent. Then, the mass transfer from the compressible regions to stretchable in bands will occur along the corresponding families of evolvents. Bending angle of crystallographic planes in each band corresponds to evolvent's arc, and changes from zero to some value θ_m sufficient to produce a boundary separating the neighbouring bands. The projection of evolvent's length onto the radius vector will determine the transverse size of a band $\Delta R = L \cos \theta = (R_e \theta \cos \theta)$. For the series of bands from 1 to i one will write:

$$\begin{aligned} \Delta R_1 &= \left[\left(r \theta_1^2 \cos \theta_1 \right) / 2 \right] \left[1 + \left(\theta_1^2 \cos \theta_1 \right) / 2 \right]^0, \\ \Delta R_2 &= \left[\left(r \theta_2^2 \cos \theta_2 \right) / 2 \right] \left[1 + \left(\theta_2^2 \cos \theta_2 \right) / 2 \right]^1, \\ &\dots\dots\dots \\ \Delta R_i &= \left[\left(r \theta_i^2 \cos \theta_i \right) / 2 \right] \left[1 + \left(\theta_i^2 \cos \theta_i \right) / 2 \right]^{i-1} \end{aligned} \quad (5)$$

The relationships (5) show that the larger is the curvature ($k = 1/r$) of sample's bending and the closer the band is to the bending center the lower relative values of bands' thickness are. Since at the boundaries of bands, θ changes stepwise from θ_m to values close to zero, it is evident that the dependence (5) is nonmonotonic and undergoes breaks.

Correlation between the sizes of bands and fragments. In typical samples with transverse sizes of ~ 10 – 20 mm that are usually used for ECAP, the total number of bands exceeds 10^5 . Let us assume that $r = r_{\min} = 1$ mm, $\theta_i = \theta_m = 0.02$ rad

[3]. Then, in the order of magnitude the thickness of a series of bands from 1 to 10^3 will be 100 nm, while the transverse sizes of bands with $i \sim 10^4$ will increase by an order, and for $i \sim 10^5$ – by more than 8 orders.

It is known that the boundaries of fragments (low-angle cells) are the motion paths of mesodefects, and, consequently, their positional arrangement affects the location and morphology (sinuosity, local irregularities) of bands' boundaries. It is also known that low-angle boundaries ($\sim 1^\circ$) are less resistant to small shifts during deformation [4]. As a result, during deformation such boundaries may migrate and lead to the coalescence of blocks-fragments. The enlargement of the latter results in the decrease of the area of boundaries that is beneficial energetically. That is why, the boundaries of bands gaining large angular misorientations, up to high angle values, are evidently the stabilizing factor that hinders the enlargement of fragments.

From the condition of minimum surface energy one will receive the relationship between the transverse sizes of fragments d_f and bands d_b :

$$d_f = 3d_b \frac{\gamma_f}{\gamma_b}. \quad (6)$$

The ratio of specific surface energies γ_f/γ_b is about 1/3. As a result one will receive: $d_f \approx d_b$, that is observed in microbands.

Intersection and splitting subdivision of bands. After the first pass of ECAP the number of microbands is by orders of magnitude less than required for structure refinement within the whole sample's body. In addition to bands oriented in the peripheral (tangential) direction the radially directed bands are also formed during ECAP. The reason leading to the formation of these bands is similar to the above considered, but in this case the direction of the radial component of the mass transfer speed changes in a stepwise manner. Besides, due to Rayleigh instability the bands break to pieces and their parts rotate in the direction of maximum shearing stresses. The intersection of the differently directed bands, their subdivision and rotation provide the refinement and equalization of structure. The formation of bands during torsion under pressure is, in many respects, similar to the above-considered picture.

3. Conditions of fragmentation and amorphous state of structure

Kinetic equation of fragmentation. Using the formal likeness of fragmentation and phase transformation the present authors received [5] the equation:

$$\eta = \left[1 - \exp\left(\frac{-3\varepsilon}{2}\right) \right]. \quad (7)$$

The dependence (7) is close to saturation at $\varepsilon \sim 3-4$, and with satisfactory accuracy agrees with the experimental plot of the kinetics of fragmentation presented in [3].

Effect of accumulated bending. The absolute change in the surface area of the deformation center takes place due to the fact that N dislocations, of l_{avg} length, come out onto it and leave it:

$$|\Delta A| = Nbl_{\text{avg}}, \quad (8)$$

Dividing both parts (8) by V – the volume of deformation center one obtains:

$$\rho b = \Delta A_a = k, \quad (9)$$

in which $\rho = Nl_{\text{avg}}/V$ is the scalar density of dislocations, ΔA_a – the absolute change in the specific area of deformation center, k – average curvature of lattices in the bent (curved) and twisted grains during large bends. Notice that irrespective of the deformation mode the parameter ΔA_a increases unambiguously with deformation, and, per se, it characterizes the accumulated curvature of material's bending-torsion in the deformation center.

By putting (9) into the expression (1) one gets:

$$d_f = \frac{\theta^2}{2 \Delta A_a}. \quad (10)$$

As shown in [2], the dependence of ΔA_a on ε is easier to determine using the uniform drawing of a cylindrical sample:

$$\Delta A_a = \int \Delta A_a^e d\varepsilon = 2 \frac{A_0}{V} \left(\exp \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\varepsilon}{2} - 1 \right) \quad (11)$$

in which A_0/V is the initial ratio between the specific area of the deformation center and its volume. At small values of A_0/V , with increasing ε the parameter ΔA_a increases insignificantly, in this case fragments being refined according to dependence (11). In [2] it was shown that during ECAP the value of ΔA_a parameter is lower as compared with torsion of thin discs under pressure, accordingly to a lesser degree the refinement of grains occurs. During rolling thin foils and refinement of powders $\Delta A_a \rightarrow |\beta|_{\text{max}}$, that is why fragments (grains) are refined up to the formation of nanofragments with amorphous structure.

Effect of scale factor. For production of fragments of minimum sizes the accumulated curvature (ΔA_a) must reach the value $|\beta|_{\text{max}}$. Such influence of scale factor on structure formation can be explained by the contribution of surface dislocation sources into the deformation process. Such dislocation sources generate dislocations at relatively low critical stresses. An important role of surface sources in structure formation follows from the condition $\text{div} \beta = 0$.

During deformation the parameter ΔA_a can approach $|\beta|_{\text{max}}$, but depending on the relationship between the sizes of fragments and deformation center this will result either in the stabilization of the sizes of refined fragments or there will occur their further dispersion up to acquiring an amorphous state. The first situation is realized if the mentioned relationship is small, then the majority of boundaries in

the deformation center being large, and the shear occurs along them. The second situation occurs if the mentioned majority is insufficient. Correspondingly, it can be written: $\varepsilon = \varepsilon_i + \varepsilon_{ar}$, where ε_i is intrafragment and ε_{ar} – active rotational deformations (interfragment). According to [3] $\varepsilon_{ar} \approx 0.5 \sum_i F_i \bar{\theta}_i$. If at ECAP $\phi = \pi/2$, then $\varepsilon = 0.88\text{--}1.15$. Texture is formed, that is why, taking Schmid factor $F_i \approx 1$ and $\sum \theta_i = \phi$ one will receive $\varepsilon_{ar} \approx 0.8$. The difference between ε and ε_{ar} is ~ 0.2 that is in agreement with the strain value resulting in fragmentation [3].

Conclusions

There can be singled out two mechanisms of structure refinement that depend on the curvature-torsion of metals: formation of fragments and bands. These mechanisms are interrelated, though the reasons responsible for the occurrence and defects responsible for their realization are different. Fragmentation is the result of the evolution of dislocations occurring due to the curvature-torsion of crystal lattice during deformation and relaxation internal stress. Formation of bands is the result of the evolution of mesodefects occurring due to the development of an active rotational flow of materials under the action of outer stresses. For producing minimum nanofragments (nanograins) the deformation center should be characterized by a large specific surface (more than 100 mm^{-1}) providing efficient generation of dislocations by surface sources, the accumulated curvature should reach the value close to the maximum tensor density of dislocations, and the contribution of the intrafragment deformation, that depends on the relationship between the sizes of fragments and deformation center, should be significant.

The work was supported by the RFFI Projects 05-08-17911-a and 06-08-00635-a.

1. *J. Friedel*, Dislocations, Pergamon Press, Oxford (1964).
2. *F.Z. Utyashev, G.I. Raab*, Rev. Adv. Mater. Sci. **11**, 137 (2006).
3. *V.V. Rybin*, Voprosy materialovedeniya **29**, № 1, 11 (2002).
4. *J.W. Martin, R.D. Doherty*, Stability of microstructure of metallic systems, Cambridge University Press, London (1976).
5. *F.Z. Utyashev, G.I. Raab*, FMM **101**, 311 (2006).

PACS: 61.72.Bb

E.G. Pashinskaya

POWER ASPECTS OF ENERGY DISSIPATION DURING PLASTIC DEFORMATION IN DIFFERENT STRESSED STATES. PART 1

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

Work of plastic deformation defined as the area under deformation curve plotted on the «load-absolute elongation» coordinates for tension and on the «torque-turning angle» coordinates for torsion has been considered. To obtain adequate results the specific values of work determined by the «stresses-relative deformation» diagram have been compared. It is shown that for torsion the observed changes in values of specific work of the deformation are 3–5 times larger than for tension. This is connected with different activation of sliding systems during the deformation resulting in changes of the character of developing processes of generation, redistribution, accumulation and annihilation of crystalline structure defects of the material.

Introduction

The current methods used to describe the stressed and strained states by the continuum mechanics methods [1,2] are based on material presentation as a uniform elastic medium. The resulting was a strict classification of the stress-strain relationship for the elastic region and it has become possible to describe the like relationship in the plastic region. The description of real polycrystalline materials as uniform (isotropic) bodies is undoubtedly correct on a macrolevel (deformation of a body as a whole), but there occur difficulties when this approach is used to describe elementary processes of plastic deformation on a microlevel (the deformation as a consequence of motion of crystalline structure defects). The problem is that at this level the medium is no longer considered as the isotropic one and elementary acts of plastic deformation are just determined by the anisotropy of crystal lattice structure. The anisotropy present at the microlevel results in varying behavior of quasi-isotropic bodies under the plastic deformation at the macrolevel. A descriptive example of macroanisotropy developed under the deformation of polycrystals is the formation of regions of localized plastic deformation (the Luders–Chernov lines) during the uniaxial tension of the specimen. It is evident that the model of uniform medium does not imply that deformation is localized in

certain regions and it is expected that the elementary traces of sliding will be equiprobably distributed in the bulk of material. But in practice we have the processes of quasi-isotropic medium self-organization and self-organization and structuring under the influence of power applied from outside.

On the other hand, the dependence of strength and plasticity characteristics of solids on the stressed-state type has been determined experimentally. It is evident that parameters of defect (dislocation) structure evolution in single crystallites depend on macrostressed state, however, model representations about the influence of stressed (and deformed) state of body as a whole on processes of dislocation motion and nucleation of failure have been insufficiently developed. In such a way, it becomes necessary to develop theoretical approaches to describe the interaction and mutual influence of the processes of deformation and failure nucleation at different structure (scale) levels.

Formulation of the problem

In the development of such approach one of the problems is the necessity of physically grounded distinction of structure levels in the structure of real deformable alloys. It has been shown [3–5] that processes of power accumulation and dissipation in the system result in structural and phase transformations followed by the formation of hierarchy structures in the originally uniform isotropic medium. In what follows we make use of the synergetic approach [3–5] considering the evolution of material structure under the action of power as a process of non-equilibrium phase transitions in open systems interchanging with fluxes of power and substance with the environment.

Relying upon the mentioned representations, let us specify the basic processes characterizing the accumulation, redistribution and reduction of the accumulated power in polycrystalline material during plastic deformation under the influence of external forces and power fluxes (Fig.).

Due to this scheme it can be assumed that a change in parameters of the *A*-type processes (including those resulting from changes in the stressed and strained state of the material) induces changes in the flow of the *B*-type processes, thus influencing the run of processes of type *C* and *D*. In this way, for subsequent analysis we propose to use the approach based on the estimation of balance between power fluxes in the material. Furthermore, according to the principles formulated, in particular, in papers [6–9], the system evolution is towards the attaining of a relative minimum of the accumulated power.

Discussion. Work of plastic deformation

Let us demonstrate the essence of the approach by means of simplest example. We evaluate power consumption for the uniaxial tension and torsion during the plastic deformation.

The work of plastic deformation can be estimated as the area under the deformation curve plotted on the «load-absolute elongation» coordinates for the case of

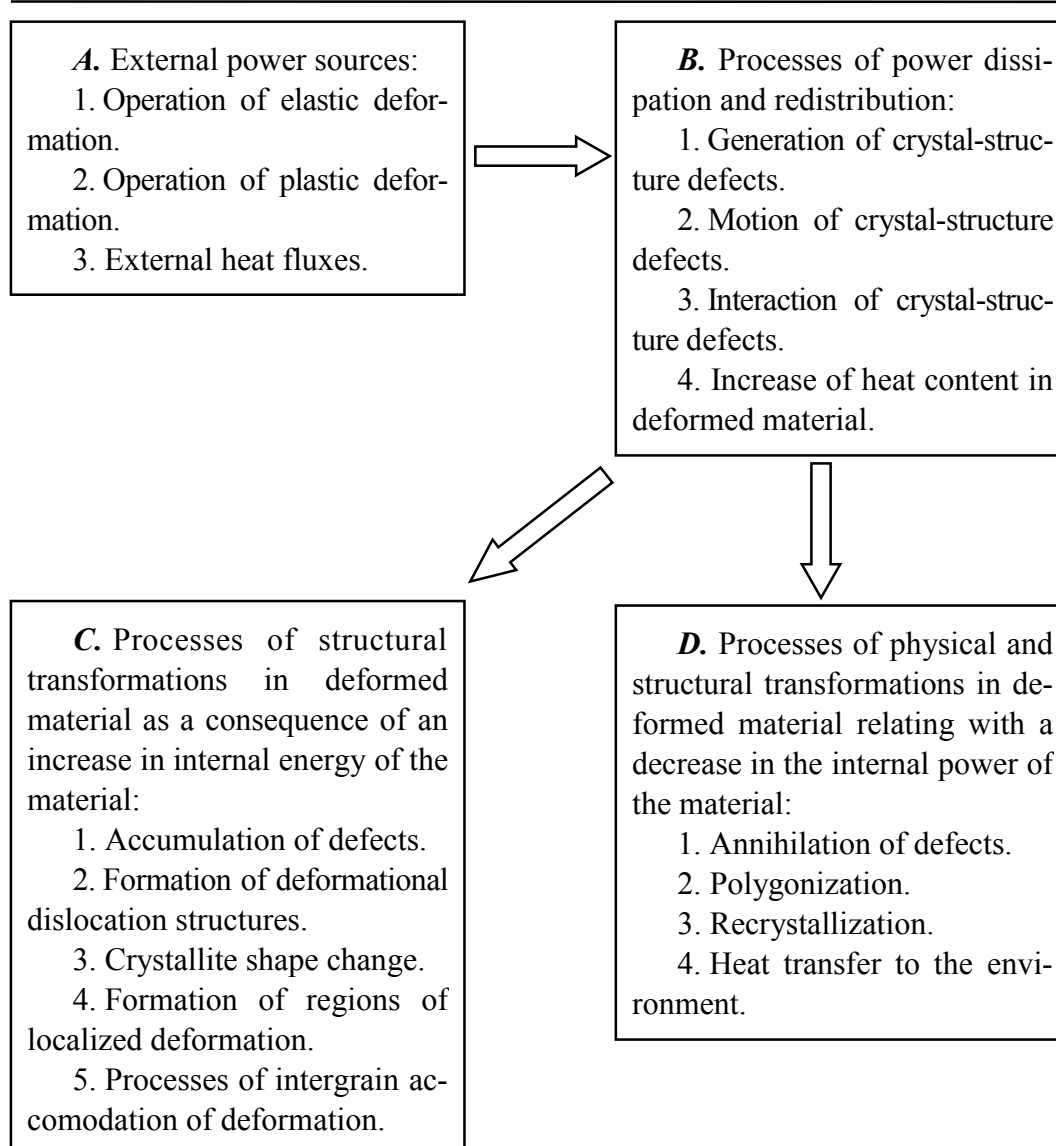


Fig. Scheme of relationship between the processes of power redistribution and transformation of structure under the plastic deformation.

specimen tension and on the «torque-turning angle» coordinates for the case of torsion. To obtain the comparable results we must take specific values determined by the «stress-relative deformation» diagram. It has been shown [10] that for different tests the primary diagrams can be transformed to generalized curve of the flow. The physical sense of quantitative value obtained by the integration of the flow curve can be interpreted as the work of deformation of materials unit volume.

Apart from physical arguments, this is confirmed by the analysis of dimensions of quantities: $J/m^3 = H \cdot m/m^3 = H/m^2$.

The processing of the flow curves [10] for copper (the fcc lattice) and iron (the bcc lattice) in the annealed state and subjected to cold prestraining gave the results listed in Table.

Table

Specific work of deformation prior to materials failure

| Material | State | Specific work upon tension, J/mm ³ | Specific work upon torsion, J/mm ³ |
|----------|-----------|---|---|
| Copper | Cold-work | 0.01–0.02 | 0.30–0.35 |
| | Annealing | 0.08–0.10 | 0.35–0.40 |
| Iron | Cold-work | 0.02–0.03 | 0.50–0.55 |
| | Annealing | 0.10–0.12 | 0.80–0.90 |

The analyzed results show that values of power absorbed under realization of the *B*-type processes (see Fig.) much (1–2 orders of magnitude) differ for one and the same material depending on the initial state and loading type. At the same time, for identical states and loading types the differences (2–2.5 times) in the first approximation correspond to differences in moduli of elasticity and in values of materials strength.

We can qualitatively explain the influence of the original state by a high level of power preaccumulated by specimens subjected to cold drawing and, as a result, the material is less capable of dissipating power applied later on. At the same time, the changes in specific work of the deformation observed at the tension-torsion stage have no trivial explanation and should be analyzed in detail. Of special importance is the fact that upon twisting the work of deformation is less respondent to the cold-work in the case of cold predrawing as compared to that during tension, especially in the material with fcc lattice. Within the above-formulated approach it can be postulated that such a significant difference in power parameters of the deformation process should be associated with different character of developed processes of generation, redistribution, accumulation and annihilation of crystal structure defects.

First we assume that the main mechanism of power accumulation is the increase of the dislocation density under disordered (chaotic) distribution thereof in the bulk of material. Basing on values of the specific work of deformation that are listed in the Table we can evaluate the increase in density of crystal structure defects. Power of chaotically arranged dislocations can be estimated from the relation

$$A_{\text{dis}} = 2\rho\alpha Gb^2,$$

where ρ – dislocation density, α – structural factor, G – shear modulus, b – Burgers vector.

Let us specify values of parameters: $\alpha = 1$; Burgers vector – of $2.5 \cdot 10^{-10}$ m, shear modulus – of the order of 40 GPa for copper and $2 \cdot 10^{-10}$ m, 80 GPa for iron, respectively.

It follows from the equation that for the absorption of deformation work of the order of 0.01–1 J/mm³ the dislocation density should be increased by 10^{11} – 10^{13} m⁻². Taking into account that in highly annealed metal the original dislocation density is at a level of 10^7 – 10^8 m⁻², the total density (10^{18} – 10^{21} m⁻²) is much larger than

the experimentally observed values for metals before failure (10^{14} – 10^{15} m⁻²). In the case of metal after the cold-work the discrepancy is even more prominent. Thus, it can be concluded that during the cold plastic deformation, in the metal there are active processes of motion, redistribution and annihilation of generated defects of the crystal structure, to provide the dissipation of mechanical energy applied from outside. This topic will be discussed in the second part of the paper. It should be noted that the process of dislocation motion is the definitive one as a possibility of dislocation redistribution and annihilation depends on it.

Conclusion

In plastic materials the macroscopic plastic deformation is the sum of multiple acts of shear, which, in turn, results from the sliding of dislocations in sliding systems activated with the stressed state. Therefore, the following statement can be formulated: during the deformation the stressed state effect on plasticity reserve is through different activation of sliding systems. Upon torsion, the deformation scheme is evidently of simple shear type when the direction of action of the maximum tangential stresses is constant and the state of direction of the largest elongation with respect to the line of stress action is continuously changed. Therefore, during the torsion more and more new sliding systems are involved. In the case of tension, the angle between the direction of action of the maximum tangential stresses remains constant, which does not favour the activation of new sliding systems. Upon torsion of the predrawn specimens the dislocation motion develops in systems that were not activated before because of changes in direction of action of the maximum tangential stresses and in direction of the maximum elongation, so the influence of pretreatment in the case of torsion is weaker than in the case of tension. Upon the tension of drawn specimens, position of the both directions is preserved, thus leading to exhaustion of plasticity reserve in the limited number of sliding systems activated before.

1. *J.F. Nott*, Bases of failure mechanics, Metallurgiya, Moscow (1978).
2. *V.V. Bolotin*, Resource of machines and structures, Mashinostroyeniye, Moscow (1990).
3. *Yu.V. Sokolkin, A.A. Tashkinov*, Mechanics of deformation and failure of nonuniform structure media, Nauka, Moscow (1994).
4. *V.Ye. Panin, V.A. Likhachev, Yu.V. Grinyaev*, Structural levels of the deformation of solids, Nauka, Novosibirsk (1985).
5. *V.S. Ivanova*, Synergetics, Izd. MGU, Moscow, № 3, 85 (1999).
6. *N.A. Koneva, E.V. Kozlov*, Izv. Vuzov. Fizika № 2, 89 (1990).
7. *N.A. Koneva, E.V. Kozlov*, Izv. Vuzov. Fizika № 8, 90 (2004).
8. *N.I. Glavatskaya*, Metallofizika **13**, № 10, 11 (1991).
9. *S.N. Kaverina, E.P. Pechkovsky, G.F. Sarzhan, S.A. Firstov*, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **24**, 251 (2002).
10. *Z.M. Klerbro, M.E. Khargrvis, M.X. Loretto*, in: Recovery and recrystallization of metals, Metallurgiya, Moscow (1966), p. 69–122.

PACS: 62.20.Fe

I.P. Semenova, L.R. Saitova, G.I. Raab, R.Z. Valiev

SUPERPLASTIC BEHAVIOR OF ULTRAFINE-GRAINED Ti-6Al-4V ELI ALLOY PRODUCED BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Institute of Physics of Advanced Materials
Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia
12 K. Marksa str., Ufa, 450000, Russia

This paper reports the results of investigation of mechanical behavior of the ultrafine-grained (UFG) Ti-6Al-4V alloy processed by equal-channel angular pressing (ECAP) and extrusion at temperatures in a range of 500–800 °C. The UFG alloy reveals superplastic behavior at relatively low temperatures down to 600 °C (elongation 240%). The features of microstructure change of the UFG alloy under superplastic straining conditions that contribute to additional strengthening of the alloy are shown.

Introduction

Superplastic deformation of metals rouses large scientific and practical interest among the researchers particularly in terms of the possibility to process complex-shaped articles [1]. Among structural factors that influence superplasticity the grain size should be outlined first of all, the reduction of which may result in superplasticity manifestation at relatively low temperatures and high strain rates [2]. Therefore, the development of methods of severe plastic deformation (SPD) opened new opportunities for enhancing superplastic properties in metals [2]. In recent years, superplastic properties were demonstrated at low temperatures and/or high strain rates in the UFG Al alloys [3–5], intermetallic compounds NiAl [6,7] and other nanostructured materials processed by high-pressure torsion (HPT) and ECAP.

In earlier works [8–10], the low-temperature superplasticity of the titanium alloy Ti-6Al-4V with UFG structure processed by HPT was demonstrated as well. However, these studies were conducted on small samples. The results of investigations of mechanical behavior of the UFG Ti-6Al-4V alloy carried out at temperatures in a range of 500–800 °C are presented in this paper considering large practical potential of the given alloy for structural applications in medicine and engineering; the alloy was processed by ECAP and warm extrusion, combination of which enables to produce bulk UFG semi-products for practical use.

Materials and methods of investigation

The tests were conducted on the rods 40 mm in diameter from the Ti–6Al–4V ELI alloy (Intrinsic Devices Company, USA) of the following composition: Ti – base, Al – 6.0%; V – 4.2%; Fe – 0.2%; C – 0.001%; O₂ – 0.11%; N₂ – 0.0025%;

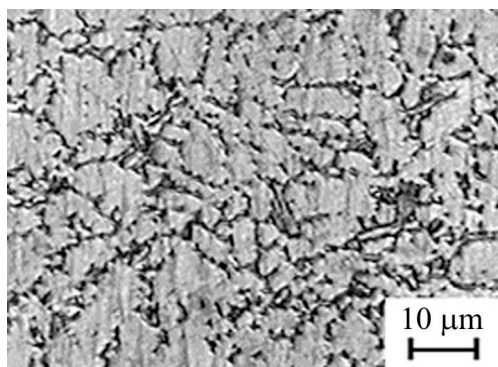


Fig. 1. Microstructure of the Ti–6Al–4V ELI alloy in the as-received state. Longitudinal section, OM

H₂ – 0.002%. This alloy with low impurity content is applied for the production of medical implants. The temperature of polymorphic transformation (T_{PT}) in the alloy constitutes 960°C. The microstructure of the alloy in the as-received state was globular with an average size of α -grains 8 μ m in cross section, 20 μ m in longitudinal section (Fig. 1). The samples 150 mm in length were subjected to straining in 2 stages: ECAP in a die-set with channels intersection angle $\varphi = 120^\circ$ at a temperature of 600°C via route B_C and multicycle extrusion at 300°C

with cumulative elongation ratio $\lambda = 4.2$ [12]. The view of the sample 18 mm in diameter and 300 mm in length is presented in Fig. 2. The microstructure of the samples was studied by means of optical microscopy (OM) and transmission electron microscopy (TEM). Mechanical tensile tests were carried out on an «Instron» machine at room temperature using a strain rate of $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, and at elevated temperatures in a range of 500–800°C using strain rates of $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ and 10^{-4} s^{-1} . Test samples with the diameter of working part equal to 3 mm were cut from the central part of a rod along its longitudinal axis. Not less than 3 samples were tested for each state.



Fig. 2. Semi-product from the Ti–6Al–4V ELI alloy

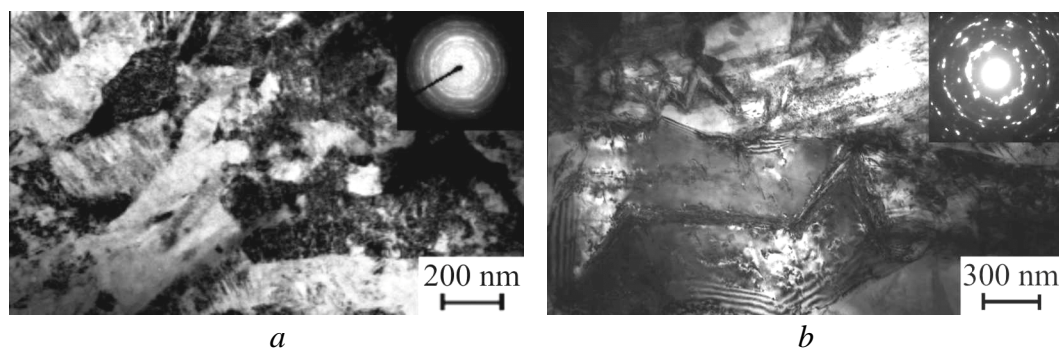


Fig. 3. Microstructure of the Ti–6Al–4V ELI alloy: *a* – after ECAP and extrusion, *b* – after ECAP, extrusion and annealing at 600°C for a period of 1 h. Longitudinal section, TEM

Experimental results and discussion

Fig. 3,*a* presents the image of the alloy microstructure after ECAP and extrusion. It is seen that SPD leads to a significant grain refinement and formation of complex UFG structure in which grains/subgrains have irregular shape and contain a large number of lattice defects – microtwins, dislocations and others. There exists some inhomogeneity of microstructure characterized by the presence of very small grains/subgrains less than 100 nm in size along with large grains of 400 to 600 nm. Grain boundaries are indistinct and do not have clear boundary contrast (Fig. 3,*a*).

Table presents the results of mechanical tests of the UFG samples that revealed considerable strengthening of the alloy at room temperature in comparison with the initial state due to significant grain refinement. Relative elongation of the sample has lower values (8%) owing to structural features of SPD materials and physical nature of their plastic deformation when the mechanisms of dislocation generation and movement are not effective in ultrafine grains [2].

Table
Mechanical properties of the Ti–6Al–4V ELI alloy in various states at room temperature

| Alloy state | Ultimate tensile strength, MPa | Yield stress, MPa | Relative elongation, % |
|--------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------------|
| Initial | 940 | 840 | 16 |
| After ECAP and extrusion | 1300 | 1250 | 8 |

UFG structure of the produced samples is stable up to a temperature of 600°C; heating at higher temperature revealed considerable grain growth to which microhardness fall testifies (Fig. 4). No considerable changes in grain growth were observed after heating of the samples at 600°C (Fig. 3,*b*).

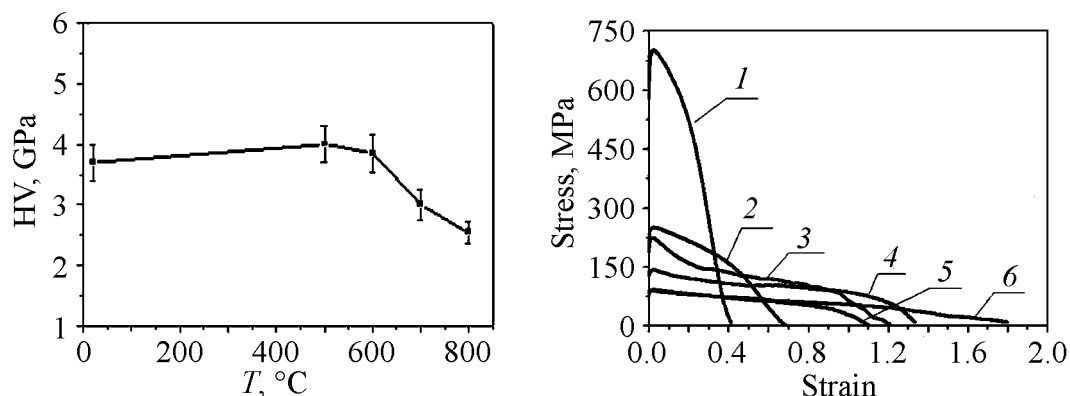


Fig. 4. Diagram showing the behavior of microhardness of the UFG alloy depending on the temperature of heating

Fig. 5. Stress-strain curves of coarse-grained and UFG alloy Ti–6Al–4V ELI in different conditions of tension: 1 – UFG, 500°C, 10^{-4} s^{-1} ; 2 – as-received, 700°C, 10^{-2} s^{-1} ; 3 – UFG, 600°C, 10^{-4} s^{-1} ; 4 – UFG, 700°C, 10^{-2} s^{-1} ; 5 – as-received, 800°C, 10^{-2} s^{-1} ; 6 – UFG, 800°C, 10^{-2} s^{-1}

Fig. 5 presents the curves in arbitrary «stress-strain» coordinates after tension of the samples in the initial coarse-grained (CG) and UFG states at temperatures of 500, 600°C with a strain rate of $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and temperatures of 700 and 800°C with a strain rate of $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. At a temperature of 500°C and strain rate $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ the UFG alloy shows severe strengthening and low elongation value (62%). Elevating the temperature up to 600°C leads to a change in the shape of a tensile curve of the samples that becomes closer to superplastic behavior when flow stress decreases almost by a factor of three in comparison with a temperature of 500°C, and elongation reaches 200%. At tension with a strain rate of $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ for the CG and UFG states the strength reduces with temperature increase, and at a temperature of 700°C the UFG samples reveal the features of high strain rate superplasticity (elongation 268%) and strength common to coarse-grained samples. At 800°C elongation of the UFG alloy is maximum and reaches 516%.

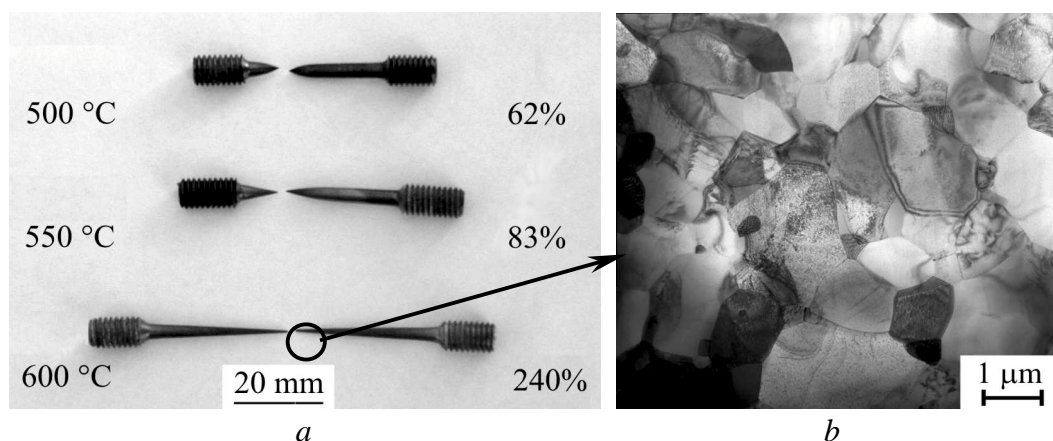


Fig. 6. Samples of the UFG Ti-6Al-4V ELI alloy after tension in the 500–600°C temperature range and $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and microstructure in the indicated area of the sample; longitudinal section. (TEM was performed at the University of Erlangen)

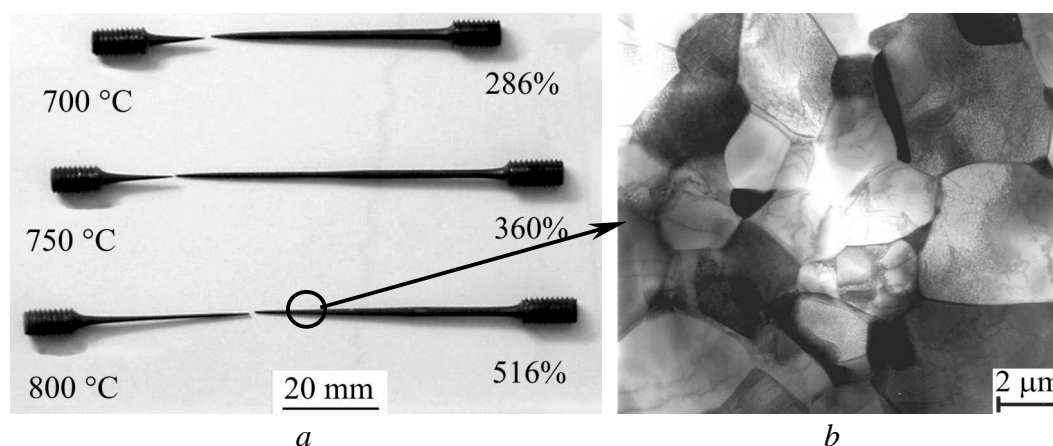


Fig. 7. Samples of the UFG Ti-6Al-4V ELI alloy after tension in the 700–800°C temperature range and $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ and microstructure in the indicated area of the sample; longitudinal section. (TEM was performed at the University of Erlangen)

The view of the samples after tension in UFG state at temperatures of 700–800°C and $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ and at temperatures of 500 and 550°C and $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ is shown in Fig. 6,*a* and 7,*a*. Fig. 6,*b* presents the microstructure of the alloy after superplastic deformation at 600°C, the inspection of which reveals qualitative changes as compared to the structure after ECAP and extrusion. The grains about 500 nm in size with well-defined boundaries are clearly seen in the image of the microstructure. Despite considerable elongation of the sample (240%), the grains have equiaxed shape. As compared to the initial deformed state after ECAP and extrusion, a slight growth of their size is observed. Dislocation density within the grains has reduced significantly and does not exceed 10^{14} m^{-2} . The UFG alloy reveals also superplastic behavior at tension with a higher strain rate of 10^{-2} s^{-1} and higher temperatures. In addition, the microstructure of the samples after high strain rate deformation also undergoes characteristic changes that are followed by slight grain growth at 800°C (Fig. 7,*b*).

Microstructural changes that occurred in the samples after superplastic straining influenced the values of microhardness that was measured along the length of the sample from head to the point of rupture (Fig. 8). The recovery and grain growth in the head and neck of the sample subjected to straining at elevated temperatures (800°C) lead to a fall in microhardness as compared to the UFG state at room temperature and its higher homogeneity along the length of the sample. However, at low temperatures (500–550°C), when grain growth practically does not occur in the neck of the sample, hardening is observed which can be caused by further refinement of the microstructure of the alloy. The possibility of enhancing strength by means of straining in conditions close to superplastic ones was demonstrated on the samples of the UFG alloy after preliminary straining at 500°C; the samples after further straining at room temperature revealed strength amounting to 1510 MPa preserving sufficient ductility.

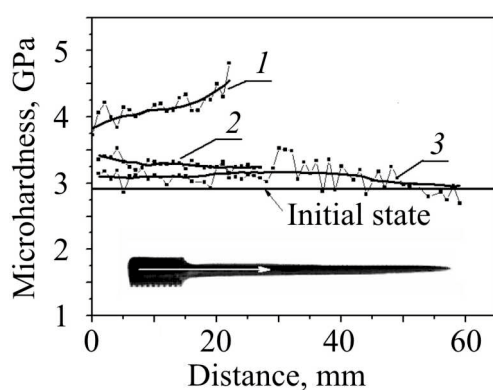


Fig. 8. Diagram showing the behavior of microhardness along the length of the samples after tension for various temperatures: 1 – 500°C, 10^{-4} s^{-1} ; 2 – 500°C, 10^{-2} s^{-1} ; 3 – 800°C, 10^{-2} s^{-1}

Thus, straining in the conditions of low-temperature superplasticity of UFG materials can be used for processing articles of a complex shape providing at the same time the enhancement of mechanical properties at room temperature. Stressed state at localization of strain in conditions of uniaxial tension is close to, for example, the conditions of isothermal forging of the samples that enables to produce complex-shaped articles. The use of this approach enables efficient production of medical implants with qualitatively new service properties. This work is under development at our Institute.

Conclusions

The Ti–6Al–4V ELI alloy after SPD including ECAP and extrusion demonstrates high mechanical properties at room temperature and superplasticity at temperatures above 600°C. The features of superplastic behavior of this UFG alloy consist in the formation of equiaxial structure with more «perfect» high-angle grain boundaries. Superplastic straining may result in additional strengthening of the alloy providing that the grain sizes are preserved in UFG structure at relatively low temperatures. This approach is very promising for processing of complex-shaped articles with high mechanical properties, particularly enhanced strength and ductility.

This work was supported by the Ministry of Education in the framework of contract № 02.445.11.7326 and the International Science and Technology Centre (Moscow) under project 3208p.

1. O.A. Kaibyshev, Superplasticity of commercial alloys, Metallurgy, Moscow (1948).
2. R.Z. Valiev, Nature Materials **3**, 511 (2004).
3. R.Z. Valiev, D.A. Salimonenko, N.K. Tsenev, P.B. Berton, T.G. Langdon, Scripta Mater. **37**, 1945 (1997).
4. D.W. Kim, W.J. Kim, G. Frommeyer, Scripta Mater. **40**, 223 (1997).
5. P.B. Berbon, M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, N.K. Tsenev, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Phil. Mag. Lett. **78**, 313 (1998).
6. R.S. Mishra, R.Z. Valiev, S.X. McFadden, A.K. Mukherjee, Mater. Sci. Eng. **A252**, 174 (1998).
7. R.S. Mishra, R.Z. Valiev, S.X. McFadden, R.K. Islamgaliev, A.K. Mukherjee, Phil. Mag. Lett. **81**, 37 (2001).
8. R.S. Mishra, V.V. Stolyarov, C. Echer, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee, Mater. Sci. Eng. **A298**, 44 (2001).
9. A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee, Scripta Mater. **43**, 819 (2000).
10. A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee, Mater. Sci. Eng. **A323**, 318 (2002).
11. Y.G. Ko, J.H. Kim, C.S. Lee, S.Y. Han, D.H. Shin, S.L. Semiatin, Ultrafine Grained Materials III, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.Z. Valiev, S.L. Semiatin, D.H. Shin, T.C. Lowe (eds.) (2004), p. 659–664.
12. L.R. Saitova, I.P. Semenova, G.I. Raab, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation, Y. Zhu, V. Varyukhin (Eds.), NATO Science Series (2005), vol. 212, p. 241–246.
13. R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee, Scripta Mater. **49**, 669 (2003).

PACS: 81.40.-z, 80.40.Vw

Н.Н. Белоусов

**IN SITU-ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛОВ В АЛМАЗНЫХ НАКОВАЛЬНЯХ.
1. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

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

Описаны конструктивные особенности структурно-деформационной камеры высокого давления с алмазными наковальнями-окнами. Показаны экспериментальные возможности камеры по осуществлению и визуализации процессов структурообразования и фазовыделения, протекающих непосредственно на поверхности и в объеме материалов в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД) под давлением. Описаны экспериментальные особенности и методики проведения структурно-кинетических исследований в этих условиях оптическими, спектроскопическими, рентгеновскими и другими методами.

Введение

В настоящее время между физикой высоких давлений [1–5] и физикой прочности и пластичности [6–10] определился целый ряд общих проблем, являющихся составной частью интенсивно развивающегося нового направления – физики наноструктурных материалов [11–14]. Последняя занимается изучением свойств и явлений формирования объемных и планарных (поверхностных) наноструктур в условиях влияния внешних высокоэнергетических воздействий. Среди параметров таких воздействий на вещество особое место занимают высокие давления и ИПД (объемные, поверхностные) [13,14]. В этой связи актуальным является комплексное сочетание: а) различных видов ИПД с величиной давления; б) непрерывного наблюдения структурно-кинетических изменений с возможностью управления внешними структуроформирующими параметрами.

За основу взят разработанный Бриджменом [1,2,15–17] метод алмазных наковален. Высокая прочность алмазов позволила получать сверхвысокие давления [15–17] и осуществлять обработку поверхности [18]. Оптическая прозрачность алмаза дает возможность проводить исследования структуры и свойств вещества непосредственно в условиях сверхвысоких давлений [15]. Несмотря на явные достоинства, метод Бриджмена не лишен недостатков,

таких как: высокая стоимость алмазов; частые их повреждения, связанные с влиянием предельных нагрузок; ограниченная сдвиговая прочность алмазов; технические несовершенства камер сверхвысокого давления и др. [15–17]. В связи с этим актуальным является усовершенствование метода алмазных наковален, которое позволит: 1) обеспечивать долговременное и многократное использование алмазов в условиях действия предельных напряжений и деформаций; 2) осуществлять контроль за напряженно-деформированным состоянием алмазов в условиях предельных нагрузок; 3) расширять технологические и исследовательские функции камер с алмазными наковальнями; 4) разрабатывать и изготавливать новые технические конструкции камер. В настоящее время расширена область применения метода алмазных наковален, в частности, для получения объемных наноматериалов [14] и планарных наноструктур путем интенсивной поверхностной пластической деформации [19–21].

Оборудование и методика эксперимента

Разработана и изготовлена структурно-деформационная камера с алмазными наковальнями-окнами (SDDAC – structure-deformation diamond anvil cell). В отличие от существующих [1–4, 14–17] эта камера (рис. 1, *а*) предназначена не только для создания сверхвысокого давления, но, в основном, для осуществления объемных (осадка, сдвиг, экструзия) и поверхностных (фрикционно-контактное воздействие, абразивное выравнивание, сухое трение под контролируемым давлением и др.) пластических деформаций микрообразцов в сочетании с влиянием высокого давления (microbaroforging).

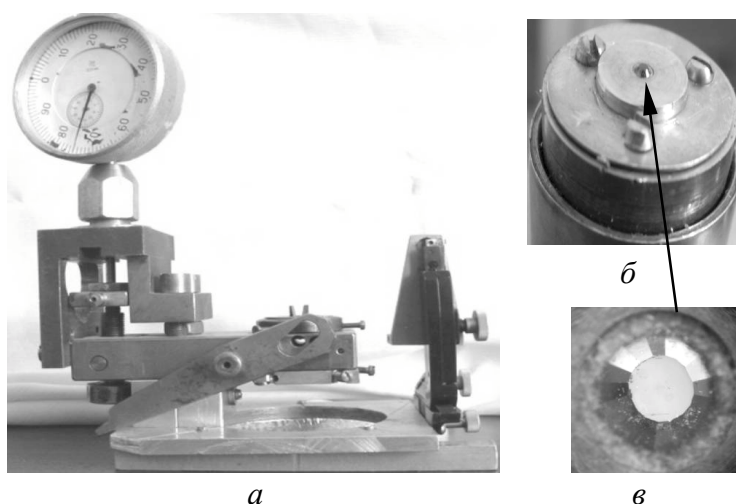


Рис. 1. Структурно-деформационная камера с алмазными наковальнями (*а*), нижний пуансон (*б*), алмаз в увеличенном виде (*в*)

Функциональные особенности камеры SDDAC. Конструкция камеры обеспечивает ее многофункциональность, в первую очередь возможность проведения *in situ*-исследований непосредственно в условиях ИПД под давлением (в дальнейшем будем ее называть камерой SDDAC *in situ*). Кроме этого, камеру можно устанавливать в реверсное устройство деформационной машины (2167P-50) для осуществления структурообразования в процес-

се ИПД (с записью диаграммы нагружения, регистрацией фрагментации и динамической рекристаллизации), а после разгрузки проводить изучение механических и структурно-кинетических свойств данного образца в условиях структурной релаксации.

Камера SDDAC *in situ* изготовлена с учетом выявленных технических несовершенств камер сверхвысокого давления [15–17] и на основании комплексного использования физико-механических и кристаллографических свойств природных алмазов [22–29]. Это позволило осуществлять многократное и долговременное использование алмазов (как деформирующего, так и абразивного инструмента) для работы в предельной области напряжений: 1) методом непрерывного контроля напряженно-деформированного состояния наковален по характеру изменения двойного лучепреломления в поляризационном микроскопе; 2) путем регулярной профилактики рабочих граней алмазов (рис. 1, в, после 2–5 циклов нагружений), связанной с травлением царапин и микротрещин, наблюдаемых в интерференционном микроскопе, (травитель – азотная кислота, $T = 45–70^{\circ}\text{C}$, $t = 5–30$ s), температура и время варьировались в зависимости от степени повреждения алмазов (максимальная глубина травления не более $1.0–1.2\text{ }\mu\text{m}$).

Критерии отбора и параметры алмазов. Использовали пару природных октаэдрических монокристаллов алмаза (рис. 1, а), отобранную по специально разработанным и апробированным критериям (с учетом [15–29]):

1) совпадение веса алмазов и их размеров $m_{1,2} = 0.24 \pm 0.01$ ст, $D_{1,2} = 3.9 \pm 0.1$ mm (опорная плоскость), $d_{1,2} = 0.85 \pm 0.03$ mm (рабочая грань), $h_{1,2} = 2.18 \pm 0.06$ mm;

2) отсутствие внутренних включений и бесцветность (визуальная оценка);

3) отсутствие исходных внутренних напряжений (оценка по величине двойного лучепреломления);

4) минимальное отклонение: рабочих граней от плоскости (100) на угол не более $1.0–1.5^{\circ}$, вертикальной оси алмазов от кристаллографического направления [100] – не более $1.0–1.5^{\circ}$;

5) отклонение плоскопараллельности рабочих и опорных плоскостей на угол не более $1.0–1.5^{\circ}$;

6) максимальная величина эффективности усилия (оценка по отношению усилия, передаваемого на торец наковальни, к усилию, прилагаемому к ее основанию);

7) одинаковое число граней ($n = 16/16$), что исключало неоднородность распределения напряжений на рабочих площадках граненых алмазов, возникающую из-за несовпадения по периметру встречных торцов пары наковален;

8) незначительная выпуклость рабочих плоскостей ($R \approx 1.0–1.5\text{ }\mu\text{m}$), необходимая для компенсации ее прогиба при предельных напряжениях сжатия и для уменьшения градиента распределения напряжений по всей наковальне на этапе разгрузки.

Алмазы, не отвечающие вышеперечисленным критериям отбора, как правило, преждевременно (за 1–3 цикла) разрушались в условиях реализации предельных напряжений.

Конструктивные особенности камеры SDDAC in situ. Камера (рис. 1) состоит из корпуса, выполненного из прямоугольной пластины размерами $120 \times 45 \times 20$ mm, изготовленной из высокопрочной стали 45ХНМФА, закаленной до 45–50 HRC. Внизу камера имеет цилиндрическое отверстие, в котором перемещается подвижный поршень (рис. 1,а). Отверстие закрыто крышкой, служащей опорой для верхнего алмаза. Верхняя опора при необходимости устанавливается на миниатюрном упорном подшипнике, позволяющем производить вращение верхней наковальни (при неподвижной нижней) и осуществлять сдвиговую деформацию на поверхности и в объеме образца (в зависимости от величины приложенного давления). Вращение осуществляется вручную либо при помощи электродвигателя с редуктором. Опоры алмазов закалены до твердости 50–55 HRC и снабжены коническими отверстиями для ввода и вывода светового и рентгеновского излучения, пропускаемого через алмазы. Центровка в поперечной плоскости нижней опоры с алмазом осуществляется с помощью микровинтов. После завершения центровки опора закрепляется шайбами (с коническим центральным отверстием), притянутыми к ней винтами. Пара цилиндр–поршень обработана с высокой точностью, зазор между ними не более 10 μm . Цилиндр при необходимости может извлекаться из корпуса (рис. 1,б).

Принцип действия камеры SDDAC in situ. Усилие с помощью механического винтового пресса с рамной станиной (силовой винт с коэффициентом редукции 1 : 2.5) передается на упругий элемент системы, затем через серьгу на концы рычагов (отношение плеч 1 : 2) и далее на подпятник, непосредственно передающий усилие на поршень (общая редукция 1 : 5). Подвеска рычагов на двух серьгах позволяет им принимать положение, при котором боковые усилия в паре цилиндр–поршень меньше, чем при жестком креплении рычагов. Нижний подвижный поршень снабжен полусферическим углублением, сопряженным с опорой второго алмаза с полусферической поверхностью. Полусферическая опора входит в соответствующее углубление в поршне, к которому она притерта для обеспечения равномерного прилегания по всей поверхности. Такая конструкция центрирующего устройства позволяет менять наклон второго алмаза до достижения плоскопараллельности рабочих торцов алмазных наковален.

Контроль параметров. Измерения плоскопараллельности рабочих поверхностей производили до и после эксперимента с помощью оптического микроскопа в момент касания наковален (при освещении на просвет) по интерференционным линиям с точностью до 3'. Плоскопараллельность непосредственно под давлением, а также величину самого давления оценивали и контролировали как оптическим методом по появлению, расположению и конфигурации границ фазовых превращений в слоях: AgI при 0.24, 0.29 и 9.7 GPa [30],

KCl – 2.0 GPa [31], ZnS – 15.0 GPa [32], GaP – 22.0 GPa [32], так и спектроскопическим методом по барическому смещению R_1 -линии люминесценции рубина: $\lambda = 693.2$ nm ($P = P_{\text{atm}}$); $\lambda = 696.8$ nm ($P = 11.5$ GPa); $\lambda = 700.1$ nm ($P = 20.3$ GPa); $\lambda = 703.4$ nm ($P = 30.7$ GPa). Давление оценивали по формуле [33]: $P = k\Delta\lambda$, где $k = 2.740 \pm 0.016$ GPa/nm, погрешности измерения длины волны $\Delta\lambda = \pm 0.008$ nm, давления $\Delta P = \pm 0.05$ GPa.

Режимы деформации образцов в условиях ИПД под давлением. Усилие к поршню (с 5-кратной редукацией) передается двумя способами: 1) с помощью рычажно-винтового механизма (квазистатический ручной режим): регистрация силы – тензометрической системой СИИТ-2 (точность ± 10 N), смещение винта – стрелочным индикатором (точность ± 5 μm), зависимость приложенного усилия от смещения винта линейная; 2) непосредственно в нагружающем устройстве деформационной машины 2167P-50 (динамический режим): точность регистрации силы ± 1 N, перемещения – ± 1 μm .

Передача усилия в ручном режиме осуществляется: для реализации релаксации напряжения – путем передачи усилия через шток; для реализации режима ползучести – посредством упругого элемента, составленного из четырех пакетов тарельчатых пружин (сталь 60C2A, внешний диаметр 24 mm, внутренний – 12 mm, последовательное попарное соединение, область упругости каждой тарелки – 60 kg). Условия нагружения в динамическом режиме (машина 2167P-50): компьютерная запись зависимости напряжения от деформации; регистрация релаксации напряжений; циклические нагружения: мягкий режим ($\sigma = \text{const}$, ± 0.1 N), жесткий режим ($\epsilon = \text{const}$, ± 1 μm). Жесткость металлических конструкций камеры SDDAC *in situ* – 10 t/mm. В камере создается максимальное давление до 50 GPa, предельная степень логарифмической деформации $e = 3$ (за один цикл).

Универсальность и многофункциональность камеры SDDAC *in situ*. Замена соответствующих приставок в камере SDDAC *in situ* (рис. 1, 2) позволяет производить: 1) визуальные наблюдения магнитной структуры; рентгеноструктурные исследования контактно-фрикционного взаимодействия, абразивного истирания поверхности (с изучением продуктов износа), алмазного выглаживания и процессов сухого трения при ИПД поверхности; исследование поверхностных микроструктурных изменений при освещении в видимом, ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах длин волн с применением флуоресцирующих красителей; твердофазное легирование (физическое, химическое) поверхности путем нанесения и последующего втирания (при сдвиге) или вдавливания (при сжатии) в поверхность легирующих элементов (с последующей термической обработкой); твердофазное компактирование нанопорошков в условиях ультразвукового воздействия; оптическое наблюдение (в поляризованном свете по перемещению полосы Бекке) границ зерен и берегов трещин с оценкой показателя преломления на различных структурных элементах; изучение процессов зарождения и развития трещин, явлений вязкохрупкого перехода и кинетики трещинообразо-

вания; наблюдения обратимого и необратимого выпадения фаз высокого давления (ФВД), измерения размеров и объемов ФВД с использованием флуоресцирующих жидкостей, которые применяются в качестве микродатчиков фазового состояния поверхности; изучение состояния деформированной поверхности путем исследования квантового выхода люминесценции адсорбированных молекул нанесенного красителя; 2) оптические исследования при консолидации нанопорошков путем изучения интенсивности светового излучения (различной длины волны) и изменения коэффициента пропускания светового излучения (в проходящем свете); 3) спектроскопию оптического и комбинационного рассеяния; 4) рентгенографические исследования (параметры решетки, величина микронапряжений, размеры области когерентного рассеяния (ОКР), фазовые превращения и структура новых фаз); 5) дифрактометрические исследования процесса структурной релаксации *in situ*; 6) компьютерную запись: а) кривых нагружения $\sigma(\epsilon)$ (при различных скоростях деформации) с оценкой коэффициента скоростной чувствительности m ; б) кривых релаксации напряжений $\sigma(t)$ с оценкой величины близко- и дальнедействующих полей внутренних напряжений; 7) оценку уровня запасенной энергии сильнодеформированного наноструктурированного тела; 8) термодинамический анализ процесса структурообразования при ИПД в алмазных наковальнях; 9) динамические измерения акустической эмиссии и электросопротивления.

Создание сверхвысокого давления. В камере SDDAC *in situ* предусмотрена возможность создания сверхвысокого гидростатического давления $P \geq 10$ GPa с использованием металлических контейнеров (прокладки-гasketки) из прочной нержавеющей стали 12X18H10T и жидкости, передающей давление (метанол-этаноловая смесь в соотношении 4 : 1). Для получения квазигидростатического давления $P \geq 15$ GPa применяли парафин, для $P \geq 30$ GPa – мелкодисперсную, пластичную при высоком давлении поваренную соль. Величину негидростатического давления оценивали по изменению среднего значения параметра решетки NaCl (точность ± 0.05 GPa). Металлические контейнеры использовали в основном для осуществления компактирования микро-, субмикро- и нанопорошков. При необходимости применяли ультразвуковое воздействие. Использовались узко- (кварцевые) и широкополосные (ЦТС-керамика) пьезодатчики, служащие одновременно и датчиками акустической эмиссии.

Консолидация и гомогенизация порошков в камере SDDAC *in situ*. Для визуального наблюдения процессов консолидации и гомогенизации нанопорошков в камере SDDAC *in situ* (рис. 3) проводили оптические исследования по изменению коэффициента пропускания светового излучения.

Выбор материала контейнеров. Особое внимание уделяли выбору материала гasketок для компактирования, который осуществляли из условий [15–17]: 1) проявления высокой прочности при сохранении достаточной пластичности (вязкости) для уплотнения содержимого контейнера; 2) опти-

мальной величины коэффициента внутреннего трения (отношение прочности на сдвиг к сжимающей силе) в пределах 0.4–0.6 (при меньших значениях наблюдалось сильное вытекание (экструзия) материала контейнера); 3) линейного изменения объемной сжимаемости не менее чем на 15% (при максимальном давлении); 4) обратимости этих свойств, дающих возможность повторного использования контейнеров-гasketок после воздействия высокого давления. Из различных сортов исследованных сталей, удовлетворяющих поставленным условиям, выбраны следующие: 12X18H10T, 12X18H9, 0.8X15H50-2T (ЭП-450).

Подготовка контейнеров. Отработана методика приготовления металлических контейнеров. Из листа выбранной стали толщиной 200–300 μm вырезали заготовки диаметром 800–1000 μm , которые предварительно обдавливали между наковальнями до толщины 80–100 μm . В центре отпечатка сверлили отверстие диаметром 100–300 μm и уменьшали его до 80–200 μm дополнительным обжатием (без заполнения отверстия). Для достижения максимальных давлений и деформаций использовали более тонкие контейнеры и отверстия меньших диаметров. Толщину контейнера выбирали из условия осуществления максимальной боковой поддержки наковален выдавленным материалом, что уменьшало градиент распределения напряжений (в системе наковален и материала контейнера), а также снижало напряжение сдвига до величины меньше сдвиговой прочности алмаза. В условиях получения максимальных давлений осуществляли тщательный контроль за сохранением плоскопараллельности наковален (использовали вещества-свидетели или специальные флуоресцирующие жидкости).

Сдвиг под давлением в камере SDDAC in situ. В камере предусмотрена деформация сдвига под различным давлением для осуществления объемных (при $P \geq 1$ GPa) и поверхностных (при $P \leq 1$ GPa) структурно-фазовых изменений. Миниатюрный образец в виде диска диаметром порядка 0.3–0.4 mm и толщиной 0.02–0.03 mm помещали между рабочими поверхностями алмазных наковален. Мягкие металлы предварительно спрессовывали в тонкую полоску (для уменьшения неконтролируемого течения под нагрузкой), затем обрезали кромки и снова повторяли операцию. Полученный тонкий образец устанавливали под наковальни. После нормального сжатия до заданной величины осуществляли вращение (деформацию сдвига) в ручном режиме путем поворота верхней наковальни на ограниченный ($\phi \leq 10^\circ$) угол. При таком угле поворота (за один цикл) достигали значительной деформации сдвига γ , которую (без учета деформации осадкой) оценивали из соотношения: $\gamma = \phi(R/h)$ [14], где ϕ – угол поворота в радианах, R – радиус образца, h – его толщина. С целью накопления больших пластических деформаций в условиях высокого давления осуществляли многократный поворот верхней наковальни в обе стороны. В работе [7] показана идентичность эффектов, полученных как при однократном сдвиге на заданный угол ϕ , так и при наборе этой величины за несколько поворотов в разные стороны $\Phi = n\phi$, где n – число поворотов.

Экструзия металлов. В камере SDDAC *in situ* реализована возможность поверхностной (выглаживание) и объемной (вытекание) экструзии деформируемого материала в трех направлениях: 1) радиальном – из-под сжимающих торцевых поверхностей наковален при нормальном сжатии; 2) тангенциальном – в условиях сочетания нормального сжатия и кручения; 3) продольном – с использованием в качестве наковален алмазов с цилиндрическими выемками и конусными отверстиями (применяли готовые алмазные фильеры).

Возможности рентгеноструктурного анализа. 1. Фотометод. Камеру SDDAC *in situ* (см. рис. 1,а) использовали для проведения рентгенографических структурно-кинетических *in situ*-исследований в предельных условиях напряженно-деформированного состояния вещества. *Технические средства и условия съемки:* 1) аппарат УРС-0.1; 2) коллиматор диаметром 0.1 mm, жесткое $\text{Mo } K_{\alpha_1}$ -излучение; 3) острофокусная трубка с физическим фокусом $0.1 \times 0.1 \text{ mm}$; 4) максимальный угол дифракции камеры $\theta = 60^\circ$ (благодаря дополнительному пропилу в выходном окне); 5) диаметр отверстия в прокладке камеры 0.1 mm, расчетный диаметр облучаемой поверхности не более 0.2 mm (при рабочем диаметре образца 0.4–0.8 mm).

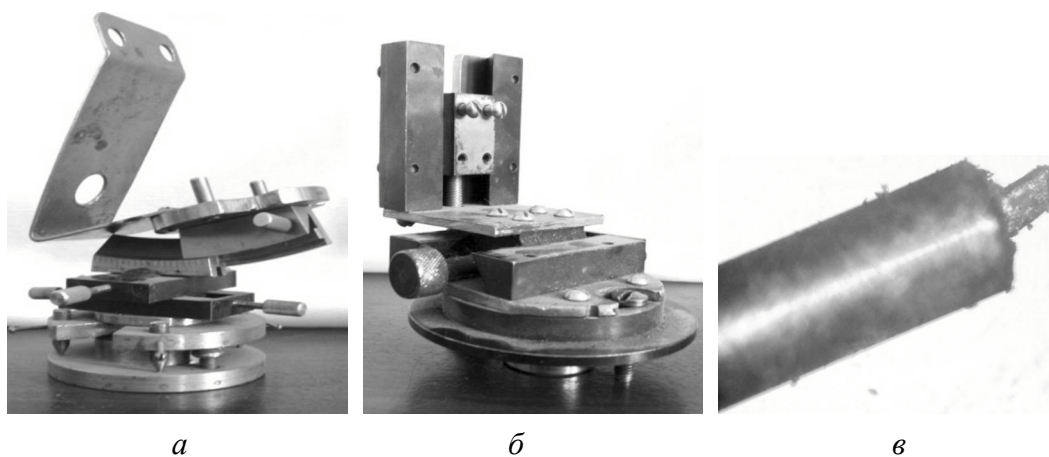


Рис. 2. Дополнительное оборудование: а, б – приставки для рентгеноструктурного анализа соответственно фото- и дифрактометрическим методами, в – миниатюрная медьконстантановая термопара в защитном кожухе ($\times 100$)

Условия съемки и методика эксперимента: 1) измерения «на просвет» в плоскости, параллельной и перпендикулярной оси наковален; 2) расстояние между фокусом и отверстием коллиматора соответствует удвоенному расстоянию между отверстием коллиматора и образцом; 3) расстояние между образцом и пленкой 18–35 mm; 4) дифракционная картина регистрируется на плоскую пленку, вставленную в кадрированную кассету; 5) экспозиция 8 h и более; 6) образец и пленка в процессе съемки не вращаются.

Камеру SDDAC *in situ* устанавливали на специально изготовленную универсальную подставку с гониометрической головкой (рис. 2,а), позволяю-

щую проводить юстировку в трех взаимно перпендикулярных направлениях (точность ± 0.01 mm) и осуществлять рентгенографирование различными методами. Юстировка камеры с подставкой заключалась в совмещении оси нагружения наковальни и линии распространения первичного рентгеновского луча. Предварительно юстировку производили на столике рентгеновской установки по максимуму проходящего через наковальни (без образца) лазерного излучения (от лазерной указки). Затем осуществляли более точную юстировку по максимуму рентгеновского вторичного излучения (в режиме счета фотонов), проходящего вдоль оси нагружения алмазов через деформируемый тонкий образец.

2. Дифрактометрический метод. Технические особенности. Изготовлена специальная подставка для камеры SDDAC *in situ* (рис. 2,б), позволяющая проводить исследования с помощью дифрактометра. Подставка выполнена на базе рентгеновской приставки ГП-13. В ее верхней части установлены салазки типа «ласточкин хвост», к которым жестко прикреплена камера. Салазки позволяют осуществлять перемещения в горизонтальной и вертикальной плоскостях в пучке рентгеновских лучей с помощью микрометрических винтов, удаленных из поля действия рентгеновского излучения. Подставки с камерой установлены на гониометр ГУР-8 дифрактометра ДРОН-3.

Условия съемки и методика эксперимента: 1) метод «на просвет» в интервале углов $18^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$; 2) излучение $\text{Mo } K_{\alpha_1}$; 3) образец выводился из зацепления, и вращался лишь детектор; 4) регистрацию осуществляли на диаграммную ленту и дисплей компьютера; 5) каждую линию регистрировали в положительной и отрицательной зонах гониометра (при прямом и обратном ходе детектора); 6) проводили усреднение (по четырем измерениям) профилей и интенсивностей дифракционных линий для нахождения средних величин микронапряжений и размеров ОКР; 7) величину угла дифракции θ (для определения параметра решетки) находили как среднее из четырех измерений (точность $\Delta a = \pm 2 \cdot 10^{-4}$ nm). Исходное и последеформационное (текстурированное) состояние образцов контролировали в том же излучении стандартным методом Брэгга–Брентано с использованием текстурной приставки ГП-14.

Оптическая микроскопия. С помощью оптического длиннофокусного микроскопа MBT-71У4.2 (увеличение до 500, фокусное расстояние до 20 mm) в камере SDDAC *in situ* проводили визуальные наблюдения процесса деформации вдоль и перпендикулярно оси нагружения (рис. 3,а,б). Найдены условия реализации максимального (до 800) увеличения данного класса длиннофокусных микроскопов. Использовали объектив с увеличением 40 и числовую апертуру ($\text{NA} = 0.52$). При таком увеличении усиливались аберрации в наковальнях ввиду большого показателя преломления алмаза ($n = 2.42$). Эти аберрации уменьшались путем использования пластины из плавленого кварца стандартной толщины ($d = 1.50$ mm). Для получения изображения наилучшего качества (при освещении на просвет) числовая апертура конденсора осветителя была сопряжена с апертурой объектива. Оптическим мето-

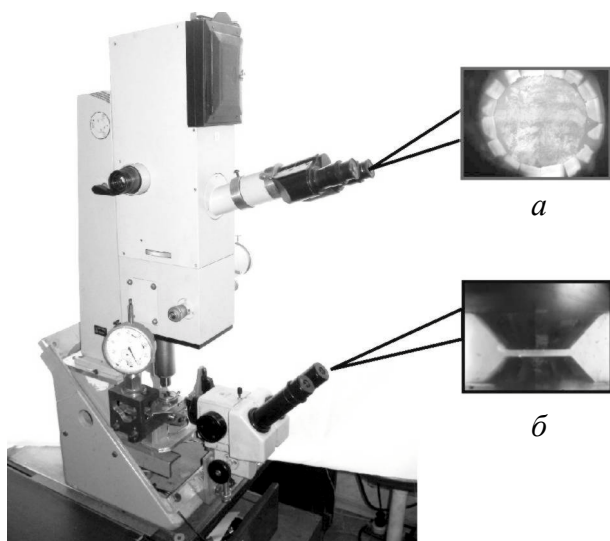


Рис. 3. Оптико-механическая установка для исследований структурных изменений в материалах в условиях деформации в камере SDDAC *in situ*: *a* – наблюдение вдоль оптической оси, *б* – перпендикулярно ей

дом в поляризованном излучении по характеру двойного лучепреломления (путем помещения наковален между скрещенными николями) реализована возможность наблюдения за характером изменения состояния алмазов в условиях предельных нагрузок. В зависимости от характера напряженно-деформированного состояния алмазов регистрировали периодические гашения интенсивностей (при вращении николей), а также нерегулярные светлые и темные области. В условиях предельных нагрузок наблюдался заметный сдвиг этих областей. Сдвиг измеряли доста-

точно ($\pm 5 \cdot 10^{-3}$ mm) точно с помощью специальной оптической приставки. Величина сдвига линейно изменялась с ростом давления: в соотношении 0.1 mm на 1.0 GPa (оценка по рубиновому датчику). Этот метод (как менее трудоемкий и более быстрый) использовали для оценки предельных значений давления, а также сжимаемости вещества по изменению толщины образца (непосредственно в условиях сверхвысокого давления). Методом двойного лучепреломления однократно удалось наблюдать появление размытия линий (в виде гало), впоследствии один из алмазов разрушился, что, вероятно, является показателем предельного напряженно-деформированного состояния алмазов.

Теплофизические измерения. В камере SDDAC *in situ* предусмотрено измерение температуры с помощью специально изготовленной миниатюрной медьконстантановой термопары (см. рис. 2,б) [34]: толщина проводов 0.05 mm, точность $\pm 0.05^\circ\text{C}$, быстродействие 50 ms, $\Delta T = 50^\circ\text{C}$. Для исключения повреждений в процессе измерений термопара помещена в отверстие металлической иглы (рис. 2,б). При деформации образца между наковальнями (без предварительной термоизоляции) вследствие высокой (2000 W/mK [29]) теплопроводности алмаза происходил быстрый отвод тепла через наковальни, что исключало возможность измерения температуры данным методом. Разработана методика измерения температуры при деформации под давлением в условиях интенсивного теплоотвода алмазными наковальнями. Предусмотрены измерения при непосредственном контакте образца и термопары, а также при одновременной деформации образца и термопары. Во втором случае отдельно измеряли зависимость термоэдс термопары от дав-

ления, поскольку замечено возникновение в проволоке во время нагружения побочных ЭДС. Последние использовали для исключения дополнительного нагрева из реальной температуры образца. Предварительно изготавливали специальные термоизолирующие контейнеры из поваренной соли, графита, окиси магния или окиси алюминия. Контейнеры (внешний диаметр $d \approx 0.7$ mm, высота $h \approx 0.6$ mm, диаметр отверстия $d \approx 0.3$ mm) заключали в тонкий металлический бандаж для предотвращения их разрушения под давлением. Металлический образец (с выведенным наружу термоконтактом) помещали в отверстие контейнера, после чего осуществляли предварительное обжатие до начала пластического течения материала контейнера. Это способствовало плотному заполнению пространства между образцом и отверстием контейнера, что надежно термоизолировало образец от наковален и не препятствовало процессу его пластической деформации.

С целью регистрации температурных изменений, протекающих в процессе структурообразования и фазовыделения при ИПД, разработана компьютерная программа [34]. По кривым нагружения $\sigma(\epsilon)$ и деформационного изменения температуры $T(\epsilon)$ оценивали работу формоизменения и уровень запасенной энергии в сильнодеформированном веществе. С целью определения механизма, лежащего в основе процесса структурообразования при ИПД в алмазных наковальнях по характеру температурных изменений, протекающих в процессе деформации, проводили термоактивационный анализ с оценкой величины активационного объема V и энергии активации H .

Таким образом, описаны конструктивные особенности структурно-деформационной камеры высокого давления с алмазными наковальнями-окнами. Показаны экспериментальные возможности камеры по осуществлению и визуализации процессов структурообразования и фазовыделения, протекающих непосредственно на поверхности и в объеме материалов в условиях ИПД под давлением. Описаны экспериментальные особенности и методики проведения структурно-кинетических исследований в этих условиях оптическими, спектроскопическими, рентгеновскими и другими методами.

1. П.В. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, Москва–Ленинград (1935).
2. П.В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, Москва (1948).
3. Л.Ф. Верещагин, Твердые тела при высоких давлениях, Наука, Москва (1981).
4. Твердые тела под высоким давлением, В. Пол, Д. Варшауэр (ред.), Мир, Москва (1966).
5. Б.И. Береснев, К.И. Езерский, Е.В. Трушин, Высокие давления в современных технологиях обработки материалов, Наука, Москва (1988).
6. Механические свойства материалов под высоким давлением, Х.Л. Пью (ред.), Мир, Москва (1973).
7. П.В. Бриджмен, Исследование больших пластических деформаций и разрыва, ИЛ, Москва (1955).

8. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
9. В.И. Зайцев, Физика пластичности гидростатически сжатых кристаллов, Наукова думка, Киев (1983).
10. Б.И. Береснев, Л.Ф. Верещагин, Ю.Н. Рябинин, Л.Д. Лившиц, Некоторые проблемы больших пластических деформаций металлов при высоком давлении, АН СССР, Москва (1960).
11. И.Д. Морохов, Л.Д. Трусов, В.И. Лаповок, Физические явления в ультрадисперсных средах, Наука, Москва (1984).
12. H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. **33**, 223 (1989).
13. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
14. Р.З. Валиев, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
15. К. Брэдли, Применение техники высоких давлений при исследованиях твердых тел, Мир, Москва (1972).
16. Д.С. Циклис, Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях, Химия, Москва (1976).
17. Современная техника сверхвысоких давлений, Е.Г. Понятовский (ред.), Мир, Москва (1964).
18. В.М. Торбило, Алмазное выглаживание, Машиностроение, Москва (1972).
19. Н.Н. Белоусов, в сб.: Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий, Кацивели (2004), с. 189–190.
20. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, в сб.: Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов, Екатеринбург (2005), с. 13–21.
21. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, в сб.: Современное материаловедение: достижения и проблемы, Киев (2005), с. 561–562.
22. Л.А. Васильев, З.П. Белых, Алмазы, их свойства и применение, Недра, Москва (1983).
23. И.И. Шафрановский, Алмазы, Наука, Москва–Ленинград (1964).
24. И.С. Рожков, А.П. Мороз, Алмазы на службе человека, Недра, Москва (1967).
25. М.Я. Коломейская, Натуральные и синтетические алмазы в промышленности, Недра, Москва (1967).
26. Е.В. Соболев, Примесные центры в алмазе, Наука, Новосибирск (1972).
27. А.Е. Ферсман, Кристаллография алмазов, Наука, Москва (1955).
28. Г.О. Гомон, Комплексное изучение оптических свойств алмазов, Недра, Москва (1965).
29. Физические свойства алмазов. Справочник, Н.В. Новиков (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
30. В.М. Riggelman, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **38**, 2721 (1963).
31. P.W. Bridgman, Phys. Rev. **51**, 237 (1940).
32. G.L. Piermarini, S. Block, Rev. Sci. Instrum. **45**, 973 (1975).
33. G.L. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).
34. Н.Н. Белоусов, В.Д. Бахмацкий, Тез. докл. 9-й Международной конференции «Высокие давления – 2006. Фундаментальные и прикладные аспекты», Норд-Пресс, Донецк (2006), с. 116.

N.N. Belousov

IN SITU INVESTIGATION OF STRUCTURE-FORMATION PROCESSES DURING THE DEFORMATION OF MATERIALS IN DIAMOND ANVILS.

1. EQUIPMENT AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

Design features of structure-deformation high-pressure chamber with diamond anvils-cells are described. Experimental capabilities of the chamber to realize and visualize the processes of structure formation and phase separation developing on the surface and in the bulk of materials during severe plastic deformation under pressure are described. Experimental details and procedures of structural-kinetic investigations done in mentioned conditions by using optical, spectroscopic, X-ray and another methods are described.

Fig. 1. Structural-deformation chamber with diamond anvils (*a*), lower punch (*b*), diamond, enlarged view (*c*)

Fig. 2. Additional equipment: *a*, *b* – attachments for X-ray diffraction analysis by, respectively, photo- and diffractometric methods, *c* – miniature copper-constantan thermocouple in protective casing ($\times 100$)

Fig. 3. Optomechanical unit to study structure changes of materials under deformation in SDDAC chamber *in situ*: *a* – as-observed along optical axis, *b* – perpendicular to the axis

PACS: 62.50.+p, 71.70.Gm, 75.10.Nr, 75.47.Lx

С.В. Труханов¹, В.В. Федотова¹, И.О. Троянчук¹, А.В. Труханов²,
И.М. Фита³, Н. Szymczak⁴

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СОСТОЯНИЕ СПИНОВОГО СТЕКЛА В МАНГАНИТАХ

¹Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь
E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

²Витебский государственный университет
Московский пр., 33, г. Витебск, 210036, Республика Беларусь

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

⁴Institute of Physics PAS,
Lotnikow str., 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

Проведены исследования химического состава, морфологии поверхности, кристаллической структуры и магнитных свойств анион-дефицитных манганитов со структурой перовскита $La_{0.70}A_{0.30}MnO_{3-\gamma}$ ($A = Ca, Sr, Ba$; $0 \leq \gamma \leq 0.2$). С ростом числа вакансий кислорода ($\gamma \geq 0.15$) анион-дефицитные образцы переходят из ферромагнитного в состояние спинового стекла. В интервале приложенного гидростатического давления (0–1 GPa) образцы ($A = Sr$ и $\gamma \geq 0.15$) являются спиновыми стеклами. Температура замерзания магнитных моментов $T_f \approx 45$ K, средний диаметр ферромагнитного кластера $d \approx 10$ нм. Объемная часть образца ($A = Sr$ и $\gamma = 0.15$), находящаяся в ферромагнитном состоянии, $V \sim 13\%$. Действие гидростатического давления приводит к увеличению T_f со скоростью 4.3 K/GPa, в то время как температура магнитного упорядочения T_{MO} возрастает со скоростью 12.9 K/GPa. Под действием давления возрастает также и ферромагнитная часть образца ($\Delta V_{fer} = 5\%$). Усиление ферромагнитных свойств анион-дефицитного манганита $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ в условиях гидростатического давления есть следствие перераспределения вакансий кислорода и уменьшения параметров элементарной ячейки.

Физические свойства манганитов продолжают привлекать пристальное внимание многих исследователей, работающих в области физики конденсированного состояния [1–5]. В этих соединениях тесно переплетены и взаимосвязаны орбитальные, зарядовые, спиновые и решеточные степени свободы, что в значительной степени определяет наблюдаемое многообразие фазовых состояний и физических свойств [6–8]. Среди большой совокупности

факторов, определяющих свойства манганитов, наиболее значимыми являются такие, как стехиометрия (вид и соотношение ионов) и кристаллоструктурные параметры (средняя длина связи $\langle \text{Mn-O} \rangle$ и угол связи $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$).

Принято считать, что магнитные и электронные свойства замещенных манганитов определяются шириной W электронной e_g -зоны: $W = \cos(1/2[\pi - \langle \text{Mn-O-Mn} \rangle]) / \langle \text{Mn-O} \rangle^{3.5}$ [9]. Чем больше W , тем сильнее выражены ферромагнитные и металлические свойства [10,11]. Действие гидростатического давления на манганиты, как правило, увеличивает W , а следовательно, стабилизирует ферромагнитное металлическое состояние, причем, чем выше значение W , тем слабее влияние давления. Это влияние определяется такой структурной характеристикой, как средний катионный радиус A -подрешетки перовскита $\langle r_A \rangle$. Так, для манганита $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ ($\langle r_A \rangle = 1.205 \text{ \AA}$) скорость изменения T_C составляет $\sim 20 \text{ K/GPa}$, а для $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ ($\langle r_A \rangle = 1.292 \text{ \AA}$) $-dT_C/dP \approx 6 \text{ K/GPa}$ [12].

Действие давления в основном уменьшает объем элементарной ячейки V , что сводится к уменьшению длины связи $\langle \text{Mn-O} \rangle$ и увеличению угла связи $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$. Однако эти два процесса не равносильны. Так, для манганитов $\text{Ln}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_3$ ($\langle r_A \rangle = 1.205 \text{ \AA}$) зафиксированы следующие значения: $d\langle \text{Mn-O} \rangle/dP \approx -3.9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/GPa}$ [13] и $d\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle/dP \approx -3.9 \cdot 10^{-4} \text{ deg/GPa}$ [14]. Кроме этого, под давлением может наблюдаться упорядочение ионных вакансий [15].

В то время как влияние гидростатического давления на ферро- и антиферромагнитные составы манганитов достаточно хорошо изучено, вопрос о состоянии спиновых стекол остается открытым. Это обстоятельство побудило нас исследовать в условиях гидростатического давления (до 1 GPa) магнитные свойства оптимально допированных манганитов с вакансиями кислорода $\text{La}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $0 \leq \gamma \leq 0.20$), которые демонстрируют свойства спинового стекла. Следует отметить, что вакансии кислорода слабо уменьшают $\langle r_A \rangle$. Спин-стекловое состояние в этих образцах возникает в результате разрыва обменных связей Mn-O-Mn . Интересной особенностью образцов с $\gamma = 0.15$ является тот факт, что они содержат только ионы трехвалентного марганца $\text{La}_{0.70}^{3+}\text{A}_{0.30}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.85}^{2-}$.

Методика получения анион-дефицитных $\text{La}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $0 \leq \gamma \leq 0.2$) образцов дана в [16–18]. Наблюдение топографии поверхности исследуемых образцов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO1455VP фирмы «Carl Zeiss». Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием энергодисперсионного SiLi-полупроводникового детектора фирмы «Röntec» (Германия). Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Величину содержания кислорода определяли методом термогравиметрического анализа. Исследование удельной намагниченности выполняли на коммерческом вибрационном

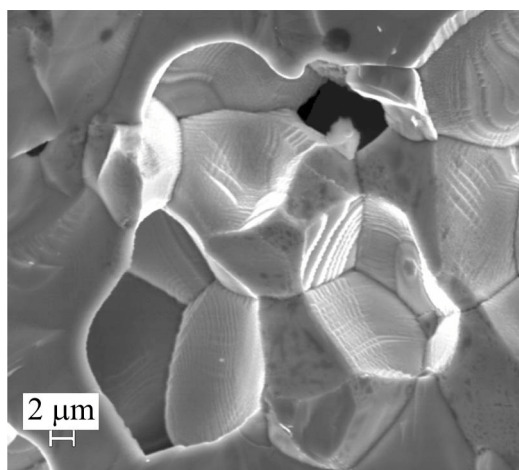


Рис. 1. Топография поверхности, полученная с помощью растрового электронного микроскопа для анион-дефицитного манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

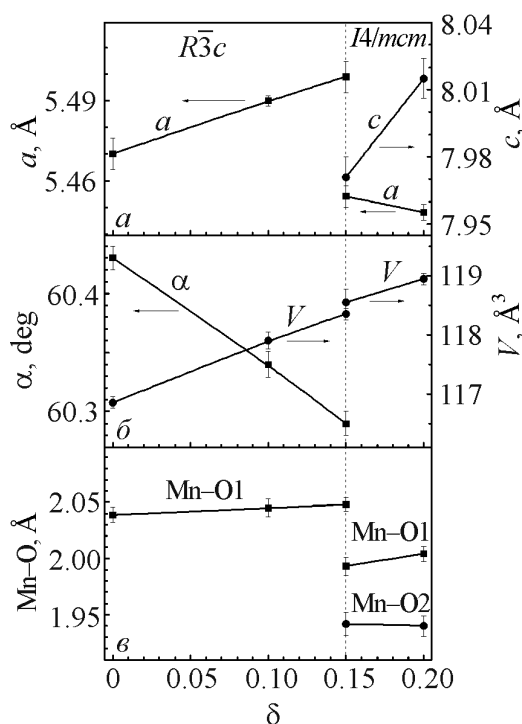


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки a и c (a), угла α и объема элементарной ячейки V (b), а также длин связи Mn–O1 и Mn–O2 (b) при комнатной температуре и атмосферном давлении для анион-дефицитных образцов $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$

магнитометре OI-3001. Температуру магнитного упорядочения ($T_{\text{МО}}$) определяли по температурной зависимости ZFC-кривой в поле 100 Ое как точку перегиба ($\min\{dM_{\text{ZFC}}/dT\}$). Температуру замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров T_f измеряли как температуру, соответствующую максимуму ZFC-кривой. Спонтанный атомный магнитный момент σ_S определяли по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю. Для измерений удельной намагниченности в условиях гидростатического давления использовали миниатюрный Be–Cu-контейнер. В качестве среды, передающей давление, выбрали смесь минерального масла и керосина. Давление градуировали при низких температурах, используя сверхпроводящий переход свинца.

Стехиометрические образцы характеризуются средним размером гранул $\sim 10 \mu\text{m}$, в то время как анион-дефицитные $\sim 3 \mu\text{m}$. Под гранулами понимаются гомогенные области пространства, отделенные друг от друга сплошными линиями раздела. Из рис. 1 видно, что размер гранул характеризуется некоторым разбросом. Термическая обработка поликристаллических образцов при более низких температурах в восстановительной среде уменьшает средний размер гранул и увеличивает пористость. Установлено, что все полученные образцы обладают однородным распределением химических элементов, соответствующих номинальной химической записи $\text{La}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$.

В образцах с $\gamma \geq 0.15$ для случая $A = \text{Ca}$ наблюдается O -орторомбическая ($SG = Pnma$, $Z = 4$) элементарная ячейка [16], для $A = \text{Sr}$ – тетрагональная ($SG = I4/mcm$, $Z = 2$) [18], для $A = \text{Ba}$ – кубическая ($SG = Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) [19]. На рис. 2 представлены параметры элементарной ячейки и длины связей для образцов $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ при комнатной температуре в условиях атмосферного давления.

Стехиометрический $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ есть ферромагнетик с $T_C = 360$ K [20]. Согласно результатам магнитных измерений анион-дефицитный $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ представляет собой спиновое стекло с температурой замедления $T_f \approx 47$ K [21].

Хорошо известно, что в орбитально-разупорядоченном состоянии сверхобменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+}(6)\text{--O--Mn}^{3+}(6)$ для октаэдрической координации катионов марганца является ферромагнитным, тогда как для пентаэдрической координации $\text{Mn}^{3+}(5)\text{--O--Mn}^{3+}(5)$ – антиферромагнитным [22]. Конкуренция во взаимодействии между ферро- и антиферромагнитно упорядоченными кластерами приводит к фрустрации обменных связей и образованию состояния спинового стекла.

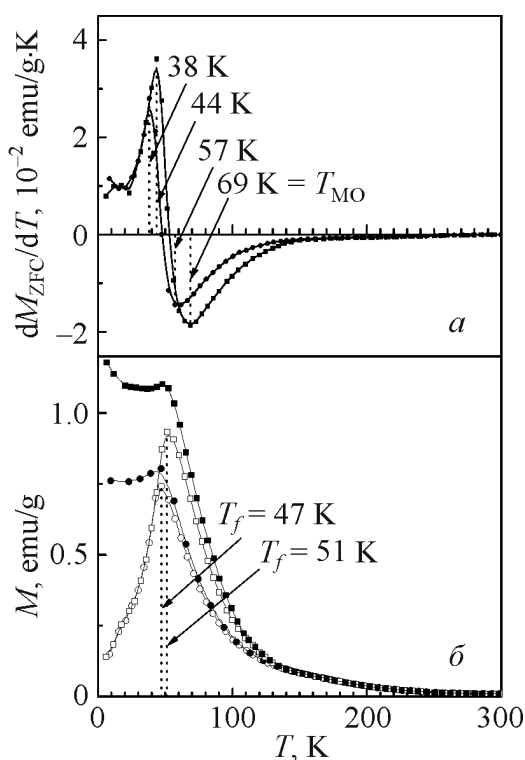


Рис. 3. Температурная зависимость ZFC (светлые символы) и FC (темные символы) удельной намагниченности (а) в поле 100 Ое и производной ZFC удельной намагниченности (б) при атмосферном давлении (кружки) и давлении 0.93 ГПа (прямоугольники) для анион-дефицитного образца $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

Поведение ZFC- и FC-кривых удельной намагниченности (рис. 3,б) и производной удельной намагниченности (рис. 3,а) служит доказательством состояния спинового стекла. ZFC- и FC-кривые сильно различаются при температуре ниже T_f , что свидетельствует об отсутствии дальнего ферромагнитного порядка. При атмосферном давлении ($P = 0$ ГПа) ZFC-кривая демонстрирует резкий пик при $T_f \approx 47$ K, в то время как FC-кривая почти постоянна при температуре ниже T_f . Обе кривые почти совпадают при температуре выше $T_f \approx 47$ K. Они являются вогнутыми вниз и постепенно убывают. Воздействие внешнего давления повышает T_f и T_{MO} со скоростями соответственно 4.30 и 12.90 K/GPa. Под действием давления $P = 0.93$ ГПа (рис. 3) наблюдается $T_f \approx 51$ K и $T_{MO} \approx 69$ K. Факт возрастания T_f свидетельствует об увеличении среднего диаметра фер-

ромагнитных кластеров, что может быть следствием перераспределения вакансий кислорода. Наиболее вероятно, что возрастает доля ферромагнитных взаимодействий $\text{Mn}^{3+}(6)\text{--O--Mn}^{3+}(6)$ за счет уменьшения антиферромагнитных $\text{Mn}^{3+}(5)\text{--O--Mn}^{3+}(6)$.

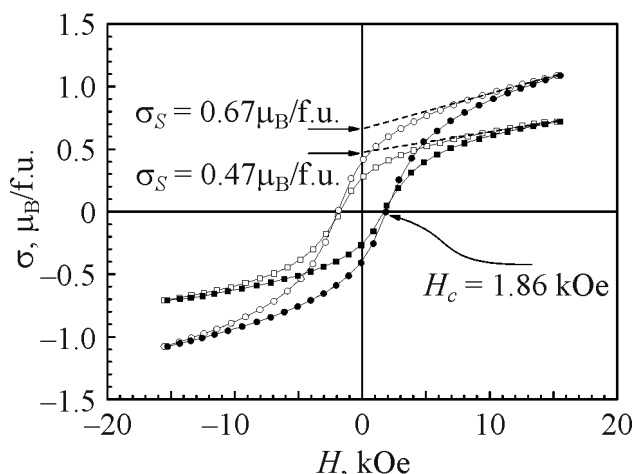


Рис. 4. Полевая зависимость FC атомного магнитного момента при $T = 6$ К в условиях атмосферного давления (прямоугольники) и давления 0.93 GPa (кружки) для анион-дефицитного образца $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$. Светлые символы – режим уменьшения поля, темные – режим увеличения

Воздействие гидростатического давления увеличивает ферромагнитную часть анион-дефицитного $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$. В условиях атмосферного давления этот образец обладает спонтанным атомным магнитным моментом, равным $\sigma_S \approx 0.47 \mu_B/\text{f.u.}$, в то время как теоретически возможное значение при полностью параллельной ориентации спинов марганца составляет $\sim 3.7 \mu_B/\text{f.u.}$ Исходя из этих значений, можно заключить, что ферромагнитная часть образца $V_{\text{fer}} \approx 13\%$. Под давлением $P = 0.93$ GPa спонтанный момент возрастает до $\sigma_S \approx 0.67 \mu_B/\text{f.u.}$, что соответствует $V_{\text{fer}} \approx 18\%$ ферромагнитной части образца (рис. 4). Следует отметить, что под действием давления коэрцитивная сила не изменяет своего значения и остается равной $H_c \approx 1.86$ kOe.

Основными причинами усиления ферромагнетизма в анион-дефицитном $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ под действием гидростатического давления являются: 1) перераспределение анионных вакансий, что вызывает увеличение среднего диаметра ферромагнитных кластеров и 2) уменьшение средней длины связи $\langle \text{Mn--O} \rangle$ в пределах этих кластеров.

Настоящая работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф06Р-078) и стипендии Президента Республики Беларусь.

1. J.B. Goodenough, Rep. Prog. Phys. **67**, 1915 (2004).
2. С.М. Дунаевский, ФТТ **46**, 193 (2004).
3. С.В. Труханов, М.В. Бушинский, И.О. Троянчук, Г. Шимчак, ЖЭТФ **126**, 874 (2004).
4. S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovski, M.V. Bushinsky, V.A. Khomchenko, N.V. Pushkarev, I.O. Troyanchuk, A. Maignan, D. Flahaut, H. Szymczak, R. Szymczak, Eur. Phys. J. **B42**, 51 (2004).

5. C.B. Труханов, ЖЭТФ **128**, 597 (2005).
6. J.M.D. Coey, M. Viret, S. Von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
7. S.V. Trukhanov, J. Mater. Chem. **13**, 347 (2003).
8. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
9. M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Fischer, K. Gobrecht, Phys. Rev. **B52**, 9248 (1995).
10. Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 16491 (1995).
11. Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura, Phys. Rev. **B56**, 12190 (1997).
12. H.Y. Hwang, T.T.M. Palstra, S-W. Cheong, B. Batlogg, Phys. Rev. **B52**, 15046 (1995).
13. D.P. Kozlenko, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko, V.I. Voronin, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6755 (2004).
14. P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S-W. Cheong, J.D. Jorgensen, D.N. Argyriou, Phys. Rev. **B56**, 8265 (1997).
15. I.M. Fita, R. Szymczak, M. Baran, V. Markovich, R. Puzniak, A. Wisniewski, S.V. Shiryayev, V.N. Varyukhin, H. Szymczak, Phys. Rev. **B68**, 014436 (2003).
16. S.V. Trukhanov, N.V. Kasper, I.O. Troyanchuk, M. Tovar, H. Szymczak, K. Bärner, J. Solid State Chem. **169**, 85 (2002).
17. C.B. Труханов, И.О. Троянчук, Н.В. Пушкарев, Г. Шимчак, ЖЭТФ **122**, 356 (2002).
18. C.B. Труханов, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
19. S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovskii, M.V. Bushinsky, I.O. Troyanchuk, H. Szymczak, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 1783 (2003).
20. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
21. C.B. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maignan, H. Szymczak, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
22. J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot, N. Menyuk, Phys. Rev. **124**, 373 (1961).

S.V. Trukhanov, V.V. Fedotova, I.O. Troyanchuk, A.V. Trukhanov, I.M. Fita, H. Szymczak

HYDROSTATIC PRESSURE EFFECT ON SPIN GLASS STATE IN MANGANITES

Chemical composition, surface morphology, crystal structure and magnetic properties of anion-deficient manganites having the perovskite structure $\text{La}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq \gamma \leq 0.2$) have been investigated. With the growth in the number of oxygen vacancies ($\gamma \geq 0.15$) the ferromagnetic state of anion-deficient samples changes for the spin glass state. In the range of the applied hydrostatic pressure (0–1 GPa) the samples ($\text{A} = \text{Sr}$ and $\gamma \geq 0.15$) are spin glasses. $T_f \approx 45$ K makes the temperature of the magnetic moment freezing, $d \approx 10$ nm is the average diameter of ferromagnetic cluster. The volume part of the sample ($\text{A} = \text{Sr}$ and $\gamma = 0.15$) in the ferromagnetic state $V \sim 13\%$. The application of hydrostatic pressure results in T_f growth at a rate of 4.3 K/GPa, while T_{MO} (the temperature of magnetic ordering) increases at a rate of 12.9 K/GPa. Ferromagnetic part of the sample ($\Delta V_{\text{fer}} = 5\%$) increases with pressure too. The gain in ferromagnetic properties of anion-deficient manganite $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ under the hydrostatic pressure is a consequence of the oxygen vacancy redistribution and the decrease of unit cell parameters.

Fig. 1. Surface topography made by scanning electron microscope for anion-deficient manganite $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

Fig. 2. Concentration dependence of unit cell parameters a and c (a), angle α and unit cell volume V (b) as well as length of bonds Mn–O1 and Mn–O2 (e) at room temperature and atmospheric pressure for anion-deficient samples of $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$

Fig. 3. Temperature dependences (ZFC – light symbols, FC – dark symbols) of specific magnetization (a) in the field of 100 Oe and of the ZFC specific magnetization derivative (b) for atmospheric pressure (circles) and a pressure of 0.93 GPa (rectangles) for anion-deficient sample of $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

Fig. 4. Field dependence of the FC atomic magnetic moment for $T = 6$ K under atmospheric pressure (rectangles) and at 0.93 GPa (circles) for anion-deficient sample of $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$. Light symbols – mode of field decreasing, dark symbols – increasing mode

PACS: 62.20.Dc, 71.15.Nc, 71.20.Lp

G.E. Grechnev¹, A.E. Baranovskiy¹, A.V. Logosha¹, A.S. Panfilov¹,
V.D. Fil¹, T.V. Ignatova¹, N.Yu. Shitsevalova², O. Eriksson³

PRESSURE EFFECT ON ELECTRONIC STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF MB_6 AND MB_{12} BORIDES

¹B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering NASU
47 Lenin Ave., Kharkov, 61103, Ukraine
E-mail: grechnev@ilt.kharkov.ua

²Institute for Problems of Materials Science NASU
3 Krzhyzhanovsky Str., Kiev, 03680, Ukraine

³Department of Physics, Uppsala University
S-75121 Uppsala, Sweden

Theoretical and experimental studies of the pressure effect on electronic structure and magnetic properties of MB_6 and MB_{12} borides are carried out to determine the electronic ground states and interactions responsible for the bulk and magnetic properties of these compounds. The band structure and total energy E were calculated ab initio for a number of atomic volumes, providing the equation of states, $E(V)$, bulk moduli B , magnetic moments and susceptibilities. The temperature and pressure dependencies of magnetic susceptibility were also experimentally studied for a number of borides using a pendulum-type magnetometer. In semimetallic EuB_6 the paramagnetic Curie temperature is found to be increasing with pressure, $d\theta/dP = 0.44 \pm 0.03$ K/kbar, whereas in closely related GdB_6 compound the pressure effect is lower in magnitude but opposite in sign: $d\theta/dP = -0.17 \pm 0.03$ K/kbar. The peculiar details in electronic structures are found to be responsible for distinctions in magnetic ordering and the pressure effects on indirect f - f interactions.

Introduction

The MB_6 hexaborides and MB_{12} dodecaborides (M is rare-earth, early transition, or actinide metal) are known for their peculiar physical properties, such as superconductivity (YB_6 , LaB_6 and ZrB_{12}) [1,2], Kondo and valence fluctuation effects (CeB_6 , SmB_6 and YbB_{12}) [3], and anomalous magnetism (EuB_6) [4]. Also, narrow gap semiconductors were found among hexaborides with rare earth (YbB_6) and alkaline earth (CaB_6 , BaB_6 , SrB_6) elements [5]. The basic structural elements of cubic dodecaborides are the stable cubooctahedral boron clusters. The structure is described in terms of simple rock-salt lattice, where M occupies Na sites and B_{12} cubooctahedra are located at Cl sites. The CaB_6 -type structure can

be described in terms of a simple CsCl lattice, where M atoms occupy Cs sites, while B_6 octahedra are in Cl sites. Hence the boron atoms produce a rigid cage whereas metallic elements are situated inside the cavities, which are formed by B_6 or B_{12} clusters. Therefore, these compounds can be considered as hard and refractory materials, and their structural and elastic properties are mainly related to the peculiar chemical bonding. At the same time, the electronic and magnetic properties are expected to be governed by the states of metallic bonds. In general, the MB_6 and MB_{12} borides are of great scientific interest and technological importance due to their extraordinary electronic, magnetic and structural properties.

In the present work we are mostly focused on a pressure effect on magnetic properties of two closely related hexaborides, EuB_6 and GdB_6 . In addition, the bulk and volume dependent (elastic) properties of selected hexa- and dodecaborides are studied experimentally and theoretically.

Experimental and computational details

The process of sample preparation consists of the synthesis of dodecaborides by a barothermal reduction of the metal oxides in vacuum at 1900 K, the compacting of these powders into rods and their subsequent sintering, and of inductive zone melting. The purity of the initial oxides M_2O_3 was 4N. The content of the main substance in the initial amorphous boron was not less than 99.5%. Highly volatile impurities in boron were deleted partially during the synthesis procedure and partially during zone melting. The total content of impurities in samples studied was not higher than 10^{-3} mass%.

The low-temperature ultrasound studies were performed on samples cut from the zone-melted single crystals. The lattice parameters of the single crystal borides coincide with the powder ones due to the rigid boron sublattice, and are also in a qualitative agreement with published results (see. Ref. [6] and references therein).

The pressure effect on the magnetic susceptibility χ was measured under helium gas pressure up to 2 kbar at two fixed temperatures, $T = 78$ and 300 K, using a pendulum magnetometer placed into the non-magnetic pressure cell [7]. The relative errors of our measurements did not exceed 0.05%. The magnetic susceptibilities in EuB_6 and GdB_6 are found to obey the Curie–Weiss law with the effective magnetic moment value close to that expected for Gd^{3+} state. Based on the $\chi(P)$ measurements the paramagnetic Curie temperatures θ and their pressure derivatives were evaluated.

The *ab initio* band structure calculations were carried out for the paramagnetic (PM), ferromagnetic (FM), and antiferromagnetic (AFM) phases of MB_6 and MB_{12} by using the full potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method within the local spin density approximation (LSDA) [8,9]. The localized 4*f* states were treated as spin polarized outer core wave functions, and the spin occupation numbers were fixed by applying the Russel–Saunders coupling scheme to the 4*f* shell. The bulk moduli B and theoretical lattice parameters a are evaluated from the calculated total energies as functions of volume, i.e. from the corresponding equations of states (EOS) $E(V)$, and listed in Table 1.

Table 1

Lattice constants (in Å) and bulk moduli (in GPa) of MB_6 and MB_{12} borides

| Parameters | MB_6 | | | | MB_{12} | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|-------|-----------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | Y | La | Eu | Gd | Zr | Ho | Er | Tm | Lu | U |
| a_{exp} | 4.1002 | 4.1565 | 4.1845 | 4.107 | 7.4077 | 7.4923 | 7.4841 | 7.4752 | 7.4644 | 7.470 |
| a_{theor} | 4.080 | 4.130 | 4.164 | 4.112 | 7.331 | 7.45 | 7.443 | 7.424 | 7.413 | 7.399 |
| B_{exp} | 154 | 184 | 167 | 173 | 234 | 213 | 214 | 233 | 232 | 249 |
| B_{theor} | 179 | 185 | 159 | 175 | 249 | 215 | 217 | 220 | 223 | 250 |

Results and discussion

EuB_6 is a FM compound with two consecutive phase transitions at $T_{c1} = 15$ K and $T_{c2} = 12.5$ K [3,4]. Our calculations provided a semimetallic state in PM (see Fig. 1 and Table 2) and FM phases, and the total energy appeared to be minimal for the FM phase with magnetic moment of $7.03 \mu_B$. The paramagnetic Curie temperature of EuB_6 is found to be positive, and increasing with pressure (see Table 2), in agreement with results of the transport measurements under high pressure [3]: $d\ln T_c/dP = 24 \text{ Mbar}^{-1}$. The trivalent hexaboride GdB_6 has the same f -shell configuration, f^7 , and a higher band filling (see Fig. 1). The AFM total energy appeared to be minimal for GdB_6 with the calculated magnetic moment of $7.1 \mu_B$. In contrast to EuB_6 , our studies revealed the negative θ and also negative pressure effect on θ for GdB_6 (Table 2). This indicates the effect of electronic structure peculiarities on the effective interaction between $4f$ ions.

Table 2

Calculated DOS at the Fermi level (in states/Ry f.u.) and the corresponding volume derivatives. Experimental values of Curie temperature (in K), as well as experimental and theoretical pressure derivatives, $d\ln\theta/dP$ (in Mbar^{-1}), for paramagnetic EuB_6 and GdB_6

| Paramagnetic | $N(E_F)$, (Ry f.u.) $^{-1}$ | $d\ln N(E_F)/d\ln V$ | θ , K | $d\ln\theta/dP$, Mbar^{-1} | |
|----------------|---------------------------------|----------------------|--------------|--------------------------------------|--------|
| | | | | exp. | theor. |
| EuB_6 | 0.8 | -3.1 | 15 | 29 | 15 |
| GdB_6 | 9.9 | 0.51 | -65 | -3 | -2 |

The magnetic ordering in rare earth compounds is usually interpreted in the framework of various mean-field models [10–12], according to which the Curie temperature is approximated by $\theta \sim J^2 N(E_F)$, where $N(E_F)$ is the electronic density of states at the Fermi level, and J is the effective exchange parameter. Assuming dJ/dP values to be close and small for both investigated compounds, one might expect that $d\ln\theta/d\ln V \approx d\ln N(E_F)/d\ln V$. However, the calculated volume dependencies of $N(E_F)$ in Table 2 do not follow the experimental pressure effect on θ for both EuB_6 and GdB_6 .

It has been suggested [3] that magnetic moments in EuB_6 can be ordered ferromagnetically due to the RKKY-type indirect exchange mediated by conduction

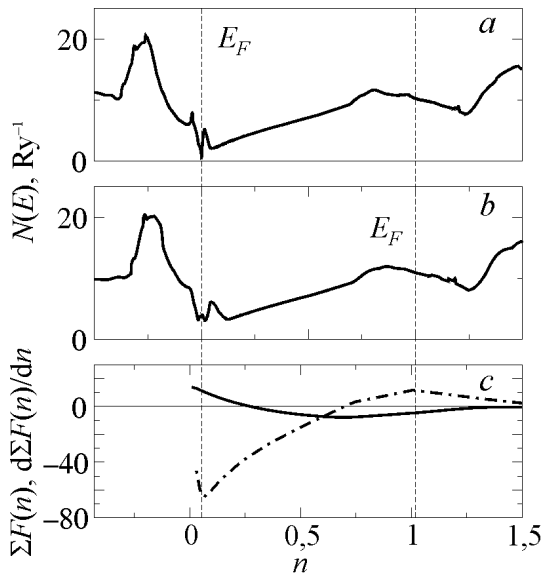


Fig. 1. Calculated DOS for PM phases of EuB_6 (a) and GdB_6 (b), and the RKKY sum (c) with its volume derivative (dashed-dotted line) versus the conduction band filling n

ate the corresponding logarithmic derivative in the framework of the RKKY approach as follows:

$$\frac{d \ln \theta}{d \ln V} = 2 \frac{d \ln J}{d \ln V} + \frac{4}{3n} \frac{dn}{d \ln V} + \frac{d \ln F(n)}{dn} \frac{dn}{d \ln V}. \quad (1)$$

According to our calculations for the PM phase of EuB_6 , the number of «light» sp -states in the conduction band can be estimated between $n = 0.230$ (for the experimental lattice parameter) and $n = 0.225$ (for the theoretical a). Indeed, as one can see in Fig. 1, the overlap of the valence and conduction bands is very small, and the Fermi level is situated just above a bottom of the conduction band in EuB_6 . This naturally explains a small value of the band filling n .

The calculated DOS of GdB_6 compound in PM state is also presented in Fig. 1. One can see that main features of the $N(E)$ curve are similar to those obtained for EuB_6 . Actually, the density of states versus n behaves in a free-electron manner between EuB_6 and GdB_6 . However, Gd atom is in the trivalent state in GdB_6 , and it donates one more electron to the conduction band. The value of n calculated in this way for GdB_6 compound varies from $n = 1.309$ (for the experimental lattice parameter) to $n = 1.304$ (for the theoretical a).

The calculated for the simple cubic structure RKKY function $F(n)$ [13] is presented in Fig. 1 versus the conduction band filling n (predominantly sp -electrons). Ibidem, the n values corresponding to the band filling in EuB_6 and GdB_6 compounds are also shown as vertical dashed lines. In this way, the RKKY model describes qualitatively a character of magnetic ordering, i.e. the sign of Curie tem-

peratures [13]. This assumption is in line with our band structure calculations for EuB_6 , which revealed a free-electron like behaviour of $E(k)$ dispersion curves in vicinity of the Fermi level. In this case the paramagnetic Curie temperature is given by: $\theta \sim \sim J^2 k_F / a^4 F(n)$ [13], where k_F – a radius of the Fermi sphere, n – the number of conduction electron states, and $F(n)$ – the RKKY function. In the free-electron approximation the quantities n and k_F are related as:

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{k_F}{2\pi} \right)^3 \quad (\text{here the lattice parameter is assumed to be } a = 1).$$

Though *ab initio* calculations of θ itself still represent a challenging task, it seems more feasible to evalu-

perature in these compounds: FM in EuB_6 ($\theta > 0$) and AFM in GdB_6 ($\theta < 0$). Moreover, the pressure derivatives of θ , estimated by employing (1) and the corresponding bulk moduli from Table 1, amount to $d\ln\theta/dP = 15$ and $d\ln\theta/dP = -2$ for EuB_6 and GdB_6 compounds, respectively (see Table 2). The agreement between experiment and theory concerning the pressure derivatives of θ can be regarded as very good, taking into account the experimental precision, as well as all approximations related to the simplified RKKY approach employed in this study.

This work has been supported by the Swedish Research Council (VR) and the Foundation for Strategic Research (SSF), and by INTAS project 03-51-3036.

1. R. Lortz, Y. Wang, S. Abe, C. Meingast, Yu. Paderno, V. Filippov, A. Junod, *Phys. Rev.* **B72**, 024547 (2005).
2. R. Lortz, Y. Wang, U. Tutsch, S. Abe, C. Meingast, P. Popovich, W. Knafo, N. Shitsevalova, Yu. Paderno, A. Junod, *Phys. Rev.* **B73**, 024512 (2006).
3. J.C. Cooley, M.C. Aronson, J.L. Sarrao, Z. Fisk, *Phys. Rev.* **B56**, 14541 (1997).
4. S. Zherlitsyn, B. Wolf, B. Luthi, M. Lang, P. Hinze, E. Uhrig, W. Assmus, H.R. Ott, D.P. Young, Z. Fisk, *Eur. Phys. J.* **B22**, 327 (2001).
5. A.E. Baranovskiy, G.E. Grechnev, A.V. Logosha, I.V. Svechkarev, V.B. Filippov, N.Yu. Shitsevalova, O.J. Zogal, O. Eriksson, *Phys. Status Solidi* **C3**, 229 (2006).
6. A. Czopnik, N. Shitsevalova, V. Pluzhnikov, A. Krivchikov, Yu.B. Paderno, Y. Onuki, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 5971 (2005).
7. A.S. Panfilov, *High Pressure Physics and Technology* № 2, 61 (1992).
8. O. Eriksson, J.M. Wills, *Electronic structure and physical properties of solids*, H. Dreysse (Ed.), Springer, Berlin (2000).
9. A. Grechnev, R. Ahuja, O. Eriksson, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 7751 (2003).
10. M. Magnitskaya, G. Chelkowska, G. Borstel, M. Neumann, H. Ufer, *Phys. Rev.* **B49**, 1113 (1994).
11. A.E. Baranovskiy, G.E. Grechnev, I.V. Svechkarev, O. Eriksson, *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 520 (2003).
12. L. Severin, T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, *Phys. Rev.* **B48**, 13547 (1993).
13. D. Mattis, *Theory of magnetism*, I.M. Lifshitz, M.I. Kaganov (Eds), Mir, Moscow (1967).

PACS: 71.27.+a, 71.38.+i, 75.50.Cc

В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, В.Ю. Таренков

ЭФФЕКТЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ В МАНГАНИТАХ ЛАНТАНА

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

Методом контактной спектроскопии исследован электронный спектр манганита лантана $La_{0.67}Ca_{0.33}MO_3$ (LCMO). Показано, что в плотности состояний металлической фазы LCMO имеется большая псевдощель, причем на уровень Ферми выходят электронные состояния только с одним направлением спина. Величина наблюдаемой псевдощели $E_g \sim 200\text{--}300\text{ meV}$ указывает на ее корреляционную природу, т.е. на явление электронной фазовой сепарации в манганите с масштабом упорядоченных ферромагнитных областей порядка $10\text{--}30\text{ \AA}$.

Введение

Гибридные структуры типа сверхпроводник–манганит, полупроводник–манганит являются вероятными кандидатами для элементов спиновой электроники – новой области электроники, основанной на управлении спиновыми степенями свободы [1]. Однако в настоящее время интерес к манганитам вызван не столько перспективой их широкого применения, сколько обнаруженным подобием свойств манганитов и купратов. Например, такие разные физические явления, как колоссальное магнитосопротивление манганитов и высокотемпературная сверхпроводимость купратов, тесно связаны с образованием наноструктур – эффектом электронной фазовой сепарации [2], в результате которой даже в металлической фазе электронные спектры манганитов могут иметь псевдощель – особенность, характерную для купратов.

В настоящей работе существование большой псевдощели в манганитах доказано методом контактной спектроскопии. Проявление электронного спектра манганитов в туннельных характеристиках оказалось возможным благодаря поляронному характеру носителей при низких температурах [3]. В таком случае туннельный спектр dI/dV отражает плотность состояний полярного металла – зону проводимости e_{1g}^{\uparrow} , а также края t_{2g} - и $O(2p)$ -зон.

2. Манганиты как сильно коррелированные системы

В ферромагнитной металлической фазе манганиты лантана являются так называемыми «половинными металлами» [2,4]. В этих соединениях на уров-

не Ферми преобладают носители заряда с одним направлением спина. Тем не менее ферромагнитные манганиты по многим свойствам напоминают высокотемпературные сверхпроводники – купраты. Так, по кристаллографической классификации купраты и манганиты относятся к перовскитам [5]. И в купратах, и в манганитах играют роль существенные искажения структуры, обусловленные эффектом Яна–Теллера (ЯТ). Наконец, как в купратах, так и в манганитах особую (не до конца осознанную) роль играют неоднородности наномасштаба ($\sim 10\text{--}30 \text{ \AA}$) [2,6]. И дело не в фазовой неоднородности составов перовскитов, часто имеющей нетривиальный характер [4]. Предполагается, что в манганитах и купратах есть фундаментальная внутренняя причина образования неоднородностей размером $\sim 10 \text{ \AA}$, обусловленная эффектами сильной корреляции электронов в магнитной матрице. Поэтому манганиты, как и купраты, относятся к системам, для которых неприменимы стандартные представления теории ферми-жидкости (см., напр., [7,8] и приведенные там ссылки).

Эффекты сильных корреляций удобно исследовать на примере манганитов лантана, фазовая диаграмма которых изучена в мельчайших подробностях, причем известно также поведение манганитов при высоких давлениях [2–4,9]. В металлической фазе манганита корреляции развиваются на фоне ферромагнитного упорядочения матрицы, поэтому одной из причин неоднородностей наномасштаба могут быть магнитные поляроны («ферроны») [5,9,10]. Гипотеза «ферромагнитных молекул» – ферронов – привлекает возможностью наглядного объяснения явления перехода диэлектрик–металл в манганитах как спонтанной подстройки магнитного момента ферронов при температуре, меньшей температуры Кюри T_C . Однако в трехмерном ферромагнетике сама возможность существования устойчивых магнитных поляронов сомнительна [2]. Поэтому, хотя поляроны и наблюдались в районе T_C [4,11,12], преобладает точка зрения, что при низких температурах $T \ll T_C$ манганиты в металлической фазе есть обычные ферромагнетики, хотя и с аномально-низкой проводимостью [4]. Между тем существование магнитных и (или) диэлектрических поляронов в манганитах при $T \ll T_C$ пролило бы свет на природу явления колоссального магнитосопротивления.

В работе [3] показано, что при низких температурах манганиты в ферромагнитной фазе являются поляронными металлами. Это обстоятельство позволяет обосновать методику определения параметров зонной структуры манганитов методом электронного туннелирования. Дело в том, что при туннелировании в обычные нормальные металлы наблюдение эффектов зонной структуры проблематично [13]. Другая ситуация возникает при туннельном эффекте в поляронный металл, когда туннелирующий «голый» электрон вынужден «одеться» в поляронную «шубу», что отражается на туннельном спектре dI/dV . В таком случае туннельный эффект позволяет непосредственно измерить и псевдощель – наиболее характерную особенность электронного спектра сильно коррелированных систем.

Псевдощель в плотности состояний – подавление плотности состояний квазичастиц в окрестности уровня Ферми. Термин «псевдощель» используется в примесных полупроводниках, например «кулоновская псевдощель» возникает в результате перестройки квантовых уровней примесей под влиянием кулоновского взаимодействия [14]. Но согласно теории фермижидкости *в металлах* псевдощель должна отсутствовать [15]. Поэтому наблюдение псевдощели в спектре купратов указывает на невозможность описания свойств этих материалов в рамках стандартных представлений о физике металлов. Соответственно неоднократно высказывалось мнение, что псевдощелевое состояние в металлической фазе – это новое состояние материи [16,17]. Это ситуация, когда в системе кулоновское, электрон-фононное и магнитное взаимодействия одинаково актуальны. Вот почему невозможно выполнить разложение по малому параметру, и проблему нельзя (пока) решить даже численно. В купратах псевдощель обнаружена разными экспериментальными методами [18], причем наблюдаются две псевдощели – «малая» и «большая». «Малая», по-видимому, происходит от остаточных сверхпроводящих флуктуаций [19], тогда как «большая» имеет корреляционную природу, т.е. связана с расслоением CuO_2 -плоскостей на «полоски» (страйп-структуры) в результате эффектов электронной корреляции [6]. В манганитах аналогичная по природе корреляционная псевдощель наблюдается в слоистых (2D) структурах методом фотоэмиссионной спектроскопии с высоким угловым разрешением (ARPES) [20]. Расчеты в t - J -модели показывают [21], что корреляционная псевдощель возникает вследствие электронной фазовой сепарации. Однако вычисления [21] и эксперимент [20] были ограничены двумерным пределом, когда магнитные поляроны еще имеют область устойчивости.

В настоящей работе методом электронного туннелирования показано, что «трехмерный» манганит $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ также имеет псевдощель, аналогичную по характеру и величине псевдощели, наблюдаемой в купратах. Поэтому, если данные работы [21] удастся расширить на случай трех измерений, то полученный результат будет серьезным аргументом в пользу электронной фазовой сепарации в манганите $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ при низких температурах.

3. Эксперимент

Для экспериментального исследования зонных эффектов в манганитах нами использовался метод электронного туннелирования. Основные измерения выполнены на контактах $\text{Ag-La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ с температурой Кюри $T_C = 265 \pm 10$ К. Точечные туннельные контакты приготавливали на свежем сколе микрокристалла $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Туннельный барьер в контактах с благородными металлами возникает в результате диффузии кислорода с приповерхностных слоев манганита, что приводит к уменьшению числа носителей заряда, т.е. в соответствии с фазовой диаграммой [2,4] – к диэлек-

тризации приповерхностного слоя манганита. Эксперимент проводили при температуре кипения жидкого гелия (или азота). Во всех случаях при записи вольт-амперных характеристик сохранялся пузырьковый режим кипения жидкости, что свидетельствует о хорошей стабильности температуры образца [22]. В подавляющем большинстве случаев наблюдали два основных типа туннельного спектра $G(V) = dI/dV$ (рис. 1, 2). Характеристику типа рис. 1 можно аппроксимировать выражением $G(V) = G_0 + q|eV|^\gamma$, где V – напряжение на барьере, e – заряд электрона, q – константа, параметр $\gamma = 1.0$ – 1.3 . Как известно, образование в туннельном спектре «прямых линий» (рис. 1) можно объяснить механизмом туннелирования через локализованные уровни примесных состояний, которые возникают в аморфном туннельном барьере [23].

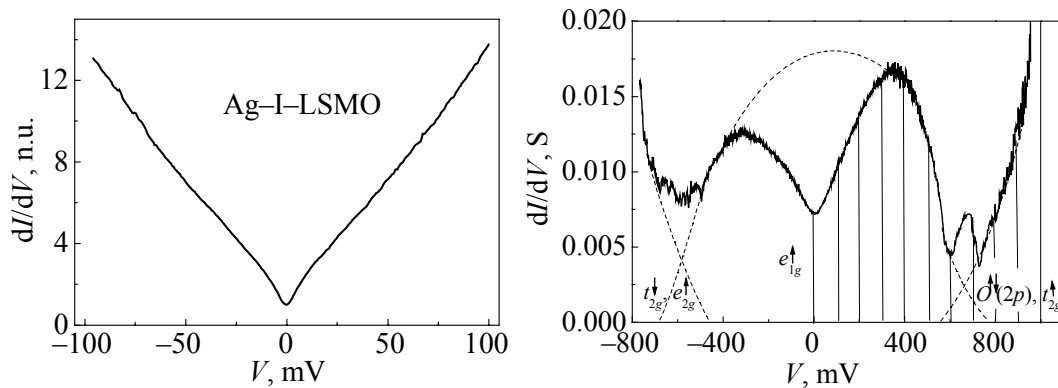


Рис. 1. «Прямые линии» в проводимости туннельных контактов с манганитами

Рис. 2. Проводимость контакта $\text{Ag-I-La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MO}_3$. Заштрихованы состояния, занятые электронами. Пунктиром показаны предполагаемые парциальные плотности состояний

Наибольший интерес вызывают характеристики, отражающие электронный спектр объема манганита (рис. 2). Наблюдаемые значительные изменения туннельной проводимости dI/dV нельзя объяснить эффектами неупругого туннелирования [13], для которых характерные вариации туннельной проводимости составляют проценты. Кроме того, спектр типа представленного на рис. 2 неоднократно повторялся, причем основные особенности спектра (положение характерных максимумов и минимумов на зависимостях dI/dV) совпадали для разных контактов. Эта повторяемость дает основание связать наблюдаемый спектр с особенностями зонной структуры манганита. Возможность непосредственного измерения зонной структуры манганита можно обосновать строго, если принять за основу, что динамика заряда в манганитах имеет поляронный характер [3]. В таком случае туннельный спектр отражает особенности зонной структуры аналогично тому, как при туннелировании в сверхпроводники в спектре отражаются особенности спектра квазичастиц.

Согласно рис. 2 туннельный спектр dI/dV разбивается на три основные части. Непосредственно к уровню Ферми (напряжение $V = 0$) примыкают

состояния электронной e_{1g}^{\uparrow} -зоны с полной шириной $W \approx 1.2$ eV, причем наблюдаемая ширина заполненных (заштрихованных) состояний (~ 600 meV) практически совпадает с результатом, полученным ранее методом электрон-позитронной аннигиляции [24]. Однако, в отличие от туннельного эффекта, которому доступны электронные состояния как выше, так и ниже уровня Ферми, при электрон-позитронной аннигиляции фиксируются только заполненные состояния. Поэтому в работе [24] состояния выше уровня Ферми не измерялись, а находились путем интерполяционной процедуры, основанной на подгонке расчета в приближении локальной спиновой плотности (LSDA) под наблюдаемый размер поверхности Ферми манганита. Эта процедура позволила авторам получить достаточно корректные данные о форме и размере поверхности Ферми, но привела к завышенным значениям полной ширины e_{1g}^{\uparrow} -зоны, так как расчет в схеме LSDA не принимает во внимание эффект поляронного сужения электронной зоны [25]. С другой стороны, сравнение результатов рис. 2 с поверхностью Ферми, приведенной в работе [24], показывает, что наблюдаемая «поляронная» зона – это e_{1g}^{\uparrow} -зона в окрестности точки M , где она имеет дырочный характер. То есть псевдощель наблюдается в дырочной части поверхности Ферми. Отметим также, что наблюдаемое нами экспериментальное значение полной ширины e_{1g}^{\uparrow} -зоны манганита $W \approx 1.2$ eV близко к теоретическим оценкам, приведенным в ряде работ [2,5]. Однако такое сравнение не вполне корректно, поскольку главной особенностью туннельного спектра является большая псевдощель – провал в плотности разрешенных уровней в окрестности уровня Ферми (рис. 2).

Наблюдаемая величина псевдощели $2E_g \sim 600$ meV примерно в три раза больше аналогичной «большой» псевдощели в купратах [18,26,27]. Однако характер «большой» псевдощели в купратах и манганитах одинаковый, плотность состояний в районе псевдощели можно описать зависимостью $dI/dV \sim N(E) = N(0) + p|E|^{\beta}$, где p – константа, а параметр $\beta = 0.7-0.8$ существенно отличается от параметра $\gamma = 1.0-1.3$, соответствующего «кулоновской псевдощели» (см. рис. 1). Благодаря псевдощели на уровне Ферми плотность электронных состояний $N(0)$ манганита подавляется в несколько раз, но не до нуля, что также радикально отличает наблюдаемую псевдощель от «кулоновской» в системе заряженных примесей (см. рис. 1). Существенно, что на уровень Ферми выходят только e_{1g} -состояния со спином \uparrow , т.е. в идеале манганит $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MO}_3$ является 100%-м половинным металлом, хотя измерения спиновой поляризации методом андреевского отражения [28] дают только 85%-ю степень поляризации. Как обсуждается в работе [28], такая неполная поляризация, по-видимому, обусловлена неоднородностью манганитов, т.е. электронной фазовой сепарацией. В купратах большой размер псевдощели соответствует страйп-структурам [6], по аналогии в манганитах

размеру псевдощели $E_g \sim 300$ meV должны соответствовать ферромагнитные включения наноразмера порядка 10–20 Å (возможно, это ферроны, но не сферической формы). Наконец, отметим, что туннельный спектр (рис. 2) показывает также верхнюю границу зон t_{2g}^{\uparrow} и $O(2p)^{\uparrow\downarrow}$, которые довольно далеко (более чем на 1 eV) отстают от уровня Ферми и не перемешиваются с дырочной частью e_{1g}^{\uparrow} -зоны. Наблюдается только перекрытие хвостов электронной части e_{1g}^{\uparrow} -зоны с зонами t_{2g}^{\uparrow} и $O(2p)^{\uparrow\downarrow}$, что дает пик в туннельной проводимости при напряжении $V \approx 650$ meV. Достаточно далеко от уровня Ферми отстоит и t_{2g}^{\downarrow} -зона, что подтверждается расчетами в технике LDA (LSDA) + U , при которой учитывается кулоновское отталкивание U электронов на одном узле [29]. Без учета кулоновского отталкивания расчеты зонной структуры манганита показывали сильное пересечение t_{2g}^{\downarrow} -зоны с уровнем Ферми [30], что противоречит эксперименту (рис. 2). Наконец, из левой части рис. 2 следует, что расщепление между зонами e_{1g}^{\uparrow} и e_{2g}^{\uparrow} достаточно велико (~ 200 – 400 meV), поэтому эффекты Яна–Теллера играют значительную роль и в металлической фазе манганита.

4. Заключение

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. При низких температурах динамика заряда в металлической фазе манганита лантана $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ в значительной степени обусловлена решеточными поляронами малого радиуса.

2. В спектре квазичастиц манганита $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ имеется большая псевдощель, по характеру и величине аналогичная псевдощели, наблюдаемой в спектре купрата $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [18,27]. Поэтому по аналогии с купратами есть все основания считать, что в манганитах реализуется *электронная фазовая сепарация* на объекты наноразмера, нечто вроде «магнитных» страйп-структур [31]. Проблема устойчивости таких структур является предметом дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

3. В отличие от манганитов температурная зависимость туннельных контактов с купратами не демонстрирует характерного [3] «поляронного» поведения. Это означает, что между купратами и манганитами имеется принципиальное отличие: манганиты являются поляронными металлами, тогда как купраты – нет, хотя и купраты и манганиты относятся к одному классу сильно коррелированных систем.

1. S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).

2. *E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
3. *Д.И. Бойченко, В.А. Бойченко, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко*, ФТВД **16**, № 3, 76 (2006).
4. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
5. *В.М. Локтев, Ю.Г. Позорелов*, ФНТ **26**, 231 (2000).
6. *S.A. Kivelson, I.P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J.M. Tranquada, A. Kapitulnik, C. Howald*, Rev. Mod. Phys. **75**, 1201 (2003).
7. *Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин*, УФН **171**, 121 (2001).
8. *Л.Б. Иоффе, А.Д. Миллис*, УФН **168**, 672 (1998).
9. *Э.Л. Нагаев*, УФН **168**, 917 (1998).
10. *М.Ю. Казан, К.И. Кузель*, УФН **171**, 577 (2000).
11. *D.M. Edwards*, Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).
12. *H.M. Rønnow, Ch. Renner, G. Aeppli, T. Kimura, Y. Tokura*, Nature **440**, 1025 (2006).
13. *Е.Л. Вольф*, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
14. *Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос*, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1968).
15. *А.А. Абрикосов*, Основы теории металлов, Наука, Москва (1987).
16. *C.M. Varma, Z. Nussinov, Wim van Saarloos*, Phys. Rep. **361**, 267 (2002).
17. *M.R. Norman, D. Pines, C. Kallin*, cond-mat/0507031 (2005).
18. *T. Timusk, B. Statt*, Rep. Prog. Phys. **62**, 61 (1999).
19. *V.M. Loktev, R.M. Quick, S.G. Sharapov*, Phys. Rep. **349**, 1 (2001).
20. *N. Mannella, W. Yang, X.J. Zhou, H. Zheng, J.F. Mitchell, J. Zaanen, T.P. Devereaux, N. Nagaosa, Z. Hussain, Z.-X. Shen*, Nature **438**, 474 (2005).
21. *A. Moreo, S. Yuniki, E. Dagotto*, Phys. Rev. Lett. **83**, 2773 (1999).
22. *Б.И. Веркин, Ю.А. Кириченко, К.В. Русанов*, Теплообмен при кипении криогенных жидкостей, Наукова думка, Киев (1987).
23. *А.И. Дьяченко*, ФТВД **8**, № 3, 47 (1998).
24. *E.A. Livesay, R.N. West, S.B. Dugdale, G. Santi, T. Jarlborg*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, L279 (1999).
25. *Поляроны*, Ю.А. Фирсов (ред.), Наука, Москва (1975).
26. *A. Kanigel, M.R. Norman, M. Randeria, U. Chatterjee, S. Suoma, A. Kaminski, H.M. Fretwell, S. Rosenkranz, M. Shi, T. Sato, T. Takahashi, Z.Z. Li, H. Raffy, K. Kadowaki, D. Hinks, L. Ozyuzer, J.C. Campuzano*, Nature Physics **2**, 447 (2006).
27. *T. Ekino, Y. Sezaki, H. Fujii*, Phys. Rev. **B60**, 6916 (1999).
28. *А.И. Дьяченко, В.А. Дьяченко, В.Ю. Таренков, В.Н. Криворучко*, ФТТ **48**, 407 (2006).
29. *G. Trimarchi, N. Binggeli*, Phys. Rev. **B71**, 035101 (2005).
30. *W.E. Pickett, David J. Singh*, Phys. Rev. **B53**, 1146 (1996).
31. *V.J. Emery, S.A. Kivelson, J.M. Tranquada*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **96**, 8814 (1999).

V.A. Boychenko, A.I. Dyachenko, V.N. Krivoruchko, V.Yu. Tarenkov

BAND-STRUCTURE EFFECTS IN LANTHANUM MANGANITES

The contact spectroscopy method has been used to study the electronic spectrum of lanthanum manganite $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MO}_3$ (LCMO). It is shown that in the density of states of

LCMO metallic phase there is a large pseudogap, the Fermi level being reached by electronic states with only one spin direction. The pseudogap value, $E_g \sim 200\text{--}300$ meV points to its correlation nature, i.e. to the phenomenon of electron phase separation in the manganite with the scale of ordered ferromagnetic regions of the order of $10\text{--}30$ Å.

Fig. 1. «Straight lines» in conductivity of tunnel junctions with manganites

Fig. 2. Conductivity of Ag-I-La_{0.67}Ca_{0.33}MO₃ junction. The dashed are states occupied by electrons. Dotted line – hypothetical partial densities of states

PACS: 75.50.Tt

Б.Б. Бохонов¹, Д.Г. Васьков², С.С. Дорофейчик², Г.И. Маковецкий²,
В.Б. Шипило, К.И. Янушкевич²

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И УДЕЛЬНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ Ni–C В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630128, Россия

²Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ
ул. П. Бровки, 17, г. Минск, 220072, Беларусь

В условиях высоких давлений и температур синтезированы магнитные композиты из наноразмерных порошков системы Ni–C. Установлена последовательность фазовых превращений с увеличением температуры спекания при постоянном давлении и времени синтеза. Определена кристаллическая структура фаз, образующих композиты. Измерена удельная намагниченность σ компактов, полученных при различных температурах T . Анализ зависимостей $\sigma = f(T)$ показал, что изменения фазового состава композитов заметным образом проявляются на величине значений температуры фазового превращения магнитный порядок–магнитный беспорядок.

Введение

Способы изготовления компактных керамических изделий из порошков для устройств электроники в условиях высоких давлений известны и широко используются. При решении задачи получения компактов под давлением при комнатной температуре из порошка никеля, капсулированного сажей [1], представлялось интересным изучить влияние воздействия высоких давлений и температур на кристаллическую структуру и удельную намагниченность этих компактов с точки зрения образования карбидов никеля и других сопутствующих углеродсодержащих фаз. В работе [2] показано, сколь важна роль образования карбидов металлов, растворителей углерода, и их разложения при получении синтетических алмазов. Магнитные свойства карбидов никеля, в отличие от карбидов железа и других металлов, слабо исследованы из-за метастабильного состояния их кристаллической структуры. Интерес к изучению свойств ультрадисперсного никеля и его карбидов заметным образом возрос

после освоения различных методов получения порошков в наноразмерном состоянии [3–7]. Представляет также интерес на примере никеля и его карбидов продолжить исследования роли металлов-растворителей углерода в шихте при синтезе искусственных алмазов, подобно выполненным в работах [8,9].

Целью данной работы было исследование фазового состава компактов, полученных в условиях высоких давлений и температур из наноразмерных порошков $\sim 50\%\text{Ni}-50\%\text{C}$, а также изучение температурных зависимостей их удельной намагниченности.

Образцы и методы эксперимента

В качестве реакционной шихты использовали наноразмерные порошки Ni с размером зерна ~ 60 nm, капсулированные сажей. Порошки синтезировали в условиях механической активации порошков никеля и сажи [1,10]. Содержание никеля и углерода в исходных порошках соответствовало $\sim 1:1$. Компактные, практически цилиндрической формы таблетки из таких порошков получали в твердосплавных камерах высокого давления типа «наковальня с лункой» [11]. Реакционную шихту спекали под давлением ~ 7.5 GPa поэтапно, с ростом температуры от T_1 до T_5 . Значения температур каждого этапа следующие, K: $T_1 \approx 1500$; $T_2 \approx 1700$; $T_3 \approx 1900$; $T_4 \approx 2000$; $T_5 \approx 2300$. Время спекания под воздействием высоких давлений и температур составляло 15 s. Выбор малого времени τ спекания шихты под давлением обусловлен целью получения компактов, содержащих как можно большее количество фазы карбида никеля, а не алмаза.

В работах [12,13] показано, что синтез при давлении $P = 5.0\text{--}5.5$ GPa и температуре 1620 K уже при $\tau \approx 60$ s приводит к интенсивному алмазообразованию даже в шихте Mn–Ni–C с добавкой 0.25 mass% чугуна и 0.10 mass% цемента. Малое время разогрева аппаратуры высокого давления и практически мгновенное отключение разогрева образца позволяют допускать, что компакты после воздействия высоких температур подвергались закалке под давлением.

Компакты, изготовленные из шихты $\sim 50\%\text{Ni}-50\%\text{C}$, после спекания измельчали и подвергали рентгеноструктурному анализу в Cu K_α -излучении, поскольку рентгенограмма порошка дает наиболее точное отображение кристаллического состояния образца [14]. Рентгенограммы порошков компактов получены при комнатной температуре в интервале углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$ и временем набора в точке 3 s. Измерения удельной намагниченности проведены статическим пондеромоторным методом [15]. Условия измерения: образец в вакууме; диапазон температур измерений $\sigma = f(T)$ $77\text{ K} \leq T < 800\text{ K}$; магнитное поле $H = 0.86\text{ T}$; градиент магнитного поля в области образца $dH_Z/dx \approx 0.16\text{ T/cm}$ на участке $\Delta Z \approx 3.0\text{ cm}$.

Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгенограммы порошков до и после нагрузки давлением при температуре $T \approx 300\text{ K}$. На рис. 1,а два размытых рефлекса с центрами тяжести при $2\theta = 12.64$ и 24.98° на рентгенограмме исходного

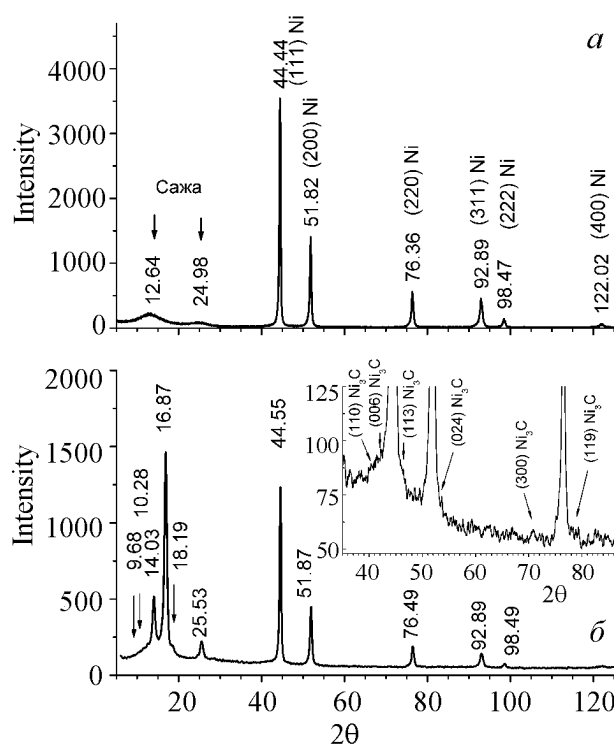


Рис. 1. Рентгенограммы исходного порошка (а) и подверженного нагрузке давлением в 7.5 GPa при комнатной температуре (б)

сов. Отражения под углами 14.03° ; 16.87° ; 18.19° ; 25.53° индицируются в порядке возрастания как (102), (110), (103), (210). Две скрытые в возрастающем фоне линии под углами 9.68° и 10.28° индицируются как отражения (100) и (002) для фуллерена в состоянии C_{70} с элементарной гексагональной ячейкой сингонии $S.G.:P6_3/mmc$ (194). Согласно сведениям 48-1206 базы данных PCPDFWIN такая ячейка имеет параметры: $a = 10.5934 \text{ \AA}$, $c = 17.262(2) \text{ \AA}$ и соотношение осей $c/a = 1.6295$ [16].

Уменьшение интенсивности рефлексов порошка никеля, капсулированного сажей, после нагрузки давлением при комнатной температуре можно объяснить следствием двух причин. Во-первых, известно, что высокие давления подавляют дальний порядок, деформируя кристаллическую ячейку. Сопоставляя угловые положения основных рефлексов никеля на рис. 1,а и б, можно видеть смещение их в сторону больших 2θ , особенно это заметно для отражений (111), (200), (220). Во-вторых, давление усиливает проникновение углерода в поверхность частиц никеля с образованием карбида никеля Ni_3C . Рефлексы ромбоэдрической ячейки карбида никеля Ni_3C (110); (006); (113); (024); (119) малой интенсивности, кроме отражений, совпадающих по угловым положениям с рефлексами кубической ячейки никеля, видны на вставке рис. 1,б. Поскольку дифракционная картина исследуемого композита – это результат взаимодействия рентгеновского излучения с электронами

порошка можно с некоторым приближением отнести к углероду C_{60} сингонии $S.G. : Fm\bar{3}$ в состоянии, близком к аморфному, и индицировать их как (200) и (400). Это согласуется с содержанием информационной карточки 82-0505 базы данных PCPDFWIN [16]. Воздействие высоких давлений $\approx 7.5 \text{ GPa}$ на исследуемые порошки уже при комнатной температуре приводит к более четкому проявлению рефлексов углерода в состоянии фуллерена.

Анализируя рентгенограмму образца наноразмерного порошка, подверженного воздействию высокого давления (рис. 1,б), в диапазоне углов $5^\circ \leq 2\theta < 26^\circ$ можно выделить ряд рефлек-

поверхности, очевидна доминирующая роль влияния состава и толщины поверхностной пленки гранул на содержание рентгенограммы и величину интенсивности дифракционных отражений. В нашем случае это может быть одной из причин резкого уменьшения интенсивности рефлексов Ni в исследуемом композите. При достаточно длительном механохимическом капсулировании углеродом частиц никеля образование тонкого слоя Ni_3C на поверхности зерен Ni наблюдали авторы работы [1].

На рис. 2 представлены рентгенограммы компактов из наноразмерных порошков Ni–C, спеченных под давлением $P \approx 7.5$ GPa и температуре $1500 \text{ K} \leq T \leq 2300 \text{ K}$. Синтез под давлением и температуре 1500 K за время 15 s привел к заметным изменениям кристаллического состояния композита Ni–C (рис. 2,а.). Во-первых, исчезли рефлексы углерода в состоянии фуллерена. Очевидно, что давление $P \approx 7.5$ GPa и температура 1500 K за время воздействия $\tau = 15$ s достаточны для преобразования углерода из состояния C_{70} в графит, который находится практически в аморфном состоянии, поскольку на рентгенограмме проявляется только один рефлекс (111) графита очень малой интенсивности. Во-вторых, произошло дальнейшее уменьшение интенсивности всех рефлексов никеля и увеличение площади основания их со стороны предполагаемых рефлексов карбида никеля Ni_3C с ромбоэдрической элементарной ячейкой. Понижение интенсивности рефлексов никеля и смещение их угловых положений в сторону больших углов позволяют говорить о дальнейшем увеличении деформации кристаллической ячейки Ni в результате воздействия давления при температуре 1500 K.

Спекание под давлением при температуре 1700 K приводит к более значимым изменениям в фазовом составе композита (рис. 2,б). На рентгенограмме проявляются отражения малой интенсивности графита (111) и (221) ромбоэдрической ячейки $\text{S.G.:}R\bar{3}m$ (75-2078 [16]) и (0 0 8), (0 0 12), (0 0 24) графита с также деформированной орторомбической ячейкой $\text{S.G.:}Cmc2_1$ (74-2330 [16]). Кроме этого, четко видны два рефлекса углерода (111) и (220) в состоянии синтетического алмаза (75-0410 [16]), позволившие зафиксировать начало его образования. Можно говорить о некотором увеличении содержания карбида никеля Ni_3C в композите по наличию рефлекса (012), не перекрывающегося с другими отражениями ромбоэдрической структуры (72-1467 [16]). Помимо перечисленного, наблюдается резкое смещение всех рефлексов (111), (200), (220), (311), (222), (400), ответственных при более низких температурах за Ni, в сторону меньших углов (см. рис. 2 и табл. 1). Этот факт свидетельствует об интенсивном преобразовании никеля в карбид NiC в такой же кристаллической сингонии, что и никель, но с несколько большим параметром элементарной ячейки. Угловые положения рефлексов (111), (200), (220), (311), (222), (400) рентгенограмм компактов, полученных при 1700 K, хорошо согласуются с информационной карточкой 14-0020 базы данных PCPDFWIN [16].

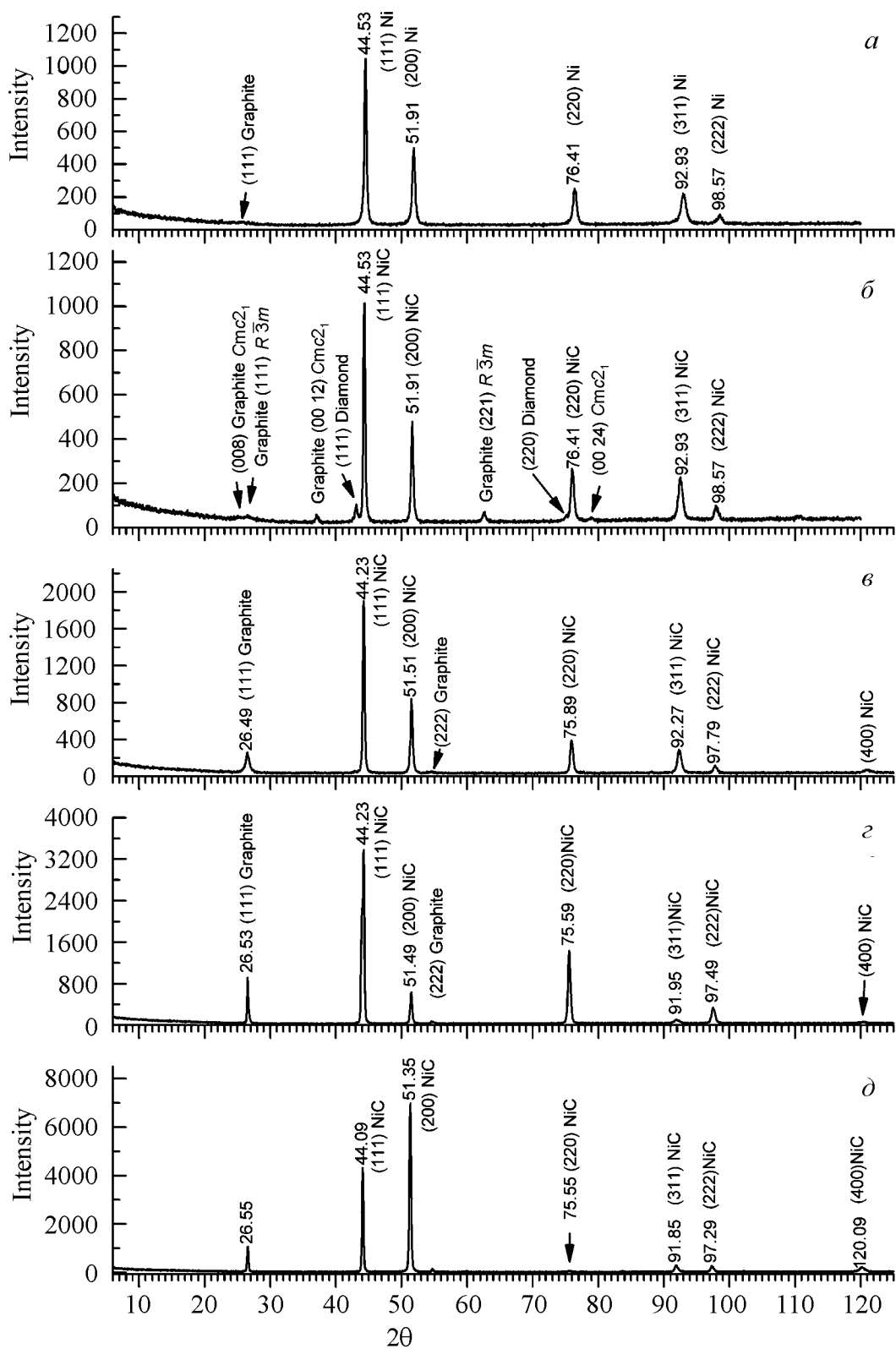


Рис. 2. Рентгенограммы порошков компактов, полученных под давлением 7.5 ГПа и температурах, К: *a* – 1500, *б* – 1700, *в* – 1900, *г* – 2000, *д* – 2300

Таблица 1

Угловые положения 2θ (deg) основных рефлексов рентгенограмм и параметры элементарных ячеек Ni и NiC a (Å)

| Материал | Основные рефлексы (hkl) | | | | | Источник | a , Å |
|----------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|------------------------------------|---------|
| | (111) | (200) | (220) | (311) | (222) | | |
| Ni | 44.494 | 51.847 | 76.378 | 92.932 | 98.437 | (65-2865) [16] | 3.524 |
| | 44.497 | 51.851 | 76.383 | — | — | (87-0712) [16] | 3.5238 |
| | 44.44 | 51.82 | 76.36 | 92.89 | 98.47 | Композит (Ni–C) (исх. порошок) | 3.528 |
| | 44.55 | 51.87 | 76.49 | 92.89 | 98.49 | Композит (Ni–C) 7.5 GPa, 300 K | 3.528 |
| | 44.53 | 51.91 | 76.41 | 92.93 | 98.57 | Композит (Ni–C) 7.5 GPa, 1500 K | 3.524 |
| NiC | 44.392 | 51.751 | 75.442 | 92.425 | 98.082 | (14-0020) [16] | 3.539 |
| | 44.35 | 51.65 | 75.99 | 92.53 | 97.93 | Композит (Ni–C) 7.5 GPa, 1700 K | 3.540 |
| | 44.23 | 51.51 | 75.89 | 92.27 | 97.79 | Композит (Ni–C) 7.5 GPa, 1900 K | 3.546 |
| | 44.23 | 51.49 | 75.59 | 91.95 | 97.49 | Композит (Ni–C) 7.5 GPa, 2000 K | 3.554 |
| | 44.09 | 51.35 | 75.55 | 91.85 | 97.29 | Композит (Ni–C) 7.5 GPa, 2300 K | 3.560 |

С использованием квадратичной формы [14]:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1)$$

определены параметры элементарных ячеек никеля и монокарбида никеля в компактах композитов Ni–C, полученных при различных условиях спекания. Угловые положения рефлексов чистого никеля и монокарбида никеля в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении для сингонии $Fm\bar{3}m$ из справочных источников и измерений настоящей работы приведены в табл. 1.

Повышение температуры спекания до 1900, 2000 и 2300 K (рис. 2, в–д) приводит к росту кристаллитов NiC. На это указывает резкое увеличение интенсивности рефлексов рентгенограмм компактов при этих температурах. Анализируя рентгенограммы рис. 2, в–д, можно определить направление роста кристаллитов монокарбида никеля. Вероятнее всего, это направление ($h00$). При практически полном погасании рефлекса (220) видно перераспределение и уменьшение интенсивности отражений (111), (311) и (222). Рост интенсивности рефлексов (200) и (400) монокарбида никеля очевиден. Следствием появления и роста кристаллитов NiC в определенном направлении может быть небольшое увеличение параметра a элементарной ячейки в композитах, полученных при этих температурах (см. табл. 1). Некоторый рост интенсивности отражений (111) и (222) ромбоэдрической ячейки графита при температурах спекания 1900, 2000 и 2300 K под давлением за время

$\tau = 15$ s по сравнению с $T = 1700$ K может быть следствием понижения растворимости углерода в расплаве металла за счет изменения состава композита с уменьшением в шихте карбида Ni_3C и повышением содержания NiC . В итоге резко упала степень алмазообразования. Поэтому на рис. 2,в интенсивность рефлекса (111) синтетического алмаза приближается к фону. На рентгенограммах компактов, полученных при $T = 2000$ и 2300 K (рис. 2,г и д) этот рефлекс уже отсутствует.

В работах [12,13] показано, что в процессе синтеза искусственных алмазов при термодинамических условиях, близких к равновесным, образование карбидов металла происходит преимущественно по поверхности зерен с естественным уменьшением их размера. А при достаточно большом (90 s и более) времени синтеза в условиях высоких давлений и температур продукты разложения образованных карбидов способствуют росту вновь возникающих зародышей алмаза. Принято считать, что в синтетическом алмазе концентрация парамагнитного никеля может варьироваться от $5.4 \cdot 10^{17}$ до $6.0 \cdot 10^{17}$ spin/gr. Уменьшение содержания металла (Ni) в шихте напрямую связано с понижением скорости превращения графита в алмаз, т.е. с пресыщением системы [12]. Возможно, этим обусловлено сохранение рефлексов графита на рентгенограммах компактов после спекания при температурах 2000 и 2300 K. Поскольку содержание углерода и никеля в исходном композите до спекания под давлением $\sim 50\% : 50\%$, присутствие на рентгенограммах (рис. 2,б–д) рефлексов графита позволяет предполагать о наличии некоторой доли несвязанного никеля. Никель может быть либо в состоянии, подобном аморфному, либо в количестве меньше пяти процентов. Оценка количества графита в композите из рентгенограмм рис. 2,г,д дает величину порядка 8–10%. О наличии чистого никеля при анализе этих рентгенограмм говорить нельзя. Рефлексы при больших углах смещены на 1° , при малых – на 0.5° . Такое перераспределение интенсивностей рефлексов говорит о сильной деформации элементарной ячейки карбида. Поэтому можно допустить некоторую нестехиометрию как по углероду, так и по никелю для карбида NiC , полученного в таких условиях. В связи с этим представляют интерес результаты изучения удельной намагниченности.

На рис. 3. представлены температурные зависимости удельной намагниченности σ исходного порошка и порошков компактов, подверженных воздействию высоких давлений и температур. Зависимость $\sigma = f(T)$ исходного порошка $\sim 50\% : 50\%$ представляет собой практически классическую зависимость ферромагнетика с температурой Кюри $T_c = 627$ K и удельной намагниченности при температуре жидкого азота $\sigma = 32.5 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Такая зависимость свойственна поликристаллическому никелю электролитической чистоты, используемому для калибровки установки (см. вставку на рис. 3,а). Анализируя зависимость удельной намагниченности исходного порошка, следует отметить, что размер зерна никеля в исследуемом композите соответствует условию однодоменных частиц, представленному в [17,18]:

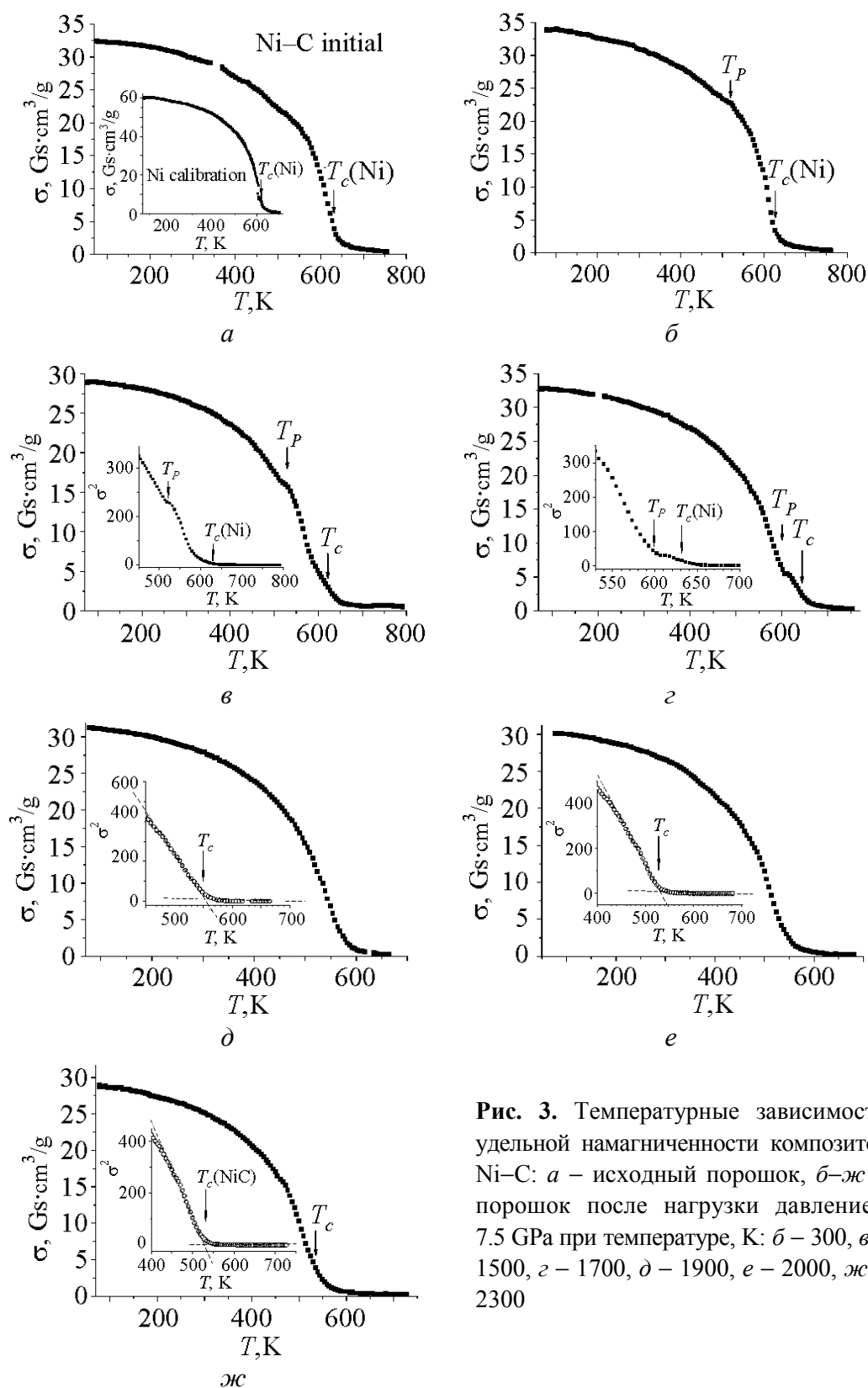


Рис. 3. Температурные зависимости удельной намагниченности композитов Ni-C: а – исходный порошок, б–ж – порошок после нагрузки давлением 7.5 GPa при температуре, К: б – 300, в – 1500, г – 1700, д – 1900, е – 2000, ж – 2300

$$d_0 \leq \frac{2m}{I_S} \sqrt{\frac{10cA}{aN_R}} \quad (2)$$

(где I_S – намагниченность насыщения; A – обменный параметр; N_R – размагничивающий фактор сферы; m – поправочный множитель; a – постоянная решетки; $c = 2$ для ГЦК-решетки), а также в работах [5,19], когда в образце наноразмерного порошка сохраняется однородная намагниченность

$$R_C \approx \frac{0.95}{I_S} (10A)^{1/2} \left(Q - \frac{2K}{I_S^2} - \frac{H}{I_S} \right)^{-1/2} \quad (3)$$

(где I_S – намагниченность насыщения; A – параметр обменной энергии; K – константа анизотропии; Q – размагничивающий фактор; H – напряженность поля).

В работе [19] показано, что частица с радиусом, удовлетворяющим уравнению (3), остается однодоменной при всех значениях поля $H > -2K/I_S$. Критические значения диаметров одно-

доменных частиц, при которых еще сохраняется намагниченность для наиболее известных и используемых магнитных веществ, приведены в табл. 2 из работы [19].

Таблица 2
Минимальные размеры доменов, при которых частицы сохраняют удельную намагниченность [19]

| Материал | d , nm |
|--|----------|
| Co | 70 |
| Fe | 14 |
| Ni | 55 |
| Fe ₃ O ₄ | 128 |
| γ -Fe ₂ O ₃ | 166 |

То, что удельная намагниченность исходного порошка композита ~ 50%Ni : 50%С при азотной температуре (рис. 3,а) не равна половине значения таковой для чистого никеля (вставка на рис. 3,а), может также

свидетельствовать о том, что в исходном порошке композита присутствуют частицы с зерном $d < 55$ nm, не участвующие в обменных взаимодействиях, либо имеет место небольшой дефицит по никелю. Поскольку удельная намагниченность σ , измеряемая данным методом, определяется из выражения для пондеромоторной силы [15]:

$$F = m\sigma \frac{\partial H_Z}{\partial x} = \frac{m\chi_g}{\mu_0} H_Z \frac{\partial H_Z}{\partial x} \quad (4)$$

(где m – масса образца; σ , χ_g – соответственно намагниченность и магнитная восприимчивость единицы массы образца; μ_0 – магнитная постоянная; H_Z – компонента магнитной индукции на ось Z ; $\partial H_Z / \partial x$ – градиент компоненты H_Z вдоль оси x), занижение значения массы магнитной компоненты приводит соответственно к увеличению значений удельной намагниченности.

Нагрузка давлением $P \approx 7.5$ GPa на исходный порошок при комнатной температуре не вносит сильных изменений в зависимости удельной намаг-

ниченности, за исключением появления небольшой аномалии при $T_P = 515$ К (рис. 3,б). Появление аномалии на зависимости $\sigma = f(T)$ может быть следствием ряда причин. Наиболее возможные из них: 1) увеличение зерна частиц под воздействием давления при обработке либо под воздействием температуры при измерениях; 2) уход никеля на образование других фаз. Последняя версия более предпочтительна и подкреплена рентгеновскими исследованиями настоящей работы. На данном этапе зафиксировано увеличение содержания карбида Ni_3C в композите.

Спекание композита при $P \approx 7.5$ GPa и $T = 1500$ К усиливает аномалию на зависимости $\sigma = f(T)$. Наблюдается смещение ее до $T_P = 530$ К (рис. 3,в). По отношению к изменению намагниченности при температуре T_P работает версия увеличения содержания Ni_3C в композите. Рост зерна композита $d > 60$ nm в результате спекания при высоких температурах очевиден. Естественно, должна увеличиваться и толщина пленки карбида никеля на зерне порошка до значений $d > 55$ nm. Наличие более двух магнитных подрешеток Ni и Ni_3C на одном зерне, подобно магнетиту [20,21], при сильно деформированных кристаллических ячейках может быть причиной изменений значений σ . На вставке рис. 3,в приведена квадратичная зависимость удельной намагниченности вблизи температуры Кюри этого образца. Она убедительно демонстрирует наличие и неизменность температуры T_C никеля для компакта, полученного при 1500 К.

Воздействие давлением $P \approx 7.5$ GPa при температуре спекания $T = 1700$ К увеличивает проявление аномальной точки T_P на зависимости $\sigma = f(T)$. Причина та же: в композите повышается содержание карбида никеля Ni_3C . При этой температуре, как показали рентгеноструктурные исследования, идет интенсивное образование и карбида NiC. Температура фазового перехода магнитный порядок I–магнитный беспорядок II композита принимает значение $T_P = 590$ К (рис. 3,г). Вставка на рис. 3,г позволяет сделать вывод о наличии малого количества несвязанного никеля в композите по сохранившейся четко выраженной его температуре Кюри. Все это согласуется с результатами исследований работы [9] в том, что на этапе начала и всего процесса образования алмаза металл-растворитель углерода в шихте находится в состояниях с различной валентностью.

Температурная зависимость удельной намагниченности композита, подверженного спеканию при температуре $T = 1900$ К и $P \approx 7.5$ GPa, заметным образом отличается от предыдущих (рис. 3,д). Во-первых, исчезает аномалия при T_P , характеризующая наличие нескольких магнитных фаз и возможный переход между ними магнитный порядок I–магнитный порядок II. Во-вторых, резко уменьшилась температура T_C перехода в парамагнитное состояние композита в целом. Согласно *X-ray* исследованиям (см. рис. 2,б) при этой температуре практически весь никель уходит на образование кристаллитов монокарбида NiC. Возможно, по этой же причине зависимости $\sigma = f(T)$

композитов, спеченных под давлением при температурах 2000 и 2300 К (рис. 3,е,ж), практически идентичны. Температура Кюри компактов, полученных при температурах 1900–2300 К, заключена в интервале ≈ 520 –550 К.

Заключение

В результате исследования кристаллической структуры и удельной намагниченности компактов, полученных в условиях высоких давлений и температур из наноразмерных порошков никеля, капсулированного сажей в соотношении $\sim 50\%Ni : 50\%C$, установлено:

1. Сажа, находящаяся практически в аморфном состоянии, используемая для механического капсулирования частиц никеля с зерном ~ 60 nm и не связанная с поверхностью этих частиц переходным слоем в пленке Ni_3C , под давлением $P \sim 7.5$ GPa за время $\tau = 15$ s при комнатной температуре приобретает структуру фуллерена C_{70} .

2. Спекание шихты в режиме $P \sim 7.5$ GPa, $T \sim 1700$ К и $\tau = 15$ s позволяет зафиксировать начало образования алмазной модификации углерода. При этом шихта обладает намагниченностью.

3. При температуре $T \sim 1900$ К и давлении $P \sim 7.5$ GPa за время $\tau = 15$ s практически весь никель уходит на образование кристаллитов карбида Ni_3C .

1. B. Bokhonov, M. Korchagin, J. Alloys Compounds **333**, 308 (2002).
2. H.M. Strong, R.E. Hanneman, J. Chem. Phys. **46**, 3668 (1967).
3. C. Godart, L.C. Gupta, R. Nagarajan, S.K. Dhar, H. Noel, M. Potel, C. Mazumdar, Z. Hos-sain, C. Levy-Clement, G. Schiffmacher, B.D. Padalia, R. Vijayaraghavan, Phys. Rev. **B51**, 489 (1995).
4. R. Krawiets et al., J. Analytical Chem. **353**, 246 (1995).
5. M.J. Bonder, E.M. Kirkpatrick, T. Martin, S.-J. Kim, R.D. Rieke, Diandra L. Leslie-Pelecky, JMMM **222**, 70 (2000).
6. Yue et al., Phys. Rev. **B62**, 8969 (2000).
7. Ushiro et al., Phys. Rev. **B73**, 144103 (2006).
8. E. Pavel et al., J. Mater. Sci. **28**, 1645 (1992).
9. Б.Б. Бохонов, Д.Г. Васьков, Р. Кмец, Р. Крук, Г.И. Маковецкий, Г.М. Северин, В.Б. Шупило, К.И. Янушкевич, ФТВД **15**, № 3, 84 (2005).
10. Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев, В.М. Фомин, Г.Н. Коньгин, А.В. Загайнов, Проблемы нанокристаллических материалов, В.В. Устинов (ред.), Екатеринбург (2002), с. 44–54.
11. В.Б. Шупило, Патент Республики Беларусь № 1302 (1994).
12. В.Б. Шупило и др., Неорганические материалы **42**, 544 (2006).
13. В.Б. Шупило и др., Весці НАН Беларусі. Сер. фіз-мат. навук № 1, 82 (2002).
14. Г. Липсон, Г. Стил, Интерпретация порошковых рентгенограмм, Н.В. Белов (ред.), Мир, Москва (1972).
15. В.И. Чечерников, Магнитные измерения, Изд-во МГУ, Москва (1969).
16. International Centre for Diffraction Data. JCPDS PCPDFWIN, **V.2.00** (1998).
17. Е.И. Кондорский, ДАН СССР **82**, 365 (1952).

18. А.Е. Ермаков, О.А. Иванов, Я.С. Шур, Р.М. Гречишкин, Г.В. Иванова, ФММ **33**, 558 (1972).
19. П.А. Чернавский, РХЖ **XLVI**, № 3, 19 (2002).
20. К.П. Белов, УФН **163**, 53 (1993).
21. К.П. Белов, ФИЗИКА. Соросовский образовательный журнал **6**, № 4, 71 (2000).
22. V.V. Milyavski et al., Proc. of the 10th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-10), ICNDST-10 Special Issue, **14**, Issues 11–12, 1924 (2005).

B.B. Bokhonov, D.G. Vas'kov, S.S. Dorofeychik, G.I. Makovetsky, V.B. Shipilo,
K.I. Yanushkevich

CRYSTAL STRUCTURE AND SPECIFIC MAGNETIZATION OF COMPACT SAMPLES OBTAINED FROM NANOSIZED Ni–C POWDERS UNDER HIGH PRESSURE AND TEMPERATURES

Magnetic composites from the Ni–C system nanodimensional powders are synthesized at high pressures and temperatures. The sequence of phase transformations with a sintering temperature increasing at constant pressure and time of synthesis is established. The crystal structure of the phases forming the composites was determined. The specific magnetization of the compacts obtained at different temperatures was measured. The analysis of $\sigma = f(T)$ dependence showed that the phase composition change is evidently revealed on the temperature values of magnetic order–magnetic disorder phase transformation.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of initial powder (*a*) and after 7.5 GPa pressure stress at room temperature (*b*)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of powder compacts obtained under 7.5 GPa pressure and temperatures, K: *a* – 1500, *b* – 1700, *c* – 1900, *d* – 2000, *e* – 2300

Fig. 3. Temperature dependence of Ni–C composites specific magnetization: *a* – initial powder; *b–ж* – powder after 7.5 GPa pressure stress at temperatures, K: *b* – 300, *c* – 1500, *d* – 1700, *e* – 1900, *ж* – 2000, *з* – 2300

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

A.A. Lavrentyev¹, B.V. Gabrelian¹, V.B. Vorzhev¹, I.Ya. Nikiforov¹,
O.Yu. Khyzhun², J.J. Rehr³

X-RAY SPECTROSCOPY STUDIES OF THE ELECTRONIC STRUCTURE AND BAND-STRUCTURE CALCULATIONS OF CUBIC TaC_xN_{1-x} CARBONITRIDES

¹Department of Physics, Don State Technical University
Gagarin Sq. 1, Rostov-on-Don, Russian Federation
E-mail: alavrentyev@dstu.edu.ru

²Frantsevych Institute for Problems of Materials Science,
National Academy of Sciences of Ukraine
3 Krzhizhanivsky str., 03142 Kyiv, Ukraine
E-mail: khyzhun@ipms.kiev.ua

³Department of Physics, University of Washington
Seattle, WA 98195-1560, USA

The electronic structure of almost stoichiometric cubic (NaCl structure) tantalum carbonitrides TaC_xN_{1-x} synthesized under high pressure–high temperature conditions (7–10 GPa and 2100–2400°C) was studied employing X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray emission spectroscopy (XES) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The XPS valence-band and core-level spectra, the XES Ta Lβ₅, C Kα and N Kα bands (reflecting energy distributions of mainly the Ta 5d-, C 2p- and N 2p-like states, respectively), as well as the XAS Ta L_{III} edges (unoccupied Ta d-like states) were derived and compared on a common energy scale for the compounds TaC_{0.98}, TaC_{0.52}N_{0.49} and TaN_{0.97} obtained under the mentioned high pressure–high temperature conditions. To investigate the influence of substitution of carbon atoms by nitrogen in the cubic TaC_xN_{1-x} system, the cluster self-consistent calculations of the electron density of states for cubic TaC, TaC_{0.5}N_{0.5} and TaN compounds were carried out with the FEFF8 code. In the present work a rather good agreement of the experimental and theoretical results for the electronic structure of the TaC_xN_{1-x} system under consideration was obtained.

Introduction

It is well known that almost all transition metal (TM) carbides and nitrides form unlimited solid solutions with each other [1,2]. Some physical and chemical properties of such TM carbonitrides are non-monotonous as a function of the

MC/MN ratio (M denotes a transition metal) and in many cases they depend strongly on a ternary compound composition. The properties of TM carbonitrides can be understood by considering their electronic structure. Additionally, the understanding of the electronic structure of TM carbonitrides is also of great technical interest because alloying the sublattices of the compounds with atoms of a different type is one of the most promising methods for modification of service characteristics of materials [2,3].

Concerning the TaC–TaN system, the synthesis of a continuous cubic (NaCl structure) solid solution by conventional powder metallurgy methods is not possible using as precursors usual forms of tantalum mononitride (CoSn structure) and monocarbide (NaCl structure) [1,2]. As Weber [4] has revealed, a phase transition from the fcc to the hcp structure occurs in the $\text{TaC}_x\text{N}_{1-x}$ carbonitrides near $x = 0.4$. A continuous nonstoichiometric cubic TaC_xN_y ($x + y \neq 1$) solid solution was first derived by Avakyan et al. [5] using the method of self-spreading high temperature (SSHT) synthesis. However, the SSHT method does not allow to obtain stoichiometric TaC_xN_y system (with $x + y \approx 1$). The above problem was solved by Gololobov et al. [6,7] employing high temperature–high pressure conditions for obtaining the almost stoichiometric $\text{TaC}_x\text{N}_{1-x}$ system.

However, it is interesting to study the influence of substitution of carbon atoms for nitrogen on the electronic structure of the TaC–TaN system. The aim of this work was to employ both experimental and theoretical methods for solution of the above task. Series of theoretical band-structure calculations were devoted either to TaC [8–12] or to TaN [13–16] compounds, however, to the best of our knowledge, previously there were no attempts for theoretical investigation of the electronic structure of a ternary $\text{TaC}_x\text{N}_{1-x}$ system. For the above system, in the present paper we have used also three experimental methods providing information about the electronic structure of solids, namely, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray emission spectroscopy (XES) and X-ray absorption spectroscopy (XAS).

2. Experimental

Cubic tantalum carbonitride $\text{TaC}_{0.52}\text{N}_{0.49}$ and mononitride $\text{TaN}_{0.97}$ investigated in the present work were synthesized under high pressure–high temperature conditions (7–10 GPa and 2100–2400°C) using the following powdered materials as precursors: hexagonal mononitride $\text{TaN}_{0.99}$ (CoSn structure), cubic monocarbide $\text{TaC}_{0.98}$ (NaCl structure), and metallic tantalum. According to the data of a conventional chemical analysis and XPS measurements [17], the tantalum mononitride under consideration contains some admixtures of carbon and the analytical formula $\text{TaC}_{0.04}\text{N}_{0.97}$ can be ascribed to the compound. The synthesis method, the calculation of the burden's chemical composition and of content of the nitrogen-containing heterocyclic compounds in the burdens (melamine ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$), 5,6-dimethylbenzimidazole ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$), γ , γ' -dipyridyl ($\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$))

were discussed previously [17]. By the data of the chemical analysis and tests with a Microscan-5 X-ray microanalyser, an ES-2401 electron spectrometer, a JAMP-10 Auger scanning electron microscope («JEOL», Japan), and a CS-244 carbon analyser («Leco», Germany) oxygen content in the studied tantalum carbonitrides was lower than 0.3 wt%, unbonded carbon was either absent or its content was < 0.1 wt% [17].

Measurements of the XPS valence-band and 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 $K\alpha_{1,2}$ 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. The surfaces of the studied specimens were prepared by Ar^+ bombardment (1700 V, $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 10 min) with subsequent mechanical cleaning in the spectrometer chamber, as reported in Refs. [17,18].

The X-ray C $K\alpha$ and N $K\alpha$ emission bands ($K \rightarrow L_{\text{II,III}}$ transition) reflecting the energy distribution of the C $2p$ - and N $2p$ -like states, respectively, in the tantalum carbonitrides under consideration were derived with the energy resolution ΔE_{min} of about 0.3 eV using an RSM-500 spectrometer. A diffraction grating with 600 lines/mm and a radius of curvature $R = 6026$ mm was used as a dispersing element in the RSM-500 spectrometer. The detector was a secondary electron multiplier VEU-6 with a CsI photocathode. The X-ray chamber was evacuated to $1 \cdot 10^{-6}$ Pa. The C $K\alpha$ and N $K\alpha$ spectra were recorded under conditions of oil-free evacuation practically eliminating impact of hydrocarbon vapours on the target. In addition, the surfaces of the tantalum carbonitrides under consideration were prepared by Ar^+ bombardment in the spectrometer chamber (2100 V, $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 10 min). The fluorescent X-ray Ta $L\beta_5$ emission bands ($L_{\text{III}} \rightarrow O_{\text{IV,V}}$ transition) reflecting primarily the Ta $5d$ -like states in the above materials were obtained using a DRS-2M spectrograph (the resolution was estimated to be $\Delta E_{\text{min}} \approx 0.4$ eV) in the second order of reflection from the (0001) plane of a quartz crystal prepared according to Johann [19]. An X-ray BKhV-7 tube with gold anode was used as a source of spectra excitation.

The X-ray Ta L_{III} absorption spectra (unoccupied Ta d -like states) were obtained using a KRUS-1 spectrometer. The method of «a variable field of absorption» was employed for recording the spectra and a quartz crystal with the (13 $\bar{4}$ 0) reflecting plane and a radius of curvature $R = 872$ mm was used as a dispersing element. The absorber covering half of the rotating sample cell was made in the form of a thin film of the investigated substance with a wax binder. Our attempts for investigating quantum yields of the X-ray photoeffect in the area of the C K and N K absorption edges in the tantalum carbonitrides were unsuccessful, probably, as a result of strong screening of the carbon and nitrogen atoms by the heavier tantalum atoms. An X-ray diffraction analysis employing Cu $K\alpha$ radiation has revealed that the tantalum carbonitrides studied in the present work were single-phase materials [17].

Calculation procedure

Cluster self-consistent calculations of the total density of states (DOS) and the partial Ta $5d$ -, N $2p$ - and C $2p$ -like DOS were carried out with the FEFF8 program [20] for TaC, TaC_{0.5}N_{0.5} and TaN compounds possessing the structure of NaCl-type. The *ab initio* calculations employing the FEFF8 program are carried out in the approach of multiple scattering theory for clusters in real space, i.e. without any restrictions on symmetry and periodicity of a crystal lattice. Relativistic atomic charge densities are calculated at the very beginning and the phase shifts derived with relativistic corrections using the above procedure are used on the next steps of calculations of the self-consistent muffin-tin potential in the approach of full multiple scattering for clusters consisted of approximately 45 atoms.

During the self-consistency procedure, a new electron density is calculated; the number of 10 to 20 iterations is necessary to reach a coincidence of the Fermi energy within 0.003 eV. Clusters consisted of approximately 200 atoms are used for calculations of the total and partial DOS. Energy resolution (accuracy) of the DOS calculations is restricted by (i) final dimensions of the clusters, (ii) life-time of a core-level hole, (iii) a distinction of the muffin-tin potential from the total potential. However, such integral characteristics as the total DOS, the Fermi energy and charge transfer values are almost insensitive to the above-mentioned peculiarities of the FEFF8 program employed in the present work for calculations of the electronic structure of cubic tantalum carbonitrides [20].

4. Results and discussion

Figure 1 represents a comparison of the Ta $L\beta_5$, C $K\alpha$ and N $K\alpha$ emission bands and the XPS valence-band spectra for the cubic TaC_xN_{1-x} carbonitrides under consideration provided that a common energy scale is used. It is obvious that, instead of the main maximum *B*, the presence of the very prominent high-energy near-Fermi feature *C* and the low-energy feature *A* is characteristic of all the spectra presented in Fig. 1. In accordance with results of Refs. [21,22], the main maximum *B* of the Ta $L\beta_5$ band in tantalum carbides and nitrides is created by the Ta $5d$ -like states taking part in the formation of the covalent $d_{\text{Ta}}-p_{\text{C(N)}}$ bonds due to Ta $5d$ -C(N) $2p$ -like hybridization, while the near-Fermi feature *C* of the band is created by the Ta $5d$ -like states taking part in forming the metallic component of the chemical bonding. Therefore, an increase of the relative intensity of the near-Fermi feature *C* of the Ta $L\beta_5$ band, when going from tantalum monocarbide to tantalum mononitride through the intermediate tantalum carbonitride, indicates that the metallic component of the chemical bonding increases when going from TaC_{0.98} to TaN_{0.97}. As Fig. 1 reveals, increasing the relative intensity of the near-Fermi feature *C* of the Ta $L\beta_5$ band in the sequence TaC_{0.98} → TaN_{0.97} leads to broadening the band (i.e., to increasing the full width at half-maximum of the band) in the mentioned sequence of compounds.

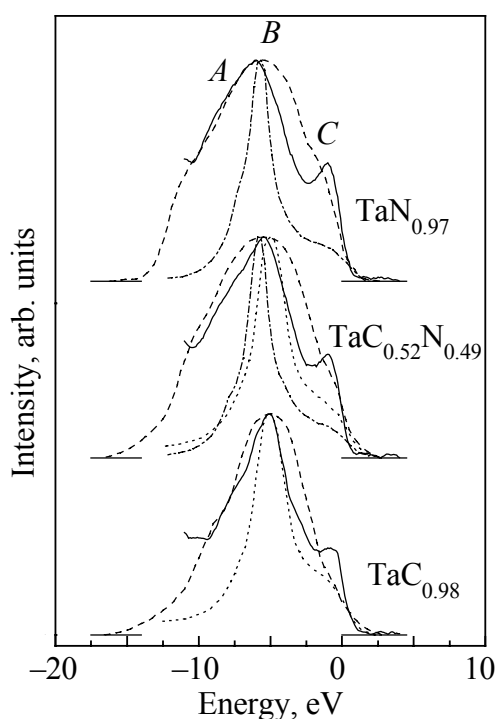


Fig. 1. Comparison on a common energy scale of the X-ray emission Ta $L\beta_5$ (---), N $K\alpha$ (- · - · -), C $K\alpha$ (· · · ·) bands and the XPS valence-band spectra (—) for the cubic tantalum carbonitrides under investigation (zero of energy corresponds to the position of E_F of an ES-2401 spectrometer energy analyzer)

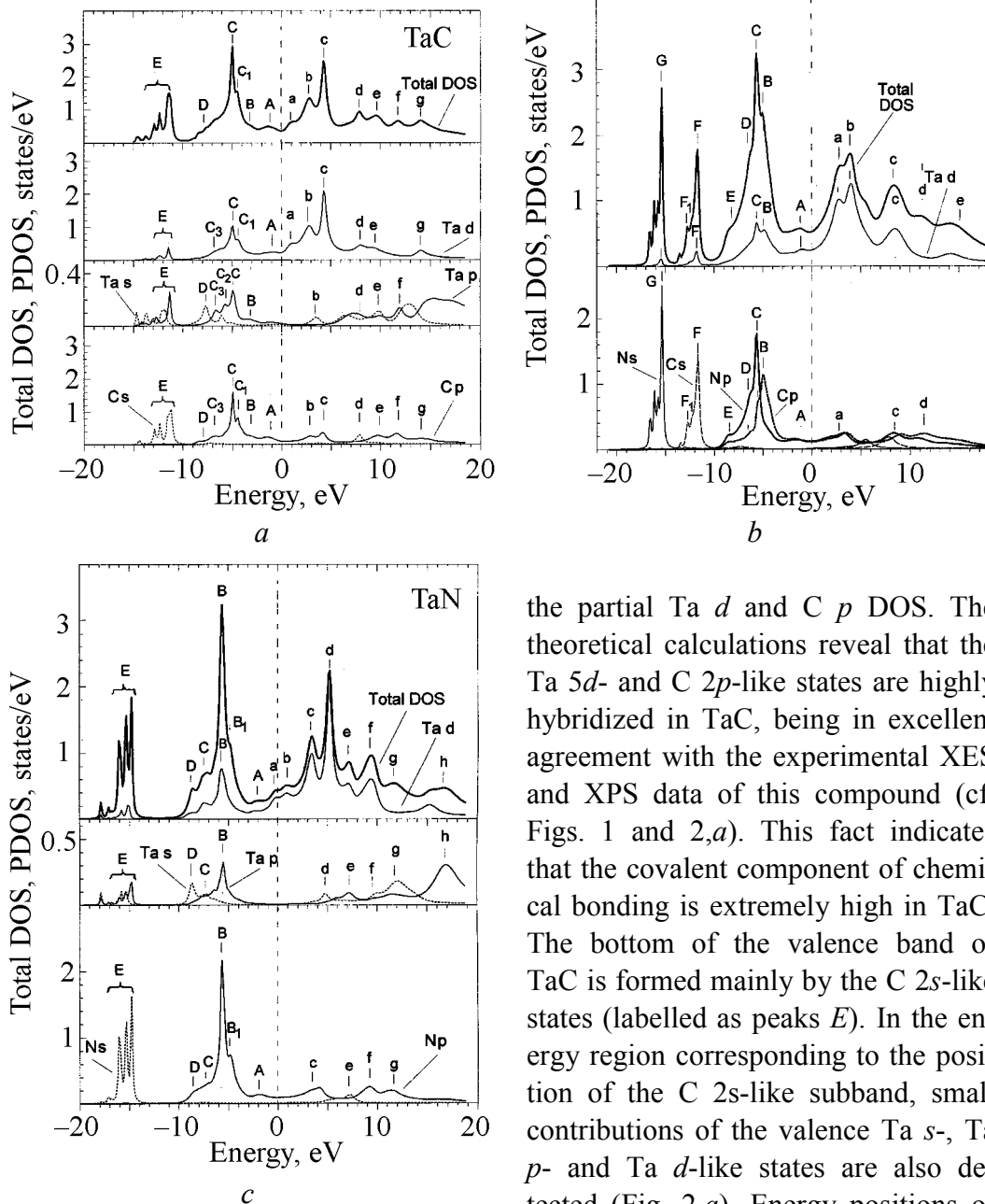
tantalum mononitride. Therefore, the strong Ta $5d$ -C(N) $2p$ -like hybridization is characteristic of the TaC_xN_{1-x} carbonitrides under consideration.

The energy position of the main maximum B of the C $K\alpha$ band remains constant (within accuracy of the experiment) with respect to the Fermi level when going from $TaC_{0.98}$ to $TaC_{0.52}N_{0.49}$, as well as that of the N $K\alpha$ band in the sequence $TaN_{0.97} \rightarrow TaC_{0.52}N_{0.49}$. Additionally, the shape of the C $K\alpha$ (N $K\alpha$) band does not change in the sequence $TaC_{0.98} \rightarrow TaC_{0.52}N_{0.49}$ ($TaN_{0.97} \rightarrow TaC_{0.52}N_{0.49}$). The above facts indicate the absence of the C $2p$ -N $2p$ -hybridization in the cubic TaC_xN_{1-x} system. As seen from Fig. 1, half-widths of the C $K\alpha$ and N $K\alpha$ bands and relative intensities of their near-Fermi features C do not change within experimental errors when carbon atoms are substituted for nitrogen atoms in the cubic TaC_xN_{1-x} system under study.

The above-mentioned experimental results on studies of the electronic structure of cubic tantalum carbonitrides are in a rather good agreement with the theoretical calculations presented in Fig. 2. In Fig. 2,*a*, the main occupied part of the valence band of cubic tantalum monocarbide is formed mainly by contributions of

Since changes of shapes of the XPS valence-band spectra of substoichiometric cubic and hexagonal tantalum carbides resemble changes of those observed for the Ta $L\beta_5$ band [21], we can expect similarity of changes of the XPS valence-band and XES Ta $L\beta_5$ spectra when carbon atoms are substituted for nitrogen atoms in the cubic TaC_xN_{1-x} system. This is observed in fact in the present experiments. As one can see from Fig. 1, similar to that observed for the Ta $L\beta_5$ band, the relative intensity of the near-Fermi feature C of the XPS valence-band spectra and their half-widths increase somewhat when going from $TaC_{0.98}$ to $TaN_{0.97}$. Additionally, energy positions of the main peaks B of the Ta $L\beta_5$ band and the XPS valence-band spectra, coinciding with the position of the main peak B of the C $K\alpha$ band in tantalum monocarbide within accuracy of the experiments, shift by about $(0.7-0.8) \pm 0.2$ eV away from E_F when going from $TaC_{0.98}$ to $TaN_{0.97}$, coinciding with the main peak B of the N $K\alpha$ band in

Fig. 2. Calculated total and partial density of states of cubic TaC (a), TaC_{0.5}N_{0.5} (b) and TaN (c) (zero of energy corresponds to the Fermi energy)



the partial Ta *d* and C *p* DOS. The theoretical calculations reveal that the Ta 5*d*- and C 2*p*-like states are highly hybridized in TaC, being in excellent agreement with the experimental XES and XPS data of this compound (cf. Figs. 1 and 2,a). This fact indicates that the covalent component of chemical bonding is extremely high in TaC. The bottom of the valence band of TaC is formed mainly by the C 2*s*-like states (labelled as peaks *E*). In the energy region corresponding to the position of the C 2*s*-like subband, small contributions of the valence Ta *s*-, Ta *p*- and Ta *d*-like states are also detected (Fig. 2,a). Energy positions of

the main maxima *C* and of the near-Fermi shoulders *A* of the theoretical partial C *p* and Ta *d* DOS (Fig. 2,a) well correspond to the positions of the fine-structure features *B* and *C* of the XES C *Kα* and Ta *Lβ*₅ bands, respectively (see Fig. 1). The energy positions of the maxima *B* (C *p*-like DOS) and *C* (N *p*-like DOS) of the TaC_{0.5}N_{0.5} carbonitride coincide with those of the main maxima *B* of the experimental C *Kα* and N *Kα* bands of the TaC_{0.52}N_{0.49} compound (cf. Figs. 1 and 2,b).

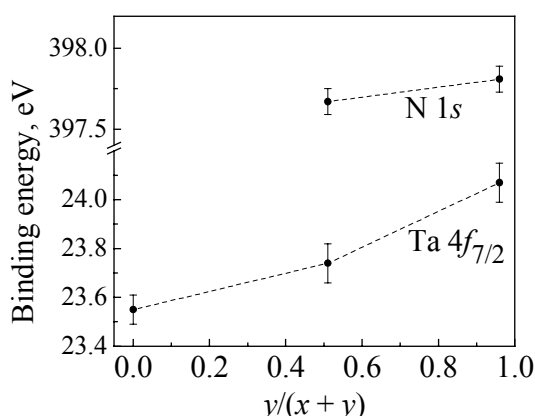


Fig. 3. Dependence of the XPS Ta $4f_{7/2}$ and N $1s$ core-level binding energies upon content of carbon and nitrogen atoms in the cubic $\text{TaC}_x\text{N}_{1-x}$ carbonitrides studied

It should be noted that the theoretical curves of the partial C p - and N p -like DOS reveal an extremely weak C $2p$ -N $2p$ -hybridization within the main part of the valence band of $\text{TaC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, being in excellent agreement with the experimental results for the $\text{TaC}_{0.52}\text{N}_{0.49}$ compound (see Fig. 1). As Fig. 2,*b* shows, the C $2s$ - and N $2s$ -like states form F and G subbands on the curves representing the above partial DOS of $\text{TaC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$. The mentioned subbands are well separated from each other as well as from C $2p$ - and N $2p$ -like bands of the $\text{TaC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ carbonitride

Furthermore, from the theoretical curves presented in Fig. 2,*c*, it is obvious that the energy positions of the maxima B of the N p - and Ta d -like DOS of TaN correspond to those of the maxima B of the experimental N $K\alpha$ and Ta $L\beta_5$ bands of the $\text{TaN}_{0.97}$ compound (see Fig. 1). Additionally, similar to the experimental observations (Fig. 1), the main maximum of the valence band formed mainly by contributions of the C(N) $2p$ - and Ta $5d$ -like states shifts in the direction opposite to the position of the Fermi energy when going from TaC to TaN.

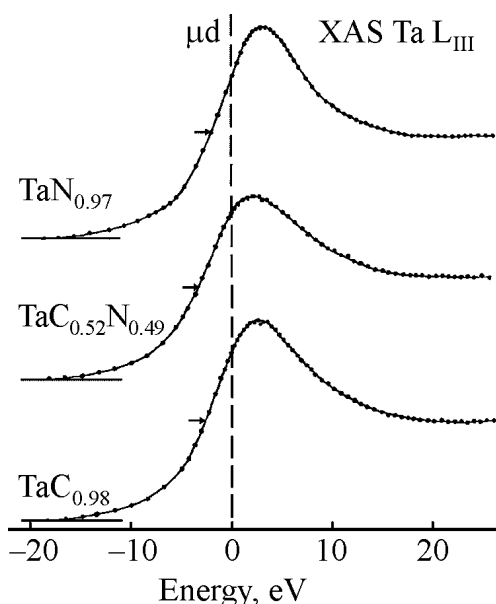


Fig. 4. The X-ray Ta L_{III} absorption edges of the cubic $\text{TaC}_x\text{N}_{1-x}$ carbonitrides under consideration (zero of energy corresponds to the position of E_F of an ES-2401 spectrometer energy analyzer)

(Fig. 2,*b*).

Dependences of the Ta $4f$ and N $1s$ core-level BEs on content of carbon and nitrogen atoms in the $\text{TaC}_x\text{N}_{1-x}$ system are presented in Fig. 3. An increase of the XPS Ta $4f$ core-level BE in the $\text{TaC}_{0.98} \rightarrow \text{TaC}_{0.52}\text{N}_{0.49} \rightarrow \text{TaN}_{0.97}$ sequence indicates that the substitution of carbon atoms by nitrogen atoms leads to increasing the positive effective charge of tantalum atoms. Therefore, in the $\text{TaC}_{0.82} \rightarrow \text{TaC}_{0.05}\text{N}_{0.78}$ sequence the ionic component of chemical bonding increases. It was difficult to evaluate changes of charge states of carbon and nitrogen atoms when going from $\text{TaC}_{0.98}$ to $\text{TaN}_{0.97}$. Fig. 3 shows that the XPS N $1s$ core-level BE decreases slightly when going from $\text{TaC}_{0.97}$ to $\text{TaC}_{0.52}\text{N}_{0.49}$. Nevertheless, as discussed in Refs. [17,18], the XPS N $1s$ core-level spectra

superimpose on the Ta $4p_{3/2}$ spectra in tantalum carbonitrides. Additionally, the XPS C $1s$ core level spectrum in the tantalum carbide and carbonitride under study ($E_{BE} \sim 283$ eV) superimposes on the C $1s$ line of carbon- and hydrogen-containing admixtures ($E_{BE} \sim 285$ eV). The above difficulties do not allow to make precise measurements of the XPS N $1s$ and C $1s$ core-level BEs in the cubic TaC_xN_{1-x} carbonitrides.

The X-ray Ta L_{III} absorption edges of the cubic tantalum carbonitrides studied are presented in Fig. 4. From the above figure, it is obvious that the substitution of carbon atoms by nitrogen atoms in the TaC_xN_{1-x} system does not lead to any changes of shapes of the Ta L_{III} absorption spectra measured in the near-edge region. However, in the sequence $TaC_{0.98} \rightarrow TaC_{0.52}N_{0.49} \rightarrow TaN_{0.97}$ the inflection point of the edges (marked by the arrows in Fig. 4) shifts by about 0.7 eV towards higher energies. The above fact indicates the growth of the positive effective charge of tantalum atoms in the mentioned sequence of compounds. This result confirms the results of XPS Ta $4f$ core-level BE measurements presented in Fig. 3.

5. Conclusions

A rather good agreement of the experimental (XPS, XES and XAS measurements) and theoretical (using the FEFF8 program) results for the electronic structure of the TaC_xN_{1-x} system has been obtained in the present paper. The results indicate that a strong hybridization of the Ta $5d$ - and C(N) $2p$ -like states is characteristic of the TaC_xN_{1-x} compounds studied, while the hybridization of the C $2p$ -like and N $2p$ -like states is absent.

It has been established that the substitution of carbon atoms by nitrogen atoms in the TaC_xN_{1-x} carbonitrides reveals increasing both a half-width of the XPS valence-band spectrum and a relative intensity of the near-Fermi subband created mainly by contributions of the Ta $5d$ -like states. When going from $TaC_{0.98}$ to $TaN_{0.97}$ through the carbonitride of intermediate composition, the energy position of the inflection point of the X-ray Ta L_{III} absorption edge shifts towards higher energies, while the main maximum of the XPS valence-band spectrum shifts in the direction opposite to the position of the Fermi level, E_F . Additionally, in the above sequence of compounds the XPS Ta $4f$ core-level binding energies increase. Comparison on a common energy scale reveals that energy positions of the C $K\alpha$ and N $K\alpha$ bands do not change with respect to E_F when substituting carbon atoms for nitrogen atoms in the TaC_xN_{1-x} carbonitrides.

The authors thank Prof. V.B. Shipilo and Dr E.M. Gololobov (Institute of Solid State Physics and Semiconductors, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus Republic) and Dr. V.A. Kolyagin (Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation) for synthesis of the test TaC_xN_{1-x} samples.

1. *L.E. Toth*, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York and London (1971).
2. *G.V. Samsonov, G.Sh. Upadkhaya, V.S. Neshpor*, Physical Materials Science of Carbides, Naukova Dumka, Kyiv (1974) (in Russian).
3. *A.L. Ivanovsky, V.P. Zhukov, V.A. Gubanov*, Electronic Structure of Refractory Transition Metal Carbides and Nitrides, Nauka, Moscow (1990) (in Russian).
4. *W. Weber*, Phys. Rev. **B8**, 5082 (1973).
5. *A.B. Avakyan, A.R. Bagramyan, I.P. Borovinskaya, S.L. Grigoryan, A.G. Merzhanov*, Processes of Burning in Chemical Technology and Metallurgy, Institute of Chemical Physics of the USSR, Chernogolovka (1975), p. 98 (in Russian).
6. *E.M. Gololobov, N.I. Sedrenok*, Nitrides: Manufacturing, Properties and Applications, Zinatne, Riga (1984), Vol. 1, p. 87 (in Russian).
7. *E.M. Gololobov, N.I. Sedrenok, N.A. Prytkova*, Cryogenic Materials and Their Welding, Naukova Dumka, Kyiv (1989) (in Russian).
8. *M. Gupta, A. Freeman*, Phys. Rev. **B14**, 5205 (1976).
9. *P. Weinberger, R. Podlucky, C.P. Mallett, A. Neckel*, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 801 (1979).
10. *B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, L.L. Boyer*, Phys. Rev. **B22**, 1946 (1980).
11. *G.H. Schadler, A.M. Boring, P. Weinberger, A. Gonis*, Phys. Rev. **B38**, 9538 (1988).
12. *M. Sahnoun, C. Daul, J.C. Parlebas, C. Demangeat, M. Driz*, Eur. Phys. J. **B44**, 281 (2005).
13. *P. Weinberger, C.P. Mallett, R. Podlucky, A. Neckel*, J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 173 (1980).
14. *E.M. Gololobov, N.N. Dorozhkin, V.B. Novysh*, Fiz. Tverd. Tela **31**, 290 (1989) (in Russian).
15. *C. Stampfl, A.J. Freeman*, Phys. Rev. **B67**, 064108 (2003).
16. *C. Stampfl, A.J. Freeman*, Phys. Rev. **B71**, 024111 (2005).
17. *O.Yu. Khyzhun, Ya.V. Zauychny, E.A. Zhurakovsky, V.B. Shipilo*, Met. Phys. Adv. Tech. **16**, 457 (1997).
18. *O.Yu. Khyzhun, V.A. Kolyagin*, J. Alloys Compd. **363**, 32 (2004).
19. *A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan*, X-Ray Spectra and Chemical Binding, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (1989).
20. *A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson*, Phys. Rev. **B58**, 7565 (1998).
21. *O.Yu. Khyzhun*, J. Alloys Compd. **259**, 47 (1997).
22. *O.Yu. Khyzhun, Ya.V. Zauychny*, Phys. Status Solidi (b) **207**, 191 (1998).

PACS: 81.40.-z

А.И. Скворцов¹, А.И. Агапов¹, В.М. Кондратов¹, В.М. Шишкин¹,
Б.М. Эфрос², В.С. Тютенко²

ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЦИНК–АЛЮМИНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹Вятский государственный университет
ул. Московская, 36, г. Киров, 610000, Россия

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

Изучено влияние пластической деформации при 320–350°C с последующей закалкой в воде на внутреннее трение и структуру сплавов на основе Zn–Al различного состава. Структуру исследовали методами рентгеновского анализа и электронной микроскопии. Показано, что увеличение степени пластической деформации может сопровождаться повышением демпфирующей способности сплавов, когда оно соответствует увеличению параметра c/a β -фазы и дисперсности структурных составляющих. Повышение степени пластической деформации может сопровождаться увеличением доли остаточной α' -фазы, что ведет к снижению демпфирующей способности сплавов. Частично это снижение можно компенсировать путем проведения старения.

Введение

Демпфирующую способность сплава Zn–Al монотектоидного состава можно повысить пластической деформацией [1]. Известен также способ обработки этого сплава, включающий в себя его деформацию в области высокотемпературной α' -фазы [2].

В настоящей работе изучали влияние пластической деформации при температурах выше температуры монотектоидного превращения с последующей закалкой на параметры внутреннего трения, структуру сплавов на основе Zn–Al различного состава.

Материал и методика исследований

Исследовали выплавленные в открытой тигельной печи из чистых шихтовых материалов и разлитые в металлическую форму сплавы различного типа (mass%): монотектоидный Zn–23Al (сплав 1); соответствующий наи-

большей степени расслоения высокотемпературной α' -фазы Zn–39Al (сплав 2); легированный монотектоидный Zn–23Al–1.2Fe–0.1Be (сплав 3). Деформацию отливок проводили методом гидроэкструзии при 320–350°C с последующим охлаждением в воде. Амплитудную зависимость внутреннего трения (демпфирующую способность) изучали методом затухающих крутильных колебаний с частотой 15 ± 3 Hz. Рентгеноструктурный анализ проводили на установке ДРОН-3М в Co-излучении, металлографический – на электронном микроскопе ЭММА-2.

Результаты исследований и их обсуждение

Из табл. 1 видно, что с увеличением степени пластической деформации демпфирующая способность δ (при амплитуде деформации $\gamma = 5 \cdot 10^{-5}$) всех сплавов повышается. Однако абсолютная величина этого повышения у сплавов различная.

Таблица 1

Повышение демпфирующей способности δ ($\gamma = 5 \cdot 10^{-5}$), степени тетрагональности β -фазы c/a и содержания остаточной высокотемпературной α' -фазы при комнатной температуре с ростом степени пластической деформации при гидроэкструзии от 12 до 55% (с последующей закалкой в воде) сплавов на основе Zn–Al

| Параметры | Сплав | | |
|-------------------------|-------|----|----|
| | 1 | 2 | 3 |
| $\Delta\delta, 10^{-3}$ | 8 | 6 | 1 |
| $\Delta c/a, 10^{-4}$ | 12 | 6 | 11 |
| $\Delta\alpha', \%$ | 15 | 25 | 15 |

Анализ структурных изменений при термомеханической обработке показал, что при рассмотрении зависимости демпфирующей способности сплавов на основе Zn–Al от степени пластической деформации необходимо учитывать влияние степени тетрагональности β -фазы, дисперсности фазовых составляющих, содержания остаточной при комнатной температуре высокотемпературной α' -фазы.

Возрастанию демпфирующей способности всех исследуемых сплавов при увеличении степени пластической деформации способствует, во-первых, повышение степени тетрагональности β -фазы (табл. 1) и, во-вторых, как показали результаты электронно-микроскопических исследований бинарных сплавов 1 и 2, увеличение дисперсности структурных составляющих, т.е. площади межфазных и межзеренных границ. Последнее соответствует результатам работы [3], в которой дисперсность структурных составляющих регулировалась термической обработкой.

Результаты электронно-микроскопических исследований также показали, что увеличение степени пластической деформации до 55% при термомеханической обработке сплава 3 мало меняет дисперсность его структурных составляющих. Иными словами, легирование сплавов Zn–Al комбинацией эле-

ментов Fe + Be затрудняет измельчение структуры при данном виде обработки. Поэтому небольшое повышение демпфирующей способности сплава (табл. 1) можно объяснить увеличением степени тетрагональности β -фазы.

В работе [4] показано, что высокотемпературная α' -фаза сплавов на основе Zn–Al, переохлажденная до комнатной температуры, обладает относительно невысокой демпфирующей способностью. Поэтому увеличение ее доли вследствие повышения степени пластической деформации (табл. 1) дает отрицательный вклад в изменение демпфирующей способности сплавов. Такое соотношение подтверждено и данными, полученными при последующем после термомеханической обработки старении (табл. 2).

Таблица 2

Изменение демпфирующей способности δ сплавов на основе Zn–Al после старения при 70°C по сравнению с закаленным состоянием после гидроэкструзии при различной степени пластической деформации ϵ

| Параметры | Сплав | | | | | |
|-------------------------|-------|-----|----|----|----|-----|
| | 1 | | 2 | | 3 | |
| $\epsilon, \%$ | 12 | 55 | 12 | 55 | 12 | 55 |
| $\Delta\delta, 10^{-3}$ | –3 | 3.5 | –2 | 3 | 0 | 1.5 |

В работах [3,4] установлено, что старение закаленных сплавов Zn–Al, не содержащих остаточную α' -фазу, сопровождается снижением их демпфирующей способности. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что старение при невысоких температурах (в данном случае при 70°C) термомеханически обработанных сплавов, содержащих остаточную α' -фазу, ведет к ее монотектоидному распаду. Распад α' -фазы сопровождается повышением демпфирующей способности сплавов. Из табл. 1 и 2 видно, что эффект такого повышения возрастает с увеличением степени пластической деформации, т.е. содержания в сплавах α' -фазы после термомеханической обработки.

Выводы

1. Пластическая деформация отливок из сплавов на основе Zn–Al методом гидроэкструзии при 320–350°C (с последующей закалкой в воде) приводит к различным структурным изменениям: степени тетрагональности β -фазы, дисперсности структурных составляющих, содержания остаточной при комнатной температуре высокотемпературной α' -фазы.

2. Увеличение степени пластической деформации может сопровождаться ростом демпфирующей способности, когда деформация способствует повышению степени тетрагональности β -фазы и дисперсности структурных составляющих.

3. Одновременно увеличение степени пластической деформации может сопровождаться ростом доли остаточной α' -фазы, что ведет к снижению демпфирующей способности сплавов. Частично это снижение можно компенсировать монотектоидным распадом α' -фазы путем проведения низкотемпературного старения.

1. *M. Tagamai, T. Ohtani, T. Usami*, J. Japan Inst. Light Metals **38**, 107 (1988).
2. *И.И. Новиков, В.К. Портной, Н.С. Журавлева, В.М. Ильенко, В.С. Левченко*, Изв. вузов. Цветная металлургия № 4, 98 (1976).
3. *А.И. Скворцов*, Изв. вузов. Цветная металлургия № 1, 118 (1991).
4. *А.И. Скворцов*, Автореф. дисс. ... д-ра техн. наук, УГТУ, Екатеринбург (1995).

A.I. Skvortsov, A.I. Agapov, V.M. Kondratov, V.M. Shishkin, B.M. Efros, V.S. Tyutenko

INTERNAL FRICTION AND PHASE TRANSFORMATIONS IN ALLOYS ON THE BASIS OF ZINC-ALUMINIUM DEPENDING ON THE DEGREE OF PLASTIC DEFORMATION

The influence of plastic deformation at 320–350°C followed by water quenching on internal friction and structure of Zn–Al-based alloys of various structure has been studied. Structure was investigated by methods of the X-ray analysis and electron microscopy. It is shown that an increase of a degree of plastic deformation can be accompanied by the increase of damping capacity of alloys when it corresponds to the increase of parameter c/a of the β -phase and dispersivity of structural components. An increase of the degree of plastic deformation can be accompanied by the increase of a share of residual α' -phase, thus resulting in the decrease of damping capacity of alloys. This decrease can be partially compensated by aging.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Cc, 75.60.Ej

В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис,
А.П. Сиваченко

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$

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

Приведены результаты экспериментальных исследований воздействия гидростатического давления до 1.5 kbar на спонтанные и индуцированные магнитным полем магнитные фазовые переходы первого рода в сплавах системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$. Обнаружены немонотонная зависимость намагниченности насыщения от концентрации железа и слабая чувствительность магнитных характеристик к давлению. Для образцов с $x \leq 0.5$ ферромагнитная фаза реализуется только при конечных значениях внешнего магнитного поля. Сделан вывод об антиферромагнитном характере низкотемпературного состояния этих образцов.

Интерес к всестороннему изучению физико-химических характеристик железомарганцевых пниктидов, в частности сплавов системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{1-y}P_y$, обусловлен перспективой использования их в качестве рабочих материалов для магнитных рефрижераторов. Это связано с обнаруженным недавно в некоторых из них гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ), сопутствующим индуцированному магнитным полем переходу из парамагнитного (ПМ) в ферромагнитное (ФМ) состояние [1]. Такое индуцирование порождает большое изменение энтропии и соответственно резкое увеличение калорических эффектов, ассоциируемых с упорядочением и разупорядочением магнитных моментов [1,2]. Магнитные охлаждающие устройства на базе индуцированных магнитных фазовых переходов рассматриваются в настоящее время как эффективная экологически чистая замена существующих парогазовых компрессионных холодильников, работающих в области комнатных температур. Перспективным является применение этих устройств для получения и хранения жидкого водорода, что связано с глобальными планами ускоренного развития водородной энергетики и замены углеводородных энергоносителей на водород. Эффективное решение задачи магнитного охлаждения до низких температур требует наличия ряда рабочих материалов с

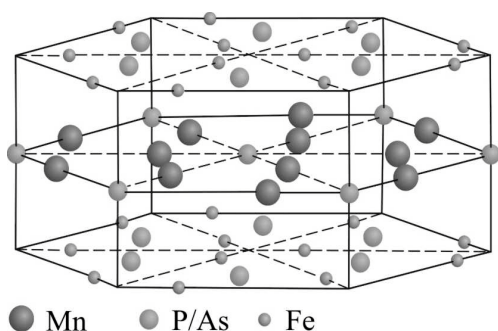


Рис. 1. Гексагональная кристаллическая структура типа Fe_2P (пространственная группа $P\bar{6}2m$). Катионы занимают пирамидальные ($3g$) и тетраэдрические ($3f$) позиции, анионы – позиции $2c$ (As) и $1b$ (P)

разными температурами индуцируемых магнитных фазовых переходов, сопровождающихся гигантским МКЭ. Исследованию такого типа материалов посвящена настоящая работа.

Сплавы системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ в изучаемом диапазоне концентраций имеют гексагональную структуру типа Fe_2P (группа симметрии $P\bar{6}2m$, рис. 1), для которой характерно наличие двух неэквивалентных кристаллографических позиций (тетрагональной и пирамидальной) металлических атомов с существенно различными локальными электронными и магнитными характеристиками [3]. Проведенные ранее исследования родственной системы $\text{MnFeAs}_{1-y}\text{P}_y$ выявили, что в диапазоне $0.32 \leq y \leq 0.66$ существования ферромагнитной фазы, с индуцированием которой связан гигантский МКЭ, ее точка Кюри сильно зависит от соотношения анионов в сплавах, понижаясь с ростом концентрации фосфора [4]. Подобное поведение, как установлено нами, имеет место и при вариации катионного состава.

Так, измерения температурных зависимостей удельной намагниченности σ поликристаллических образцов системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ в постоянном магнитном поле показали, что в диапазоне $0.6 \leq x \leq 1.5$ уменьшение концентрации железа приводит к монотонному понижению температуры T_C переходов первого рода ПМ–ФМ в диапазоне $100 \text{ K} < T_C < 330 \text{ K}$ с выполаживанием зависимости $T_C(x)$ в области $1.1 \leq x \leq 1.3$. Из анализа низкотемпературных кривых намагничивания были определены намагниченности насыщения образцов, характеризующие для ферромагнитного состояния величину полного магнитного момента элементарной ячейки, которая, наряду со скоростью изменения намагниченности, определяет изменение магнитной части энтропии в процессах индуцированного магнитным полем упорядочения магнитных моментов. Установлен экстремальный характер зависимости $\sigma(x)$ с максимумом при $x = 0.9$.

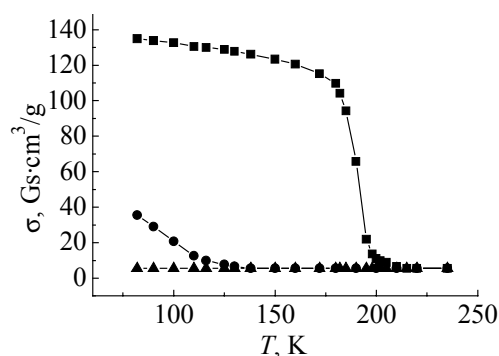


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности некоторых сплавов системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ в постоянном ($H = 9.6 \text{ kOe}$) магнитном поле: ▲ – $x = 0.5$, ● – 0.6 , ■ – 0.7

Для этого образца величина намагниченности насыщения достигает значения $\sigma_m = 140 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$. В сплавах с $x \leq 0.5$ спонтанные переходы в ФМ-фазу не наблюдаются (рис. 2).

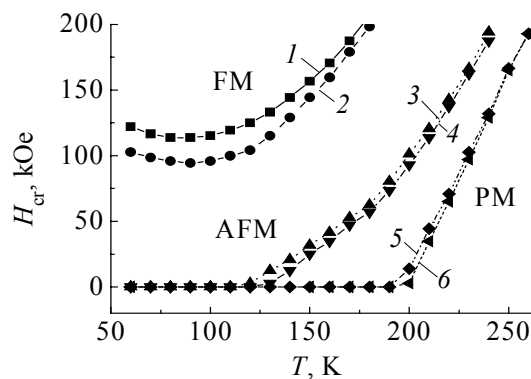


Рис. 3. Изобарические температурные зависимости критических полей возникновения H_{c1} (кривые 1, 3, 5) и исчезновения H_{c2} (кривые 2, 4, 6) индуцированной ФМ-фазы в некоторых сплавах системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$. 1, 2 – $x = 0.5$; 3, 4 – 0.6; 5, 6 – 0.7

вых зависимостей производных намагниченности по полю $\partial\sigma/\partial H(T)$ при заданной температуре. Для образца с $x = 0.5$, характеризующегося отсутствием спонтанной намагниченности, кривые $H_{c1,2}(T)$ обнаруживают минимум при $T_C = 90$ К. Опыт исследования антиферромагнитных образцов системы $\text{Fe}_{2-z}\text{Mn}_z\text{As}$ с тетрагональной кристаллической структурой C38 [5] показывает, что наличие такого минимума может свидетельствовать о стабилизации низкотемпературного магнитного упорядочения, не обладающего спонтанным магнитным моментом. Это упорядочение может быть аналогично антиферромагнетизму, наблюдаемому в кристаллографически изоструктур-

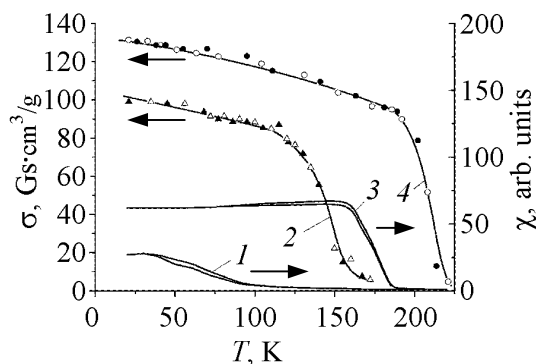


Рис. 4. Изобарические температурные зависимости намагниченности σ в поле $H = 75$ кОе и восприимчивости χ в поле $H = 0$ для сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ с $x = 0.6$ (кривые 1, 2) и 0.7 (кривые 3, 4) при разных величинах давления: $P = 1$ бар – светлые символы, $P = 1.5$ кбар – темные

При атмосферном давлении исследование процессов намагничивания в импульсных магнитных полях до 250 кОе показали, что для $x > 0.5$ вблизи T_C наблюдаются индуцированные переходы первого рода ПМ–ФМ. Изотермические зависимости критических полей возникновения $H_{c1}(T)$ и исчезновения $H_{c2}(T)$ ферромагнитного состояния при индуцированном превращении приведены на рис. 3. Эти зависимости характеризуют границы устойчивости ферромагнитной фазы в присутствии магнитного поля и определяются экспериментально из измерений адиабатических поле-

вых зависимостей производных намагниченности по полю $\partial\sigma/\partial H(T)$ при заданной температуре. Для образца с $x = 0.5$, характеризующегося отсутствием спонтанной намагниченности, кривые $H_{c1,2}(T)$ обнаруживают минимум при $T_C = 90$ К. Опыт исследования антиферромагнитных образцов системы $\text{Fe}_{2-z}\text{Mn}_z\text{P}$ и/или Fe_{2-y}P при небольшом замещении атомов железа атомами марганца или вакансиями [6]. Согласно [7,8] температуры Нееля, определяемые по максимуму магнитной восприимчивости для образцов системы $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$, обладающих аналогичным минимумом на зависимостях $H_{c1,2}(T)$, составляют порядка 180 К.

Воздействие гидростатического давления до 2 кбар, создаваемого газообразным гелием, исследовали при измерении изобарических кривых намагничивания в импульсном магнитном поле, индуцируемом

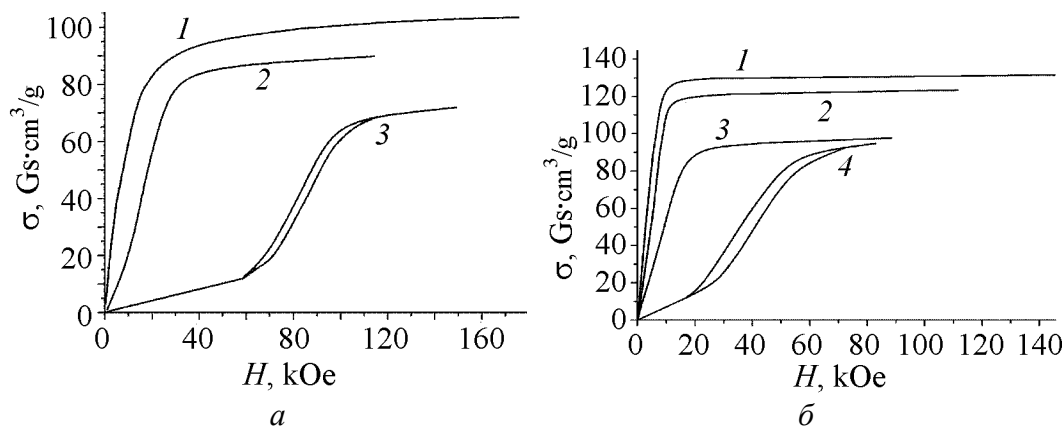


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности поликристаллических сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ при разных значениях температуры и давлениях $P = 1$ bar и 1.5 kbar (соответствующие разным давлениям кривые практически сливаются): *a* – $x = 0.6$, 1 – $T = 21$ K, 2 – 100, 3 – 150; *б* – $x = 0.7$, 1 – $T = 21$, 2 – 100, 3 – 175, 4 – 192

миниатюрным соленоидом, помещенным в контейнер высокого давления. На рис. 4 представлены температурные зависимости намагниченности σ в магнитном поле напряженностью $H = 75$ kOe и магнитной восприимчивости χ в нулевом магнитном поле для сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ с $x = 0.6$ и $x = 0.7$ при $P = 1$ bar и $P = 1.5$ kbar. На рис. 5 приведены кривые намагничивания образцов тех же составов при различных температурах как выше, так и ниже температуры фазовых переходов ПМ–ФМ при $P = 1$ bar и $P = 1.5$ kbar. Характерным результатом этих измерений является то, что при сравнительно высокой чувствительности параметров фазовых переходов и магнитных характеристик образцов к изменению химического состава и действию магнитного поля эффект гидростатического давления оказывается ничтожно малым (соответствующие различным давлениям кривые на рисунках сливаются). Этот факт можно объяснить, анализируя уравнение Клаузиуса–Клапейрона, описывающее зависимость температуры фазового перехода первого рода T_C от давления P . Для материалов с гексагональной симметрией кристаллической решетки оно имеет вид

$$dT_C / dP = \frac{2\Delta a / a + \Delta c / c}{\Delta S},$$

где ΔS , $\Delta a/a$, $\Delta c/c$ – изменение энтропии и удельные изменения параметров кристаллической решетки при переходе. Поскольку для данных материалов $\Delta a/a = 0.9 \cdot 10^{-2}$, $\Delta c/c = -1.8 \cdot 10^{-2}$ [8], то $dT_C/dP \approx 0$. Такой подход качественно объясняет наблюдаемую барическую устойчивость точки Кюри, однако его слабой стороной является игнорирование особенностей внутреннего механизма переходов первого рода порядок–беспорядок и их связи с переходами порядок–порядок. С учетом большой магнитной восприимчивости АФ-фазы, наблюдаемой на начальном участке кривой намагничивания (при $H < H_{C1}$), такая связь должна проявляться во взаимодействии ФМ- и АФМ-параметров порядка. Подобное взаимодействие дает, наряду с обменно-стрикционным

вкладом, дополнительный вклад в механизм формирования индуцированных переходов порядок–порядок в этих материалах и также существенно увеличивает скачок энтропии при таких переходах. Дальнейшие исследования воздействия давления и вариации химического состава, наряду с расчетами электронного энергетического спектра, помогут прояснить особенности механизма магнитных фазовых превращений в этих пниктидах.

1. O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Bushow, F.R. de Boer, *Nature (London)* **415**, 150 (2002).
2. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. Lett* **78**, 4494 (1997).
3. A. Koumina, M. Bacmann, D. Fruchart, M. Mesnaoui, P. Wolfers, *M. J. Condensed Matter* **5**, 117 (2004).
4. R. Zach, M. Guillot, R. Fruchart, *JMMM* **89**, 221 (1990).
5. В.И. Вальков И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Б.М. Тодрис, *ФНТ* **31**, 1277 (2005).
6. H. Fujii, Y. Uwatoro, R. Motoya, Y. Ito, T. Okamoto, *J. Phys. Soc. Japan* **57**, 2143 (1988).
7. R. Zach, M. Guillot, J.C. Picoche, R. Fruchart, *JMMM* **140–144**, 1541 (1995).
8. R. Zach, M. Guillot, J.C. Picoche, R. Fruchart, *IEEE Trans. Magn.* **29**, 3252 (1994).

V.I. Val'kov, D.V. Varyukhin, I.F. Gribanov, B.M. Todris, A.P. Sivachenko

INFLUENCE OF PRESSURE ON MAGNETOSTRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN ALLOYS OF THE $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ SYSTEM

Experimental results of the investigation of hydrostatic pressure (to 1.5 kbar) effect on spontaneous and magnetic field-induced first-order phase transitions are given for alloys of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ system. Nonmonotonic dependence of saturation magnetization on iron concentration and low sensitivity of magnetic characteristics to pressure have been revealed. For samples with $x \leq 0.5$ the ferromagnetic phase is realized only at final values of the external magnetic field. The low-temperature state of the samples has been concluded to be of antiferromagnetic character.

Fig. 1. Hexagonal crystalline structure of the Fe_2P type (the space group $P\bar{6}2m$). Cations occupy pyramidal (3g) and tetrahedral (3f) positions, anions – positions 2c (As) and 1b (P)

Fig. 2. Temperature dependences of magnetization for some alloys of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ system in constant ($H = 9.6$ kOe) magnetic field: \blacktriangle – $x = 0.5$, \bullet – 0.6, \blacksquare – 0.7

Fig. 3. Isobaric temperature dependences of the critical fields of the induced FM phase origination H_{c1} (curves 1, 3, 5) and disappearance H_{c2} (curves 2, 4, 6) in some alloys of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ systems. 1, 2 – $x = 0.5$; 3, 4 – 0.6; 5, 6 – 0.7

Fig. 4. Isobaric temperature dependences of magnetization σ in field $H = 75$ kOe and of susceptibility χ in field $H = 0$ for alloys $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ with $x = 0.6$ (curves 1, 2) and 0.7 (curves 3, 4) for different values of pressure: $P = 1$ bar – light symbols, $P = 1.5$ kbar – dark symbols

Fig. 5. Field dependences of magnetization for polycrystalline alloys $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ and for different values of temperature and pressure $P = 1$ bar and 1.5 kbar (the curves corresponding to different pressures are practically merging): a – $x = 0.6$, 1 – $T = 21$ K, 2 – 100, 3 – 150; b – $x = 0.7$, 1 – $T = 21$, 2 – 100, 3 – 175, 4 – 192

PACS: 62.20.-x

Н.А. Палистрант¹, В.В. Бивол¹, С.В. Робу¹, П.С. Смертенко²

МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА БАЗЕ 4-АМИНОСТИРОЛА ПРИ ВЫСОКИХ ЛОКАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ

¹Институт прикладной физики Академии наук Молдовы
ул. Академией, 5, г. Кишинэу, МД-2028, Молдова
E-mail: natpal@phys.asm.md

²Институт физики полупроводников НАН Украины
проспект Науки, 115, г. Киев, 03028, Украина
E-mail: smertenko@isp.kiev.ua

Методом радикальной полимеризации получены новые полимерные сшивающиеся слои на основе 4-аминостирола (стирол : бутилметакрилат : аминостирол (ST : BMA : AST)). Изучены механические свойства соединений, а также форма и структура отпечатков индентора. Установлено, что влияние химического состава и добавок (CH₃) на микротвердость является существенным, а отпечатки индентора остаются пластичными вплоть до больших нагрузок (200 g). Высказана гипотеза о возможном механизме деформирования новых полимерных композитов при действии высоких локальных напряжений.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется полимерным пленкам, так как они обладают уникальными физическими и химическими свойствами и находят широкое практическое применение. Новые полимерные композиты ST : BMA : AST, полученные нами методом радикальной полимеризации, успешно могут использоваться в качестве сред для тиражирования и хранения голографической информации (голографических копий) [1,2]. В зависимости от условий обработки в полимере определенного химического строения могут формироваться надмолекулярные структуры различных типов, которые обеспечивают разнообразные комплексы физических свойств. Отсюда существует много возможностей для вариации последних, и именно в этом своеобразии заключается главная особенность кристаллических полимеров.

Очень важной группой являются механические свойства полимерных материалов. Поэтому вполне естественно, что оценку состояния полимера чаще всего производят путем изучения его деформации. В работах по изучению меха-

нических свойств, выполненных на разнообразных полимерных соединениях, показано, что микротвердость – это структурно-чувствительный параметр, а индентирование – действенный инструмент для понимания физических процессов, происходящих в материале [3–5]. Однако ввиду огромного разнообразия полимерных материалов и сложности протекания физических процессов имеющих в литературе данных, особенно для аминостирольных материалов, явно недостаточно. В связи с этим в настоящей работе поставлена цель – изучить влияние химического состава и разнообразных добавок на механические свойства аминостирольных полимерных слоев. Особое внимание уделялось пониманию физики процессов, протекающих при действии сосредоточенной нагрузки. На основании полученных данных предложен особый механизм деформации, связанный с изменением конформационного набора макромолекул.

Приготовление образцов и методика эксперимента

Исследовали механические свойства новых полимерных композитов ST : BMA : AST, полученных методом радикальной полимеризации, а также влияние добавок (CHI_3). Краткая характеристика изученных композитов дана в таблице. Радикальная полимеризация является типичной цепной реакцией. Анализ показывает, что свободные радикалы присутствуют в реакционной среде от начала до конца процесса полимеризации [6].

Таблица

Характеристика полимерных композитов на основе аминостирола

| Номер группы | Химический состав композита | Обозначение образца | Процентное содержание, mol% |
|--------------|--|---------------------------------|-----------------------------|
| 1. | Стирол : бутилметакрилат : аминостирол | ST : BMA : AST | 40 : 50 : 10 |
| 2. | Стирол : бутилметакрилат : аминостирол | ST : BMA : AST | 30 : 50 : 20 |
| 3. | Стирол : бутилметакрилат : аминостирол + йод | ST : BMA : AST + CHI_3 | 30 : 50 : 20 + 10 |

Полимерные композиты деформировали сосредоточенной нагрузкой на приборе ПМТ-3, в качестве индентора использовали пирамиду Виккерса. Исследовали зависимости микротвердости H от нагрузки на индентор P . Микротвердость определяли по стандартным формулам [7]. Ошибка измерений H составляла 3%. Нагрузку изменяли в широком интервале от 0.01 до 2 N. Для обработки полученных результатов применяли дифференциальный подход. Для этого была создана специальная программа, позволяющая определить параметр $\alpha = dH/dP$. Форму и структуру отпечатков изучали посредством атомной, сканирующей и оптической микроскопии.

Результаты и обсуждение

Зависимости микротвердости от нагрузки для исследуемых полимерных композитов на основе стирола приведены на рис. 1. Видно, что ход кривых

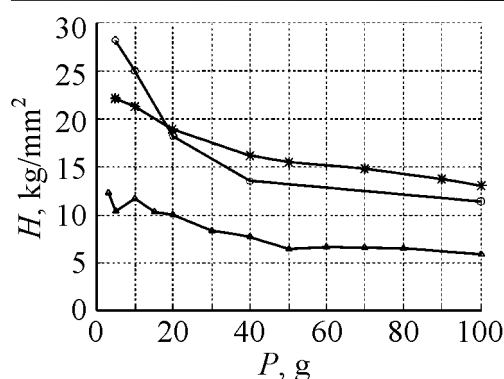


Рис. 1. Зависимость микротвердости H от нагрузки P для полимерных композитов: * – ST : BMA : AST (40 : 50 : 10, mol%); o – ST : BMA : AST (30 : 50 : 20, mol%); Δ – ST : BMA : AST + CHI_3 (30 : 50 : 20 + 10, mol%)

определенных нагрузках для каждой группы композитов. Для выяснения причины появления этих экстремумов были тщательно проанализированы форма и структура отпечатков, а также возникающие вокруг них картины. Обнаружено, что для всех материалов отпечатки пластичны вплоть до очень больших (200 г) нагрузок, однако структура отпечатков существенным образом определяется химическим составом композитов. Для всех материалов установлена следующая закономерность: отпечатки имеют гладкую поверхность до появления первого экстремума. Чем больше экстремумов на кривой, тем более сложную структуру имеют отпечатки. На кривых третьей группы композитов (рис. 3) четко выраженные полосы, параллельные сторонам отпечатка, имеют место даже при малых (~ 3 г) нагрузках. Гладкая форма отпечатка в этом случае обнаружена с помощью атомно-силового микроскопа только при $P \sim 1$ г.

аналогичен, с ростом нагрузки на индентор микротвердость уменьшается. Зависимости такого типа характерны для гибких материалов (металлов, керамик, гибридных полимеров), а резкий спад при малых нагрузках обычно объясняют размерным эффектом [4]. Материалы композитов первой группы тверже, чем второй, при нагрузках, больших 20 г. Существенное разупрочнение полимеров наблюдается при введении CHI_3 – параметр H уменьшается более чем в 2 раза.

На рис. 2 приведены α – P -зависимости. На данных кривых обнаружены ярко выраженные экстремумы при

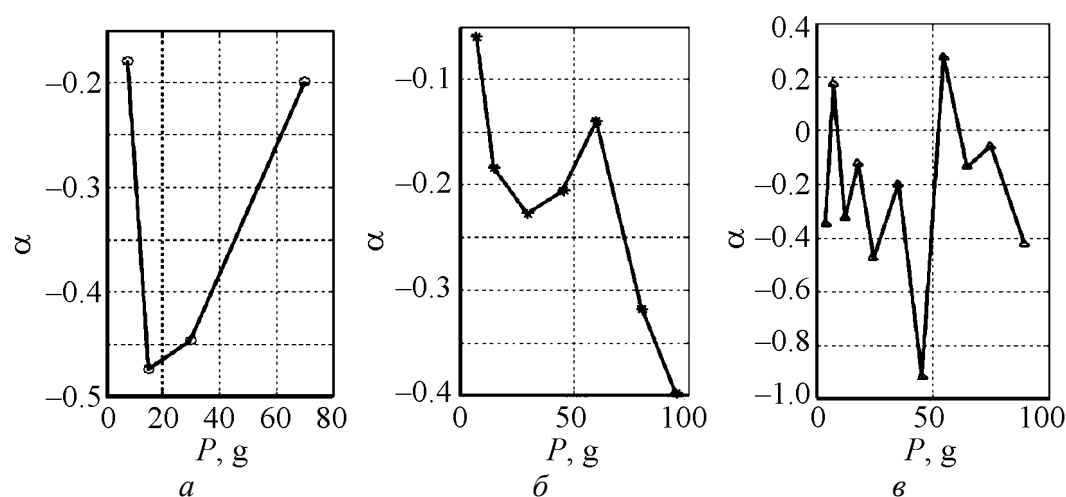


Рис. 2. Зависимость параметра α от нагрузки P для полимерных композитов: а – ST : BMA : AST (40 : 50 : 10, mol%); б – ST : BMA : AST (30 : 50 : 20, mol%); в – ST : BMA : AST + CHI_3 (30:50:20 + 10, mol%)

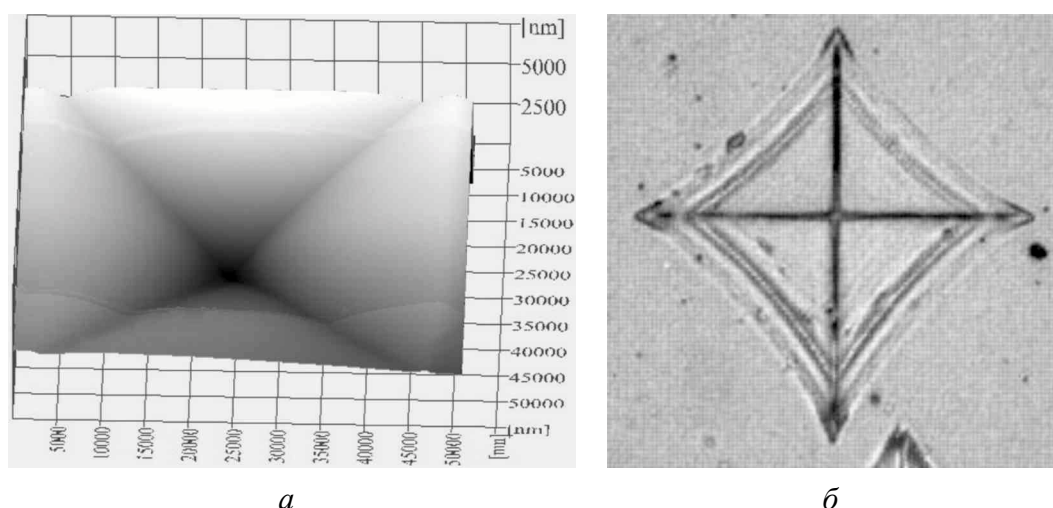


Рис. 3. Вид отпечатков индентора для композитов ST : BMA : AST + CHI₃: *a* – $P \sim 1$ g, *б* – $P \sim 10$ g

Из полученных данных можно предположить, что механизм деформации при высоких локальных напряжениях обусловлен следующими факторами. Основной особенностью полимеров, отличающей их от низкомолекулярных соединений, являются большие значения молекулярных масс. Полимер состоит из квазиодномерных подсистем – длинных цепных молекул. Длина цепи полимеров намного превышает их поперечные размеры. Эти цепи соединяются между собой силами, значительно более слабыми, чем связи между атомами в самой молекуле. В этой ситуации в теле возникает новый масштабный уровень, который характеризует поперечные размеры молекул и может существенно превышать минимальный масштаб в системе – межатомное расстояние. Наличие такого масштабного уровня обеспечивает возможность образования особых дисклинационных дефектов, присущих только макромолекулярным системам [8,9]. Эти дефекты представляют собой петли микроскопических размеров, охватывающие одну или несколько молекулярных цепей.

Роль дисклинационных петель молекулярного масштаба определяется тем, что они оказываются ответственными за пластический изгиб и скручивание макромолекул. Деформирующей силе, приводящей к выпрямлению скрученных молекул и перемещению их по направлению приложенной нагрузки, необходимо преодолеть внутри- и межмолекулярные взаимодействия, препятствующие этим процессам. В дальнейшем наступает медленное передвижение частично выпрямленных цепей без дополнительного изменения степени свернутости, и в напряженном образце наступает стационарный режим.

При освобождении образца от нагрузки частично выпрямленные отрезки через некоторое время, достаточное для преодоления меж- и внутримолекулярного взаимодействия, возвращаются к наиболее вероятной конформации под влиянием теплового движения. Чем большие напряжения приложены,

тем дальше передвигаются молекулы и тем больше деформация. Для наших полимерных композитов на базе аминостирола во всем интервале приложенных нагрузок деформирование происходило за счет распрямления и перемещения цепей без разрыва молекулярных связей.

Выводы

1. Установлено, что процентное содержание химических компонент в полимерном композите ST : BMA : AST оказывает существенное влияние на процесс деформации при индентировании.

2. Показано, что введение добавки CH_3I в матрицу полимерного композита вызывает существенное разупрочнение полимерного материала ST : BMA : AST.

3. На основании полученных данных предложен особый механизм деформации, связанный с изменением конформационного набора макромолекул.

1. *V.V. Bivol, L.A. Vlad, E.A. Akimova, S.V. Robu, G.M. Triduh, A.M. Prisacar*, *Balkan Phys. Lett.* **5**, 401 (1997).
2. *V. Bivol, S. Robu, T. Necsoiu, M. Robu*, *Rom. J. Optoelectronics* **8**, № 2, 45 (2000).
3. *F.X. Perrin, Nguyen Vannhan, J.L. Vernet*, *Polymer* **43**, 6159 (2002).
4. *V.A. Soloukhin, W. Posthumus, Jose C.M. Brokken-Zijp*, *Polymer* **43**, 6169 (2002).
5. *Abd El-Kader, A.B. Mansour, El-Lawindy*, *Polymer Testing* **21**, 847 (2002).
6. *А.М. Шур*, Высокомолярные соединения, Высшая школа, Москва (1971).
7. *Ю.С. Боярская*, Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость, Штиинца, Кишинев (1972).
8. *В.И. Владимиров, Н.А. Перцев*, в сб.: Экспериментальное исследование и теоретическое описание дисклинаций (1984), с. 37–64.
9. *В.И. Владимиров, А.Е. Романов*, Дисклинации в кристаллах, Наука, Ленинград (1986).

N.A. Palistrant, V.V. Bivol, S.V. Robu, P.S. Smertenko

A MECHANISM OF DEFORMATION OF NEW PROMISING POLYMER COMPOSITES BASED ON 4-AMINOSTYRENE UNDER HIGH LOCAL STRESSES

New cross-linking polymer layers on the base of aminostyrene which contained chemically active bonds of 4-aminostyrene: styrene : butyl methacrylate : aminostyrene (ST : BMA : AST) were obtained using the method of radical polymerization. The mechanical properties of the polymer composites as well as the form and structure of prints have been investigated. It is obtained that the influence of chemical composition and additives on microhardness is essential and prints remain plastic up to the big loadings (200 g). A hypothesis about the possible deformation mechanism of polymeric composition is suggested.

Fig. 1. Microhardness H as a function of load P for polymer composites: * – ST : BMA : AST (40 : 50 : 10, mol%); \circ – ST : BMA : AST (30 : 50 : 20, mol%); Δ – ST : BMA : AST + CHI_3 (30 : 50 : 20 + 10, mol%)

Fig. 2. Parameter α as a function of load P for polymer composites: a – ST : BMA : AST (40 : 50 : 10, mol%); \bar{o} – ST : BMA : AST (30 : 50 : 20, mol%); \bar{e} – ST : BMA : AST + CHI_3 (30:50:20 + 10, mol%)

Fig. 3. Indenter prints for the ST : BMA : AST + CHI_3 : $a - P \sim 1$ g, $\bar{o} - P \sim 10$ g

PACS: 81.40.Ef, 61.72.Mm

В.А. Белошенко, Н.И. Матросов, В.З. Спусканюк, В.В. Чишко

ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА NbTi

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

Исследовано влияние комбинированной деформации на механические и функциональные свойства сплава NbTi. Установлено, что комбинированная деформация с применением метода равноканального многоугольного прессования (РКМУП) обеспечивает больший прирост характеристик прочности и пластичности. Плотность критического тока при этом повышается на 60–80%.

Введение

Известно, что механические и функциональные свойства сверхпроводников на основе сплава NbTi определяются его структурно-фазовым состоянием, в частности размером зерен (субзерен), объемным содержанием, размером и характером распределения вторичных фазовых выделений. Повышение токонесущей способности сверхпроводника может быть достигнуто применением на стадиях его передела от слитка до провода различных методов воздействия: легирования, холодной деформации, термообработки, облучения и других процессов, а также оптимизацией их режимов. Традиционный способ обработки сплава NbTi основан на создании в нем мелкодисперсных структурных неоднородностей и на том факте, что выделения α -Ti являются наиболее эффективными центрами пиннинга [1,2]. Поэтому все стадии обработки должны служить цели формирования в конечном продукте однородной наноструктуры с равномерным распределением мелкодисперсных частиц второй фазы.

Холодная деформация считается основным инструментом при получении такой структуры. Однако ее традиционные методы, такие как экструзия, прокатка и волочение, в силу своих технологических особенностей не всегда позволяют накапливать необходимую степень деформации для достижения желаемого результата. В то же время имеются процессы обработки металлов давлением, которые дают возможность реализовать это условие при сохранении первоначальной формы и сечения заготовки [3]. Одним из них является

равноканальное угловое прессование (РКУП). Ему свойственны высокие интенсивности деформации, уровень силового режима и тепловой эффект саморазогрева заготовки. Не менее эффективным в отношении преобразования структуры является разработанный нами метод РКМУП, обладающий рядом технологических преимуществ по сравнению с РКУП [4,5].

В настоящей работе исследована возможность применения РКМУП в сочетании с традиционными методами последующего пластического деформирования и термообработкой для модификации структуры сплава NbTi с целью повышения токонесущей способности получаемых при этом сверхпроводящих изделий.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных заготовок использовали биметаллические прутки диаметром 15 mm сплава ниобий–титан (Nb–60 at.% Ti) в медной (МОб) матрице, изготовленные горячим прессованием при 750°C. Часть заготовок деформировали холодной гидроэкструзией (ГЭ) до диаметра 3.6 mm с единичной степенью деформации $\varepsilon \leq 1.2$, а затем волочили с частными деформациями $\varepsilon \leq 0.2$ для получения сверхпроводящей проволоки диаметром 0.3 mm. Другую часть заготовок подвергали РКМУП с накопленной величиной деформации $\varepsilon = 9.84$ (12 проходов), после чего деформировали ГЭ и волочением по указанным выше режимам и маршрутам с суммарной величиной монотонной деформации $\varepsilon = 7.82$. Величину деформации, накопленную за один проход образца через канал матрицы при РКМУП, определяли по формуле

$$\varepsilon_1 = \frac{2(\operatorname{ctg}\theta_1 + \operatorname{ctg}\theta_2 + \operatorname{ctg}\theta_3)}{\sqrt{3}},$$

где θ – половинный угол пересечения сегментов канала с тремя зонами деформации.

Деформирующий блок установки для РКМУП описан в работе [6]. Прессование осуществляли при комнатной температуре по схеме «заготовка за заготовкой» или «фальшзаготовка за заготовкой» со степенью деформации за проход $\varepsilon_1 = 0.82$. Давление прессования составляло 600–800 МПа. Для целенаправленного формирования более однородной по объему и равноосной структуры сплава заготовку в каждом последующем цикле прессования переворачивали на 180° вокруг оси поперечного направления и на 90° относительно продольной оси.

Испытания на растяжение проводили на образцах биметаллической проволоки диаметром 0.3 mm и длиной 180–200 mm. При этом определяли стандартные характеристики: предел прочности σ_B и относительное удлинение δ . Относительная ошибка измерений для σ_B и δ составляла 2.5%.

Измерения критического тока J_c осуществляли на образцах в деформированном и отожженном состояниях. Термообработку деформированных образцов проводили в вакууме 10^{-5} mm Hg в интервале температур 300–450°C с выдержкой в течение 1 h. Плотность критического тока проволочных

(длиной до 200 mm и диаметром 0.3 mm) образцов измеряли при температуре 4.2 К в поперечном внешнем магнитном поле до 12 Т.

Результаты исследований и их обсуждение

Испытания на растяжение проволоочных образцов показывают, что при варьировании степени деформации методом РКМУП от нуля до $\varepsilon = 9.84$

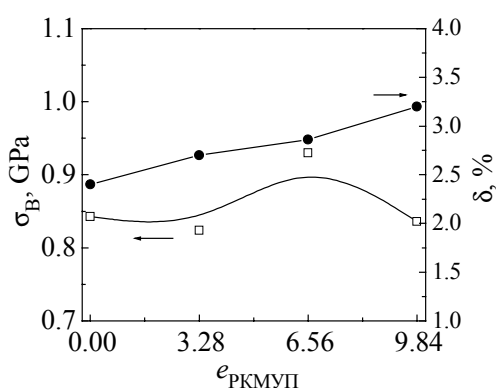


Рис. 1. Зависимости продольной прочности σ_B и относительного удлинения δ проволоочных образцов сплава 60Т от величины предварительной деформации РКМУП

значения σ_B и δ находятся в пределах 840–930 МПа и 2.4–3.2% соответственно (рис. 1). Таким образом, в результате комбинированной обработки может быть сформировано более прочное и пластичное состояние, чем при монотонной обработке ГЭ и волочением. Наследственность вклада структуры, формируемой при РКМУП, проявляется в повышении до 30% величины относительного удлинения с обеспечением высокой прочности. Это объясняется тем, что знакопеременная деформация методом РКМУП создает предпосылки для интенсивной фрагментации структурных эле-

ментов при последующей монотонной деформации.

Измерения плотности критического тока, выполненные на проволоочных образцах сплава NbTi, показали следующее. Образцы сверхпроводника, полученные по комбинированной технологии с применением РКМУП, имеют более высокие (~ 30% в магнитном поле $B = 2$ Т и ~ 60% при $B = 6$ Т) и стабильные токовые характеристики во всем диапазоне магнитных полей по сравнению с проводом, изготовленным без применения РКМУП (рис. 2).

После термообработки плотность критического тока увеличивается во всем интервале магнитных полей (рис. 2, 3). При этом образцы, полученные с применением РКМУП, имеют на 60–80% большую величину J_c .

Данные результаты свидетельствуют об эффективности преобразования структуры (наноструктурирования) под воздействием РКМУП и объясняются тем, что дополнительное накопление деформации вследствие применения метода РКМУП приводит к формированию более совершенной структуры материала, увеличению содержания выделений α -фазы с более равномерным распределением этих мелкодисперсных частиц по объему изделий [4,6].

Выводы

1. Комбинированная деформация с применением РКМУП обеспечивает больший прирост характеристик прочности и пластичности в сравнении с использованием только монотонной или немонотонной деформации.

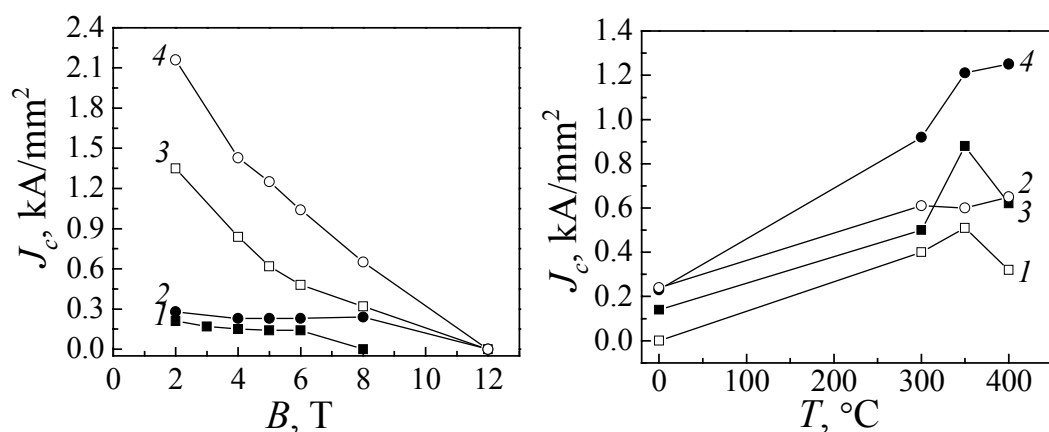


Рис. 2. Зависимости плотности критического тока J_c проволочных образцов сплава 60Т в деформированном состоянии (1, 2) и после термообработки при 400°C в течение 1 h (3, 4) от величины магнитного поля B : 1, 3 – ГЭ + волочение; 2, 4 – РКМУП + ГЭ + волочение

Рис. 3. Зависимости плотности критического тока J_c проволочных образцов сплава 60Т от температуры термообработки T : 1 – ГЭ + волочение при $B = 8$ Т; 2 – РКМУП + ГЭ + волочение, $B = 8$ Т; 3 – ГЭ + волочение, $B = 5$ Т; 4 – РКМУП + ГЭ + волочение, $B = 5$ Т

2. Комбинированная деформация, включающая РКМУП, позволяет на 60–80% повысить плотность критического тока в сверхпроводящем проводе сплава 60Т.

Авторы выражают благодарность В.П. Дьяконову (Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины), Daniel Gajda (International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures), Andrzej Zaleski (Institute of Low Temperatures and Structural Studies PAN), Roman Puzniak (Institute of Physics PAN) за участие в проведении исследований.

1. P.J. Lee, D.C. Larbalestier, IEEE Trans. Appl. Supercond. **3**, 833 (1993).
2. P.J. Lee, McKinnell, D.C. Larbalestier, Adv. Cryog. Eng. (Materials) **36**, 287 (1990).
3. L. Olejnik, A. Rosochowski, Bull. Pol. Ac.: Tech. **53**, 413 (2005).
4. В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, В.З. Спусканюк, Э.А. Медведская, А.Б. Дугадко, Б.А. Шевченко, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 905 (2005).
5. О.Б. Дугадко, М.І. Матросов, В.М. Варюхін, В.З. Спусканюк, В.О. Білошенко, Е.О. Медведська, О.А. Давиденко, Б.А. Шевченко, Спосіб рівноканального багатокутового пресування виробів, Україна, № 62615 А, Бюл. № 12 (2003).
6. Н.И. Матросов, В.В. Чишко, В.Ю. Дмитренко, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, В.З. Спусканюк, В.В. Чабаненко, С.В. Васильев, Э.А. Медведская, Б.А. Шевченко, ФТВД **15**, № 1, 95 (2005).

V.A. Beloshenko, N.I. Matrosov, V.Z. Spuskanyuk, V.V. Chishko

INFLUENCE OF COMBINED DEFORMATION ON MECHANICAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF NbTi ALLOY

Influence of combined deformation on mechanical and functional properties of NbTi alloy has been investigated. It has been determined that deformation combined with the method of equal-channel multiple-angle pressing (ECMAP) provides a large gain in strength and plasticity characteristics. There is a 60–80% increase in the critical current density.

Fig. 1. Dependence of longitudinal strength σ_B and elongation δ of 60T alloy wire samples on value of preliminary ECMAP deformation

Fig. 2. Dependence of critical current density J_c on magnetic field value B for wire samples of 60T alloy in deformed state (1, 2) and after thermal treatment at 400°C for 1 h (3, 4): 1, 3 – HE + drawing; 2, 4 – ECMAP + HE + drawing

Fig. 3. Dependence of critical current density J_c on thermal treatment temperature T for wire samples of 60T alloy: 1 – HE + drawing for $B = 8$ T; 2 – ECMAP + HE + drawing, $B = 8$ T; 3 – HE + drawing, $B = 5$ T; 4 – ECMAP + HE + drawing, $B = 5$ T

PACS: 64.60.-i, 62.20.Fe, 62.20.Qp, 68.60.-p

А.В. Хоменко, Н.В. Проданов

СИНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ПЛАВЛЕНИЯ УЛЬТРАТОНКОЙ ПЛЕНКИ СМАЗКИ

Сумский государственный университет
ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, 40007, Украина

Исследована кинетика плавления аморфной и кристаллической ультратонких пленок смазки, заключенных между атомарно-плоскими кристаллическими поверхностями. Процесс представлен соответственно как фазовый переход второго и первого рода. Для его описания использована реологическая модель Лоренца вязкоупругой среды, в которой роль параметра порядка играет сдвиговое напряжение, сопряженное поле сводится к сдвиговой деформации, а температура является управляющим параметром. Для возможных предельных случаев соотношений между временами релаксации, отвечающими указанным величинам, проведено аналитическое и численное исследование фазовых портретов в различных кинетических режимах. Показано, что прерывистый режим трения (stick-slip) реализуется, если время релаксации температуры смазки намного превышает его значения для сдвиговых напряжений и деформации. В противоположном случае осуществляется быстрая релаксация системы к универсальному участку, определяющему ее кинетику.

Введение

Исследование природы трения скольжения является одной из основных проблем физики последних лет. Она имеет как существенное прикладное, так и фундаментальное значение. Первое обусловлено интенсивной миниатюризацией электронных накопителей информации, электромеханических и аэрокосмических систем, при проектировании которых минимальность трения между их подвижными частями является одним из главных критериев [1,2]. Фундаментальность проблемы связана с отсутствием глубокого понимания механизмов трения, что замедляет прогресс в изучении не только трибологических, но и других сложных явлений, например землетрясений [2,3].

На практике трущиеся поверхности почти всегда смазаны специально нанесенными жидкостями или конденсированными парами [3]. В связи с этим в последние годы интенсивно ведутся исследования скольжения двух атомарно-плоских твердых кристаллических поверхностей, разделенных пленкой смазки. Согласно результатам экспериментов свойства последней в

значительной степени определяются ее толщиной [2,4]. Так, при наличии между трущимися поверхностями более чем десяти слоев молекул жидкость проявляет обычное ньютоновское поведение. Если же пленка является молекулярно тонкой, т.е. ее толщина составляет около трех молекулярных размеров, то наблюдается режим граничного трения. При этом у пленки проявляются свойства, характерные для твердых тел, например критическое сдвиговое напряжение (предел текучести) и динамическое «плавление сдвигом». Последнее может приводить к прерывистому движению [2,4,5], присущему сухому трению и, как предполагается, являющемуся основной причиной разрушения и изнашивания трущихся деталей. При превышении критических значений температуры и скорости сдвига прерывистое трение резко исчезает. Кроме того, эксперименты, проводившиеся при относительно невысоких нагрузках (10–1000 Па), приложенных к поверхностям, показали, что наличие прерывистого движения зависит от свойств молекул смазки, в частности от их формы [2]. При трибологических же давлениях (> 100 МПа) у всех жидкостей независимо от формы их молекул наблюдается прерывистое трение [5].

Для объяснения результатов экспериментов в основном используется феноменологическая концепция фазового перехода пленки смазки из жидко- в твердоподобное состояние и наоборот. Следует отметить, что это фазовое превращение, в отличие от обычного перехода жидкость–твердое тело, может быть как первого, так и второго рода. Последний вариант связан с тем, что он происходит в условиях, когда симметрия обоих состояний пленки существенно изменена, во-первых, наличием ограничивающих твердых тел и, во-вторых, наличием упругой деформации [4,6].

Описанию прерывистого движения посвящено несколько теоретических работ. В одной из первых представлено феноменологическое материальное уравнение, связывающее силы трения со скоростью, координатами и переменной, играющей роль параметра порядка и отражающей степень плавления пленки [7]. Также существует подход [6], в котором фазовый переход пленки смазки рассматривается с точки зрения теории Ландау в предположении, что имеется состояние частичного термодинамического равновесия при медленно меняющемся параметре порядка, квадрат которого равен модулю сдвига.

В работе [8] переход ультратонкой пленки смазки из твердо- в жидкоподобное состояние рассматривается как результат термодинамического и сдвигового плавления. Проведено совокупное аналитическое описание этих процессов в результате самоорганизации полей сдвиговых напряжений и деформации, а также температуры пленки. В результате на основе реологического описания среды, обладающей теплопроводностью, получена система кинетических уравнений, которые определяют взаимно согласованное поведение сдвиговых напряжений σ и деформации ϵ , а также температуры T смазки. Используя единицы измерения

$$\sigma_s = \left(\frac{\rho c_v \eta_0 T_{c0}}{\tau_T} \right)^{1/2}, \quad \varepsilon_s = \frac{\sigma_s}{G_0} \equiv \left(\frac{\tau_\varepsilon}{\tau_T} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho c_v T_{c0} \tau_\varepsilon}{\eta_0} \right)^{1/2}, \quad T_{c0} \quad (1)$$

(где ρ – плотность масла; c_v – удельная теплоемкость; T_{c0} – критическая температура; $\eta_0 = \eta(T = 2T_{c0})$ – характерное значение сдвиговой вязкости $\eta = \eta_0(T/T_{c0} - 1)^{-1}$; $\tau_T \equiv \rho l^2 c_v / \kappa$ – время теплопроводности, l – длина теплопроводности, κ – коэффициент теплопроводности; τ_ε – время релаксации деформации; $G_0 \equiv \eta_0 / \tau_\varepsilon$), для переменных σ , ε , T запишем уравнения

$$\tau_\sigma \dot{\sigma} = -\sigma + g\varepsilon, \quad (2)$$

$$\tau_\varepsilon \dot{\varepsilon} = -\varepsilon + (T - 1)\sigma, \quad (3)$$

$$\tau_T \dot{T} = (T_e - T) - \sigma\varepsilon + \sigma^2. \quad (4)$$

Здесь введены время релаксации напряжений τ_σ , температура T_e атомарно-плоских слюдяных поверхностей трения и постоянная $g = G/G_0 < 1$, где G – модуль сдвига смазки. Эти уравнения формально совпадают с синергетической системой Лоренца, в которой роль параметра порядка играет сдвиговое напряжение, сопряженное поле сводится к сдвиговой деформации, а температура является управляющим параметром. Известно, что эта система используется для описания как фазовых термодинамических, так и кинетических превращений [9].

Целью данной работы является исследование кинетики плавления аморфной (раздел 1) и кристаллической (раздел 2) ультратонких пленок смазки соответственно по механизму фазового перехода второго и первого рода на основе системы уравнений (2)–(4). Проанализированы способы эволюции системы в стационарные состояния в зависимости от ее характеристик, в частности соотношений времен релаксации сдвиговых напряжений и деформации, а также температуры. Поскольку аналитически получить точное решение указанной системы уравнений не представляется возможным, с этой целью используется метод фазовой плоскости [9,10]. Он позволяет определить фазовые портреты системы. Точный их вид находится путем численного интегрирования уравнений методом Рунге–Кутты 4-го порядка.

1. Фазовый переход второго рода

В работе [8] проведен качественный анализ системы уравнений (2)–(4) в адиабатическом приближении, когда характерные времена релаксации удовлетворяют условиям $\tau_\varepsilon, \tau_T \ll \tau_\sigma$. В результате процедуры выделения медленной переменной σ ($\dot{\varepsilon} \approx 0$, $\dot{T} \approx 0$) получено уравнение типа Ландау–Халатникова:

$$\tau_\sigma \dot{\sigma} = -\partial V / \partial \sigma, \quad (5)$$

где синергетический потенциал имеет вид

$$V = \frac{1}{2}(1-g)\sigma^2 + g\left(1 - \frac{T_e}{2}\right)\ln(1+\sigma^2). \quad (6)$$

В стационарном состоянии выполняется условие $\dot{\sigma} = 0$, и потенциал (6) имеет минимум. Если температура T_e меньше, чем критическое значение

$$T_c = 1 + g^{-1}, \quad (7)$$

этот минимум соответствует значениям напряжений $\sigma = 0$, так что плавление не происходит, и реализуется твердоподобное состояние. В противном случае $T_e > T_c$ стационарные сдвиговые напряжения отличны от нуля

$$\sigma_0 = \left(\frac{gT_e - [g+1]}{1-g} \right)^{1/2} \quad (8)$$

и возрастают с T_e . Это обуславливает плавление пленки и ее переход в жидкоподобное состояние [11–15].

1.1. Случай $\tau_\epsilon \ll \tau_\sigma, \tau_T$

В (3) можно положить $\dot{\epsilon} = 0$, что дает связь

$$\epsilon = (T-1)\sigma. \quad (9)$$

Учитывая ее в оставшихся уравнениях (2), (4) и используя масштаб τ_σ для измерения времени, приходим к системе

$$\dot{\sigma} = -\sigma[1 - g(T-1)], \quad (10)$$

$$\dot{T} = \tau^{-1}[T_e - T - \sigma^2(T-2)], \quad (11)$$

где параметр $\tau \equiv \tau_T/\tau_\sigma$. Фазовый портрет характеризуется наличием двух особых точек $D(T_e, 0)$ и $O\left(1 + g^{-1}, \sqrt{[T_e - (g^{-1} + 1)](g^{-1} - 1)^{-1}}\right)$.

Анализ показателей Ляпунова

$$\lambda_D = 0.5[g(T_e - 1) - 1 - \tau^{-1}]\left(1 \pm \sqrt{1 + 4\tau^{-1}[g(T_e - 1) - 1][g(T_e - 1) - 1 - \tau^{-1}]^{-2}}\right) \quad (12)$$

свидетельствует о том, что в предкритической области $T_e \leq T_c$ точка D представляет устойчивый узел. Принимая во внимание, что при таких значениях T_e особая точка O не реализуется, приходим к выводу – с течением времени система эволюционирует в отвечающую точке D стационарное твердоподобное состояние согласно фазовому портрету, представленному на рис. 1,а.

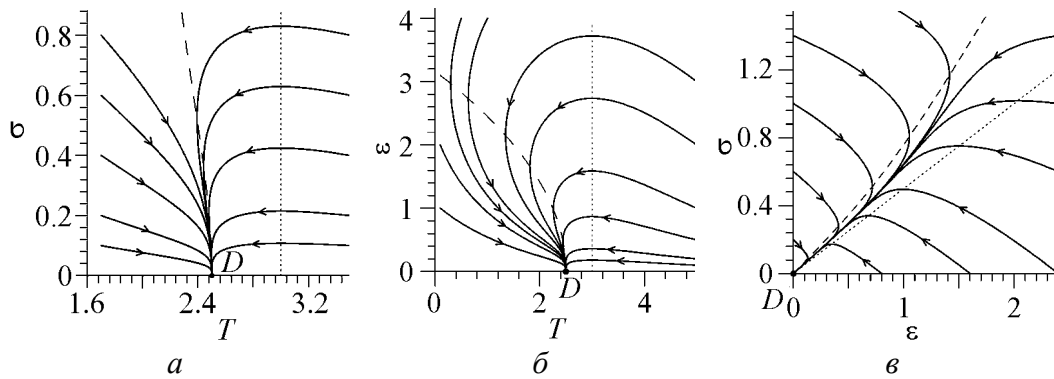


Рис. 1. Фазовые портреты твердоподобной фазы ($T_e = 2.5$, $g = 0.5$): $a - \tau_\epsilon \ll \tau_\sigma = \tau_T$; $b - \tau_\sigma \ll \tau_\epsilon = \tau_T$; $v - \tau_T \ll \tau_\epsilon = \tau_\sigma$. Здесь и на всех последующих рисунках штриховая линия указывает точки, в которых фазовые траектории имеют вертикальную касательную, пунктирная – горизонтальную

Рост параметра $\tau = \tau_T/\tau_\sigma$ приводит к закручиванию траекторий вокруг точки D , т.е. с увеличением инерционности изменения температуры по сравнению с напряжениями проявляется тенденция к возникновению прерывистого режима трения. В закритической области $T_e > T_c$ точка D является седлом (рис. 2, I).

Показатели Ляпунова особой точки O определяются выражением

$$\lambda_O = \frac{T_e - 2g^{-1}}{2\tau(g^{-1} - 1)} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - 8\tau \frac{g(T_e - 1 - g^{-1})(g^{-1} - 1)^2}{(T_e - 2g^{-1})^2}} \right\}. \quad (13)$$

Отсюда видно, что при значениях параметра τ , ограниченных сверху величиной

$$\tau_c = \frac{(T_e - 2g^{-1})^2}{8g(T_e - 1 - g^{-1})(g^{-1} - 1)^2}, \quad (14)$$

точка O представляет устойчивый узел, а с его ростом до значений $\tau > \tau_c$ – фокус.

Таким образом, в закритической области $T_e > T_c$ при $\tau_\sigma \ll \tau_T$ возникает прерывистый режим трения (рис. 2, I, в), характеризуемый частотой

$$\omega = \frac{2g^{-1} - T_e}{2\tau_T(g^{-1} - 1)} \left[8\tau \frac{g(T_e - 1 - g^{-1})(g^{-1} - 1)^2}{(T_e - 2g^{-1})^2} - 1 \right]^{1/2} \quad (15)$$

и коэффициентом затухания

$$\alpha = 0.5\tau_T^{-1}(g^{-1} - 1)^{-1}(2g^{-1} - T_e). \quad (16)$$

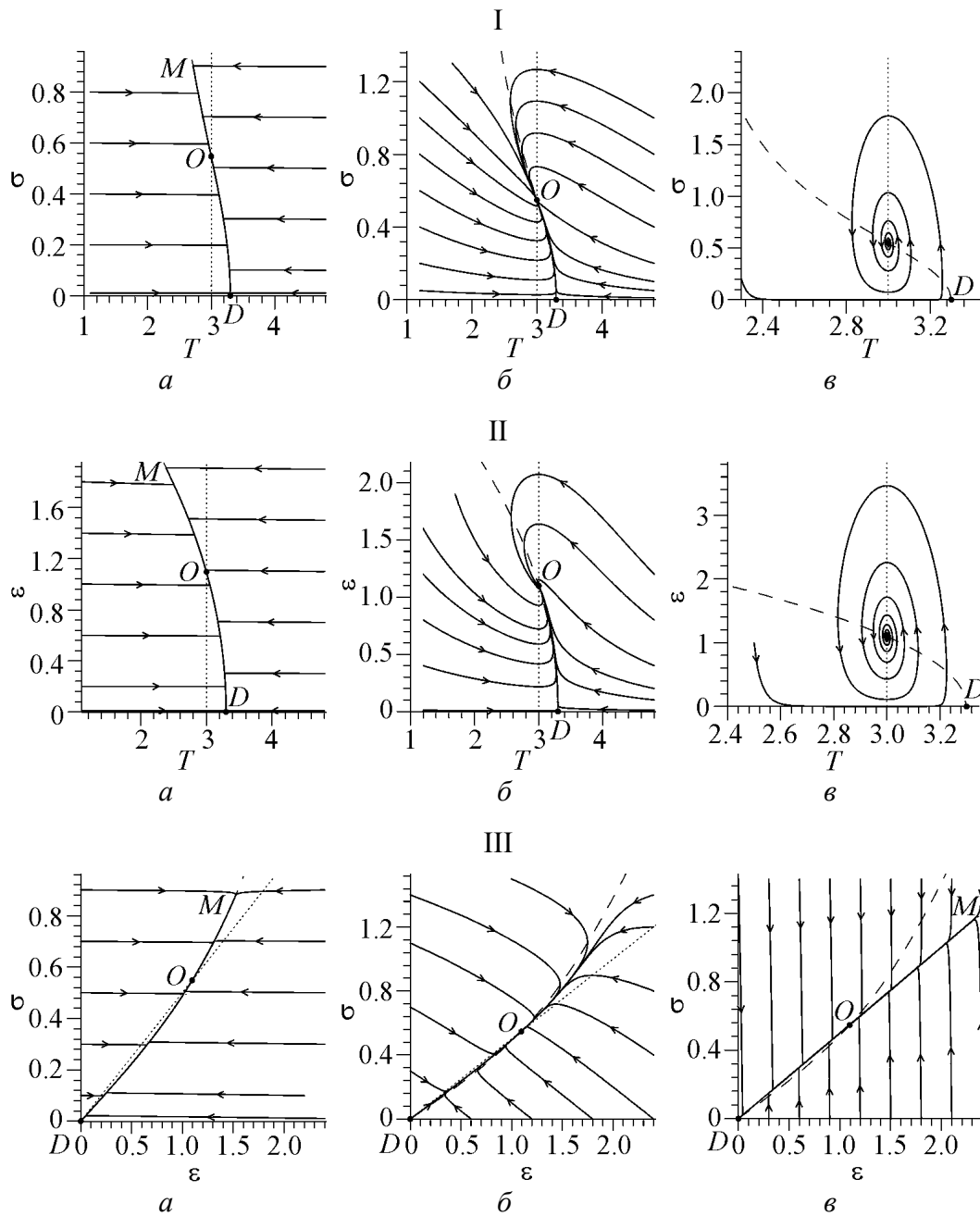


Рис. 2. Фазовые портреты жидкоподобной фазы ($T_e = 3.3$, $g = 0.5$): I: $a - \tau_\epsilon \ll \tau_\sigma = 10^2 \tau_T$, $\delta - \tau_\epsilon \ll \tau_\sigma = \tau_T$, $\nu - \tau_\epsilon \ll \tau_T = 10^2 \tau_\sigma$; II: $a - \tau_\sigma \ll \tau_\epsilon = 10^2 \tau_T$, $\delta - \tau_\sigma \ll \tau_\epsilon = \tau_T$, $\nu - \tau_\sigma \ll \tau_T = 10^2 \tau_\epsilon$; III: $a - \tau_T \ll \tau_\sigma = 10^2 \tau_\epsilon$, $\delta - \tau_T \ll \tau_\sigma = \tau_\epsilon$, $\nu - \tau_T \ll \tau_\epsilon = 10^2 \tau_\sigma$

С ростом температуры в интервале $T_e > T_c$ величины ω , α возрастают, а критическое отношение времен релаксации (14) спадает. Иными словами, возбуждение системы способствует появлению затухающих колебаний, представляющих прерывистый режим трения. Однако, как видно из рис. 2, I, в наибольшей степени проявлению прерывистого движения способствует рост параметра $\tau = \tau_T / \tau_\sigma \gg 1$.

Обратный предел $\tau_T \ll \tau_\sigma$ отвечает адиабатическому приближению, представляющему стандартную картину фазового перехода – плавления смазки. Согласно рис. 2, I уменьшение параметра $\tau \rightarrow 0$ приводит к выделению на фазовом портрете системы участка MOD , к которому быстро сбегается со временем все траектории [9]. Исследование временных зависимостей пути, пройденного конфигуративной точкой, показывает, что она быстро достигает MOD и затем медленно движется по этому участку. Таким образом, движение здесь преимущественно определяет кинетику системы.

1.2. Случай $\tau_\sigma \ll \tau_\epsilon, \tau_T$

Полагая в (2) $\dot{\sigma} = 0$, находим связь

$$\sigma = g\epsilon, \quad (17)$$

подстановка которой в (3), (4) дает систему

$$\dot{\epsilon} = -\epsilon[1 - g(T - 1)], \quad (18)$$

$$\dot{T} = \tau^{-1} [T_e - T - \epsilon^2 (g - g^2)], \quad (19)$$

где время измерено в единицах τ_ϵ и параметр $\tau \equiv \tau_T/\tau_\epsilon$. Подобно первому случаю фазовый портрет определяется наличием особых точек $D(T_e, 0)$, $O\left(1 + g^{-1}, \sqrt{[T_e - (g^{-1} + 1)]g^{-1}(1 - g)^{-1}}\right)$. Показатели Ляпунова имеют вид

$$\lambda_D = 0.5 [g(T_e - 1) - \tau^{-1} - 1] \left\{ 1 \pm \sqrt{1 + 4\tau^{-1} \frac{g(T_e - 1 - g^{-1})}{[\tau^{-1} - g(T_e - 1 - g^{-1})]^2}} \right\}, \quad (20)$$

$$\lambda_O = -0.5\tau^{-1} \left[1 \pm \sqrt{1 - 8\tau(T_e - 1 - g^{-1})} \right]. \quad (21)$$

Как и выше, точка D при $T_e \leq T_c$ представляет устойчивый узел, а при $T_e > T_c$ – седло. Точка O реализуется только в жидкоподобной области $T_e > T_c$, где она является устойчивым узлом при малых значениях параметра τ и устойчивым фокусом, если величина τ превышает критическое значение

$$\tau_c = (T_e - 1 - g^{-1})^{-1} / 8. \quad (22)$$

Соответствующие значения для частоты колебаний и декремента затухания имеют вид

$$\omega = 0.5\tau_T^{-1} \left[8\tau(T_e - 1 - g^{-1}) - 1 \right]^{1/2}, \quad (23)$$

$$\alpha = (2\tau_T)^{-1}. \quad (24)$$

Проведенный анализ и вид фазовых портретов на рис. 2,II показывают, что, как и в предыдущем случае, при больших значениях параметра τ система характеризуется затухающими колебаниями, т.е. прерывистым движением (рис. 2,II,б), а с уменьшением величины τ до значений $\tau \ll 1$ достигается диссипативный режим релаксации (рис. 2,II,а). Подобным же образом в адиабатическом пределе $\tau \rightarrow 0$ проявляется универсальность кинетического поведения, состоящая в выделении участка MOD на рис. 2,II,а, на котором система медленно эволюционирует к стационарной точке O [9].

1.3. Случай $\tau_T \ll \tau_\sigma, \tau_\epsilon$

Полагая в (4) $\dot{T} = 0$, находим

$$T = T_e - \sigma\epsilon + \sigma^2. \quad (25)$$

Тогда уравнения (2), (3) принимают вид

$$\dot{\sigma} = -\sigma + g\epsilon, \quad (26)$$

$$\dot{\epsilon} = \tau^{-1} \left[-\epsilon + (T_e - 1)\sigma - \sigma^2\epsilon + \sigma^3 \right], \quad (27)$$

где время измерено в единицах τ_σ , а параметр $\tau \equiv \tau_\epsilon/\tau_\sigma$. Фазовый портрет имеет особые точки

$$O \left(\sqrt{\left[T_e - (g^{-1} + 1) \right] g^{-1} (1 - g)^{-1}}, \sqrt{\left[T_e - (g^{-1} + 1) \right] (g^{-1} - 1)^{-1}} \right),$$

$D(0, 0)$ (рис. 2,III), первая из которых реализуется только в жидкоподобной области $T_e > T_c$. Соответствующие показатели Ляпунова имеют вид

$$\lambda_D = -0.5 \left(1 + \tau^{-1} \right) \left[1 \pm \sqrt{1 + 4\tau^{-1} g \left(1 + \tau^{-1} \right)^{-2} \left(T_e - 1 - g^{-1} \right)} \right], \quad (28)$$

$$\lambda_O = -0.5 \left(1 + \tau^{-1} \frac{T_e - 2}{g^{-1} - 1} \right) \left[1 \pm \sqrt{1 - 8\tau \frac{(g^{-1} - 1) [T_e - g^{-1} - g(T_e - 1)]}{[\tau(g^{-1} - 1) + T_e - 2]^2}} \right]. \quad (29)$$

При $T_e \leq T_c$ точка D представляет устойчивый узел, а с переходом в критическую область $T_e > T_c$ трансформируется в седло. Точка O , характеризующая жидкоподобную фазу, при значениях параметра τ , принадлежащих интервалу (τ_-, τ_+) , где

$$\tau_{\pm} = (g^{-1} - 1)^{-1} \left[3T_e - 2 - 4g^{-1} - 4g(T_e - 1) \right] \pm \pm (g^{-1} - 1)^{-1} \sqrt{8 \left[g^{-1} + g(T_e - 1) - T_e \right] \left[2g^{-1} + 2g(T_e - 1) - T_e - 2 \right]},$$

представляет устойчивый фокус, а вне его – устойчивый узел. Характерные величины частоты и коэффициента затухания

$$\omega = 0.5\tau_{\varepsilon}^{-1}(g^{-1}-1)^{-1} \times \\ \times \left[8\tau(g^{-1}-1) \left[T_e - g^{-1} - g(T_e - 1) \right] - \left[\tau(g^{-1}-1) + T_e - 2 \right]^2 \right]^{1/2}, \quad (30)$$

$$\alpha = 0.5\tau_{\varepsilon}^{-1}(g^{-1}-1)^{-1} \left[\tau(g^{-1}-1) + T_e - 2 \right] \quad (31)$$

являются соизмеримыми при всех значениях T_e , τ . Поэтому в отличие от рассмотренных выше случаев здесь прерывистый режим трения практически не проявляется.

Согласно фазовым портретам, показанным на рис. 2,III, универсальность кинетического поведения системы проявляется как при $\tau_{\varepsilon} \ll \tau_{\sigma}$, так и при $\tau_{\varepsilon} \gg \tau_{\sigma}$. В первом случае выход на универсальный участок происходит за счет быстрого изменения деформации $\varepsilon(t)$ при практически неизменных напряжениях $\sigma(t)$ (рис. 2,III,a), а во втором наблюдается обратная картина – величина $\sigma(t)$ изменяется очень быстро, а $\varepsilon(t)$ почти не меняется (рис. 2,III,b). В промежуточной области $\tau_{\varepsilon} \sim \tau_{\sigma}$ универсальность проявляется только при малых начальных значениях деформации $\varepsilon(0)$ и напряжений $\sigma(0)$: $\varepsilon(0) \ll \varepsilon_0$, $\sigma(0) \ll \sigma_0$ (рис. 2,III,b). Отметим, что в отличие от ранее рассмотренных случаев, универсальный участок фазовых траекторий имеет не спадающий, а нарастающий характер, соответствующий кривой деформации [6,8].

2. Фазовый переход первого рода

Переход к рассмотрению фазового превращения первого рода достигается заменой постоянного коэффициента g в (2) зависимостью $g(\sigma) = G(\sigma)/G_0$, где

$$G(\sigma) \equiv \Theta + \frac{G - \Theta}{1 + (\sigma/\sigma_p)^{\beta}}, \quad (32)$$

характеризуемой положительными константами G , Θ , σ_p , β . В безразмерной форме данное выражение имеет вид

$$g(\sigma) = g_{\theta} \left[1 + \frac{\theta^{-1} - 1}{1 + (\sigma/\alpha)^{\beta}} \right], \quad (33)$$

где $g_{\theta} = \Theta/G_0$, $\theta = \Theta/G$, $\alpha = \sigma_p/\sigma_s$. В (32) учитывается зависимость модуля сдвига от величины напряжений, вытекающая из того, что на графике функции $\sigma(\varepsilon)$ наблюдаются два участка: первый, гуковский, имеет большой угол наклона, определяемый модулем сдвига G , а за ним следует более пологий участок пластической деформации, наклон которого определяется коэффициентом упрочнения $\Theta < G$.

Выбор коэффициента β определяет четность синергетического потенциала [8,9] и производится таким образом, чтобы осуществлялся скачкообразный переход пленки смазки из одного состояния в другое [6]. Он имеет место при наличии барьера на зависимости $V(\sigma)$. В данной работе исследованы два значения коэффициента: $\beta = 1$ и $\beta = 2$. Согласно проведенному рассмотрению для каждого из этих значений плавление пленки смазки происходит по механизму фазового перехода первого рода, но для второго варианта удалось произвести более полное аналитическое исследование, поэтому он представлен подробнее. Показано, что для значения $\beta = 1$ результаты аналогичны.

2.1. Случай $\tau_\epsilon \ll \tau_\sigma, \tau_T$

В случае, когда $\beta = 2$, в рамках адиабатического приближения $\tau_\epsilon, \tau_T \ll \tau_\sigma$ система Лоренца сводится к уравнению Ландау–Халатникова (5), в котором синергетический потенциал является четной функцией напряжений σ и определяется выражением

$$V = 0.5\sigma^2 - g_\theta \left[0.5\sigma^2 + 0.5(T_e - 2)\ln(1 + \sigma^2) \right] - 0.5g_\theta\alpha^2 (\theta^{-1} - 1)(\alpha^2 - 1)^{-1} \times \\ \times \left[(T_e - 2)\ln(1 + \sigma^2) + (\alpha^2 - T_e + 1)\ln(1 + \sigma^2 / \alpha^2) \right]. \quad (34)$$

При малых значениях T_e зависимость $V(\sigma)$ имеет монотонно возрастающий вид с минимумом в точке $\sigma = 0$. При температуре

$$T_c^0 = 0.5g_\theta^{-2} \left[2g_\theta(\alpha^2 + g_\theta + 1 - \alpha^2 g_\theta \theta^{-1}) + 4\alpha^2 g_\theta \theta^{-1}(g_\theta - 1) + \alpha^4 D_0^{1/2} \right], \quad (35)$$

где

$$D_0 = \left[g_\theta(T_e - 1)\alpha^{-2} + g_\theta\theta^{-1} - 1 - \alpha^{-2} \right]^2 - 4\alpha^{-2}(g_\theta - 1) \left[g_\theta\theta^{-1}(T_e - 1) - 1 \right], \quad (36)$$

появляется плато, которое при $T_e > T_c^0$ трансформируется в минимум, отвечающий значению напряжений $\sigma_0 \neq 0$, и максимум, разделяющий минимумы жидкоподобной «упорядоченной» и твердоподобной «неупорядоченной» фаз. С дальнейшим ростом температуры поверхностей T_e минимум жидкоподобной фазы углубляется, а высота межфазного барьера спадает, исчезая при критическом значении

$$T_c = 1 + \theta / g_\theta. \quad (37)$$

Стационарные значения напряжений даются выражением

$$\sigma_\mp = \left\{ 0.5\alpha^2 (g_\theta - 1)^{-1} \left[1 + \alpha^{-2} - g_\theta\alpha^{-2}(T_e - 1) - g_\theta\theta^{-1} \mp D_0^{1/2} \right] \right\}^{1/2}, \quad (38)$$

где знак « \rightarrow » соответствует минимуму функции $V(\sigma)$, а « \leftarrow » – максимуму. При $T_e \geq T_c$ кривая $V(\sigma)$ имеет тот же вид, что и для фазового перехода второго рода.

Рассмотрим, как и для фазового перехода второго рода, различные предельные соотношения времен релаксации τ_σ , τ_ϵ , τ_T . При этом в исходном уравнении (2) вместо постоянной g используем зависимость (33). Отметим, что для фазового перехода первого рода не проводится стандартный аналитический анализ особых точек на устойчивость вследствие громоздкости получаемых выражений. Фазовые портреты построены для значения температуры поверхностей, находящегося в интервале (T_c^0, T_c) реализации фазового перехода первого рода. Для области температур $T_e \geq T_c$ фазовые портреты аналогичны рассмотренным в предыдущем разделе.

Полагая в (3) $\dot{\epsilon} = 0$, получаем связь $\epsilon = (T - 1)\sigma$. Учитывая ее в оставшихся уравнениях (2), (4) и используя масштаб τ_σ для измерения времени, приходим к системе (ср. с формулами (10), (11))

$$\dot{\sigma} = -\sigma \left[1 - g_\theta \left(1 + \frac{\theta^{-1} - 1}{1 + [\sigma/\alpha]^2} \right) (T - 1) \right], \quad (39)$$

$$\dot{T} = \tau^{-1} [T_e - T - \sigma^2 (T - 2)]. \quad (40)$$

Фазовый портрет системы (39), (40) имеет три особые точки $D(T_e, 0)$, $S(T_+, \sigma_+)$, $O(T_-, \sigma_-)$, где характерные значения σ_\pm , T_\pm определяются равенствами (38),

$$T_\pm = T_e - \sigma_\pm \epsilon_\pm + \sigma_\pm^2, \quad (41)$$

$$\epsilon_\pm = (1 + \sigma_\pm^2)^{-1} (T_e + \sigma_\pm^2 - 1) \sigma_\pm \quad (42)$$

и D_0 задается выражением (36).

В рассматриваемом интервале температур точка S является седлом, O – устойчивым узлом или фокусом, а точка D – устойчивым узлом. На рис. 3, I показано, каким образом изменяется фазовый портрет с увеличением отношения времен релаксации $\tau = \tau_T/\tau_\sigma$. Сравнивая с рис. 2, I, видим, что в окрестности точки O поведение является практически тем же, что и для фазового перехода второго рода: в адиабатическом пределе $\tau_T \ll \tau_\sigma$ траектории быстро сбегаются к универсальному участку OS (рис. 3, I, a), а в противоположном пределе $\tau_T \gg \tau_\sigma$ проявляется режим затухающих колебаний, представляющих прерывистое движение. Основное отличие, которое состоит в появлении сепаратрисы в области малых значений напряжений, отражает наличие барьера на зависимости $V(\sigma)$.

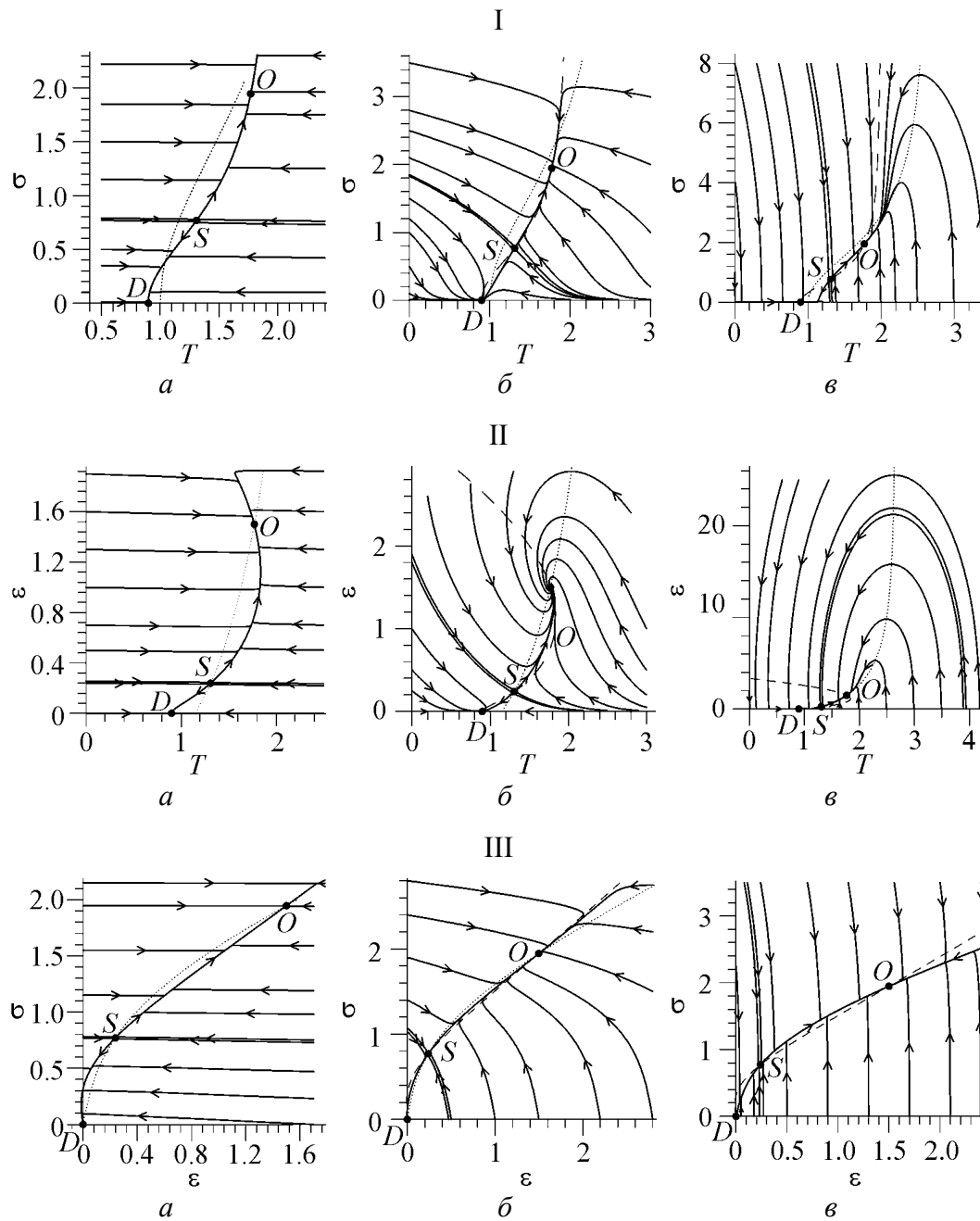


Рис. 3. Фазовые портреты для фазового перехода первого рода ($T_e = 0.9$, $g = 0.6$, $\theta = 0.1$, $\alpha = 0.75$): I: $a - \tau_\epsilon \ll \tau_\sigma = 10^2 \tau_T$, $\bar{b} - \tau_\epsilon \ll \tau_\sigma = \tau_T$, $\bar{v} - \tau_\epsilon \ll \tau_T = 10^2 \tau_\sigma$; II: $a - \tau_\sigma \ll \tau_\epsilon = 10^2 \tau_T$, $\bar{b} - \tau_\sigma \ll \tau_\epsilon = \tau_T$, $\bar{v} - \tau_\sigma \ll \tau_T = 10^2 \tau_\epsilon$; III: $a - \tau_T \ll \tau_\sigma = 10^2 \tau_\epsilon$, $\bar{b} - \tau_T \ll \tau_\sigma = \tau_\epsilon$, $\bar{v} - \tau_T \ll \tau_\epsilon = 10^2 \tau_\sigma$

2.2. Случай $\tau_\sigma \ll \tau_\epsilon, \tau_T$

Подстановка выражения (33) для величины g в исходное уравнение (2) (где следует положить $\dot{\sigma} = 0$) приводит к кубическому уравнению, решение которого удобно записать в виде

$$\sigma = (g_\theta \epsilon + \sigma_+^0 + \sigma_-^0) / 3, \quad (43)$$

где введены функции

$$\sigma_\pm^0 = \left\{ 0.5 \left(2g_\theta^3 \epsilon^3 + 27g_\theta \epsilon \alpha^2 \theta^{-1} - 9g_\theta \epsilon \alpha^2 \right) \pm Q^{1/2} \right\}^{1/3}, \quad (44)$$

$$Q = \left(3\alpha^2 - g_\theta^2 \epsilon^2 \right)^3 + 0.25 \left(9g_\theta \epsilon \alpha^2 - 27g_\theta \epsilon \alpha^2 \theta^{-1} - 2g_\theta^3 \epsilon^3 \right)^2. \quad (45)$$

Подстановка связи (43) в уравнения (3), (4) дает систему (ср. с формулами (18), (19))

$$\dot{\epsilon} = -\epsilon + (T - 1) (g_\theta \epsilon + \sigma_+^0 + \sigma_-^0) / 3, \quad (46)$$

$$\tau \dot{T} = T_e - T - (g_\theta \epsilon + \sigma_+^0 + \sigma_-^0) \left[\epsilon - (g_\theta \epsilon + \sigma_+^0 + \sigma_-^0) / 3 \right] / 3. \quad (47)$$

Фазовый портрет системы (46), (47) имеет три особые точки (рис. 3, II): $D(T_e, 0)$, $S(T_+, \epsilon_+)$, $O(T_-, \epsilon_-)$, где характерные значения T_\pm , ϵ_\pm определяются соответственно равенствами (41), (42). Аналогично предыдущему случаю точка D является устойчивым узлом, S – седлом, а O – притягивающим узлом или фокусом. Нетрудно видеть, что при $\tau_T \ll \tau_\epsilon$ максимальным образом проявляется универсальность кинетического поведения системы (рис. 3, II, a), а в противоположном пределе $\tau_T \gg \tau_\epsilon$ также наблюдается режим затухающих колебаний, представляющих прерывистое трение (рис. 3, II, б). По сравнению с соответствующим фазовым портретом второго рода (см. рис. 2, II) можно отметить, как и в подразделе 2.1, появление сепаратрисы в области значений T , ϵ , отвечающей энергетическому барьеру, разделяющему жидко- и твердоподобную фазы.

2.3. Случай $\tau_T \ll \tau_\sigma, \tau_\epsilon$

Полагая в (4) $\dot{T} = 0$, получаем связь (25) $T = T_e - \sigma \epsilon + \sigma^2$. Ее подстановка в (3) дает уравнение (27), а (2) принимает вид (ср. с формулой (26)):

$$\dot{\sigma} = -\sigma + g_\theta \left[1 + (\theta^{-1} - 1) / \left(1 + [\sigma / \alpha]^2 \right) \right] \epsilon. \quad (48)$$

Фазовый портрет систем (27), (48) имеет три особые точки (рис. 3, III): $D(0, 0)$, $S(\epsilon_+, \sigma_+)$, $O(\epsilon_-, \sigma_-)$, где характерные значения σ_\pm , ϵ_\pm определяются равенствами соответственно (38), (42). Как и в двух предыдущих подразделах, точка D является устойчивым узлом, S – седлом, а O – притягивающим узлом или фокусом.

Из сравнения с соответствующим портретом для фазового перехода второго рода (см. рис. 2, III) видно, что, как и выше, единственное усложнение состоит в появлении сепаратрисы в области малых значений ϵ или σ . Анало-

гично фазовому переходу второго рода универсальность кинетического поведения системы как при $\tau_e \ll \tau_\sigma$, так и при $\tau_e \gg \tau_\sigma$ сохраняется для фазового перехода первого рода. Отличительной особенностью данного случая также является то, что в области малых значений деформации $|\varepsilon| \ll 1$ она принимает отрицательные значения. Физически это можно интерпретировать как малое изменение направления перемещения движущегося блока в «аппарате поверхностных сил» (surface force apparatus) относительно положения равновесия при релаксации системы в стационарное твердоподобное состояние.

В случае, когда $\beta = 1$, синергетический потенциал является нечетной функцией σ и определяется выражением

$$V = 0.5\sigma^2 - g_\theta \left[0.5\sigma^2 + 0.5(T_e - 2) \ln(1 + \sigma^2) \right] - g_\theta (\theta^{-1} - 1) \alpha \times \\ \times \left\{ \sigma - \alpha \ln \left| 1 + \frac{\sigma}{\alpha} \right| + (T_e - 2) \left[-\frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \ln \left| 1 + \frac{\sigma}{\alpha} \right| + \frac{\alpha}{2(1 + \alpha^2)} \ln(1 + \sigma^2) + (1 + \alpha^2)^{-1} \tan^{-1} \sigma \right] \right\}. \quad (49)$$

Зависимость $V(\sigma)$ при $\sigma > 0$ аналогична случаю $\beta = 2$. Для определения координат особых точек системы необходимо решить кубическое уравнение, в результате получаются громоздкие выражения, которые здесь не приводятся. Фазовые портреты для всех соотношений времен релаксации полностью аналогичны портретам для $\beta = 2$.

Заключение

Проведено исследование системы кинетических уравнений, описывающих плавление ультратонкой пленки смазки, заключенной между двумя атомарно-плоскими кристаллическими поверхностями. Этот процесс рассматривается как фазовые переходы первого и второго рода, представляющие плавление кристаллической и аморфной смазок.

В рамках модели Лоренца фазовый переход второго рода описывается, если принять постоянным модуль сдвига смазки. Показано, что в этом случае в соответствии с экспериментом жидкоподобное состояние, соответствующее стационарному (но не равновесному) упорядоченному состоянию, реализуется при температурах поверхностей трения, превышающих критическое значение T_c (7).

Фазовый переход первого рода имеет место, если учесть зависимость модуля сдвига от напряжений. Рассмотрен случай, когда она представлена выражением (32). Для значения параметра $\beta = 2$ фазовый переход первого рода реализуется в интервале температур трущихся поверхностей (T_c^0, T_c) (35), (37). При этом стационарные жидко- и твердоподобное состояния разделены потенциальным барьером, который на фазовых портретах проявляется в об-

разовании сепаратрисы. Показано, что для $\beta = 1$ поведение системы аналогично случаю $\beta = 2$.

Для фазовых переходов первого и второго рода прерывистое движение реализуется, если время релаксации температуры смазки превышает его значения для сдвиговых напряжений и деформации. В противоположном случае система быстро релаксирует к универсальному участку.

1. *I.S. Aranson, L.S. Tsimring, V.M. Vinokur*, Phys. Rev. **B65**, 125402 (2002).
2. *H. Yoshizawa, J. Israelachvili*, J. Phys. Chem. **97**, 11300 (1993).
3. *G. Reiter, L. Demirel, S. Granick*, Science **263**, 1741 (1994).
4. *M. Gee, P. McGuigan, J. Israelachvili*, J. Chem. Phys. **93**, 1895 (1990).
5. *G. Luengo, J. Israelachvili, S. Granick*, Wear **200**, 328 (1996).
6. *В. Понов*, ЖТФ **71**, № 5, 100 (2001).
7. *J.M. Carlson, A.A. Batista*, Phys. Rev. **E53**, 4153 (1996).
8. *A.V. Khomenko, O.V. Yushchenko*, Phys. Rev. **E68**, 036110 (2003).
9. *А.И. Олемской, А.В. Хоменко*, ЖЭТФ **110**, 2144 (1996).
10. *А.А. Андронов, А.А. Витт, С.Э. Хайкин*, Теория колебаний, Наука, Москва (1981).
11. *A.V. Khomenko*, Phys. Lett. **A329**, 140 (2004).
12. *А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко*, ЖТФ **75**, № 11, 17 (2005).
13. *А.В. Хоменко*, Вісник Сумського державного університету № 10, 15 (2004).
14. *А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко*, Вісник Сумського державного університету № 4, 70 (2005).
15. *А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко*, Вісник Сумського державного університету № 8, 68 (2005).

A.V. Khomenko, N.V. Prodanov

SYNERGETIC KINETICS OF MELTING OF ULTRATHIN LUBRICANT FILM

The melting kinetics of amorphous and crystalline ultrathin lubricant films confined between atomically flat crystalline surfaces is studied. The process is presented as the second-order and first-order phase transition, respectively. For its description we use the rheological Lorentz model for viscoelastic matter, where shear stress plays the role of the order parameter, the conjugate field is reduced to the shear strain, and the temperature is the control parameter. An analytical and numerical analysis of the phase portraits is carried out in different kinetic regimes for possible limiting cases of ratios between relaxation times for mentioned variables. It is shown that the interrupted mode of friction (stick-slip) is realized if the relaxation time of lubricant temperature is much longer than its values for shear stress and strain. In the opposite case the system rapidly converges to a universal section determining its kinetics.

Fig. 1. Phase portraits of the solid-like state ($T_e = 2.5$, $g = 0.5$): *a* – $\tau_e \ll \tau_\sigma = \tau_T$; *b* – $\tau_\sigma \ll \tau_e = \tau_T$; *c* – $\tau_T \ll \tau_e = \tau_\sigma$. In this and the next figures the dashed line indicates points where phase trajectories have a vertical tangent and the dotted line – points where phase trajectories have a horizontal tangent

Fig. 2. Phase portraits of the liquid-like state ($T_e = 3.3$, $g = 0.5$): I: $a - \tau_\epsilon \ll \tau_\sigma = 10^2 \tau_T$, $\bar{b} - \tau_\epsilon \ll \tau_\sigma = \tau_T$, $\vartheta - \tau_\epsilon \ll \tau_T = 10^2 \tau_\sigma$; II: $a - \tau_\sigma \ll \tau_\epsilon = 10^2 \tau_T$, $\bar{b} - \tau_\sigma \ll \tau_\epsilon = \tau_T$, $\vartheta - \tau_\sigma \ll \tau_T = 10^2 \tau_\epsilon$; III: $a - \tau_T \ll \tau_\sigma = 10^2 \tau_\epsilon$, $\bar{b} - \tau_T \ll \tau_\sigma = \tau_\epsilon$, $\vartheta - \tau_T \ll \tau_\epsilon = 10^2 \tau_\sigma$

Fig. 3. Phase portraits for a first-order phase transition ($T_e = 0.9$, $g = 0.6$, $\theta = 0.1$, $\alpha = 0.75$): I: $a - \tau_\epsilon \ll \tau_\sigma = 10^2 \tau_T$, $\bar{b} - \tau_\epsilon \ll \tau_\sigma = \tau_T$, $\vartheta - \tau_\epsilon \ll \tau_T = 10^2 \tau_\sigma$; II: $a - \tau_\sigma \ll \tau_\epsilon = 10^2 \tau_T$, $\bar{b} - \tau_\sigma \ll \tau_\epsilon = \tau_T$, $\vartheta - \tau_\sigma \ll \tau_T = 10^2 \tau_\epsilon$; III: $a - \tau_T \ll \tau_\sigma = 10^2 \tau_\epsilon$, $\bar{b} - \tau_T \ll \tau_\sigma = \tau_\epsilon$, $\vartheta - \tau_T \ll \tau_\epsilon = 10^2 \tau_\sigma$



(1907—1997 гг.)

**27 февраля 2007 г.
исполняется 100 лет
со дня рождения видного ученого,
академика
Владимира Ивановича
АРХАРОВА**

Владимир Иванович Архаров родился в г. Одессе. После окончания в 1931 г. Ленинградского политехнического института работал в физико-техническом институте у А.Ф. Иоффе, а затем – в Горьковском физико-техническом институте. В 1937 г. В.И. Архаров переезжает в Свердловск, где около 30 лет работает в Институте физики металлов Уральского филиала Академии наук СССР и в Уральском государственном университете, где им была организована одна из первых в Советском Союзе кафедр физики твердого тела.

В 1965 г. В.И. Архарова избирают действительным членом Академии наук Украины, и в связи с организацией Донецкого научного центра он по приглашению академика А.А. Галкина переезжает на работу в г. Донецк. В Донецком физико-техническом институте НАН Украины он организовал сектор металлургической физики, а в Донецком государственном университете – кафедру рентгенометаллофизики.

С 1975 по 1992 гг. В.И. Архаров – научный руководитель Донецкого отдела микролегирования стали Института проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, а с 1992 г. до последних дней своей жизни (1997 г.) он – главный научный сотрудник Дон ФТИ НАНУ.

В списке научных трудов В.И. Архарова насчитывается около 500 публикаций, относящихся в основном к физике твердого тела.

Его монографии «Окисление металлов при высоких температурах» (1945 г.) и «Кристаллография закалки стали» (1951 г.) явились одними из первых крупных работ по этим проблемам в мировой науке.

В течение многих лет и до конца своей жизни он был редактором международного журнала «Окисление металлов» (Oxidation of Metals).

Новое, что В.И. Архаров внес в науку, можно сформулировать так:

- впервые ввел представление о коллективных элементарных актах в диффузионных процессах и показал возможность кластерного механизма реакционной диффузии;

- открыл явление межкусталлитной внутренней адсорбции в твердых телах и описал природу этого явления;

- углубил представление о механизме мартенситного превращения в металлах и сплавах;

- ввел понятие о мезоскопических (коллективных) явлениях и обосновал их определяющую роль в формировании свойств твердых тел.

Идеи Владимира Ивановича Архарова находят творческое развитие в работах его учеников и последователей.

Авторский указатель за 2006 год

| | | |
|---|---|-----|
| Агапов А.И. (см. Скворцов А.И.) | 4 | 144 |
| Анциферов А.В. (см. Метлов Л.С.) | 1 | 111 |
| Арсланов Р.К. (см. Бабушкин А.Н.) | 2 | 51 |
| Арсланов Т.Р. (см. Даунов М.И.) | 1 | 81 |
| Артемов А.Н., Кузовлев Ю.Е., Медведев Ю.В., Прохоров А.Ю., Коссе А.И., Хохлов В.А., Левченко Г.Г., Mikheenko P. Скачки потока в YBCO-пленках вблизи T_c | 3 | 60 |
| Бабушкин А.Н., Татур С.В., Лях Т.С., Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К., Сайпулаева Л.А., Маренкин С.Ф. Электропроводность диарсенида цинка при давлениях 15–50 ГПа и температурах 77–400 К | 2 | 51 |
| Бейгельзимер Я.Е., Решетов А.В., Сынков С.Г. Уширяющая экструзия как метод устранения неравномерности свойств по сечению заготовки | 3 | 108 |
| Белоголовский М.А. (см. Николаенко Ю.М.) | 2 | 63 |
| Белоусов Н.Н. <i>In ёёsitu</i> -исследование процессов структурообразования при деформации материалов в алмазных наковальнях. 1. Оборудование и методика эксперимента | 4 | 90 |
| Белошенко В.А., Матросов Н.И., Спусканюк В.З., Чишко В.В. Влияние комбинированной деформации на механические и функциональные свойства сплава NbTi | 4 | 159 |
| Беляев Б.В. (см. Шалаев Р.В.) | 3 | 88 |
| Береза О.Ю. (см. Спиридонова I.М.) | 2 | 85 |
| Бивол В.В. (см. Палистрант Н.А.) | 4 | 153 |
| Бойло И.В. (см. Дьяченко А.И.) | 3 | 48 |
| Бойченко В.А. (см. Бойченко Д.И.) | 3 | 76 |
| Бойченко В.А., Дьяченко А.И., Криворучко В.Н., Таренков В.Ю. Эффекты зонной структуры в манганитах лантана | 4 | 115 |
| Бойченко Д.И., Бойченко В.А., Таренков В.Ю., Дьяченко А.И., Криворучко В.Н. Полярные эффекты в микроконтактах с манганитами: влияние давления | 3 | 76 |
| Бомба А.Я., Каштан С.С., Клепко В.В., Колупаев Б.Б., Лебедев Е.В. Исследование кинетических свойств изотропных сред методом квазиконформных отображений | 3 | 41 |
| Бондаренко А.В. (см. Оболенский М.А.) | 1 | 56 |
| Бохонов Б.Б., Васьков Д.Г., Дорофейчик С.С., Маковецкий Г.И., Шипило В.Б., Янушкевич К.И. Кристаллическая структура и | | |

| | | |
|--|---|-----|
| удельная намагниченность компактных образцов, полученных из наноразмерных порошков Ni-C в условиях высоких давлений и температур..... | 4 | 123 |
| Букин Г.В., Левченко Г.Г., Galet Ana, Real José A. Оптический метод исследования влияния давления на фазовый переход высокий спин-низкий спин в железосодержащих координационных соединениях... | 1 | 51 |
| Вальков В.И., Варюхин Д.В., Грибанов И.Ф., Тодрис Б.М., Сиваченко А.П. Влияние давления на магнитоструктурные фазовые переходы в сплавах системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ | 4 | 148 |
| Варюхин В.Н. (см. Пашенко В.П.)..... | 1 | 72 |
| Варюхин В.Н. (см. Шалаев Р.В.)..... | 3 | 88 |
| Варюхин В.Н., Христов А.В., Galet Ana, Шелест В.В., Левченко Г.Г., Real José A. Влияние давления на фазовый переход высокий спин-низкий спин в изоструктурных полимерных соединениях | 1 | 38 |
| Варюхин Д.В. (см. Вальков В.И.)..... | 4 | 148 |
| Василенко Т.А. (см. Фельдман Э.П.)..... | 2 | 99 |
| Васьков Д.Г. (см. Бохонов Б.Б.)..... | 4 | 123 |
| Ведерникова И.И. (см. Коршунов А.И.)..... | 4 | 68 |
| Венгеров И.Р. Теплофизика деформируемых твердых тел (Обзор). I. Структура парадигмы | 1 | 7 |
| Венгеров И.Р. Теплофизика деформируемых твердых тел (Обзор). II. Модели микроуровня..... | 2 | 15 |
| Венгеров И.Р. Теплофизика деформируемых твердых тел (Обзор). III. Модели мезоуровня..... | 3 | 7 |
| Вовк Р.В. (см. Оболенский М.А.)..... | 1 | 56 |
| Высоцкий Е.Н. Влияние жестких схем нагружения на качество поверхности разрушения | 1 | 106 |
| Высоцкий Е.Н. Напряжения в зоне разрушения при нагружении длинномерного стержня трехточечным изгибом | 3 | 114 |
| Высоцкий Е.Н. Условие устойчивого распространения трещины | 2 | 93 |
| Гаран А.Г. (см. Туркевич В.З.)..... | 1 | 64 |
| Гладковский С.В. (см. Эфрос Б.М.)..... | 1 | 87 |
| Горбенко Е.Е. (см. Троицкая Е.П.)..... | 1 | 25 |
| Грибанов И.Ф. (см. Вальков В.И.) | 4 | 148 |
| Грицких В.А. (см. Шалаев Р.В.)..... | 3 | 88 |
| Даниленко И.А. (см. Токий В.В.)..... | 3 | 69 |
| Даунов М.И., Камилов И.К., Арсланов Т.Р., Даунова Д.М. Применение метода эффективной среды для описания полиморфных переходов в твердом теле при высоком давлении | 1 | 81 |
| Даунова Д.М. (см. Даунов М.И.)..... | 1 | 81 |
| Добаткин С.В., Салищев Г.А., Кузнецов А.А., Решетов А.В., Сынков А.С., Конькова Т.Н. Сравнительный анализ структуры и | | |

| | | |
|--|---|-----|
| свойств бескислородной меди после различных способов интенсивной пластической деформации | 4 | 23 |
| Дорофейчик С.С. (см. Бохонов Б.Б.) | 4 | 123 |
| Дьяченко А.И. (см. Бойченко В.А.) | 4 | 115 |
| Дьяченко А.И. (см. Бойченко Д.И.) | 3 | 76 |
| Дьяченко А.И., Бойло И.В. Анализ модуля жесткости в 3D XY-модели с позиции межплоскостной связи | 3 | 48 |
| Жихарев И.В. (см. Свиридов В.В.) | 2 | 71 |
| Жихарев И.В. (см. Шалаев Р.В.) | 3 | 88 |
| Кабдин Н.Н. (см. Коссе А.И.) | 2 | 115 |
| Кабдин Н.Н. (см. Спусканюк В.З.) | 2 | 43 |
| Кабдин Н.Н. Система автоподстройки частоты клистрона радиоспектрометра для изучения ЭПР под давлением | 2 | 78 |
| Калугина Н.А. (см. Фельдман Э.П.) | 2 | 99 |
| Камилов И.К. (см. Даунов М.И.) | 1 | 81 |
| Касатка Н.Г. (см. Пашенко В.П.) | 1 | 72 |
| Каштан С.С. (см. Бомба А.Я.) | 3 | 41 |
| Кириллов А.К., Слюсарев В.В. Исследование процесса уплотнения ископаемых углей при деформировании образцов в камере высокого давления | 3 | 137 |
| Кисель Н.Г. (см. Пашенко В.П.) | 1 | 72 |
| Клепко В.В. (см. Бомба А.Я.) | 3 | 41 |
| Колупаев Б.Б. (см. Бомба А.Я.) | 3 | 41 |
| Кондратов В.М. (см. Скворцов А.И.) | 4 | 144 |
| Константинова Т.Е. (см. Токий В.В.) | 3 | 69 |
| Конькова Т.Н. (см. Добаткин С.В.) | 4 | 23 |
| Коротченкова И.В. (см. Коршунов А.И.) | 4 | 68 |
| Коршунов А.И., Ведерникова И.И., Поляков Л.В., Смоляков А.А., Кравченко Т.Н., Коротченкова И.В. Исследование влияния количества циклов равноканального углового прессования на скоростную чувствительность титана ВТ1-0 | 4 | 68 |
| Коссе А.И. (см. Артемов А.Н.) | 3 | 60 |
| Коссе А.И., Прохоров А.Ю., Левченко Г.Г., Хохлов В.А., Кабдин Н.Н., Михеенко П.Н. Намагниченность YBCO-пленок вблизи T_c | 2 | 115 |
| Кравченко Т.Н. (см. Коршунов А.И.) | 4 | 68 |
| Криворучко В.Н. (см. Бойченко В.А.) | 4 | 115 |
| Криворучко В.Н. (см. Бойченко Д.И.) | 3 | 76 |
| Кузнецов А.А. (см. Добаткин С.В.) | 4 | 23 |
| Кузовлев Ю.Е. (см. Артемов А.Н.) | 3 | 60 |
| Кузьмин Е.В. (см. Токий В.В.) | 3 | 69 |
| Лебедев Е.В. (см. Бомба А.Я.) | 3 | 41 |
| Левченко Г.Г. (см. Артемов А.Н.) | 3 | 60 |
| Левченко Г.Г. (см. Букин Г.В.) | 1 | 51 |

| | | |
|---|---|-----|
| Левченко Г.Г. (см. Варюхин В.Н.) | 1 | 38 |
| Левченко Г.Г. (см. Коссе А.И.) | 2 | 115 |
| Левченко Г.Г. (см. Шелест В.В.) | 2 | 28 |
| Лях Т.С. (см. Бабушкин А.Н.) | 2 | 51 |
| Маковецкий Г.И. (см. Бохонов Б.Б.) | 4 | 123 |
| Маренкин С.Ф. (см. Бабушкин А.Н.) | 2 | 51 |
| Матросов Н.И. (см. Белошенко В.А.) | 4 | 159 |
| Матросов Н.И. (см. Спусканюк В.З.) | 2 | 43 |
| Медведев Ю.В. (см. Артемов А.Н.) | 3 | 60 |
| Медведев Ю.В. (см. Николаенко Ю.М.) | 2 | 63 |
| Мезин Н.И. (см. Николаенко Ю.М.) | 2 | 63 |
| Метлов Л.С., Анциферов А.В. Связанные задачи геомеханики и шахтной сейсморазведки для больших глубин (давлений) | 1 | 111 |
| Михеенко П.Н. (см. Коссе А.И.) | 2 | 115 |
| Моллаев А.Ю. (см. Бабушкин А.Н.) | 2 | 51 |
| Николаенко Ю.М., Белоголовский М.А., Медведев Ю.В., Мезин Н.И., Пигур А.Е., Ревенко Ю.Ф., Свистунов В.М., Старостюк Н.Ю. Туннельная спектроскопия поверхности поликристаллического образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ | 2 | 63 |
| Нога И.В. Термодинамика воздействия высокого давления и температуры на микроорганизмы и витамины | 3 | 126 |
| Оболенский М.А., Вовк Р.В., Бондаренко А.В., Самойлов А.В. Влияние плоских дефектов и высокого давления на флуктуационную проводимость монокристаллов $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ оптимального состава | 1 | 56 |
| Павловская Е.А. (см. Спусканюк В.З.) | 2 | 43 |
| Палистрант Н.А., Бивол В.В., Робу С.В., Смертенко П.С. Механизм деформации новых перспективных полимерных композитов на базе 4-аминостирола при высоких локальных напряжениях | 4 | 153 |
| Пашинская Е.Г. Изменение физико-механических свойств и структурная перестройка меди при комбинированной интенсивной пластической деформации разнонаправленным кручением | 3 | 96 |
| Пашинская Е.Г. Сравнительный анализ изменений структуры и свойств меди после прокатки по стандартной и экспериментальной технологиям | 1 | 95 |
| Пащенко А.В. (см. Пащенко В.П.) | 1 | 72 |
| Пащенко В.П., Ревенко Ю.Ф., Пащенко А.В., Касатка Н.Г., Варюхин В.Н., Прокопенко В.К., Шемяков А.А., Кисель Н.Г., Спусканюк В.З., Сычева В.Я., Прилипко Ю.С., Прилипко С.Ю. Колоссальные магнито- и барорезистивные эффекты в нанопорошковых прессовках, мезо- и наноструктурных керамике и пленке $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ | 1 | 72 |
| Перекрестов Б.И. (см. Токий В.В.) | 3 | 69 |
| Пигур А.Е. (см. Николаенко Ю.М.) | 2 | 63 |

| | | |
|---|---|-----|
| Подрезов Ю.Н., Фирстов С.А. Два подхода к анализу кривых деформационного упрочнения | 4 | 37 |
| Поляков Л.В. (см. Коршунов А.И.) | 4 | 68 |
| Прилипко С.Ю. (см. Пашенко В.П.) | 1 | 72 |
| Прилипко Ю.С. (см. Пашенко В.П.) | 1 | 72 |
| Проданов Н.В. (см. Хоменко А.В.) | 4 | 164 |
| Прокопенко В.К. (см. Пашенко В.П.) | 1 | 72 |
| Прокофьева О.В. (см. Эфрос Б.М.) | 1 | 87 |
| Прохоров А.Ю. (см. Артемов А.Н.) | 3 | 60 |
| Прохоров А.Ю. (см. Коссе А.И.) | 2 | 115 |
| Прудников А.М. (см. Шалаев Р.В.) | 3 | 88 |
| Радкевич Н.А. (см. Свиридов В.В.) | 2 | 71 |
| Ревенко Ю.Ф. (см. Николаенко Ю.М.) | 2 | 63 |
| Ревенко Ю.Ф. (см. Пашенко В.П.) | 1 | 72 |
| Решетов А.В. (см. Бейгельзимер Я.Е.) | 3 | 108 |
| Решетов А.В. (см. Добаткин С.В.) | 4 | 23 |
| Робу С.В. (см. Палистрант Н.А.) | 4 | 153 |
| Сайпулаева Л.А. (см. Бабушкин А.Н.) | 2 | 51 |
| Салищев Г.А. (см. Добаткин С.В.) | 4 | 23 |
| Самойлов А.В. (см. Оболенский М.А.) | 1 | 56 |
| Свиридов В.В., Радкевич Н.А., Жихарев И.В. Сканирующий эллипсометр на базе гониометра с автоколлимационной трубой | 2 | 71 |
| Свистунов В.М. (см. Николаенко Ю.М.) | 2 | 63 |
| Сенникова Л.Ф. (см. Спусканюк В.З.) | 2 | 43 |
| Сиваченко А.П. (см. Вальков В.И.) | 4 | 148 |
| Скворцов А.И., Агапов А.И., Кондратов В.М., Шишкин В.М., Эфрос Б.М. Внутреннее трение и фазовые превращения в сплавах на основе цинк–алюминий в зависимости от степени пластической деформации | 4 | 144 |
| Слюсарев В.В. (см. Кириллов А.К.) | 3 | 137 |
| Смертенко П.С. (см. Палистрант Н.А.) | 4 | 153 |
| Смирнов С.В. (см. Эфрос Б.М.) | 1 | 87 |
| Смоляков А.А. (см. Коршунов А.И.) | 4 | 68 |
| Спиридонова I.М., Береза О.Ю. Особливості фазового складу квазіевтектик | 2 | 85 |
| Спусканюк В.З. (см. Белошенко В.А.) | 4 | 159 |
| Спусканюк В.З. (см. Пашенко В.П.) | 1 | 72 |
| Спусканюк В.З., Матросов Н.И., Чишко В.В., Павловская Е.А., Сенникова Л.Ф., Кабдин Н.Н. Влияние равноканального многоугольного прессования в комбинации с гидроэкструзией и отжигом на структуру и свойства сплава 60Т | 2 | 43 |
| Старостюк Н.Ю. (см. Николаенко Ю.М.) | 2 | 63 |
| Сынков А.С. (см. Добаткин С.В.) | 4 | 23 |

| | | |
|---|---|-----|
| Сынков С.Г. (см. Бейгельзимер Я.Е.) | 3 | 108 |
| Сычева В.Я. (см. Пащенко В.П.) | 1 | 72 |
| Таренков В.Ю. (см. Бойченко В.А.) | 4 | 115 |
| Таренков В.Ю. (см. Бойченко Д.И.) | 3 | 76 |
| Татур С.В. (см. Бабушкин А.Н.) | 2 | 51 |
| Терехов С.В. Вириальное уравнение состояния «решеточного» газа и его поведение в окрестности критической точки фазового перехода | 3 | 27 |
| Терехов С.В. О возможности применения псевдокватернионов к описанию кинетических процессов | 2 | 55 |
| Тодрис Б.М. (см. Вальков В.И.) | 4 | 148 |
| Токий В.В., Перекрестов Б.И., Кузьмин Е.В., Даниленко И.А., Константинова Т.Е., Токий Н.В. Импедансная спектроскопия керамики на основе нанокристаллических порошков $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, компактированных гидростатическим давлением | 3 | 69 |
| Токий Н.В. (см. Токий В.В.) | 3 | 69 |
| Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Динамическая матрица и фононы в кристаллах инертных газов при высоких давлениях | 1 | 25 |
| Троянчук И.О. (см. Труханов С.В.) | 4 | 103 |
| Труханов А.В. (см. Труханов С.В.) | 4 | 103 |
| Труханов С.В., Федотова В.В., Троянчук И.О., Труханов А.В., Фита И.М., Szymczak H. Влияние гидростатического давления на состояние спинового стекла в манганитах | 4 | 103 |
| Турка В.Н. (см. Шалаев Р.В.) | 3 | 88 |
| Туркевич В.З., Гаран А.Г. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Al–Ni–C при давлении 6 GPa | 1 | 64 |
| Федотова В.В. (см. Труханов С.В.) | 4 | 103 |
| Фельдман Э.П., Василенко Т.А., Калугина Н.А. Истечение метана из угля в замкнутый резервуар: роль явлений диффузии и фильтрации | 2 | 99 |
| Фирстов С.А. (см. Подрезов Ю.Н.) | 4 | 37 |
| Фита И.М. (см. Труханов С.В.) | 4 | 103 |
| Хачатуров А.И. Влияние давления на спин-зависимое туннелирование в контактах Fe–Al ₂ O ₃ –Fe | 2 | 7 |
| Хоменко А.В., Проданов Н.В. Синергетическая кинетика плавления ультратонкой пленки смазки | 4 | 164 |
| Хохлов В.А. (см. Артемов А.Н.) | 3 | 60 |
| Хохлов В.А. (см. Коссе А.И.) | 2 | 115 |
| Христов А.В. (см. Варюхин В.Н.) | 1 | 38 |
| Христов А.В. (см. Шелест В.В.) | 2 | 28 |
| Чабаненко В.В. (см. Троицкая Е.П.) | 1 | 25 |
| Чишко В.В. (см. Белошенко В.А.) | 4 | 159 |
| Чишко В.В. (см. Спусканюк В.З.) | 2 | 43 |
| Шалаев Р.В., Прудников А.М., Варюхин В.Н., Турка В.Н., Яковец А.А., Жихарев И.В., Беляев Б.В., Грицких В.А. Особенности | | |

| | | |
|--|---|-----|
| роста пленок нитрида углерода в присутствии травящих компонент в ростовой атмосфере | 3 | 88 |
| Шелест В.В. (см. Варюхин В.Н.) | 1 | 38 |
| Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. Влияние деформации на фазовый переход высокий спин–низкий спин под давлением | 2 | 28 |
| Шемяков А.А. (см. Пащенко В.П.) | 1 | 72 |
| Шипило В.Б. (см. Бохонов Б.Б.) | 4 | 123 |
| Шишкин В.М. (см. Скворцов А.И.) | 4 | 144 |
| Эфрос Б.М. (см. Скворцов А.И.) | 4 | 144 |
| Эфрос Б.М., Гладковский С.В., Смирнов С.В., Прокофьева О.В. Эффекты пластической деформации гетерофазных материалов с ме- тастабильной структурой | 1 | 87 |
| Яковец А.А. (см. Шалаев Р.В.) | 3 | 88 |
| Янушкевич К.И. (см. Бохонов Б.Б.) | 4 | 123 |
| Baranovskiy A.E. (см. Grechnev G.E.) | 4 | 110 |
| Efros B.M. (см. Misiuk Andrzej) | 4 | 49 |
| Eriksson O. (см. Grechnev G.E.) | 4 | 110 |
| Fil V.D. (см. Grechnev G.E.) | 4 | 110 |
| Gabrelian B.V. (см. Lavrentyev A.A.) | 4 | 135 |
| Galet Ana (см. Букин Г.В.) | 1 | 51 |
| Galet Ana (см. Варюхин В.Н.) | 1 | 38 |
| Grechnev G.E., Baranovskiy A.E., Logosha A.V., Panfilov A.S., Fil V.D., Ignatova T.V., Shitsevalova N.Yu., Eriksson O. Pressure effect on electronic structure and magnetic properties of MB_6 and MB_{12} borides... .. | 4 | 110 |
| Ignatova T.V. (см. Grechnev G.E.) | 4 | 110 |
| Khyzhun O.Yu. (см. Lavrentyev A.A.) | 4 | 135 |
| Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vorzhev V.B., Nikiforov I.Ya., Khyzhun O.Yu., Rehr J.J. X-ray spectroscopy studies of the electronic structure and band-structure calculations of cubic TaC_xN_{1-x} carbonitrides... .. | 4 | 135 |
| Logosha A.V. (см. Grechnev G.E.) | 4 | 110 |
| Mikheenko P. (см. Артемов А.Н.) | 3 | 60 |
| Misiuk Andrzej, Efros B.M. Pressure-induced transformations during annealing of silicon implanted with oxygen | 4 | 49 |
| Nikiforov I.Ya. (см. Lavrentyev A.A.) | 4 | 135 |
| Panfilov A.S. (см. Grechnev G.E.) | 4 | 110 |
| Pashinskaya E.G. Power aspects of energy dissipation during plastic de- formation in different stressed states. Part 1 | 4 | 79 |
| Prokofiev E.A. (см. Stolyarov V.V.) | 4 | 49 |
| Prokoshkin S.D. (см. Stolyarov V.V.) | 4 | 64 |
| Raab G.I. (см. Semenova I.P.) | 4 | 84 |
| Raab G.I. (см. Utyashev F.Z.) | 4 | 73 |
| Real José A. (см. Букин Г.В.) | 1 | 51 |
| Real José A. (см. Варюхин В.Н.) | 1 | 38 |

| | | |
|--|---|-----|
| Rehr J.J. (см. Lavrentyev A.A.)..... | 4 | 135 |
| Saitova L.R. (см. Semenova I.P.)..... | 4 | 84 |
| Semenova I.P., Saitova L.R., Raab G.I., Valiev R.Z. Superplastic behavior of ultrafine-grained Ti–6Al–4V ELI alloy produced by severe plastic deformation | 4 | 84 |
| Shitsevalova N.Yu. (см. Grechnev G.E.)..... | 4 | 110 |
| Stolyarov V.V., Ugurchiev U.Kh., Trubitsyna I.B., Prokoshkin S.D., Prokofiev E.A. Severe electroplastic deformation of TiNi alloy | 4 | 64 |
| Szymczak H. (см. Труханов С.В.) | 4 | 103 |
| Trubitsyna I.B. (см. Stolyarov V.V.)..... | 4 | 64 |
| Ugurchiev U.Kh. (см. Stolyarov V.V.)..... | 4 | 64 |
| Utyashev F.Z., Raab G.I. Mechanisms and model of structure formation in metals during severe deformation | 4 | 73 |
| Valiev R.Z. (см. Semenova I.P.)..... | 4 | 84 |
| Valiev R.Z. The new trends in SPD processing to fabricate bulk nanostructured materials | 4 | 9 |
| Vorzhev V.B. (см. Lavrentyev A.A.) | 4 | 135 |

**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 «е» в степени.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на 1/2 страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на 1/2 ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину.

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском и английском языках (на отдельных страницах).

6. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

7. 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.