


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 20
4 2010

Содержание

XI Международная конференция «Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты»	7
УТЯШЕВ Ф.З. Условия совместности пластической деформации и предельного измельчения зерен в металлах	10
ПОДРЕЗОВ Ю.Н. Структурная чувствительность параметров упрочнения	21
БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е. Простой сдвиг металлов: что это такое?	40
MISIUK A., BARCZ A., ULYASHIN A., PRUJSZCZYK M., BAK-MISIUK J., FORMANEK P. Дефекты в Si:N, обработанном при высоких температурах и давлениях, проявляющиеся в результате травления в дейтериевой плазме	53
ГРЕЧНЕВ Г.Е., ДЕСНЕНКО В.А., ФЕДОРЧЕНКО А.В., ПАНФИЛОВ А.С., ГНАТЧЕНКО С.Л., ЖУРАВЛЕВА И.П., ВОЛКОВА О.С., ВАСИЛЬЕВ А.Н., ЦУРКАН В.В. Влияние давления на электронную структуру и магнитные свойства высокотемпературных сверхпроводников на основе железа	60

<i>ТАРАСЕНКО Т.Н., КРАВЧЕНКО З.Ф., КАМЕНЕВ В.И., ГАЛЯС А.И., ДЕМИДЕНКО О.Ф., ИГНАТЕНКО О.В., МАКОВЕЦКИЙ Г.И., ЯНУШКЕВИЧ К.И.</i> Кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных порошков и пленок мультиферроика BiMnO_3 : влияние давления и замещения лантаном	70
<i>ЗАВГОРОДНИЙ А.А., САМОЙЛОВ А.В., ВОБК Р.В., ОБОЛЕНСКИЙ М.А., НАЗИРОВ З.Ф., ПЕТРЕНКО А.Г., PINTO SIMOES V.M.</i> Некоторые особенности продольной проводимости монокристаллов $\text{Y}_{1-z}\text{Pr}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различным содержанием празеодима	80
<i>ДОБРОМЫСЛОВ А.В., ТАЛУЦ Н.И., КОЗЛОВ Е.А., ГУНДЫРЕВ В.М., ПОНОСОВ Ю.С.</i> Особенности фазовых превращений в кварце под действием сферически сходящихся ударных волн	96
<i>КОРЖОВ В.П., КАРПОВ М.И., КИЙКО В.М.</i> Многослойный композит на основе никеля, армированный интерметаллидными слоями	101
<i>КОРШУНОВ А.И., СМОЛЯКОВ А.А., КРАВЧЕНКО Т.Н., КАГАНОВА И.И.</i> Влияние равноканального углового прессования на механические свойства сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$	109
<i>СТЕФАНОВИЧ Л.И., ЮРЧЕНКО В.М., ТЕРЕХОВА Ю.В., АРТЕМОВ А.Н., ЭФРОС Н.Б., ДЕРЯГИН А.И., ВАРЮХИН В.Н., РУСАКОВ В.Ф., ЭФРОС Б.М.</i> Кинетика сегрегации в хромоникелевых сталях при интенсивной пластической деформации	117
<i>СТОЛЯРОВ В.В.</i> Деформационное поведение титановых сплавов при растяжении с пропусканием импульсного тока	126
<i>СПУСКАНЮК В.З., ГАНГАЛО А.Н., ДАВИДЕНКО А.А.</i> Влияние условий равноканального углового прессования на скорость деформации заготовок	134
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2010 ГОД</i>	148

Contents

XI International Conference «High Pressure – 2010. Fundamental and Applied Aspects»	7
<i>UTYASHEV F.Z.</i> Compatibility conditions for plastic deformation and ultimate refinement of grains in metals	10
<i>PODREZOV Yu.N.</i> Structural sensitivity of hardening parameters	21
<i>BEYGELZIMER Y.</i> Simple shear in metals: what is it, really?	40
<i>MISIUK A., BARCZ A., ULYASHIN A., PRUJSZCZYK M., BAK-MISIUK J., FORMANEK P.</i> Defects in high temperature and high pressure processed Si:N revealed by deuterium plasma treatment	53
<i>GRECHNEV G.E., DESNENKO V.A., FEDORCHENKO A.V., PANFILOV A.S., GNATCHENKO S.L., ZHURAVLEVA I.P., VOLKOVA O.S., VASILIEV A.N., TSURKAN V.V.</i> Pressure effect on electronic structure and magnetic properties of iron-based high T_C superconductors	60

<i>TARASENKO T.N., KRAVCHENKO Z.F., KAMENEV V.I., GALIAS A.I., DEMIDENKO O.F., IGNATENKO O.V., MAKOVETSKII G.I., YANUSHKEVICH K.I.</i> Crystal structure and magnetic properties of BiMnO ₃ multiferroic nanosized powders and films: effect of pressure and substitution by lanthanum	70
<i>ZAVGORODNIY A.A., SAMOYLOV A.V., VOVK R.V., OBOLENSKII M.A., NAZIROV Z.F., PETRENKO A.G., PINTO SIMOES V.M.</i> Some features of longitudinal conductivity of Y _{1-z} Pr _z Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} single crystals with different admixtures of praseodymium	80
<i>DOBROMYSLOV A.V., TALUTS N.I., KOZLOV E.A., GUNDYREV V.M., PONOSOV Yu.S.</i> Features of phase transformations in quartz under action of spherical converging shock waves	96
<i>KORZHOV V.P., KARPOV M.I., KIIKO V.M.</i> Nickel-based multilayer composite reinforced by intermetallic layers	101
<i>KORSHUNOV A.I., SMOLYAKOV A.A., KRAVCHENKO T.N., KAGANOVA I.I.</i> Influence of the equal-channel angular pressing on mechanical properties of the Ti _{49.4} Ni _{50.6} alloy	109
<i>STEFANOVICH L.I., TEREKHOVA J.V., YURCHENKO V.M., ARTEMOV A.N., EFROS N.B., DERYAGIN A.I., VARYUKHIN V.N., RUSAKOV V.F., EFROS B.M.</i> Kinetics of segregation in chromium-nickel steels under severe plastic deformation	117
<i>STOLYAROV V.V.</i> Deformation behavior of titanium alloys during tension with pulsed current transmission	126
<i>SPUSKANYUK V.Z., GANGALO A.N., DAVYDENKO A.A.</i> Influence of the equal-channel angular pressing conditions on billet strain rate	134
<i>AUTHOR'S INDEX 2010</i>	148

Зміст

XI Міжнародна конференція «Високий тиск – 2010. Фундаментальні та прикладні аспекти»	7
<i>УТЯШЕВ Ф.З.</i> Умови спільності пластичної деформації і граничного подрібнення зерен в металах	10
<i>ПОДРЕЗОВ Ю.М.</i> Структурна чутливість параметрів зміцнення	21
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.</i> Простий зсув металів: що це таке?	40
<i>MISIUK A., BARCZ A., ULYASHIN A., PRUJSZCZYK M., BAK-MISIUK J., FORMANEK P.</i> Дефекти в Si:N, обробленому при високих температурах і тисках, що виявляються внаслідок травлення в дейтерієвій плазмі	53
<i>ГРЕЧНЄВ Г.Є., ДЕСНЕНКО В.А., ФЕДОРЧЕНКО А.В., ПАНФІЛОВ А.С., ГНАТЧЕНКО С.Л., ЖУРАВЛЬОВА І.П., ВОЛКОВА О.С., ВАСИЛЬЄВ А.Н., ЦУРКАН В.В.</i> Вплив тиску на електронну будову та магнітні властивості надпровідників на основі заліза з високими значеннями T_C	60

ТАРАСЕНКО Т.М., КРАВЧЕНКО З.Ф., КАМЕНЄВ В.І., ГАЛЯС А.І., ДЕМИДЕНКО О.Ф., ІГНАТЕНКО О.В., МАКОВЕЦЬКИЙ Г.Й., ЯНУШКЕВИЧ К.Й. Кристалічна структура та магнітні властивості нанорозмірних порошків і плівок мультифероїка BiMnO_3 : вплив тиску та заміщення лантаном	70
ЗАВГОРОДНИЙ А.А., САМОЙЛОВ О.В., ВОВК Р.В., ОБОЛЕНСЬ- КИЙ М.О., НАЗІРОВ З.Ф., ПЕТРЕНКО О.Г., PINTO SIMOES V.M. Деякі особливості поздовжньої провідності монокристалів $\text{Y}_{1-z}\text{Pr}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з різним вмістом празеодиму	80
ДОБРОМИСЛОВ А.В., ТАЛУЦ Н.І., КОЗЛОВ Е.А., ГУНДИРЕВ В.М., ПОНОСОВ Ю.С. Особливості фазових перетворень в кварці під дією ударних хвиль, що сферично сходяться	96
КОРЖОВ В.П., КАРПОВ М.І., КИЙКО В.М. Багатошаровий ком- позит на основі нікелю, армований інтерметалідними шарами	101
КОРШУНОВ А.І., СМОЛЯКОВ А.А., КРАВЧЕНКО Т.Н., КАГАНО- ВА І.І. Вплив рівноканального кутового пресування на механічні властивості сплаву $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$	109
СТЕФАНОВИЧ Л.І., ЮРЧЕНКО В.М., ТЕРЕХОВА Ю.В., АР- ТЕМОВ А.М., ЕФРОС Н.Б., ДЕРЯГІН А.І., ВАРЮХІН В.М., РУСА- КОВ В.Ф., ЕФРОС Б.М. Кінетика сегрегації в хромонікелевих ста- лях в умовах інтенсивної пластичної деформації	117
СТОЛЯРОВ В.В. Деформаційна поведінка титанових сплавів під час розтягування з пропусканням імпульсного струму	126
СПУСКАНЮК В.З., ГАНГАЛО О.М., ДАВИДЕНКО О.А. Вплив умов рівноканального кутового пресування на швидкість дефор- мації заготовок	134
АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК ЗА 2010 РІК	148

**XI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ВЫСОКИЕ ДАВЛЕНИЯ – 2010.
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ»**

С 26 по 30 сентября 2010 г. в туристско-оздоровительном комплексе «Судак» г. Судак АР Крым проходила XI Международная конференция «Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты».

В конференции приняли участие 95 ученых: из Украины (53), России (40), Польши (2). Сделано 9 пленарных докладов, 35 секционных звуковых и 136 стендовых. Работа проходила в рамках 4 секций звуковых и стендовых докладов:

- физические свойства твердых тел под давлением;
- интенсивные пластические деформации;
- консолидация под давлением;
- технологии обработки давлением перспективных материалов.

Представлены новые результаты по исследованию влияния высоких давлений в сочетании с другими воздействиями (тепловыми, деформационными, электрическими, магнитными и ударно-волновыми) на структуру и физико-механические свойства металлов, сплавов, полимеров, керамики.

Отмечалось, что со времени предыдущей конференции получили существенное развитие представления об особенностях механики интенсивной пластической деформации (ИПД). Имеется значительное продвижение в области практического применения ИПД. В Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины, Белгородском государственном университете (Россия) и Уфимском государственном авиационном техническом университете (Россия) созданы первые опытно-промышленные технологические участки по выпуску нанотитана медицинского назначения. В Уфе организовано опытно-промышленное производство нанотитановых прутков на базе ОАО «Наномет». Подготовлены и читаются курсы лекций по ИПД и наноматериалам. В этом направлении активно работают, в частности, Донецкий национальный университет, Донецкий национальный технический университет, Белгородский государственный университет, Московский институт стали и сплавов и Уфимский государственный авиационный технический университет.

Конференция продемонстрировала высокий уровень исследований по влиянию давления на электронные состояния переходных металлов. Эти работы весьма важны для создания запоминающих устройств на молекулярном уровне.

На конференции было представлено современное оборудование для физических экспериментов под давлением, а именно камеры высокого давления для магнитных, резистивных, мессбауровских, рентгеноструктурных и оптических исследований. Отмечалось, что ряд разработок украинской науки в последнее время получил широкое распространение во всем мире, например методика инициирования и исследования фазовых превращений, происходящих в твердом теле при индентировании.

Большое внимание уделено терминологии в области наноматериалов и нанотехнологий, в частности объемных наноструктурных материалов, полученных с использованием методов ИПД. Их особенностью является формирование, наряду с зерном субмикронных размеров, различных наноструктурных элементов (неравновесных границ зерен, дислокационной субструктуры, зернограничных сегрегаций и вакансий), определяющих свойства таких материалов. Это отражает сущность нового нанотехнологического направления – деформационных нанотехнологий.

Конференция продемонстрировала высокую активность исследований, посвященных интенсивным пластическим деформациям, необходимость развития новых принципов ИПД. Недавние открытия в этой области связаны с обнаруженными аномально быстрым массопереносом, турбулентным характером движения при ИПД, разработкой принципов структурного дизайна с целью повышения свойств материалов, включая эксплуатационные.

Участники конференции пришли к следующему

- В настоящее время наиболее актуальными являются такие области исследований: вопросы механики материалов при ИПД; массоперенос и аномальная диффузия при ИПД; комбинирование ИПД и традиционных методов ОМД; многофункциональные и эксплуатационные свойства наноматериалов, полученных методами ИПД.

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

- Следует расширить спектр физических методов исследования, направленных на установление природы необычных явлений, наблюдаемых при ИПД, таких как аномально быстрый массоперенос, турбулентный характер движения в твердых телах и т.д.

- Необходимо развивать фундаментальные исследования по выявлению физических механизмов процессов, происходящих при больших пластических деформациях, и их моделированию на различных масштабных уровнях.

- Для практической реализации целесообразно продолжить и активизировать исследования с целью как создания новых методов обработки и технологий, так и развития традиционных, позволяющих повысить их эффективность, уменьшить себестоимость продукции. Привлекать к работе в конференции конструкторов и разработчиков новой техники высокого давления, а также промышленников и потенциальных инвесторов.

- Рекомендовать конференции новое название «Физика высоких давлений и деформаций».

- Конференция отметила, что журнал «Физика и техника высоких давлений» в настоящее время широко известен и цитируем на всем постсоветском пространстве, а также за рубежом. Публикация в журнале является престижной в кругах специалистов по физике и технике высоких давлений.

Журнал входит в перечень ВАК Украины и Беларуси. Конференция считает необходимым предпринять шаги по включению его в перечень ВАК России.

PACS: 62.20.Fe

Ф.З. Утяшев

УСЛОВИЯ СОВМЕСТИМОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПРЕДЕЛЬНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЕРЕН В МЕТАЛЛАХ

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

На основе фундаментального принципа пластической деформации – условий ее совместности – показана закономерность прохождения фрагментации материала при интенсивной пластической деформации (ИПД). Выявлены важная роль поворотной составляющей тензора дисторсии в структурообразовании и основное условие формирования фрагментов минимальных размеров. Рассмотрены возможные варианты учета поворотной составляющей при определении накопленной деформации в разных методах ИПД.

Ключевые слова: дисторсия, деформация, поворот, плотность дислокаций; области разориентации: фрагмент, блок, ячейка, субзерно, полоса, зерно

Введение

Для получения объемных наноструктурных полуфабрикатов из металлов и сплавов используют методы ИПД. Важной особенностью таких методов является возможность накопления в заготовке при температуре ниже температуры рекристаллизации большой (не менее 6–8) степени деформации [1]. К методам ИПД иногда относят обычные методы обработки металлов давлением, такие как прокатка, волочение, прессование, которые в определенных условиях также позволяют обрабатывать металлы [2] с большими степенями деформации. Однако между обычными методами деформации и ИПД существует принципиальное отличие. Оно заключается в том, что первые приводят к формированию преимущественно субзеренной структуры, а вторые – зеренной, что наделяет такие нанозернистые материалы особенно высокими физико-механическими свойствами. Указанное отличие обусловлено тем [3], что при ИПД применяется немонокотонная деформация, между тем как при обычных методах – монотонная.

В данной работе на базе фундаментального принципа, известного как условие совместности пластической деформации, показано, что измельчение зерен – это закономерность, присущая всем методам холодной деформации материалов с большими степенями, и она может быть использована как при зеренном, так и при субструктурном упрочнении материалов. Для теорети-

ческого обоснования этого положения используется не классическая система уравнений совместности Сен-Венана, справедливая для небольших степеней деформаций, а совместность в отношении тензора дисторсии, который учитывает также поворотную моду деформации, влияющую на структурообразование. Рассматриваются условия структурной совместности деформации и формирования предельно измельченных зерен.

1. Обобщенное представление условия совместности деформации

В теории обработки металлов давлением классические условия совместности деформации обычно представляют в виде системы дифференциальных уравнений, связывающих компоненты тензора деформации. Однако такое представление допустимо лишь для малых деформаций ($\epsilon \ll 1$). При больших деформациях необходимо учитывать также влияние на структурообразование относительных поворотов частей тела [4].

В этой связи рассмотрим общий случай пластического течения сплошного твердого тела. Умозрительно представим в нем наличие до деформации пространственной сетки линий в виде декартовых координат, привязанных к материальным точкам тела. Пусть далее под воздействием произвольной системы сил и моментов тело подвергнется пластической деформации, в ходе которой произойдут относительные перемещения материальных точек. Тогда изначально прямые линии сетки приобретут некоторый изгиб и кручение, а сетка и материал в целом подвергнутся дисторсии – искажению. Если материал кристаллический, то в нем в качестве координатной сетки можно использовать «естественные» линии – кристаллографические оси, которые в процессе деформаций тоже подвергаются дисторсии.

По определению тензор дисторсии $\hat{\beta} = \text{grad} \mathbf{u}$, где \mathbf{u} – вектор перемещения точки. В чистых деформированных металлах участками значительной дисторсии становятся скопления дислокаций и формирующиеся на их базе границы блоков, полос, зерен, где градиент изгиба-кручения кристаллической решетки пропорционален величине угловой разориентировки указанных областей разориентации, отнесенной к 1–2 межатомным расстояниям – толщине границ.

Учитывая тождество $\text{rot grad} \mathbf{u} \equiv 0$, условие совместности в отношении $\hat{\beta}$ имеет вид

$$\text{rot} \hat{\beta} = \nabla \times \hat{\beta} = 0. \quad (1)$$

Заменяя в (1) тензор дисторсии $\hat{\beta}$ суммой $\hat{e} + \hat{\omega}$, где \hat{e} – тензор деформации (симметричная часть $\hat{\beta}$), а $\hat{\omega}$ – тензор поворота (несимметричная часть $\hat{\beta}$), получим:

$$\text{rot}(\hat{e} + \hat{\omega}) = \text{rot} \hat{e} + \text{rot} \hat{\omega} = 0. \quad (2)$$

Уравнения (1), (2) справедливы также и для кристаллических материалов в их континуальном приближении. Вместе с тем без указанного допущения ком-

поненты в уравнении (2) для кристаллических материалов могут быть представлены в виде [5]:

$$\begin{aligned}\hat{e} &= \sum_{k=1} \rho_k \lambda_k \hat{T}_k, \\ \hat{\omega} &= \sum_{k=1} \rho_k \lambda_k \hat{R}_k,\end{aligned}\tag{3}$$

где диады $\hat{T}_k = 0.5(\mathbf{n}\mathbf{b} + \mathbf{b}\mathbf{n})_k$ и $\hat{R}_k = 0.5(\mathbf{n}\mathbf{b} - \mathbf{b}\mathbf{n})_k$ – соответственно симметричная и несимметричная части тензора для k -й системы скольжения; ρ_k – плотность дислокаций; λ_k – средняя длина пробега дислокаций; \mathbf{n} , \mathbf{b} – соответственно нормаль к плоскости скольжения и вектор Бюргерса для k -й системы скольжения в зерне.

Отметим, что из (2) следует, что поворот, обусловленный дислокационным скольжением, приводит к реактивному повороту, осуществляемому частичными дисклинациями.

2. Структурные условия совместности деформации

Вышеприведенные уравнения справедливы для локальных областей твердого тела. Для тела в целом необходима совместность деформации для всех его частей. В идеальном случае такая совместность обеспечивается равенством между составляющими тензора дисторсии, а также между их производными по времени для N -го количества точек или зерен, из которого состоит тело. Однако в случае поликристалла для этого необходимо, чтобы в каждом зерне действовало не менее 5 систем скольжения дислокаций либо поликристалл состоял из мелких зерен, разделенных достаточно большим множеством границ, по которым могут осуществляться сдвиги и повороты подобно тому, как это происходит при сверхпластической деформации [3]. Обычно же поликристаллические материалы отличаются крупнозернистым строением с пренебрежимо малой долей границ зерен и двумя-тремя системами скольжения в их объеме. Вследствие этого для таких материалов условия совместности деформации определяются не равенствами между соответствующими компонентами дисторсии, а равенствами их сумм:

$$\hat{e}_1 + \hat{\omega}_1 = \hat{e}_2 + \hat{\omega}_2 = \dots = \hat{e}_n + \hat{\omega}_n = \hat{e} + \hat{\omega}.\tag{4}$$

Небольшие деформации ($e < 1$). В этом случае условие совместности отражает принцип Поляни–Тейлора в отношении тензора деформации, утверждающий, что форма и размеры зерен в процессе деформации в среднем по образцу изменяются так же, как образец в целом. Поэтому при однородном растяжении относительное удлинение зерен соответствует относительному изменению длины прутка. Для субзерен этот принцип выполняется менее строго – субзерна удлиняются в направлении вытяжки, но в меньшей мере, чем образец, что связано с миграцией и нестабильностью их малоугловых границ.

В отношении тензора поворота принцип совместности обычно не рассматривается, хотя с его проявлением, по-видимому, связаны распределение

угловых разориентировок границ фрагментов и перетекстуровка материала при немонотонном деформировании. К классическому подтверждению принципа совместности в отношении $\hat{\omega}$ можно отнести результаты экспериментов Р. Кана [6] по изгибу пластины цинка. При такой деформации в пластине образуются полигоны (блоки) с формой в виде трапеций, у которых меньшие основания образуются в области сжатия пластины, а большие – в области ее растяжения. При этом общая для каждой двух блоков-трапеций боковая сторона представляет собой малоугловую границу, образованную стенкой краевых дислокаций, и в сумме угловые разориентировки таких границ соответствуют углу изгиба пластины.

Большие деформации. При больших деформациях исходные равноосные зерна и субзерна в металлах исчезают, и вместо них возникают полосовые структуры – деформационные, переходные микрополосы, внутри которых содержатся слоборазориентированные ячейки и блоки. В направлении вытяжки размеры полос не согласуются с удлинением заготовки, что связано с их дроблением вследствие поперечных возмущений [7]. По толщине, т.е. в поперечном направлении, размеры полос зависят от радиуса кривизны поворота материала в очаге деформации [4,8]. В среднем изменение толщины полос при квазимонотонных деформациях можно принять соответствующим принципу Поляни–Тейлора, тогда кинетика их образования [8], идущая в направлении замены толстых полос более тонкими, согласуется с экспериментом. Однако при сложном нагружении, приводящем к немонотонному деформированию, выявить закономерности мезоструктурных изменений (на уровне полос, зерен, субзерен), соответствующих макроскопической деформации материала, практически невозможно ввиду изменения направления главных деформаций – следа тензора. Решить такую задачу можно, если использовать представления о «самоорганизации» структуры, происходящей в материале, с целью сохранения его сплошности или, иначе, обеспечения совместности деформации.

Структурное обеспечение совместности. Начиная от относительно малых (0.2–0.3) и до больших деформаций, характерных для ИПД, структурные изменения в материалах обусловлены эволюцией линейных дефектов, прежде всего дислокаций. В отношении последних условие совместности деформации можно представить в виде

$$\sum_{k=1}^N \text{rot}(\hat{e} + \hat{\omega}) = \sum_{k=1}^N \text{rot} \left(\sum \rho_k \lambda_k \hat{T}_k + \sum \rho_k \lambda_k \hat{R}_k \right) = 0. \quad (5)$$

Формальное определение структурных изменений

в поликристалле, отвечающих условию совместности (5), связано в первую очередь с трудностью выбора конкретной траектории движения дислокаций и зависимости нарастания их плотности в материале. Принимая во внимание, что плотность дислокаций и их пробег при деформации не могут быть равны нулю, из вышеприведенных формул диад \hat{T}_k и \hat{R}_k следует, что

условие совместности выполнится, если сумма тензорных произведений векторов, характеризующих траектории перемещения дислокаций в металлическом материале, равна нулю, т.е.

$$\sum \mathbf{n}\mathbf{b} = 0. \quad (6)$$

Условию (6) удовлетворит траектория перемещения дислокаций в виде ломаной (зигзагообразной) линии, многократно пересекающей прямую линию, в направлении которой осуществляется макросдвиг. Образ такой траектории обусловлен тем, что плоскость макросдвига образца задается внешним напряжением и она не совпадает с плоскостями, по которым в кристаллических решетках зерен скользят дислокации.

Для таких траекторий известно уравнение [4], позволяющее оценить плотности ρ_g и ρ_f дислокаций, необходимых для осуществления одинакового сдвига соответственно в крупнозернистом и слабоориентированном субзернистом материале:

$$\rho_g / \rho_f = \sum_{i=1}^{M^f} \cos \alpha_i^f / \sum_{i=1}^{M^g} \cos \alpha_i^g, \quad (7)$$

где α_i^f и α_i^g – углы наклона i -го отрезка зигзагообразной линии соответственно в субзернистом и крупнозернистом материале по отношению к направлению сдвига. В крупнозернистом металле отрезки траектории образуют большие углы между собой и с линией сдвига, а в слабоориентированном поликристалле из-за существенно меньших размеров и угловых разориентировок субзерен отрезки траекторий дислокаций слегка повернуты относительно друг друга и почти совпадают с линией сдвига. В результате отношение ρ_g/ρ_f достигает значения $\sim 10^3$. Отметим, что во столько же раз по порядку величины наблюдается повышение плотности дислокаций в предварительно отожженных крупнозернистых металлах после их относительно небольшой (~ 0.3 – 0.4) деформации [9].

Причина существенно большей плотности дислокации, необходимой для деформации крупнозернистого материала, обусловлена не только существенным несовпадением траекторий движения дислокаций в зернах с направлением макросдвига, но и тем, что границы зерен являются непреодолимым препятствием для перемещения дислокаций из одного зерна в другое. Это приводит к нарушению условий совместности деформации в границах зерен, накоплению дислокаций в зернах и вследствие этого к росту напряжений.

Выход из такой ситуации разрешается тем, что возникшие в зернах скопления зарядовых¹ дислокаций «расходятся» не столько на совершение сдвига, сколько на подготовку условий для его дальнейшего развития в ходе осуществления большой деформации. Суть такой подготовки заключается в

¹ Такие дислокации называют также избыточными или геометрически необходимыми [9].

том, что взамен исходного множества непреодолимых для дислокаций большеугловых границ из образующихся уже после относительно небольших деформаций ($e \geq 0.2-0.3$) скоплений дислокаций в зернах формируется новое, превосходящее прежнее, множество малоугловых границ, легко преодолеваемых дислокациями. В первом приближении разориентировка таких малоугловых границ определится как $\varphi_f = \varphi_g M^g / M^f \sim 0.01 \text{ rad}$, что согласуется с минимальными по порядку величины оценками разориентировок фрагментов в металлических материалах [9].

Таким образом, в крупнозернистых металлах при большой пластической деформации условия ее совместности реализуются путем фрагментации их структуры. Этот процесс относят к самоорганизующемуся в том понимании, что металл преобразует свою структуру так, чтобы обеспечить совместность деформации и тем самым сохранить сплошность.

3. Размеры малоугловых фрагментов и зерен

Во всех случаях образование новых областей разориентации (зерен, субзерен, полос) представляет собой релаксационный процесс формирования их границ из возникших при деформации скоплений решеточных дислокаций. Известны два основных механизма преобразования таких скоплений в большеугловые границы. Один реализуется путем поглощения дислокационными скоплениями потока решеточных дислокаций. Другой осуществляется в результате перемещений по плотным скоплениям дислокаций серий краевых и винтовых сегментов (диполей) петель частичных дисклинаций. В обоих механизмах образование большеугловых границ связано с эволюцией зарядовых дислокаций, которые преобразуются в границы либо вследствие встраивания в них однозначных решеточных дислокаций, либо в результате перемещения по скоплениям зарядовых дислокаций частичных дисклинаций, представляющих собой сильно взаимодействующие коллективные формы зарядовых дислокаций. Поэтому в качестве «универсальной» структурной характеристики, зависящей от деформации и влияющей на измельчение зерен, целесообразно использовать зарядовую ρ' или тензорную α плотности дислокаций. Между собой эти параметры связаны соотношением $\alpha = b\rho'$, и их особенностью является то, что они характеризуют кривизну-кручение кристаллической решетки, которая при преобразовании скоплений дислокаций в границы сохраняется и даже накапливается. Поэтому, несмотря на то, что дислокации при слиянии ядер в границах становятся неразличимыми, их тензорная плотность остается актуальным параметром структуры, и в отношении тензора плотности дислокаций условие совместности имеет вид [11]:

$$\text{div} \hat{\alpha} = \nabla \times \hat{\alpha} = 0. \quad (8)$$

Физический смысл (8) означает, что внутри деформируемого объема нет источников дислокаций, которые бы изменили избыточную плотность зарядо-

вых дислокаций, т.е. кривизну-кручение кристаллической решетки. Решеточные дислокации рождаются замкнутыми петлями, обход которых по охватывающему их контуру дает нулевую кривизну [12]. Кривизна-кручение накапливается тогда, когда на поверхность материала и зерен выходит не вся петля, а ее сегменты, и/или когда поверхность рождает сегменты (полу-петли) дислокаций.

С учетом этого обстоятельства условие совместности для решеточных дислокаций можно записать также в виде формулы Остроградского–Гаусса:

$$\iiint_V \nabla \times \mathbf{b} dV = k_{em} \iint_A \mathbf{b} dA, \quad (9)$$

где V и A – соответственно объем и площадь поверхности деформируемого металла, k_{em} – коэффициент выхода сегментов петель дислокаций на поверхность. Очевидно, что $0 < k_{em} < 1$, поскольку при $k_{em} = 0$ деформации не возможны (сдвиг завершается лишь тогда, когда дислокации выходят на поверхность), а равенство $k_{em} = 1$ не согласуется с опытом, поскольку не все дислокации выходят на поверхность.

При холодной деформации тепловые флуктуации малы, поэтому выход дислокаций на поверхность возможен лишь под воздействием напряжений. Кроме того, в этих условиях наблюдают образование более высоких плотностей дислокаций, чем при горячей деформации. Исходя из этих соображений, а также из компромисса между реализацией принципа максимума работы пластической деформации и максимального скопления в материале дислокаций, получим, что $k_{em} = 0.5$. Отсюда справедливо равенство, приведенное в [13], между относительным приращением внешней поверхности Δk и тензорной плотностью дислокаций:

$$\Delta k = \frac{\Delta A}{V} = \frac{Nbl}{V} = \rho' b = \alpha, \quad (10)$$

где N и l – число и длина сегментов дислокационных петель, вышедших на поверхность. В ряде работ [4,8,13,14] показано, что накопленная тензорная плотность (кривизна-кручение) $\sum \alpha$ возрастает с увеличением степени деформации и с уменьшением размеров образца, при этом минимальный средний размер формируемых фрагментов определится как

$$d_{min}^f = \frac{\theta_{min}}{(\sum \alpha)_{max}}, \quad (11)$$

где θ – угол разориентировки границ.

4. Об эквивалентности деформации

Тензорное описание деформации для практики неудобно. Важным технологическим параметром для методов ИПД является степень деформации материала, применяемая для заданного измельчения зерен. Однако для вычис-

ления степени деформации используют разнообразные формулы как для одного, так и для разных методов ИПД, которые дают сильно отличающиеся результаты [15].

С точки зрения формоизменения тела при деформации для определения ее степени достаточно использовать обычный подход, основанный на анализе тензора скорости деформации. Степень деформации при этом определяют как интеграл интенсивности тензора скорости деформации ξ_e :

$$e = \int_0^t \xi_e dt = \int_0^t \sqrt{2\xi_{ij}\xi_{ij}/3} dt, \quad (12)$$

где t – время, ξ_{ij} – компоненты девиатора скорости деформации.

По этой формуле в [3] были определены истинные деформации для разных схем:

при растяжении

$$e = \int_0^t v dt / L = \int_{L_0}^{L_k} dL / L = \ln(L_k / L_0) = 2 \ln(R_0 / R_k), \quad (13)$$

при равноканальном угловом (РКУ) прессовании

$$e = \frac{\text{tg} \gamma}{\sqrt{3}} = \frac{S}{\sqrt{3}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \text{ctg} \frac{\phi}{2}, \quad (14)$$

при кручении

$$e = \int_0^t \left[r\omega / (L\sqrt{3}) \right] dt = r / (L\sqrt{3}) \int_0^t \omega dt = r\varphi / (L\sqrt{3}). \quad (15)$$

При кручении под давлением (кручении с равномерным сжатием)

$$e = \int \xi_e dt = \int \frac{1}{L} \sqrt{v^2 + \frac{r^2 \omega^2}{3}} dt. \quad (16)$$

Поворотная компонента дисторсии заметный вклад в формоизменение тела не вносит, поэтому в таком геометрическом представлении деформации она во внимание не принимается. Однако, как показано выше, поворотная мода влияет на структурообразование, и в этом аспекте ее необходимо учитывать.

Возможны несколько подходов при оценке вклада поворота в деформацию материала². Один из них – это оценка поворота как независимой моды деформации, поскольку, вообще говоря, поступательное и вращательное перемещение – это различные виды движения. Такую оценку нередко используют при кручении под давлением, указывая число оборотов образца. При этом важно также указывать относительную величину поворота ω/l , где ω –

² Более правильно говорить о вкладе поворота в дисторсию материала.

угол поворота, l – длина (толщина диска), на которой происходит поворот материала. Поскольку в общем случае поворот характеризует тензор изгиба-поворота $\chi = \text{grad } \hat{\omega}$, от которого зависят размеры фрагментов, то очевидно, что компоненты χ с ростом l при заданном угле ω будут уменьшаться, как и среднее значение кривизны $k = 1/R = \omega/l$ осей кристаллической решетки. Размер фрагментов d в таком случае будет большим, поскольку он обратно пропорционален кривизне $d = \omega/k$. Поэтому для формирования небольших фрагментов необходимы большие градиенты угла поворота, т.е. большие углы поворота на малых расстояниях.

Другой подход в оценке деформационного вклада поворота привлекателен тем, что он основан на обычной практике, при которой тензор деформации заменяется одним скалярным инвариантом – истинной степенью деформации. Такой прием возможен и по отношению к дисторсии в целом. Для этого, как обычно, определяется корень квадратный из второго инварианта тензора деформации, и эта величина представляет собой истинную степень деформации e^e , обусловленную формоизменением тела. Кроме того, необходимо определить «довесок» к истинной степени деформации, который возникает из-за поворотной составляющей дисторсии. В механическом представлении тензор поворота не вносит вклад в активную деформацию (формоизменение) материала, поскольку этот тензор антисимметричен и компоненты на его главной диагонали равны нулю, что означает отсутствие линейной деформации (растяжение или сжатие) тела. Однако необходимо заметить, что указанные нули в матрице этого тензора получают формально – вычитая из прямой матрицы тензора дисторсии транспонированную матрицу. В физическом представлении это означает проявление при повороте существенно немонотонного характера деформации. К такой деформации, как известно, относят изменение направления линейной деформации на 180° . Примером существенно немонотонной деформации является однородное растяжение цилиндрического образца, сменяющееся последующим его сжатием в направлении той же оси. В случае, когда удлинение и сжатие одинаковы, абсолютная результирующая деформация образца будет равна нулю, между тем как истинная деформация определится удвоенным значением $\ln(L_k/L_0)$. Аналогичная ситуация, но не на макро-, а на мезоуровне возникает при поворотах, поскольку к ним приводит перемещение диполей (петель) дисклинаций. В работе [9] показано, что типичные расстояния между дисклинациями диполя составляют порядка $0.1 \mu\text{m}$, а величина сдвигов определяется значениями, составляющими десятки векторов Бюргерса для каждого диполя. Суммируя эти сдвиги так же, как и при существенно немонотонной деформации, можно вычислить вклад ротационной компоненты в деформацию. В качестве выражения, ориентировочно оценивающего степень деформации за счет ротационной моды, можно использовать соотношение, предложенное В.В. Рыбиным [9]:

$$e^\omega = 0.5 \sum F_p \theta,$$

где F_p – фактор, аналогичный фактору Шмида, θ – угол разориентировки границ.

Отметим следующее: условие совместности деформации показывает, что сумму угловых разориентировок границ можно приравнять к сумме макроскопических углов поворота образца. Очевидно, что использование такого подхода позволяет получать более правдоподобные значения накопленной деформации в методах ИПД, которые приводят к формированию в одинаковых материалах не сильно отличающихся по размерам зерен. В частности, размеры зерен после кручения под давлением в одном и том же материале обычно в 2–3 раза меньше, чем после РКУ-прессования, что, как показано в [8], связано с масштабным фактором. Однако, поскольку при оценке степени деформации при РКУ-прессовании вклад поворота не учитывается, это приводит к вопиющему (на порядок) различию со значением накопленной деформации при кручении под давлением, где степень деформации определяется по углу поворота.

Третий подход позволяет оценить накопленную деформацию, как показано в работе [14], по формуле

$$e = 2 \ln \frac{k}{k_0} = 2 \ln \frac{A}{A_0}. \quad (17)$$

В случае однородного растяжения отношение $k/k_0 = R_0/R$, и формула (17) приобретает классический вид (13).

При сложных процессах степень деформации может быть определена на основе условия совместности деформации в отношении кривизны-кручения, накапливаемой в кристаллической решетке. Согласно этому условию, как уже отмечалось, приращение тензорной плотности дислокаций, характеризующее кривизну-кручение кристаллической решетки, увеличивается при деформации так же, как и площадь поверхности деформируемого тела. Это позволяет использовать зависимость $\alpha = f(e, R)$ для определения степени деформации [14].

Заключение

Структурным откликом на условие совместности деформации при ИПД является фрагментация металла. Минимальные размеры фрагментов образуются в металле при накоплении максимальной тензорной плотности. Для этого и для повышения угловых разориентировок фрагментов важно активно повышать вклад поворотной составляющей дисторсии.

1. Р.З. Валиев, ФТВД **18**, № 4, 12 (2008).
2. Рекристаллизация металлических материалов, Ф. Хесснер (ред.), Металлургия, Москва (1982).
3. О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев, Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов, Наука, Москва (2002).

4. Ф.З. Утяшев, Современные методы интенсивной пластической деформации, РИК УГАТУ, Уфа (2008).
5. В.В. Рыбин, Вопросы материаловедения № 1, 11 (2002).
6. Физическое металловедение, Р. Кан (ред.), Мир, Москва (1968).
7. Дж. Мартин, Р. Доэрти, Стабильность микроструктуры металлических систем, Атомиздат, Москва (1978).
8. Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб, ФММ **104**, 605 (2007).
9. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
10. Н.А. Конева, Н.А. Попова, Л.И. Тришкина, Э.В. Козлов, Изв. вузов. Физика **52**, № 9, 5 (2009).
11. Р. де Вит, Континуальная теория дисклинаций, Мир, Москва (1977).
12. М.А. Штремель, Прочность сплавов, МИСИС, Москва (1997), ч. 1.
13. F.Z. Utyashev, G.I. Raab, Rev. Adv. Mater. Sci. № 11, 137 (2006).
14. Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб, КШП № 11, 13 (2008).
15. F.Z. Utyashev, F.U. Enikeev, V.V. Latysh, Ann. Chim. Fr. **21**, 379 (1996).

Ф.З. Утяшев

УМОВИ СПІЛЬНОСТІ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ І ГРАНИЧНОГО ПОДРІБНЕННЯ ЗЕРЕН В МЕТАЛАХ

На основі фундаментального принципу пластичної деформації – умов її спільності – показано закономірність проходження фрагментації матеріалу при інтенсивній пластичній деформації (ІПД). Виявлено важливу роль поворотної складової тензора дисторсії в структуроутворенні і основну умову формування фрагментів мінімальних розмірів. Розглянуто можливі варіанти контролю поворотної складової при визначенні накопиченої деформації в різних методах ІПД.

Ключові слова: дисторсія, деформація, поворот, щільність дислокацій; області розорієнтації: фрагмент, блок, ячейка, субзерно, смуга, зерно

F.Z. Utyashev

COMPATIBILITY CONDITIONS FOR PLASTIC DEFORMATION AND ULTIMATE REFINEMENT OF GRAINS IN METALS

Basing on plastic-deformation fundamental principle – the compatibility conditions, the refinement of material under severe plastic deformation (SPD) is shown to be regular. The importance of distortion-tensor rotary component in structurization as well as the primary condition for the formation of fragments of minimal size have been determined. Possible variants of allowing for the rotary component in determining the accumulated strain by different SPD methods have been considered.

Keywords: distortion, deformation, rotation, dislocation density, reorientation region: fragment, block, cell, subgrain, strip, grain

PACS: 62.20.Fe

Ю.Н. Подрезов

СТРУКТУРНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПАРАМЕТРОВ УПРОЧНЕНИЯ

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

Рассмотрено влияние параметров исходной структуры (размера зерна, количества углерода в сталях, объемной доли дисперсных частиц и пор) на закономерности формирования кривых упрочнения. Кривая упрочнения рассматривается как отображение структурных перестроек, происходящих в материале в процессе деформирования, а ее чувствительность к структурным параметрам свидетельствует о влиянии исходной структуры на коллективные процессы взаимодействия между дефектами и, как следствие, на формирование конечной деформационной наноструктуры.

Ключевые слова: деформационное упрочнение, механические свойства, структурная инженерия, нанозерна, интенсивная пластическая деформация

Введение

Исследование закономерностей влияния структуры материала на поведение кривой деформационного упрочнения является одним из важнейших направлений теории прочности, поскольку на основании этих знаний можно предсказывать структурную чувствительность всех механических свойств, снимаемых с кривой нагружения (предела текучести, предела прочности, равномерной деформации и т.п.). Признавая несомненную важность этого направления, в настоящей статье мы остановимся на несколько ином аспекте данной проблемы. Кривая упрочнения будет рассматриваться нами как отображение структурных перестроек, происходящих в материале в процессе деформирования, а ее чувствительность (или нечувствительность) к параметрам исходной структуры материала – как свидетельство того, влияет ли исходная структура материала на коллективные процессы взаимодействия между дефектами и, как следствие, на формирование конечной деформационной наноструктуры.

Именно чувствительность к структурным перестройкам дает основание привлечь результаты механических испытаний для разработки принципов структурной инженерии деформированных материалов. Согласно теории деформационного упрочнения формирующаяся кривая напряжение–деформа-

ция в точности отображает структурные перестройки. В рамках параболической [1,2] и кинетической [3] теорий упрочнения это положение подтверждается совпадением стадий кривых упрочнения и структурных перестроек.

Для проведения сравнительного анализа воспользуемся постулатом Коттрелла–Стокса [4] о подобии кривых деформационного упрочнения, согласно которому кривые упрочнения, полученные при температурах T_1 и T_2 , считаются подобными, если для любого деформирующего напряжения τ , взятого на кривых упрочнения при одинаковых степенях деформации, выполняется соотношение $\tau_1 G_2 / \tau_2 G_1 = \text{const}$, где G – модуль сдвига. Иными словами, в случае подобия кривых упрочнения после нормировки на величину модуля сдвига все кривые упрочнения должны сойтись в единую. Очевидно, что это может произойти в том случае, когда температура не влияет на коллективные процессы взаимодействия между дефектами при пластической деформации и, как следствие, на законы структурообразования. Поэтому данный постулат положен в основу термоактивационного анализа процессов, происходящих на разных стадиях деформационного упрочнения.

Примером такого анализа могут служить данные Зехетбауэра [5] (рис. 1), проанализировавшего кривые упрочнения алюминия, продеформированного кручением при разных скоростях и разных температурах (рис. 1). Из полученных данных следует, что в ГЦК-металлах чувствительность к температуре и скорости деформации проявляется на третьей стадии, а на второй и четвертой стадиях – отсутствует.

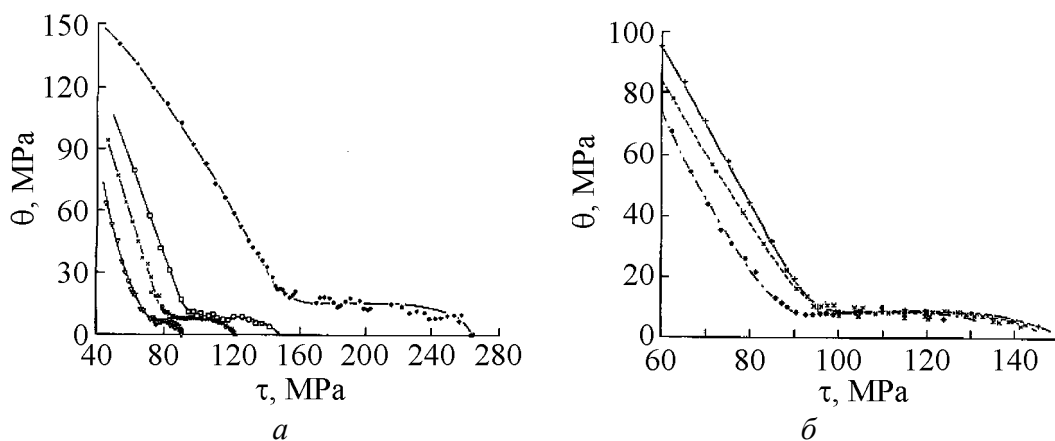


Рис. 1. Температурные (а) и скоростные (б) кривые упрочнения Al, полученные путем испытаний на кручение [5]; θ – скорость упрочнения

Влияние температуры и скорости на критериальный параметр упрочнения (напряжение Войце) для ГЦК-металлов (Al, Ag, Cu, Ni) рассмотрено Коксом и Мекингом в работе [3] и обобщено в виде графика (рис. 2).

Правомерность использования этого подхода для анализа влияния температуры на закономерности упрочнения ОЦК- (на примере рекристаллизованного молибдена) и ГПУ-металлов (на примере деформированного титана) продемонстрирована нами в работе [6]. Однако было отмечено, что для

этих классов материалов подобие проявляется после нормировки на предел текучести, зависимость которого от температуры для данного класса материалов значительно сильнее, чем зависимость модуля упругости.

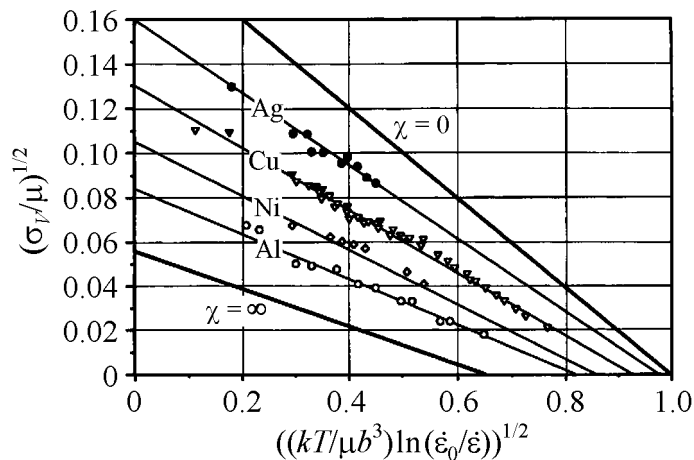


Рис. 2. Зависимость нормированного напряжения Войце от температуры и скорости деформации для разных ГЦК-металлов [3]

В данной работе принцип Коттрелла–Стокса используется для анализа влияния исходной структуры материала на конструирование нанозерен деформационной природы. В данном случае его можно переформулировать следующим образом: если изменение каких-либо параметров исходной структуры не изменяет характер кривой деформационного упрочнения, то вариация этого структурного параметра не повлияет на структурообразование в деформированном материале.

Влияние размера зерна на кривые деформационного упрочнения

Механизм влияния размера зерна на деформационное упрочнение детально рассмотрел Конрад в работе [7]. Он показал, что зависимость деформирующего напряжения от размера зерна при любой степени деформации подчиняется уравнению Холла–Петча

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_0 – вклад в напряжение течения других структурных факторов; K_y – коэффициент пропорциональности, который учитывает способность границ передавать деформацию; d – размер зерна.

Однако за пределом текучести структурная чувствительность напряжения течения определяется не эстафетным механизмом, а особенностями размножения дислокаций. При анализе Конрад исходил из аддитивности вклада разных факторов в формирование напряжения течения, выделяя отдельным слагаемым деформационное упрочнение $\sigma_{s,h}$, которое описывается уравнением Тейлора

$$\sigma_y = \sigma^* + \alpha G b \rho^{1/2}, \quad (2)$$

где σ^* – вклад в напряжение течения других структурных факторов; α – коэффициент, величина которого различна на разных стадиях; G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; ρ – плотность дислокаций.

Соотношение Холла–Петча вытекает из уравнения (2), если при данной степени деформации плотность дислокаций в материале пропорциональна обратному диаметру зерна. Такая зависимость может быть получена, если считать, что размер зерна влияет главным образом на среднюю длину свободного пробега. Выражая деформацию сдвига в виде

$$e = \rho b s \quad (3)$$

(где ρ – плотность дислокаций; s – среднее расстояние, на которое перемещаются дислокации) и считая в первом приближении

$$s \approx C d \quad (4)$$

(где C – постоянная), получаем искомую зависимость комбинацией уравнений (3) и (4):

$$\rho = \rho_0 + \frac{e}{b C d} \quad (5)$$

В данном случае ρ_0 – начальная плотность дислокации. Подставляя значение ρ в уравнение (2), получаем

$$\sigma_y = \sigma^* + \alpha G b \left(\rho_0 + \frac{e}{b C d} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Выделяя в уравнении (6) параметр σ_μ (вклад в напряжение течения исходных дислокаций), имеем

$$\sigma_y = \sigma^* + \sigma_\mu + \alpha G \left(\frac{b}{C} \right)^{1/2} e^{1/2} d^{-1/2} \quad (7)$$

С учетом $\sigma_0 = \sigma^* + \sigma_\mu$ приходим к уравнению, эквивалентному соотношению Холла–Петча, причем параметр K_y зависит от степени деформации:

$$K_y = \alpha G (b/C)^{1/2} e^{1/2} \quad (8)$$

Результаты экспериментальных исследований влияния размера зерна на деформационное упрочнение молибдена

Экспериментальная проверка описанной модели была проведена нами путем сопоставления кривых упрочнения рекристаллизованного молибдена с разным размером зерна. Материалом для исследования служил малолегированный сплав молибдена марки ЦМ6. Из исходной поковки диаметром 8 mm были изготовлены образцы на одноосное растяжение диаметром 3 mm и длиной рабочей части 15 mm. Эти образцы отжигали в вакуумной печи при разных температурах (1300–1700°C). Со стороны головки образца готовили шлифы, на которых измеряли размер зерна после отжига. Информация о влиянии температуры отжига на размер зерна представлена в таблице.

Таблица

Влияние температуры отжига молибдена на размер зерна

$T, ^\circ\text{C}$	1300	1300	1350	1400	1500	1600	1700
t, h	2	4	4	4	4	4	4
$D, \mu\text{m}$	13	16	26	46	70	148	277

Образцы испытывали на растяжение на испытательной машине ИМ12 с записью первичной диаграммы нагрузка–перемещение. Скорость перемещения траверсы составляла 1 мм в минуту, через каждые 10 с проводили фотографирование рабочей части образца. После испытания первичную диаграмму пересчитывали в координатах истинное напряжение–истинная деформация. Пересчет деформации из относительной ε в истинную e проводили в области равномерной деформации по формуле

$$e = \ln(1 + \varepsilon). \quad (9)$$

В области шейки истинное напряжение и истинную деформацию определяли с учетом текущего размера поперечного сечения образца в районе шейки, измеренного на соответствующей микрофотографии. Результаты расчета истинного напряжения и истинной деформации использовали для построения кривых деформационного упрочнения. Обработка кривых с помощью компьютерных программ позволила определить параметры упрочнения, используемые в разных теоретических моделях.

Кривые деформационного упрочнения молибдена, отожженного при разных температурах, представлены на рис. 3. Сопоставление истинных кривых напряжение–деформация (рис. 3, а) показывает, что размер зерна в наибольшей степени влияет на деформирующее напряжение на начальной стадии деформации – при формировании предела текучести. Следуя Конраду [7], для анализа структурной чувствительности параметров деформационного

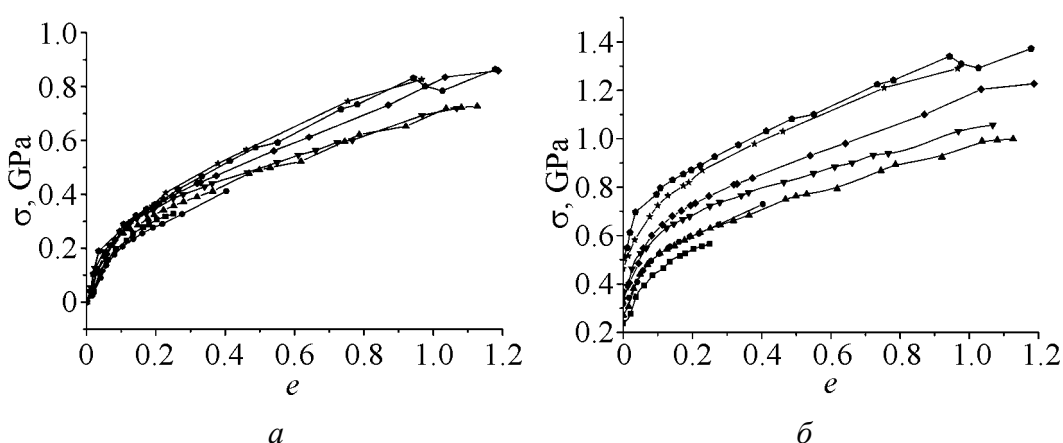


Рис. 3. Кривые деформационного упрочнения молибдена, отожженного при разных температурах, $^\circ\text{C}$ (■ – 1700, ● – 1600, ▲ – 1500, ▼ – 1400, ◆ – 1350, ★ – 1300(4), ● – 1300(2)), в координатах σ – e (а) и $\sigma_{\text{s.h}}$ – e (б)

упрочнения из величины истинного деформирующего напряжения следует вычесть структурные факторы, не связанные с размножением дислокаций, роль которых заканчивается при достижении предела текучести. Поэтому на всех кривых из истинного значения деформирующего напряжения было вычтено значение предела текучести: $\sigma_{s,h} = \sigma - \sigma_{02}$. Кривые деформационного упрочнения, описывающие влияние деформации на параметр $\sigma_{s,h}$, перестроены в виде графика, представленного на рис. 3,б. Видно, что с уменьшением размера зерна деформационное упрочнение усиливается.

Структурную чувствительность кривых деформационного упрочнения (рис. 3) анализировали с учетом значений структурных параметров, приведенных в таблице. Результаты экспериментов были перестроены в координатах $\sigma = f(d^{-1/2})$ и $\sigma_{s,h} = f(d^{-1/2})$. Это позволило определить коэффициент K_y для значений напряжения деформационного упрочнения, определенных при различных степенях деформации, и сопоставить значения этого коэффициента с данными, полученными для деформирующего напряжения. Например, на рис. 4 результаты анализа структурной чувствительности деформирующего напряжения σ и деформационного упрочнения $\sigma_{s,h}$ даны для деформации 20%.

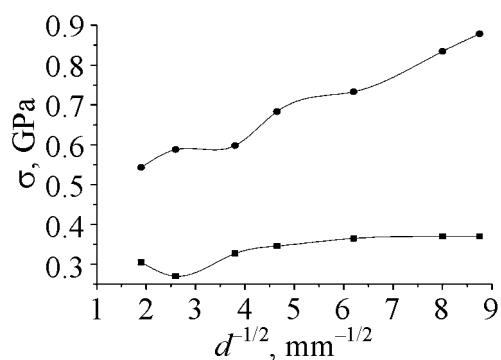


Рис. 4. Зависимость напряжения течения при $e = 20\%$ от размера зерна: ● – деформирующее напряжение σ , ■ – напряжение деформационного упрочнения $\sigma_{s,h}$

Из графика видно, что влияние размера зерна на деформирующее напряжение σ значительно сильнее, чем на деформационное упрочнение $\sigma_{s,h}$. Это проявляется как в более высоких абсолютных значениях напряжения, так и в более крутом наклоне зависимости. Кроме того, сопоставление характера кривых для двух рассмотренных случаев (рис. 4) показывает, что различаются не только абсолютные значения, но и характер отклонения от линейной зависимости при заданном размере зерна. Это свидетельствует, по-видимому, о разных механизмах влияния размера зерна на механизмы упрочнения на стадии формирования предела текучести, где предпочтительным является эстафетный механизм передачи деформации, и на стадии деформационного упрочнения, где механизм связан с ограничением длины свободного пробега дислокаций.

Результаты проведенных экспериментов позволили проанализировать изменение параметра K_y в широком интервале деформаций и согласно уравнению (8) построить зависимость $K_y = f(e^{1/2})$ (рис. 5). Выявлено наличие трех стадий, в пределах которых эта зависимость носит линейный характер. Границы интервалов каждой из стадий совпадают по степени деформации с границами структурных состояний в деформированном мо-

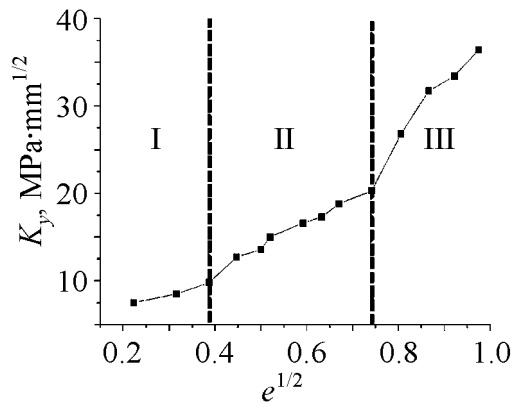


Рис. 5. Зависимость коэффициента K_y от степени деформации в координатах $K_y-e^{1/2}$

либдене. Согласно данным [8] лес дислокаций в молибдене существует при деформациях 0–15%, слаборазориентированные ячейки – при 15–55% и разориентированные ячейки или нанозерна – при деформациях выше 55%. Полученные данные свидетельствуют о том, что модель Конрада работает во всем исследованном интервале деформаций, однако коэффициент пропорциональности между параметром зернограницного упрочнения и величиной $e^{1/2}$ различен для разных структурных состояний.

Согласно уравнению (8) формальной причиной изменения угла наклона рассмотренных зависимостей является изменение параметра α при переходе от одного структурного состояния к другому. В рамках теории деформационного упрочнения [1] таким же образом объясняется изменение наклона кривых упрочнения, пересчитанных в параболических координатах $\sigma-e^{1/2}$. Продолжая эту аналогию, обратим внимание, что в рамках теории параболического упрочнения линейная зависимость характерна лишь для стадий леса дислокаций и слаборазориентированных ячеек, причем в последнем случае эта зависимость более сложная, что подразумевает изменение механизма деформации. По-видимому, более сложный характер зависимости $K_y-e^{1/2}$ на третьей стадии имеет ту же природу и не может быть описан в рамках простой дислокационной модели.

Как отмечалось нами в работе [9], для анализа закономерностей упрочнения при больших деформациях более приемлема кинетическая модель. В рамках этой модели [3,10] связь между скоростью размножения дислокаций и скоростью упрочнения можно выразить в виде

$$\sigma \frac{d\sigma}{de} = \frac{(\alpha Gb)^2}{2} \frac{dp}{de}. \quad (10)$$

Кинетика размножения дислокаций подчиняется условию

$$\frac{dp}{de} = \frac{\beta}{bd} + k_f p^{1/2} - k_a p, \quad (11)$$

где k_f – коэффициент, который определяет интенсивность размножения дислокаций на дислокациях леса; k_a – коэффициент аннигиляции винтовых дислокаций.

Тогда с учетом уравнений (10) и (11) можно заключить, что скорость деформационного упрочнения увеличивается с уменьшением размера зерна по зависимости $d\sigma/de = f(d^{-1/2})$.

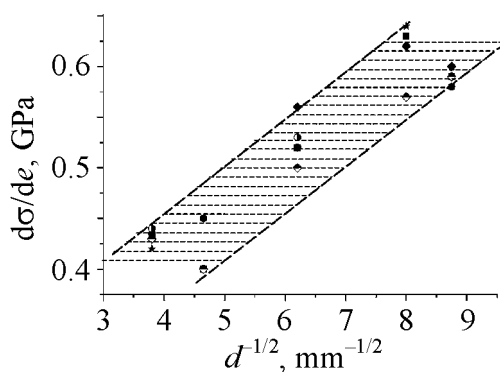


Рис. 6. Зависимость между скоростью упрочнения и размером зерна на стадии формирования разориентированных нанозерен для разных степеней деформации, %: ★ – 40, ◆ – 45, ● – 55, ■ – 65, ○ – 75, ◇ – 80

средних степеней деформации выявленный эффект можно объяснить ограничением длины свободного пробега дислокаций. В области больших деформаций структурная чувствительность скорости упрочнения может быть связана с особой ролью границ в зарождении вблизи них ротационных дефектов, например, по механизму, предложенному В. Перевезенцевым в работе [11]. Об этом же свидетельствуют данные работы Г.А. Салищева с сотр. [12], где зафиксировано изменение разориентации в большеугловых границах при формировании вблизи них деформационных дефектов большой разориентации.

Влияние количества углерода на кривые упрочнения в ферритных сталях

Для анализа влияния углерода на формирование кривых упрочнения в ферритных сталях нами были использованы результаты исследований В.А. Крохи [13], где приведены кривые деформационного упрочнения железа с различным содержанием углерода, испытанного на одноосное сжатие по специальной методике. Были выбраны кривые упрочнения, полученные на сталях, содержащих 0.02, 0.13, 0.22, 0.51 и 1.05% углерода (рис. 7). По аналогии с методологией, использованной в предыдущем разделе, на истинных кривых напряжение–деформация (рис. 7,а) выделена стадия деформационного упрочнения. Для этого из значения деформирующего напряжения вычтена величина предела текучести. Перестроенные таким образом кривые деформационного упрочнения представлены на рис. 7,б.

Анализ кривых упрочнения показывает, что углерод влияет на упрочнение стали как при формировании предела текучести, так и на стадии деформационного упрочнения. Однако в последнем случае его влияние проявляется значительно слабее. Об этом, в частности, свидетельствуют данные,

Исследование влияния размера зерна на основной параметр кинетической теории – скорость упрочнения – проводили в координатах $d\sigma/de = f(d^{-1/2})$. Результаты расчетов приведены на рис. 6. Зависимость между скоростью упрочнения и обратным размером зерна близка к линейной. Это подтверждает правильность использования кинетической дислокационной модели для описания законов упрочнения.

Таким образом, на всех стадиях обнаружено влияние размера зерна на характер кривых деформационного упрочнения. В области малых и

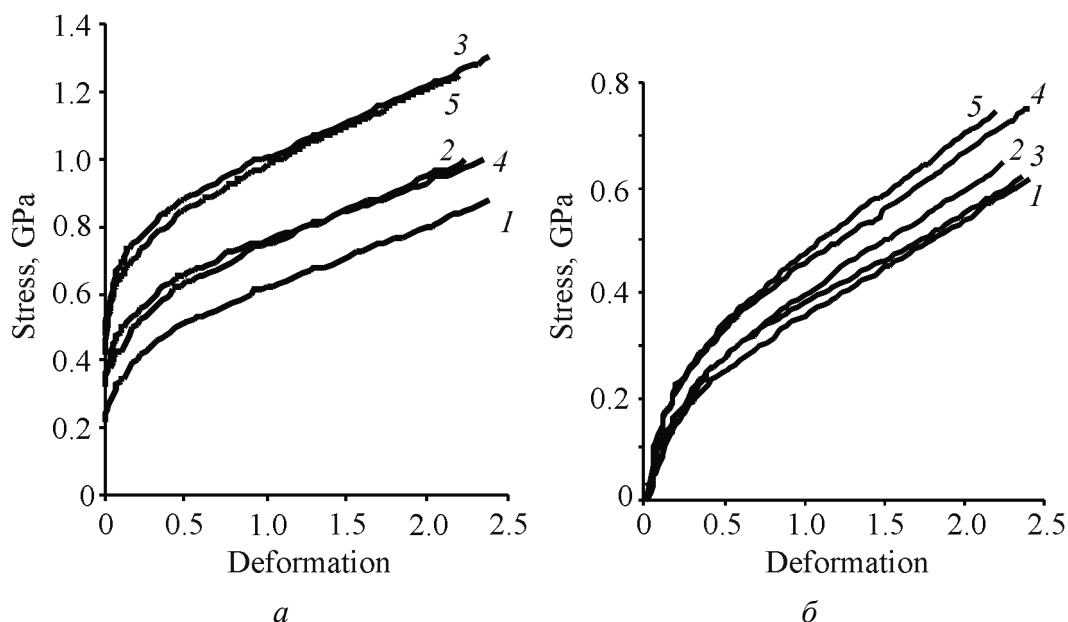


Рис. 7. Кривые деформационного упрочнения железа с разным количеством углерода, % (1 – 0.02, 2 – 0.13, 3 – 0.22, 4 – 0.51, 5 – 1.05), построенные в координатах σ – e (а) и $\sigma_{s,h}$ – e (б)

представленные на рис. 8 в виде зависимости величины деформирующего напряжения и деформационного упрочнения при 20% деформации от количества углерода в сталях. Зависимость деформирующего напряжения от содержания углерода располагается намного выше и проходит значительно круче, чем аналогичная зависимость деформационного упрочнения.

Для анализа влияния углерода на параметры упрочнения на стадии формирования деформационной наноструктуры была построена зависимость скорости линейного упрочнения от количества углерода в стали (рис. 9). Как видим, скорость линейного упрочнения незначительно растет с увеличением содержания углерода.

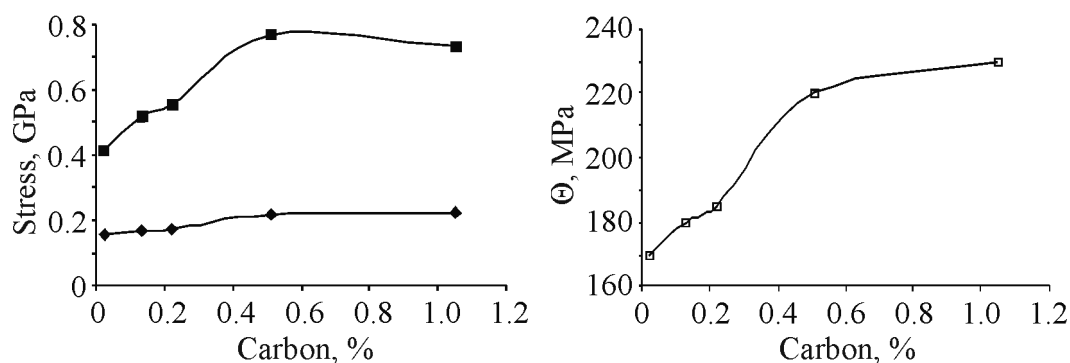


Рис. 8. Зависимость напряжения течения при $e = 20\%$ от содержания углерода: ■ – деформирующее напряжение σ , ♦ – напряжение деформационного упрочнения $\sigma_{s,h}$

Рис. 9. Зависимость между скоростью упрочнения и содержанием углерода на стадии формирования разориентированных нанозерен

Таким образом, представленные данные говорят о том, что увеличение содержания углерода не должно заметно влиять на формирование деформационной наноструктуры. Это подтверждается многочисленными исследованиями деформированной структуры железа и стали. Например, в классических работах Логфорда с сотр. [14,15] приведены результаты электронной микроскопии сильно продеформированного железа и углеродистых сталей, из которых следует, что, несмотря на существенное различие химического состава, размер структурных элементов после деформации в обоих случаях практически совпадает.

Такое заключение противоречит концепции полезных примесей, развиваемой С.А. Фирстовым с сотр. [16]. Однако это противоречие кажущееся. В рассмотренном нами случае углерод в стали сосредоточивается преимущественно в перлите, роль которого в упрочнении ограничивается повышением предела текучести [17]. Количество углерода в феррите практически неизменно и составляет согласно диаграмме растворимости примерно 0.04%. Именно упрочнение ферритной матрицы ответственно за формирование кривой деформационного упрочнения и, как следствие, за законы конструирования наноструктуры в сталях.

В теории полезных примесей предполагается, что примесь взаимодействует с дислокацией непосредственно в момент старта, повышая потенциальный барьер и, тем самым, увеличивая силу трения решетки. Тогда размер формирующегося структурного элемента можно рассчитать по формуле

$$L_{\min} = \frac{Gd}{2\pi(1-\nu)\sigma_{\text{fr}}}, \quad (12)$$

где L_{\min} – минимальный размер между стенками ячеек, ν – коэффициент Пуассона, σ_{fr} – сила трения решетки.

Если предположить согласно [18], что такой механизм повышает силу трения решетки в железе с 20 до 200 МПа, то можно ожидать уменьшение размеров нанозерен с 250 до 25 nm. Ввиду огромного количества дислокаций, участвующих в процессе деформации и структурообразовании, подобный механизм может оказаться эффективным только при наличии такого же большого количества свободных примесей в материале. Учитывая, что при размере в 20 nm объем, занимаемый границами, составляет примерно 50% от общего объема материала, достаточно проблематично создать материал, содержащий такое количество примесей. Однако необходимые условия можно реализовать в открытых системах, где «подкачки» примесей происходят извне. Например, в условиях поверхностной деформации примесь из атмосферы высаживается на дислокации и уносится ею внутрь материала, освобождая место для следующей дислокации и следующей порции примесей. В результате в приповерхностном слое формируется деформационная наноструктура. Как было показано в работах Н.И. Даниленко с сотр. [19], размер структурных элементов в поверхностном слое в этом случае состав-

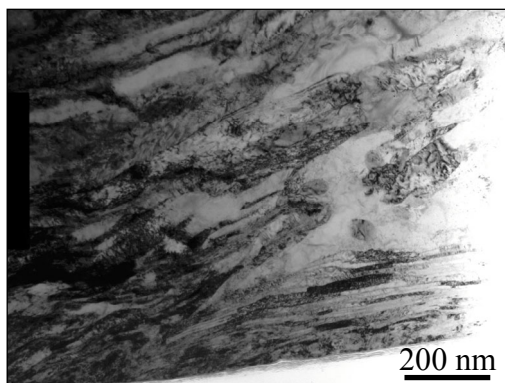


Рис. 10. Структура приповерхностного слоя стали Г65, продеформированной прокаткой

ляет 20–30 nm (рис. 10). Глубина такого слоя 1–1.5 μm , что определяется соответствующими параметрами диффузии примеси в исследуемом материале.

Учитывая сказанное выше, обнаруженный в данной работе незначительный рост параметров упрочнения в стали с увеличением содержания углерода может быть связан с некоторым повышением растворимости углерода в феррите за счет движения дислокаций и взаимодействием их с перлитными колониями. Однако этого дополнительного углерода явно не

достаточно для существенного уменьшения размера структурных элементов в деформированной стали.

Рассмотренные выше закономерности влияния исходной структуры на параметры упрочнения, так же, как и рассмотренные во вводной части статьи особенности влияния температуры и скорости, имеют общий характер и не зависят от знака приложения нагрузки. Этот вывод очень важен для практики, поскольку позволяет переносить полученные результаты на сложные технологические схемы.

Далее будет рассмотрено два примера, где изменение знака нагружения (с растяжения на сжатие) коренным образом меняет влияние структурных элементов на закономерности упрочнения. Это несколько усложняет анализ, однако отнюдь не делает описанные случаи менее важными при разработке принципов структурной инженерии деформированных материалов.

Влияние объемной доли частиц на закономерности деформационного упрочнения железа

Кривые деформационного упрочнения образцов порошкового железа без частиц и с добавками 1.5 и 3% TiO_2 и 3% $\text{TiO}_2 + 13\% \text{Cr}$, испытанные на одноосное растяжение, были впервые приведены нами в работе [20]. Кривые рассчитаны из диаграмм деформирования и обработаны в координатах $\sigma - \epsilon^{1/2}$ (рис. 11).

Рассмотрим прежде всего кривую упрочнения исходного карбонильного железа (рис. 11, кривая 1). Материал в этом состоянии не обладает никакими внутренними структурными дефектами, кроме границ зерен. Поэтому кривая деформационного упрочнения такого материала имеет три четко выраженных прямолинейных участка, которые характеризуют его различные структурные состояния. Первый участок характеризует вырожденную площадку текучести. На второй стадии пластической деформации образуются отдельные дислокации, клубки и сплетения дислокаций. Эта стадия характеризуется отсутствием

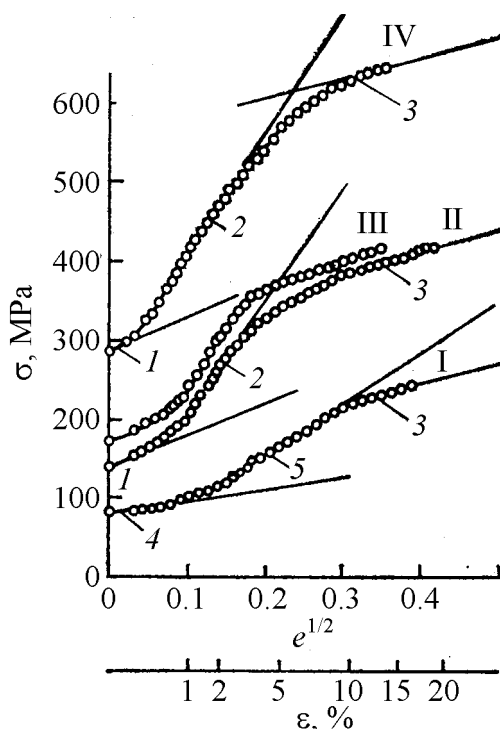


Рис. 11. Кривые упрочнения материала на основе железа: I – Fe_{carb} , II – $\text{Fe} + 1.5\% \text{TiO}_2$, III – $\text{Fe} + 3\% \text{TiO}_2$, IV – Ст. X13M2–2% TiO_2 ; 1 – $K'_1 = 0.004$, 2 – $K'_2 = 0.0014$, 3 – $K'_3 = 0.003$, 4 – $K'_1 = 0.002$, 5 – $K'_2 = 0.006$

(рис. 11, кривые II и III) существенно отличаются от кривой упрочнения карбонильного железа. Наличие частиц второй фазы ведет не только к повышению предела текучести, которое можно объяснить с позиций представлений Орована о взаимодействии дислокаций с частицами, но и к резкому увеличению коэффициента деформационного упрочнения на первой и второй стадиях деформации: $K_1 = 0.004$, $K_2 = 0.014$. Обнаруженный рост параметра K' связан с вовлечением частиц второй фазы в процесс деформационного упрочнения на первой и второй стадиях деформации. Начиная с середины второй стадии $\varepsilon \sim 7\%$, коэффициент деформационного упрочнения резко уменьшается, на третьей стадии упрочнения величина $K_3 = 0.003$ полностью совпадает с коэффициентом деформационного упрочнения карбонильного железа. Обнаруженное явление, по мнению авторов [8], связано с интенсивным протеканием процессов декогезии, наблюдаемых в интервале деформаций 5–10%.

Введение в материал 13% хрома, образующего с железом твердый раствор, приводит к дополнительному твердорастворному упрочнению. Из представленных на рис. 11 (кривая IV) данных следует, что твердорастворное упрочнение влияет только на величину предела текучести (кривая смещается вверх практически параллельно) и не оказывает влияния на меха-

протекания коллективных процессов деформирования. Третья стадия от $\varepsilon = 10\%$ до момента разрушения характеризуется хорошо сформированной ячеистой структурой, накопление деформации здесь сопровождается коллективными процессами.

Формально каждая стадия деформационного упрочнения в координатах $\sigma - e^{1/2}$ может быть описана уравнением

$$\sigma = \sigma_0 + ke^{1/2}, \quad (13)$$

где k – коэффициент, который характеризует интенсивность деформационного упрочнения на различных стадиях и зависит от механизма деформирования. Рассчитанные из эксперимента значения коэффициентов деформационного упрочнения, нормированные на модуль сдвига $K' = K/G$, для карбонильного железа составляют на первой стадии 0.002, на второй – 0.006 и на третьей – 0.003.

Кривые деформационного упрочнения дисперсно-упрочненного железа

низмы деформационного упрочнения (значения коэффициентов практически совпадают с соответствующими величинами у дисперсно-упрочненного железа). При $\epsilon \sim 7\%$ в данном материале также наблюдается резкое понижение коэффициента упрочнения, обусловленное декогезией частиц.

Электронно-микроскопические исследования материалов с различной степенью деформации показали, что декогезия на частицах наиболее крупных размеров происходит при $\epsilon \sim 5\%$. Данные рентгеноструктурного анализа обнаруживают резкое снижение напряжений II рода в интервале $\epsilon \sim 8\text{--}10\%$ [20]. Отмеченные структурные изменения существенно влияют на формирование механических свойств в дисперсно-упрочненном материале, по сути, контролируя его подготовку к разрушению. Влияние структурных перестроек на закономерности формирования свойств в дисперсно-упрочненных материалах подробно рассмотрены нами в работах [20–22].

В данной статье следует особо обратить внимание на то, что изменение знака нагружения с растяжения на сжатие коренным образом изменяет законы эволюции структуры в дисперсно-упрочненном материале, причем в первую очередь это проявляется в отсутствии декогезии на границе раздела частица–матрица при сжатии. Различие в механическом поведении проявляется в так называемом SD-эффекте (от англ. stress differential) – разнице в напряжении течения при растяжении и сжатии, начиная с предела текучести или малых степеней деформации. Теория SD-эффекта подробно описана в монографии В.И. Трефилова и В.Ф. Моисеева [23].

В литературе неоднократно отмечалась положительная роль дисперсных частиц в формировании деформационной субструктуры. Так, в работе [24] нами было показано, что в сплаве титана дисперсные частицы способствуют измельчению структуры, работая как дополнительный абразив в процессе деформации. При этом отмечалось, что объемная доля таких частиц должна быть оптимальной: с одной стороны, чтобы обеспечить хорошую проработку материала, с другой – чтобы не привести к деструкции из-за чрезмерной концентрации напряжений. Другим примером положительного влияния дисперсных частиц на процессы структурообразования являются данные работы [25], где отмечается, что процессы динамической рекристаллизации активируются вблизи границы раздела частица–матрица. Приведенные результаты, как и ряд других литературных данных, несомненно, свидетельствуют о перспективности использования дисперсно-упрочненных материалов в деформационных технологиях получения наноматериалов.

Влияние пористости на характер кривых упрочнения

Еще одним и, пожалуй, наиболее ярким примером влияния знака нагружения на характер кривых упрочнения являются пористые материалы. Анализ кривых упрочнения и законов структурообразования в пористых телах – важный элемент теории прочности порошковых материалов. Результаты, полученные при одноосном растяжении, служат основой для

анализа структурной чувствительности механических свойств пористых материалов.

Главные результаты этих исследований кривых деформационного упрочнения порошкового железа с разной пористостью, испытанного на одноосное растяжение, представлены нами в работах [21,26–28].

В работе [26] было изучено влияние пористости на вид кривых упрочнения и сформулированы основные принципы, положенные в основу представлений о деформационном упрочнении пористых материалов:

- 1) кривые деформационного упрочнения подобны (рис. 12);
- 2) влияние пористости как геометрического фактора может быть учтено путем нормирования деформирующего напряжения на отношение модулей упругости компактного и пористого материалов (рис. 13);
- 3) отклонение кривых напряжение–деформация от условия подобия связано с приростом пористости при деформировании.

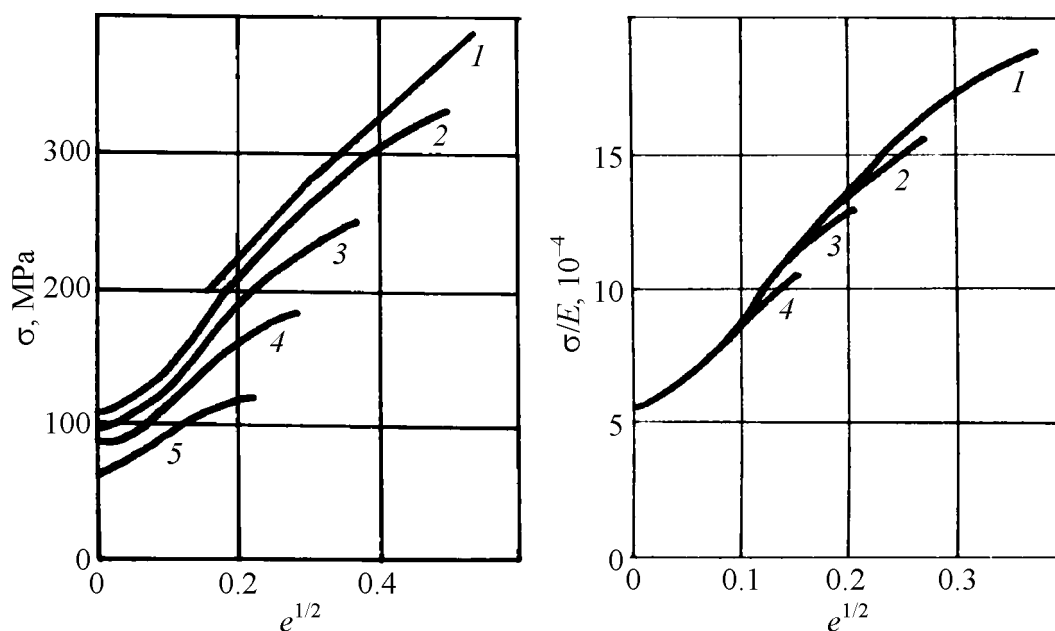


Рис. 12. Кривые деформационного упрочнения порошкового железа с разной пористостью: 1 – беспористое армко-железо; 2 – 6.9%, 3 – 9.4, 4 – 15.9, 5 – 23.4

Рис. 13. Кривые деформационного упрочнения порошкового спеченного железа с разной пористостью, полученные нормировкой на исходное значение модуля пористых материалов: 1 – 6.9%, 2 – 9.4, 3 – 15.9, 4 – 23.4

Эти принципы были учтены авторами [27] при описании деформирующего напряжения:

$$\sigma = \alpha(\theta)Ke^{1/2} + \Delta\sigma(\theta, \varepsilon), \quad (14)$$

где K – коэффициент упрочнения компактного материала; $\Delta\sigma$ – разупрочнение, связанное с ростом пористости в процессе деформации.

Дальнейшие исследования [28] позволили более детально проанализировать влияние разрыхления на деформирующее напряжение пористого материала. Установлена стадийность эволюции пористой структуры:

- I – отсутствие разрыхления;
- II – продольный рост пор;
- III – поперечный рост пор;
- IV – формирование макрошейки.

Эволюцию пористой структуры, как и твердой фазы, материала в процессе деформации определяют закономерности формирования механических свойств в порошковых материалах. Эти закономерности подробно рассмотрены нами в работе [29].

Формоизменение пористого железа при сжатии исследовано с использованием метода фотографирования образцов в процессе деформации [30]. Номинальные кривые деформационного упрочнения материалов с различной исходной пористостью представлены на рис. 14.

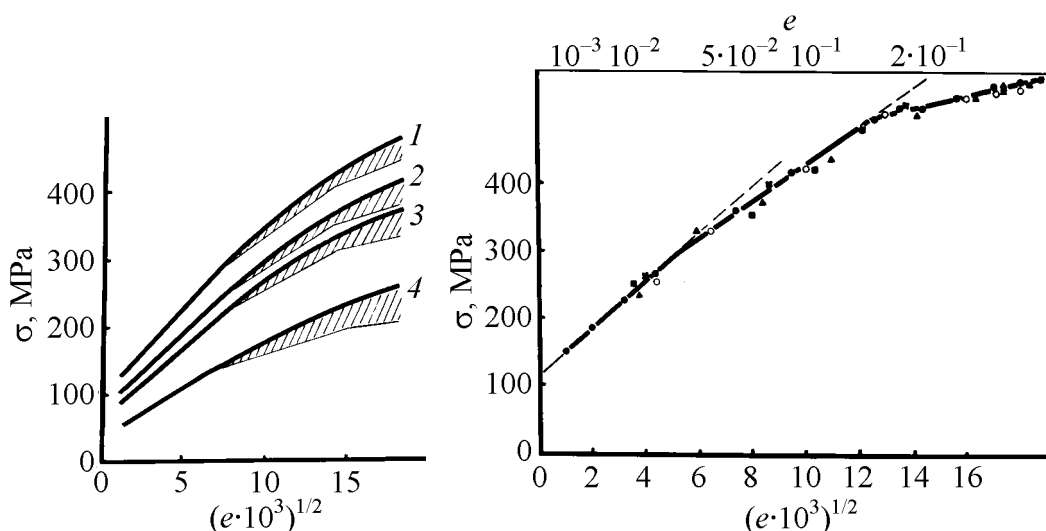


Рис. 14. Кривые деформационного упрочнения при сжатии (штриховкой выделен вклад уплотнения), %: 1 – 5.2, 2 – 11.4, 3 – 15.7, 4 – 22.7

Рис. 15. Кривые деформационного упрочнения твердой фазы порошкового железа при одноосном сжатии, %: ● – 5.2, × – 11.4, ○ – 15.7, ■ – 22.7, ▲ – 28.0

Расчет деформирующего напряжения твердой фазы выполнен с учетом внешнего формоизменения образца при сжатии, изменения пористости и перераспределения напряжений в объеме материала в связи с эволюцией пор. Кривые деформационного упрочнения твердой фазы порошкового железа с разной пористостью приведены на рис. 15. Обнаруживается практически полное совпадение кривых деформационного упрочнения твердой фазы во всем исследованном диапазоне пористостей.

Такое совпадение является косвенным подтверждением того, что при уплотнении пористого тела перестройки деформационной субструктуры про-

исходят по тем же законам, что и в компактных материалах при их деформировании. Прямым подтверждением этого положения являются результаты электронно-микроскопических исследований структуры порошковых прессонок железа, уплотненного методом холодного прессования [31,32]. Показано, что при уплотнении порошкового железа формируются те же структурные состояния, что и при холодной деформации компактного материала. При этом характер структуры при эквивалентных деформациях практически совпадает.

Установленная общность законов структурообразования при деформации компактных и уплотнении пористых материалов имеет важное практическое следствие. Технологические приемы, разработанные в теории деформирования компактных материалов для диспергирования структуры (например, условия динамической рекристаллизации), могут быть с успехом использованы в порошковых технологиях. Примером такого использования могут служить результаты нашей работы [33] по получению мелкозернистого порошкового титана методом импульсного горячего прессования.

Применение в экспериментах на растяжение и сжатие одних и тех же порошковых материалов при одинаковой технике эксперимента (фотографирование образцов в процессе испытаний) позволяет провести сравнение закономерностей упрочнения для упомянутых схем нагружения. По мере увеличения степени деформации в связи с отмеченными ранее особенностями эволюции пор проявляются различия в деформационном поведении материалов: при сжатии наблюдается тенденция к упрочнению, а образцы, испытанные на растяжение, постепенно разупрочняются. Наблюдаемое различие в величине напряжения течения при растяжении и сжатии представляет собой SD-эффект [29], который постоянно увеличивается с ростом деформации. Указанный результат может служить иллюстрацией смещения эллипсоида текучести из начала координат, теоретически предсказанного в рамках механики пластического течения [34,35]. В общем случае SD-эффект может быть связан как с эволюцией порового пространства, так и с процессами декогезии в твердой фазе при растяжении.

Выводы

1. Постулат Котрелла–Стокса о подобии кривых упрочнения может быть использован для анализа влияния термоактивационных процессов и структурных параметров на закономерности формирования наноструктуры деформационного происхождения.

2. Обнаружена чувствительность параметров деформационного упрочнения от исходного размера зерна в Мо. На ранних стадиях деформации зависимость описывается в рамках модели Конрада, при больших степенях деформации – в рамках кинетической модели упрочнения.

3. В углеродистых сталях параметры упрочнения незначительно увеличиваются с повышением содержания углерода и степени деформации.

4. В дисперсно-упрочненных сплавах на основе железа при малых степенях деформации наблюдается сильное упрочнение, с момента декогезии на границе частица–матрица скорость упрочнения резко снижается.

5. В пористых телах кривые деформационного упрочнения определяются упрочнением твердой фазы с учетом концентрации напряжения на порах и эволюции пор в процессе деформации.

1. В.И. Трефилов, В.Ф. Моисеев, Э.П. Печковский и др., 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. Mater. Sci. **48**, 171 (2003).
4. A.H. Cottrell, R.J. Stokes, Proc. Roy. Soc. **A233**, 17 (1955).
5. M. Zehetbauer, V. Seumer, Acta metall. mater. **41**, 577 (1993).
6. Ю.Н. Подрезов, ФТВД **19**, № 1, 31 (2008).
7. X. Конрад, Модель деформационного упрочнения для объяснения влияния величины зерна на напряжение течения материалов. Сверхмелкое зерно в металлах, Металлургия, Москва (1973), с. 206–219.
8. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов, Физические основы прочности тугоплавких металлов, Наукова думка, Киев (1975).
9. Ю.Н. Подрезов, С.А. Фирстов, ФТВД **16**, № 4, 37 (2006).
10. Г.А. Малыгин, ФТТ **49**, 961 (2007).
11. G.V. Sarafanov, V.N. Perevezentsev, Technical Physics Letters **31**, 936 (2005).
12. G. Salishev, S. Mironov, S. Zhrebtsov, A. Belyakov, Тез. докл. X Междунар. конф. НР-2010, Судак, 2010 г., с. 92.
13. В.А. Кроха, Кривые упрочнения металлов при холодной деформации, Машиностроение, Москва (1968).
14. G. Langford, M. Cohen, Trans. ASM **62**, 623 (1969).
15. R.C. Glenn, G. Langford, Trans. Quart **62**, 285 (1969).
16. S.A. Firsov, T.G. Rogul, O.A. Shut, Functional materials **16**, 364 (2009).
17. D.R. Lesuer, C.K. Syn, O.D. Sherby, in: Investigations and Application of Severe Plastic Deformation, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (2000), p. 357–366.
18. Дж. Хирт, Н. Лоте, Теория дислокаций, Атомиздат, Москва (1972).
19. Н.И. Даниленко, В.Н. Ковыляев, С.С. Пономарев, С.А. Фирстов, Наукові нотатки, Луцьк (2009), с. 68–72.
20. С.А. Фирстов, И.И. Иванова, А.Н. Демидик, Г.Ф. Саржан, Ю.Н. Подрезов, М.Е. Головова, Порошковая металлургия № 6, 70 (1989).
21. С.А. Фирстов, И.И. Иванова, Ю.Н. Подрезов и др., Структура и прочность порошковых материалов, Наукова думка, Киев (1993).
22. А.Н. Демидик, А.С. Драчинский, И.И. Иванова, А.В. Перепелкин, Ю.Н. Подрезов, Г.Ф. Саржан, В.И. Трефилов, И.М. Федорченко, С.А. Фирстов, Порошковая металлургия № 7, 69 (1983).
23. В.И. Трефилов, В.Ф. Моисеев, Дисперсные частицы в тугоплавких металлах, Наукова думка, Киев (1978).

24. С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.Н. Кузьменко, Н.И. Даниленко, Л.Д. Кулак, ФТВД **12**, № 3, 48 (2002).
25. Д.Н. Бродниковский, С.Б. Ткаченко, С.А. Фирстов, И.Ю. Окунь, Металлофиз. новейшие техол. **28**, 137 (2006).
26. А.С. Драчинский, А.Е. Куцевский, Ю.Н. Подрезов, С.А. Фирстов, Порошковая металлургия № 10, 78 (1984).
27. S.A. Firstov, Yu.M. Podrezov, Powder Metallurgy Progress **1**, No. 1, 12 (2001).
28. Ю.Н. Подрезов, Л.Г. Штыка, Н.И. Бродниковский, Проблемы прочности № 11, 12 (1993).
29. Ю.Н. Подрезов, Л.Г. Штыка, в сб.: Физика и механика порошковых материалов, ИПМ, Киев (1993), с. 45–56.
30. Ю.Н. Подрезов, Л.Г. Штыка, Д.Г. Вербило, Порошковая металлургия № 1–2, 106 (2000).
31. С.А. Фирстов, Н.И. Даниленко, Ю.Н. Подрезов, А.Е. Куцевский, Л.Г. Штыка, Порошковая металлургия № 6, 56 (1990).
32. Н.М. Даниленко, Ю.Н. Подрезов, Д.В. Падалка, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ, Киев (1993), с. 118–127.
33. Ю.Н. Подрезов, В.А. Назаренко, А.В. Лаптев, В.И. Даниленко, Я.И. Евич, ФТВД **19**, № 3, 12 (2009).
34. М.Б. Штерн, Порошковая металлургия № 5, 28 (1989).
35. М.Б. Штерн, Порошковая металлургия № 6, 34 (1989).

Ю.М. Подрезов

СТРУКТУРНА ЧУТЛИВІСТЬ ПАРАМЕТРІВ ЗМІЦНЕННЯ

Розглянуто вплив параметрів вихідної структури (розміру зерна, кількості вуглецю в сталях, об'ємної частки дисперсних часток та пор) на параметри деформаційного зміцнення. Крива зміцнення розглядається як відображення структурних перебудов, що відбуваються в матеріалі під час деформування, а її чутливість до вихідної структури свідчить про вплив параметрів структури на колективні процеси взаємодії між дефектами і, як наслідок, на формування нанозерен деформаційної природи.

Ключові слова: деформаційне зміцнення, механічні властивості, структурна інженерія, нанозерна, інтенсивна пластична деформація

Yu.N. Podrezov

STRUCTURAL SENSITIVITY OF HARDENING PARAMETERS

The influence of initial structure (the size of grain, quantity of carbon in steels, volume fraction of disperse particles and pores) on parameters of strain hardening is considered. The hardening curve is considered as display of structural reorganizations occurring in a material in the process of deformation, and its sensitivity to initial structure testifies to influence of parameters of structure on collective processes of interaction between defects, and, as a consequence, on formation of deformed nanograins.

Keywords: strain hardening, mechanical properties, structural engineering, nanograins, severe plastic deformation

Fig. 1. Temperature (a) and rate ($\bar{\sigma}$) curves of hardening for Al resulted from twist tests [5]; θ – hardening rate

Fig. 2. Dependence of normalized Voyce stress on temperature and deformation rate for different fcc metals [3]

Fig. 3. Curves of strain hardening for molybdenum annealed at different temperatures, °C (■ – 1700, ● – 1600, ▲ – 1500, ▼ – 1400, ◆ – 1350, ★ – 1300(4), ◆ – 1300(2)), the σ – e (a) and $\sigma_{s,h}$ – e ($\bar{\sigma}$) coordinates

Fig. 4. Dependence of yield stress for $e = 20\%$ on grain size: ● – deforming stress σ , ■ – strain-hardening stress $\sigma_{s,h}$

Fig. 5. Dependence of coefficient K_y on deformation degree, the K_y – $e^{1/2}$ coordinates

Fig. 6. Dependence between hardening rate and grain size at the stage of disoriented nanograin formation for different degrees of deformation, %: ★ – 40, ◆ – 45, ● – 55, ■ – 65, ○ – 75, ◆ – 80

Fig. 7. Curves of strain hardening for iron with different quantity of carbon, % (1 – 0.02, 2 – 0.13, 3 – 0.22, 4 – 0.51, 5 – 1.05), constructed on the σ – e (a) and $\sigma_{s,h}$ – e ($\bar{\sigma}$) coordinates

Fig. 8. Dependence of yield stress for $e = 20\%$ on carbon content: ■ – deforming stress σ , ◆ – strain-hardening stress $\sigma_{s,h}$

Fig. 9. Dependence between hardening rate and carbon content at the state of disoriented nanograin formation

Fig. 10. Structure of near-surface layer of steel Г65 deformed by rolling

Fig. 11. Hardening curves for iron-based material: I – Fe_{carb}, II – Fe + 1.5%, III – Fe + 3%, IV – Ст. X13M2–2% TiO₂; 1 – $K'_1 = 0.004$, 2 – $K'_2 = 0.0014$, 3 – $K'_3 = 0.003$, 4 – $K'_1 = 0.002$, 5 – $K'_2 = 0.006$

Fig. 12. Curves of strain hardening for powdered iron of different porosity: 1 – pore-free armco-iron; 2 – 6.9%, 3 – 9.4, 4 – 15.9, 5 – 23.4

Fig. 13. Curves of strain hardening for powdered sintered iron of different porosity constructed by normalization of porous material modulus to initial value: 1 – 6.9%, 2 – 9.4, 3 – 15.9, 4 – 23.4

Fig. 14. Curves of strain hardening under compression (the shaded is contribution from compaction), %: 1 – 5.2, 2 – 11.4, 3 – 15.7, 4 – 22.7

Fig. 15. Curves of strain hardening for powdered iron solid phase under uniaxial compression, %: ● – 5.2, × – 11.4, ○ – 15.7, ■ – 22.7, ▲ – 28.0

PACS: 62.20.Fe

Я.Е. Бейгельзимер

ПРОСТОЙ СДВИГ МЕТАЛЛОВ: ЧТО ЭТО ТАКОЕ?

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

Выдвигается гипотеза о двустадийном характере деформации металлов при нагружении по схеме простого сдвига. На первой стадии их микроструктура изменяется так, как и при удлинении; на второй – в металлах происходят случайные мультимасштабные ротационные движения, подобные турбулентным движениям в жидкости. Описан возможный механизм внутренних ротаций, и дана оценка скорости связанного с ними массопереноса. Предложена мера «истинной» деформации на различных стадиях нагружения по схеме простого сдвига.

Ключевые слова: металл, простой сдвиг, интенсивная пластическая деформация, турбулентность, деформация

Введение

В теории деформаций различают простой и чистый сдвиги, которые разнятся, в первом приближении, лишь поворотом (рис. 1).

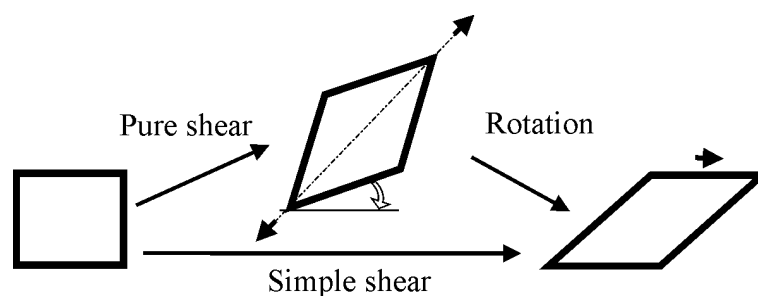


Рис. 1. Простой и чистый сдвиги

Согласно одному из базовых положений механики сплошных сред – принципу материальной независимости от системы отсчета [1] – поворот не влияет на механические свойства материалов. Отсюда следует, что приведенные схемы деформации должны оказывать эквивалентное воздействие на металлы.

Чистый сдвиг представляет собой плоское удлинение, которое реализует, например, при прокатке листов. Простой же сдвиг характерен для таких процессов интенсивной пластической деформации (ИПД), как кручение под давлением [2], равноканальное угловое прессование [3] и винтовая экстру-

зия [4]. На основании утверждения предыдущего абзаца можно заключить, что процессы ИПД должны оказывать на металлы такое же воздействие, как и прокатка. Но многочисленные работы, выполненные в этом направлении, говорят о том, что это не так (см. анализ в работах [2–4]). Например: характер эволюции микроструктур металлов при ИПД и прокатке разный (в первом случае образуются фрагменты с гораздо большей долей высокоугловых границ, чем во втором); при ИПД упрочнение металлов выходит на насыщение, а при прокатке – нет; при ИПД происходит интенсивное перемешивание различных фаз в отличие от их вытягивания при прокатке. Налицо противоречие, которое требует объяснения.

В работах [5,6] предпринята попытка решения указанного противоречия, основанная на допущении, что свойства простого сдвига объясняются особенностями связанного с ним поворота. Последний происходит внутри материальной точки (представительного объема) твердого тела, т.е. вне рамок модели сплошной среды, а потому не подпадает под «юрисдикцию» ее постулата.

В настоящей работе эти представления получили дальнейшее развитие: описан возможный механизм внутренних поворотов; дана оценка скорости связанного с ними массопереноса; предложена мера деформации на различных стадиях простого сдвига.

Эквивалентность разных схем нагружения: историческая справка

Впервые гипотезу об эквивалентности разных схем нагружения при холодной пластической деформации выдвинул Р. Ludwik в 1909 г. [7]. В современной формулировке она звучит так: напряжение течения металлов при монотонной холодной пластической деформации является однозначной функцией «эквивалентной деформации» и не зависит от схемы нагружения. Указанная функция получила название «единой кривой течения».

Р. Ludwik обосновал следующие выражения для расчета эквивалентной деформации e при одноосном удлинении (e_{el}), сжатии (e_{set}) и кручении (e_{tor}):

$$e_{el} = \ln \frac{L}{L_0}, \quad e_{set} = \ln \frac{H_0}{H}, \quad e_{tor} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}, \quad (1)$$

где L_0 и L – соответственно начальная и конечная длина образца при удлинении; H_0 и H – соответственно начальная и конечная высота образца при сжатии; $\gamma = r\varphi/h$ – деформация сдвига при кручении (r – расстояние от оси образца до точки, где вычисляется деформация, φ – угол закручивания образца, h – его высота).

В последующем F. Odquist [8] предложил общее выражение для расчета e при произвольном нагружении:

$$e = \int de^p, \quad (2)$$

где интеграл берется по всему пути деформирования, $de^P = \sqrt{\frac{2}{3} de_{ij}^P de_{ij}^P}$ – так называемое эквивалентное приращение пластической деформации, de_{ij}^P – тензор приращений пластической деформации.

В случаях одноосного удлинения, сжатия и кручения соотношение (2) приводит к формулам (1).

Параметр e получил в литературе название «истинной» или «эквивалентной» деформации. Часто его называют деформацией Мизеса или параметром Одквиста.

Многочисленные эксперименты, выполненные до значений $e \sim 1$ на разных металлах и сплавах, убедительно свидетельствовали в пользу гипотезы эквивалентности (см., напр., статьи в сб. [9]). Ситуация в корне изменилась после того, как возникла потребность в изучении свойств материалов при больших деформациях и появились методики для этого. Эксперименты Р. Bridgeman [10] по деформации металлов под давлением выявили, что при кручении кривая течения выходит на горизонтальную асимптоту (имеется насыщение в упрочнении металлов), а при удлинении – нет. Это свидетельствовало о возможной неэквивалентности указанных схем нагружения. Для объяснения полученных результатов Р. Bridgeman предложил идеализированную модель простого сдвига, иллюстрирующую его принципиальное отличие от удлинения.

Иной точки зрения придерживался А. Nadai [11], который полагал, что причина слабого упрочнения при кручении состоит не в отсутствии эквивалентности простого сдвига и удлинения, а в неправильном выражении для эквивалентной деформации при кручении. А. Nadai, в отличие от Р. Ludwik, допустил, что одно и то же упрочнение происходит не при равных суммарных сдвигах, а при равных главных удлинениях по обеим схемам. С тех пор в литературе фигурируют два подхода для расчета «истинной» деформации при кручении. Оба они основаны на гипотезе эквивалентности простого сдвига и удлинения, только в первом (см., напр., [12]) допускается, что удлинение представляет собой сумму простых сдвигов, а во втором (см., напр., [13]) – что простой сдвиг на самом деле является удлинением. В рамках первого подхода получают следующее соотношение для расчета «истинной» деформации:

$$e_M = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}, \quad (3)$$

где γ – деформация сдвига, а нижний индекс М указывает на то, что e_M представляет собой деформацию Мизеса (т.е. следует из соотношения (2)).

Согласно второму подходу «истинная» деформация при простом сдвиге определяется по формуле

$$e_H = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left[\left(1 + \frac{\gamma^2}{4} \right)^{1/2} + \frac{\gamma}{2} \right], \quad (4)$$

где индекс Н указывает на то, что e_H представляет собой так называемую деформацию Хенки [13].

При $\gamma < 2$ формулы (3) и (4) дают практически совпадающие значения (разница не превышает 10%), но при больших значениях γ результаты расчета по ним катастрофически расходятся, причем второе соотношение приводит к гораздо меньшим значениям «истинной» деформации, чем первое. Именно этим обстоятельством приверженцы второго подхода к «эквивалентности» объясняют слабое упрочнение металлов при больших значениях γ .

Гипотеза «неэквивалентности».

Две стадии деформации по схеме простого сдвига

В работах [5,6] автор попытался обосновать гипотезу «неэквивалентности», согласно которой простой сдвиг принципиально отличается от удлинения. Корень отличия в том, что простой сдвиг является стационарным процессом, а удлинение – нет. Это иллюстрирует рис. 2.

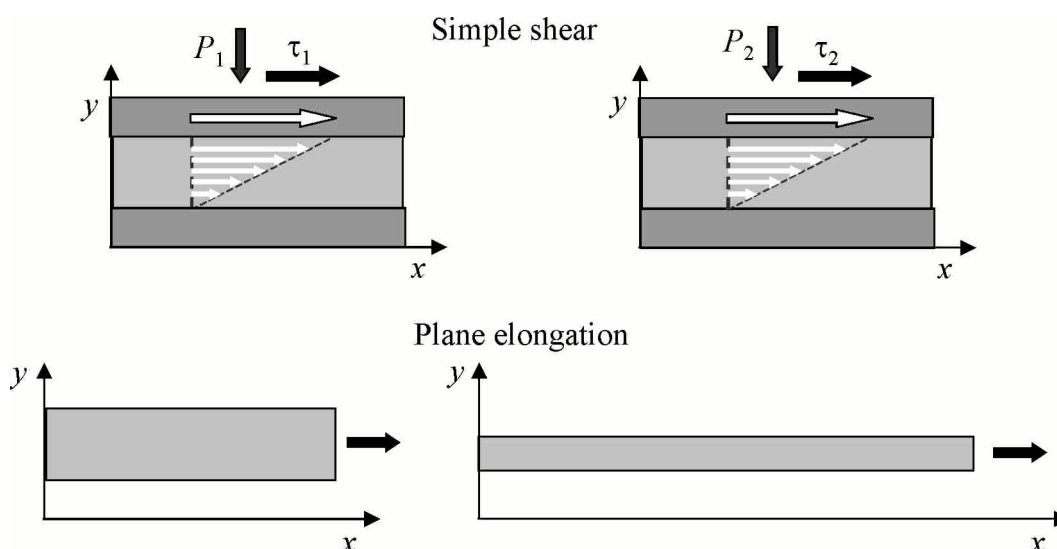


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая стационарность простого сдвига и нестационарность удлинения. Показаны фрагменты образцов при простом сдвиге и удлинении в два последовательных момента деформации. Белые стрелки – поле скоростей простого сдвига

Легко показать, что простой сдвиг под постоянным давлением не должен приводить к деформационному упрочнению материалов. Действительно, из соображений размерности: $P \sim \tau \sim \sigma(\gamma)F(\gamma)$, где P – давление на плоскость сдвига, τ – напряжение сдвига, $\sigma(\gamma)$ – напряжение течения деформируемого материала, $F(\gamma)$ – некоторая безразмерная функция геометрии задачи. Рассматривая образец при двух последовательных значениях деформации γ_1 и γ_2 , получаем, что из стационарности сдвига следует $F(\gamma_1) = F(\gamma_2)$. Тогда из условия постоянства давления $P_1 = P_2$ согласно (5) получаем $\sigma(\gamma_1) = \sigma(\gamma_2)$.

Отсюда возникает мысль: может быть, насыщение в упрочнении, которое обнаружил Р. Bridgeman при кручении под давлением, объясняется тем, что металлы лишь после достаточно больших деформаций реализуют простой сдвиг?

Тут же сразу приходят на ум результаты классических экспериментов Н. Tresca [14], выполненных более 150 лет назад. Он установил, что при продавливании отверстий в листах из различных материалов (заметим, что в этом случае реализуется схема простого сдвига по периметру отверстия) четко выделяются 2 стадии деформирования: с упрочнением – на первой из них и с «жидкоподобным течением, без упрочнения» – на второй. В последующем при схематизации результатов исследований и выделении главного на тот момент вторая стадия «отошла в тень». Так может быть, именно ее переоткрыл Р. Bridgeman в своих экспериментах по простому сдвигу? И, возможно, насыщение в упрочнении металлов в процессах ИПД также объясняется простым сдвигом?

В работах [5,6] автор попытался обосновать положительный ответ на эти вопросы. Кроме того, в указанных работах предложен возможный механизм деформации в представительном объеме материалов, объясняющий отсутствие деформационного упрочнения при простом сдвиге, – случайные мультимасштабные ротационные движения, стационарные в статистическом смысле (подобно турбулентным движениям жидкости).

Согласно [5,6] деформация по схеме простого сдвига является двустадийной. На первой стадии в диапазоне деформации сдвига $0 < \gamma < \gamma_c$ (где γ_c – параметр процесса деформации, см. ниже) микроструктура металла изменяется подобно тому, как это происходит в процессе удлинения. На второй стадии при $\gamma > \gamma_c$ в металле происходят стационарные, в статистическом смысле, турбулентные движения. Эта стадия деформации, собственно, и является, простым сдвигом. На рис. 3 приведена схема, иллюстрирующая две стадии деформации по схеме простого сдвига, а также различия в эволюции структуры при простом сдвиге и удлинении.

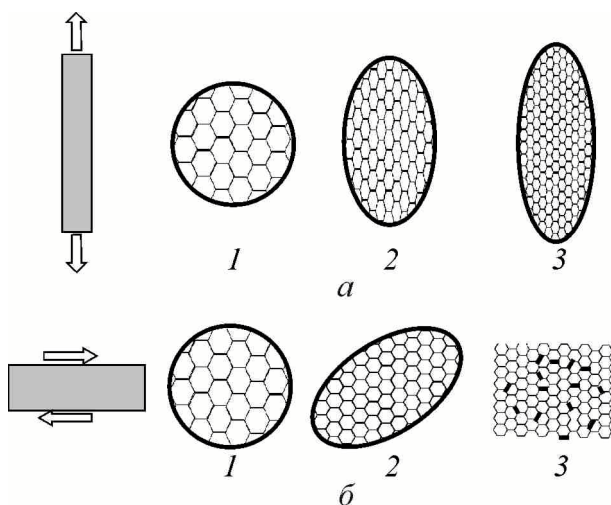


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая изменение структуры металла при удлинении (а) и деформации по схеме простого сдвига (б). Цифры 1, 2 и 3 показывают последовательные моменты деформации

Из рис. 3,а видно: при удлинении образца согласно принципу Polanyi–Taylor происходит удлинение каждого зерна, что вызывает все большую фрагментацию внутри него (позиции 2 и 3). При этом материал все время упрочняется. Для деформации по схеме простого сдвига (рис. 3,б) характерна другая эволюция структуры. Первая стадия (позиция 2) аналогична удлинению с соответствующей фрагментацией и деформационным упрочнением. На второй стадии (позиция 3) возникает стационарное турбулентное движение, быстро разрывающее границу исходного зерна. В этом случае деформационного упрочнения нет, так как общая длина границ не увеличивается. Однако из-за постоянных ротаций быстро растут углы разориентации фрагментов. В ходе ротаций происходит интенсивный массоперенос, фрагменты очищаются от дислокаций (они выходят на границы), происходит залечивание микропор, образовавшихся на ранних стадиях деформации [15]. В результате пластичность металла растет. По нашему мнению, этот процесс стационарного турбулентного движения, возникающий в субмикроструктурной структуре металлов при специально созданных условиях, и является интенсивной пластической деформацией. *Именно стационарное турбулентное движение при простом сдвиге под давлением принципиально отличает ИПД от просто большой пластической деформации.*

Силовые моменты – движущая сила ротаций

С нашей точки зрения, ротации вызываются силовыми моментами, возникающими при сдвиге под давлением. Поясним это на примере кручения под давлением (рис. 4,а). Квадратом на этом рисунке показан представительный объем (RVE – representative volume element) металла, т.е. объем, содержащий достаточно большое число его зерен [16]. В механике твердого деформируемого тела RVE является материальной точкой. Касательные напряжения, действующие на боковых поверхностях RVE, полагаются равными друг другу, т.е. $\tau_{zx} = \tau_{xz}$ в каждой материальной точке образца. Это закон парности касательных напряжений, лежащий в основе безмоментной механики сплошных сред [1]. Именно он обеспечивает равновесие моментов сил, приложенных к RVE.

Для литых и относительно слабдеформированных металлов закон парности касательных напряжений хорошо выполняется. Однако для субмикроструктурных материалов он, как нам представляется, может нарушаться по следующей причине. В этом случае, при определенной доле высокоугловых границ, допускающих проскальзывание, из таких границ образуется бесконечный кластер (по терминологии теории протекания (см., напр., [17])), насквозь пронизывающий представительный объем материала. Согласно модели Шкловского–Де-Жена [17] бесконечный кластер имеет структуру связанной крупноячеистой сети с размером ячеек L , гораздо большим характерного размера связи l (в нашем случае – размера сильноразориентированного фрагмента). Напряжение τ_{zx} сдвига по границам ячеек этого

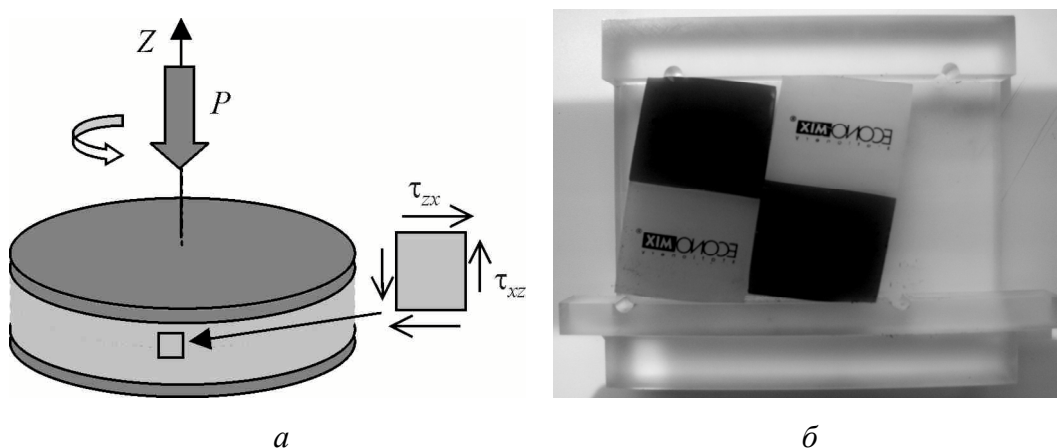


Рис. 4. Модели, поясняющие возникновение силовых моментов при простом сдвиге под давлением: *а* – кручение под давлением (квадратом показан представительный объем металла); *б* – модель из оргстекла и четырех ластиков, показывающая возникновение упругого момента при перемещении нижней пластины из-за различия в напряжениях трения на горизонтальных и вертикальных поверхностях ластиков

кластера, ориентированным вдоль плоскости наковален, в среднем выше, чем напряжение τ_{xz} сдвига по перпендикулярно ориентированным границам. Это обусловлено высоким уровнем давления P , действующего на плоскость наковален (см. рис. 4,а). Неравенство $\tau_{zx} > \tau_{xz}$ приводит к возникновению силового момента, который, в свою очередь, вызывает ответную упругую реакцию окружающего материала в виде дополнительного сильнонеоднородного поля напряжений, компенсирующего указанный момент (простая модель из оргстекла и четырех ластиков (рис. 4,б) иллюстрирует сказанное). Пластическая деформация является результатом периодической релаксации этого поля напряжений, которая происходит в виде случайных ротаций больших блоков (ячеек бесконечного кластера), образованных сильноразориентированными фрагментами.

Таким образом, большая пластическая деформация простого сдвига на макроуровне осуществляется благодаря малой циклической упругопластической деформации блоков материала внутри его представительного объема. Именно поэтому материал не упрочняется при простом сдвиге.

Расчет «истинной» деформации при нагружении по схеме простого сдвига

Получим выражение для «истинной» деформации, исходя из гипотезы о двустадийном характере нагружения по схеме простого сдвига. Для этого сформулируем следующее определение этого параметра: при одной и той же величине «истинной» деформации, полученной по разным схемам нагружения, в металле формируется одинаковая микроструктура (имеется в виду, что формируются фрагменты одного и того же размера). Если в качестве эталона взять деформацию по схеме удлинения, то можно построить калибровочную кривую

$$d = f(e), \quad (5)$$

где d – средний размер фрагментов, e – «истинная» деформация по схеме удлинения (заметим, что при удлинении деформация Мизеса совпадает с деформацией Хенки и определяется по первой из формул (1)). Так как размер фрагментов с ростом деформации убывает, функция $f(e)$ является монотонно убывающей.

Согласно выдвинутой гипотезе на второй стадии деформации по схеме простого сдвига фрагментация и упрочнение отсутствуют. Пусть в ходе первой стадии сформировались фрагменты с размером d_m , который на второй стадии уже не изменяется. Тогда естественно полагать, что максимально возможное значение «истинной» деформации при нагружении по схеме простого сдвига e_m определяется соотношением

$$e_m = f^{-1}(d_m), \quad (6)$$

где f^{-1} – функция, обратная f .

В качестве выражения для расчета «истинной» деформации при нагружении по схеме простого сдвига мы предлагаем принять соотношение

$$e = e_m \left(1 - \exp \left(- \frac{\gamma}{\sqrt{3} e_m} \right) \right), \quad (7)$$

которое при малых γ дает те же значения, что и соотношения (3) и (4), но при $\gamma \rightarrow \infty$ имеет асимптоту $e = e_m$.

Можно считать, что величина e практически выходит на асимптоту, когда ее отличие от e_m не превышает 1%. Согласно соотношению (7) это происходит при $\gamma > \sqrt{3} e_m \ln(100) \approx 8 e_m$. Учитывая данное выше определение границы между двумя стадиями сдвига, получаем следующую оценку для γ_c :

$$\gamma_c = 8 e_m. \quad (8)$$

Эксперимент показывает, что величина d_m уменьшается с ростом давления P и уменьшением толщины h слоя сдвига. Согласно соотношению (6) это приводит к возрастанию e_m . С нашей точки зрения, значительный научный и практический интерес представляло бы экспериментальное определение зависимости $e_m = e_m(P, h)$ для различных металлов и сплавов.

На рис. 5 показаны графики зависимости (8) при нескольких значениях e_m . Обработка результатов эксперимента, представленного в работе [2], позволяет заключить, что при кручении под давлением $e_m \sim 10$. Тогда из соотношения (8) получаем такую оценку для границы между двумя стадиями сдвига при кручении под давлением: $\gamma_c \sim 80$. Следовательно, в этом случае первая стадия сдвига реализуется в пределах 1–2 оборотов наковален, а последующее вращение происходит в режиме турбулентного движения в пределах RVE, без деформационного упрочнения.

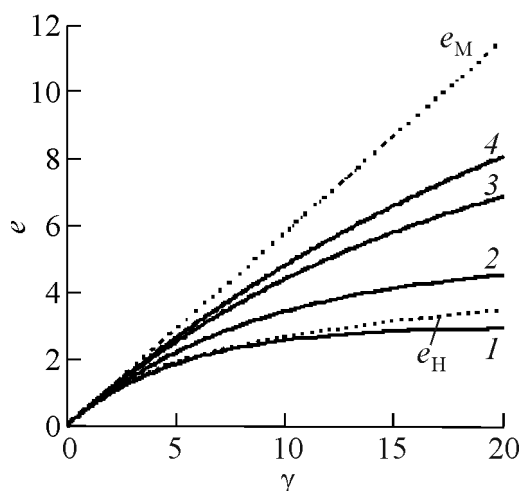


Рис. 5. «Истинная» деформация при нагружении по схеме простого сдвига: e_M и e_H – расчет по формулам (3) и (4) соответственно; 1, 2, 3 и 4 – расчет по формуле (8) при значениях e_m соответственно 3, 5, 10 и 15

Оценка скорости массопереноса при простом сдвиге

Согласно изложенной выше модели большая пластическая деформация простого сдвига на макроуровне осуществляется благодаря поворотам блоков материала (ячейкам бесконечного кластера, см. выше) внутри его представительного объема. Эти блоки образованы объединением сильноориентированных фрагментов. Характерный размер L блоков гораздо больше характерного размера l фрагментов: $L = Cl$, $C \gg 1$.

Повороты блоков осуществляются благодаря проскальзыванию по их границам. Поскольку высокоугловая граница после акта проскальзывания «замораживается» на некоторое время (stick-slip effect), указанный механизм требует образования все новых и новых блоков (объединений) сильноориентированных фрагментов. Таким образом, в ходе большой деформации каждый из фрагментов остается практически неизменным, при этом он последовательно входит в различные случайные «хороводы».

Оценим угловую скорость ротаций ω . Из рис. 6,а следует $\omega L = \Delta U$, т.е. $\omega = \dot{\gamma}$, где $\dot{\gamma}$ – скорость деформации сдвига, ΔU – изменение скорости движения U на масштабе L .

Рассмотрим произвольный фрагмент. С течением времени он может включаться в различные «хороводы», проходящие через него (см. рис. 6,б).

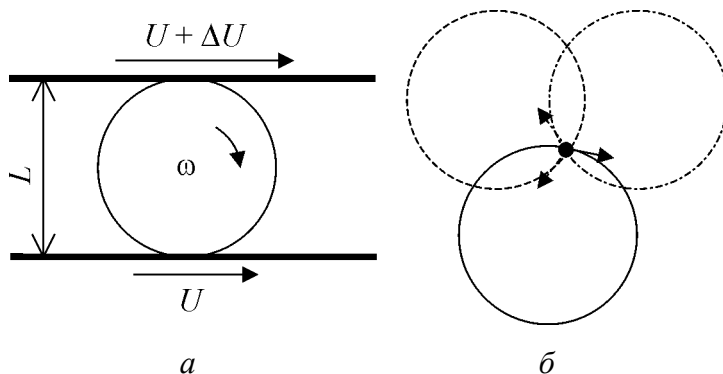


Рис. 6. Схемы, иллюстрирующие угловую (а) и пульсационную (б) скорости

Очевидно, величина модуля пульсационной скорости

$$v \approx \omega \frac{L}{2} = \frac{\dot{\gamma} L}{2}. \quad (9)$$

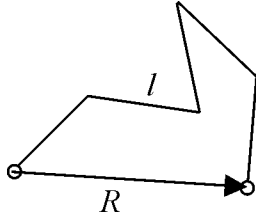


Рис. 7. Траектория движения фрагмента

Предполагаем турбулентность однородной и изотропной, т.е. направление пульсационной скорости совершенно случайно. Из-за этого траектория движения фрагмента представляет собой случайную ломаную линию, как при диффузии (рис. 7). Полагаем, что постоянное направление пульсационной скорости сохраняется до тех пор, пока точка на границе «хоровода» не пройдет путь l . Это определяет размер звена ломаной траектории.

Радиус-векторы удаления точки от начала координат на N -м и $(N - 1)$ -м шагах связаны очевидным соотношением

$$\mathbf{R}_N = \mathbf{R}_{N-1} + \mathbf{l}. \quad (10)$$

Отсюда

$$R_N^2 = R_{N-1}^2 + 2\mathbf{l}\mathbf{R}_{N-1} + l^2. \quad (11)$$

После осреднения с учетом того, что каждый шаг никак не скоррелирован с предыдущими, получаем

$$\langle R_N^2 \rangle = \langle R_{N-1}^2 \rangle + l^2, \quad (12)$$

где угловые скобки означают осреднение по возможным реализациям. Отсюда следует, что

$$\langle R_N^2 \rangle = Nl^2. \quad (13)$$

Для одного шага необходимо время

$$\Delta t = \frac{l}{v} = \frac{2l}{\dot{\gamma} L}. \quad (14)$$

Следовательно,

$$N = \frac{t}{\Delta t} = \frac{l}{2l} \dot{\gamma} t. \quad (15)$$

Подставляя соотношение (15) в (13), получаем

$$\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = \sqrt{\frac{Ll}{2} \dot{\gamma} t}. \quad (16)$$

Учитывая, что $\dot{\gamma} t = \gamma$, из последнего соотношения находим

$$\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = \sqrt{\frac{Ll}{2} \gamma} = l \sqrt{\frac{C}{2} \gamma}. \quad (17)$$

Полагая $l \sim 300 \text{ nm}$, $\gamma \sim 10$ (значения, характерные для винтовой экструзии алюминиевых сплавов) и принимая $C \sim 100$, получаем, что согласно нашей гипотезе в ходе данного процесса фрагменты могут смещаться на расстояния порядка $10 \text{ }\mu\text{m}$. Это объясняет, например, размывание сетки из интерметаллидов во вторичных алюминиевых сплавах при их деформации методом винтовой экструзии [18].

Сопоставление (16) с аналогичной формулой для диффузии $\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}$ показывает, что можно ввести эффективный коэффициент диффузии D_{eff} , обусловленный случайными поворотами при простом сдвиге (подобно эффективному коэффициенту турбулентной диффузии [19]):

$$D_{\text{eff}} = \frac{Ll}{4} \dot{\gamma} = \frac{Cl^2}{4} \dot{\gamma}. \quad (18)$$

При $l \sim 10^{-5} \text{ cm}$ и $C \sim 100$ величина $D_{\text{eff}} \approx 2.5 \cdot 10^{-9} \dot{\gamma} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Для $\dot{\gamma} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ (характерное значение скорости деформации сдвига при ИПД) получаем, что эффективный коэффициент диффузии на 7 и более порядков может превышать коэффициент диффузии в твердом теле. С нашей точки зрения, это объясняет аномально быстрый массоперенос при ИПД.

Заключение

Согласно выдвинутой гипотезе деформация металлов при нагружении по схеме простого сдвига носит двустадийный характер: на первой стадии их структура изменяется так же, как при удлинении; на второй – в металлах происходят случайные мультимасштабные ротационные движения, подобные турбулентности в жидкости. Физической причиной существования второй стадии является асимметрия тензора напряжений, обусловленная связанной сетью высокоугловых границ, допускающих проскальзывание, и высоким давлением на плоскость сдвига.

Предложенная гипотеза естественным образом объясняет отсутствие деформационного упрочнения и аномально быстрый массоперенос в сплавах при больших деформациях сдвига под давлением.

Двустадийность простого сдвига заставляет пересмотреть представления об «истинной» деформации. Этим параметром можно охарактеризовать лишь первую стадию сдвига, эквивалентную удлинению. На второй стадии «истинная» деформация не изменяется с ростом деформации сдвига.

1. К. Трусделл, Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред, Мир, Москва (1975).
2. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **53**, 893 (2008).
3. R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).
4. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov, Mater. Sci. Eng. **A503**, 14 (2009).
5. Я. Бейгельзимер, ФТВД **18**, № 4, 77 (2008).

6. *Y. Beygelzimer*, ФТВД **20**, № 1, 26 (2010).
7. *П. Людви́к*, в сб.: Расчеты на прочность в машиностроении, Машиностроение, Москва (1970), вып. 15, с. 130–166.
8. *Ф. Одqvист*, в кн.: Теория пластичности. Сборник статей, Изд-во иностр. лит., Москва (1948), с. 283–290.
9. *Теория пластичности*. Сборник статей, Изд-во иностр. лит., Москва (1948).
10. *П.В. Бриджмен*, Исследование больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во иностр. лит., Москва (1955).
11. *А. Надаи*, Пластичность и разрушение твердых тел, Изд-во иностр. лит., Москва (1954).
12. *S.C. Shrivastava, J.J. Jonas, G. Canova*, J. Mech. Phys. Solids **30**, No. 1/2, 75 (1982).
13. *S. Onaka*, Phil. Mag. Lett. **1** (2010).
14. *D.F. Bell*, The Encyclopedia of Physics VIa, in: Mechanics of Solids, C. Trusdell (ed.), Springer-Verlag, Berlin (1973).
15. *Y. Beygelzimer*, Mechanics of Materials **37**, 753 (2005).
16. *S. Nemat-Nasser, M. Hori*, Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials, Elsevier, Amsterdam (1999).
17. *Ю.Ю. Тарасевич*, Перколяция: теория, приложения, алгоритмы, Эдиториал УРСС, Москва (2002).
18. *А.И. Шевелев, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, С.Г. Сынков, Л.А. Рябичева, А.В. Решетов*, Деформационная обработка вторичного алюминия и алюминий-содержащих отходов, Изд-во «Ноулидж», Донецк (2010).
19. *А.С. Монин, А.М. Яглом*, Статистическая гидромеханика, Гидрометеиздат, Санкт-Петербург (1992), т. 1.

Я. Бейгельзімер

ПРОСТЫЙ ЗСУВ МЕТАЛІВ: ЩО ЦЕ ТАКЕ?

Висувається гіпотеза про двостадійний характер деформації металів при навантаженні за схемою простого зсуву. На першій стадії їх мікроструктура змінюється подібно до того, як в процесі подовження; на другій – в металах відбуваються випадкові мультимасштабні ротаційні рухи, подібні до турбулентних рухів в рідині. Описано можливий механізм внутрішніх поворотів, подано оцінку швидкості пов'язаного з ними масопереносу. Запропоновано міру «істинної» деформації на різних стадіях простого зсуву.

Ключові слова: метал, простий зсув, інтенсивна пластична деформація, турбулентність, деформація

Y. Beygelzimer

SIMPLE SHEAR IN METALS: WHAT IS IT, REALLY?

A hypothesis for two-stage character of deformation under load via the simple shear scheme is suggested. At the first stage the metal microstructure changes in the way similar to that during elongation, at the second stage when accidental multi-scale rotative mo-

tions, similar to turbulent motions in liquids, take place in the metal. A possible mechanism of internal rotation is suggested. The mass transfer and the «true strain» for simple shear are estimated.

Keywords: metal, simple shear; severe plastic deformation, turbulence, strain

Fig. 1. Simple and pure shear

Fig. 2. Schematic showing simple shear and elongation as stationary and nonstationary processes, respectively. Fragments of specimens under simple shear and elongation are shown for two successive moments of deformation. White arrows – simple-shear velocity field

Fig. 3. Schematic showing changes in metal structure during elongation (*a*) and deformation by the simple shear scheme (*б*). Numerals 1, 2 and 3 stand for successive moments of deformation

Fig. 4. Models illustrating the origination of moments of force during simple shear under pressure: *a* – twisting under pressure (square – the representative volume of metal); *б* – model made of acrylic plastic and four lastics showing the origination of elastic moment during lowest-plate displacement due to difference in friction stresses at horizontal and vertical surfaces of lastics

Fig. 5. «True» strain under load by the simple shear scheme: e_M and e_H – calculation by formulae (3) and (4), respectively; 1, 2, 3, and 4 – calculation by formula (8) for e_m equal to 3, 5, 10, and 15, respectively

Fig. 6. Schematic showing the angular (*a*) and pulsation (*б*) velocities

Fig. 7. Trajectory of fragment motion

PACS: 61.05.pp, 61.43.Gt, 61.72.-y, 62.50.+p, 68.37.Og

A. Misiuk¹, A. Barcz^{1,2}, A. Ulyashin³, M. Prujarczyk¹, J. Bak-Misiuk²,
P. Formanek⁴

DEFECTS IN HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE PROCESSED Si:N REVEALED BY DEUTERIUM PLASMA TREATMENT

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

²Institute of Physics, PAS
Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

³SINTEF, P.O. Box 124 Blindern
NO-0314 Oslo, Norway

⁴Technical University Dresden, Institut für Strukturphysik,
010602 Dresden, Germany

Deuterium is accumulated by defects in nitrogen-implanted silicon (Si:N). This effect is investigated for Si:N processed at $HT \leq 1400$ K, also under enhanced hydrostatic pressure, $HP \leq 1.1$ GPa. Si:N was prepared from Czochralski grown silicon by N_2^+ implantation at $E = 140$ keV with nitrogen doses, $D_N = 1\text{--}1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Si:N was subsequently processed in RF deuterium plasma to prepare Si:N,D. Si:N and Si:N,D were investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) methods, also after additional annealing at 723 K. In heavily implanted Si:N ($D_N = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$), plasma treatment leads to deuterium pile up to $c_{D1} = 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ at a depth, $d = 50$ nm, while, at $d = 80\text{--}250$ nm, deuterium concentration is practically constant with $c_{D2} = 1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. This suggests dominating accumulation of deuterium within the bubble-containing areas. Determination of deuterium depth profiles in Si:N,D can reveal implantation- and processing-induced defects.

Keywords: Cz-Si, implantation, nitrogen, high temperature, high pressure, deuterium plasma, defect, gettering

Introduction

Silicon-on-insulator structures (SOI) prepared from nitrogen-implanted single crystalline silicon (Si:N) present usually the dislocated SiN_x/Si interface and may contain nitrogen-filled bubbles formed within the buried SiN_x layer [1].

Enhanced temperature (HT) and hydrostatic pressure (HP) applied at processing of Si:N affect its microstructure and can improve quality of the SiN_x/Si interfaces [2].

As it has been stated earlier for self-implanted silicon, the buried defect region, created by implantation, can getter hydrogen in-diffused from hydrogen plasma [3]. This effect is now investigated for the Si:N samples, preliminary processed at HT–HP. Basing on our earlier results, the treatment in deuterium (hydrogen isotope) plasma has been considered as a tool helpful in revealing the defects in such structures.

Experimental

Details concerning preparation of the Si:N structures are presented in Table.

Table

Investigated Si:N samples, prepared by N_2^+ implantation at ≤ 350 K into (001) oriented Czochralski grown silicon (Cz–Si) with interstitial oxygen concentration, $c_0 = 9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Sample	Energy E , keV	Dose D (calculated for atomic nitrogen), 10^{18} cm^{-2}	N_2^+ projected range R_p , nm
A	140	1.0	180
B	140	1.8	180

After ion implantation the Si:N samples were processed for 5 h at HT up to 1400 K under hydrostatic Ar pressure $HP \leq 1.1$ GPa.

Structure of the HT–HP processed Si:N samples was determined by TEM and X-ray methods.

To introduce deuterium, the as-implanted and processed Si:N samples were subsequently treated for 2 h at 530 K in RF deuterium plasma in Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) reactor [3]. In what follows, the plasma-treated Si:N samples are labelled as Si:N,D.

SIMS was used to determine the nitrogen, deuterium and oxygen depth profiles in Si:N,D. The mentioned depth distributions were also determined after annealing the Si:N,D samples for 1 h at 723 K under 10^5 Pa.

Results and discussion

Upon annealing the amorphous (aSi) defect layers produced by implantation of N_2^+ at $D \geq 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ are subjected to Solid Phase Epitaxial Re-growth (SPER). Layers or/and precipitates composed of stoichiometric (Si_3N_4) or substoichiometric (SiN_x) nitride were formed within the buried damaged areas (Fig. 1).

Annealing under 10^5 Pa as well as the HT–HP treatment of Si:N at up to 1400 K do not result in complete SPER, so processed Si:N is composed of the areas with different microstructure. As confirmed also by X-ray measurements, nitrogen-filled bubbles are present near R_p after processing ([4], Fig. 1). The plasma treatment leads, first of all, to accumulation of deuterium near the sample surface. In the case of as-implanted BSi:N samples, the near-surface deuterium peak has been detected at a depth, $d = 50$ nm with $c_{D1} = 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, while, at $d = 80$ – 250 nm the deuterium content remains almost constant, with $c_{D2} = 1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (compare [2]).

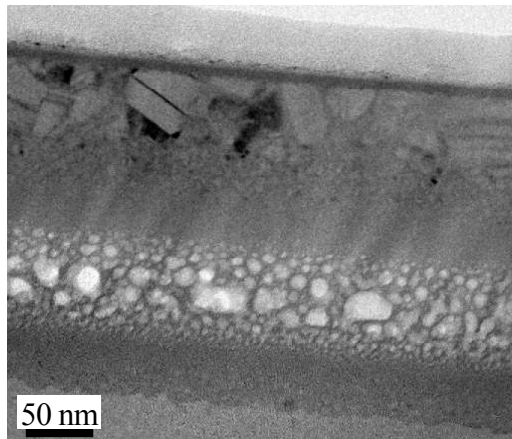


Fig. 1. Cross-sectional TEM image of ASi:N processed at 1400 K under 1.1 GPa. Si:N consists of sub-layers of different microstructure. Very top layer is amorphous with mosaic-like polycrystallites just below it. Big pores (bubbles) are observed near R_p . aSi layers containing Si nanocrystallites are visible on both sides

Processing of ASi:N at 1070 K results in the formation of N-enriched zone near R_p . Interstitial oxygen atoms always present in Cz-Si are also gettered at this defect-containing area. As follows from the oxygen depth profile (Fig. 2), substantial part of oxygen in-diffused from the sample surface covered by thin SiO_2 film is produced at the plasma treatment. The strongest deuterium accumulation is observed just within this near-surface area, at about 20 nm depth. Just this area contains numerous defects introduced by plasma etching itself.

Processing of ASi:N at 1270 K resulted in the formation of N-enriched plateau at $d = 100\text{--}300$ nm, containing about 20 at.% of nitrogen. This suggests almost uniform distribution of implanted nitrogen, in the form of sub-stoichiometric Si_3N_x . Deuterium introduced by the plasma treatment is accumulated mainly at the bottom $\text{Si}_3\text{N}_x/\text{Si}$ boundary thus suggesting strong affinity of deuterium just to defects created at this place (Fig. 3).

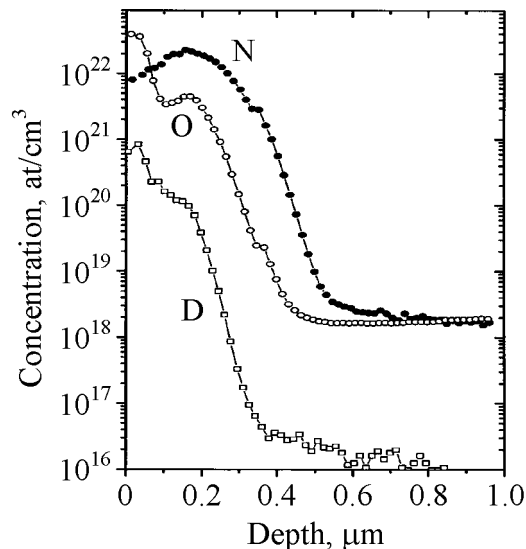


Fig. 2. SIMS depth profiles of nitrogen, oxygen and deuterium in ASi:N,D, prepared from ASi:N ($D_N = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) processed for 5 h at 1070 K under 1.1 GPa

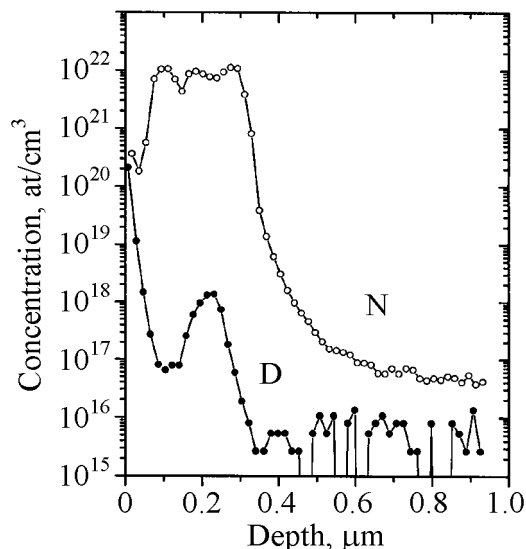


Fig. 3. SIMS depth profiles of nitrogen and deuterium in ASi:N,D, prepared from ASi:N processed for 5 h at 1270 K under 1.1 GPa

Deuterium accumulation in BSi:N,D is more pronounced than that in ASi:N,D.

The deuterium profiles in the near-surface area of BSi:N,D prepared from BSi:N processed at 1270 K are similar to these in BSi:N,D prepared from the as-implanted BSi:N sample but c_{D2} decreased to $4 \cdot 10^{20}$ and $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ after processing under 10^5 Pa and 1.1 GPa, respectively [2].

The BSi:N,D samples prepared from BSi:N processed at 1400 K indicate a lowered D accumulation. Deuterium concentration exhibits minimum near R_p and the maximum at a $d \approx 250 \text{ nm}$ (compare Fig. 4).

A lot of deuterium is still retained, especially in the BSi:N,D samples, after their subsequent annealing at 723 K under 10^5 Pa (Fig. 4).

And so the BSi:N,D sample, prepared from as-implanted BSi:N, and annealed at 723 K, still indicates $c_{D1} = 6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ at $d = 50 \text{ nm}$, while, at $d = 150 \text{ nm}$, c_{D2} equals to about $7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Fig. 4).

Accumulated deuterium is strongly bonded to defects also in the BSi:N,D samples prepared from Si:N processed at higher temperatures and finally annealed at 723 K (Fig. 5).

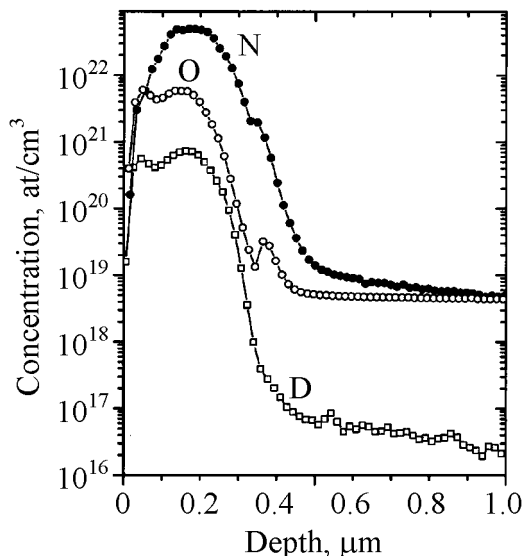


Fig. 4. SIMS depth profiles of nitrogen, oxygen and deuterium in BSi:N,D, prepared from as-implanted BSi:N ($D_N = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) and finally annealed at 723 K

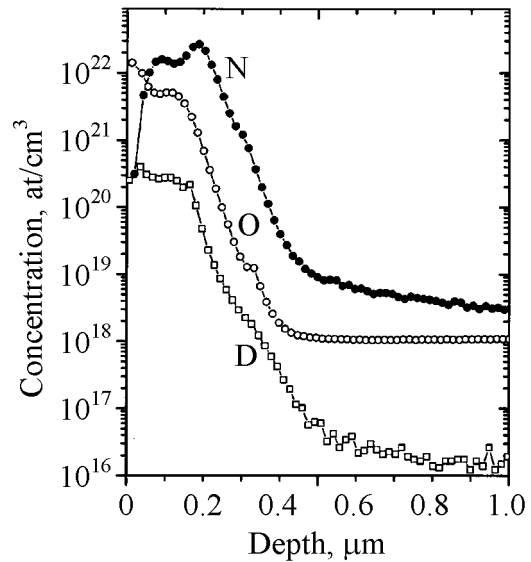


Fig. 5. SIMS depth profiles of nitrogen, oxygen and deuterium in BSi:N,D, prepared from BSi:N processed for 5 h at 1270 K under 10^5 Pa and finally annealed at 723 K

Also the BSi:N,D sample prepared from BSi:N processed for 5 h at 1400 K under 10^5 Pa , indicated, after annealing at 723 K, high deuterium concentration at the very sample surface ($c_D \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). At $d = 100\text{--}200 \text{ nm}$ this concentration is equal to about $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

As seen in TEM patterns, the very top layer of Si:N is composed of the polycrystalline-like material (compare Fig. 1). In effect of its presence, one can observe sometimes a specific artefact: massive in-diffusion of deuterium as well

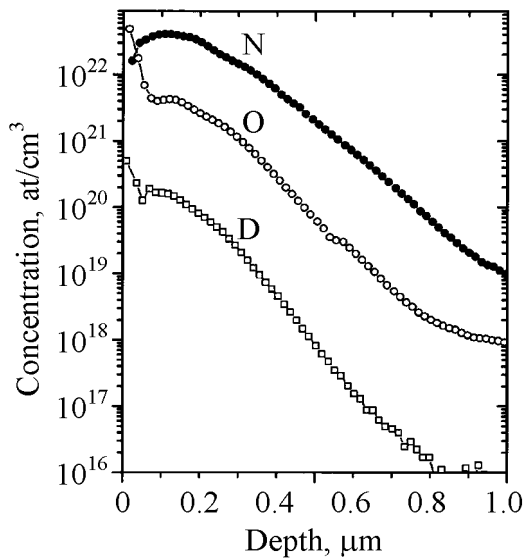


Fig. 6. SIMS depth profiles of nitrogen, oxygen and deuterium in BSi:N,D, prepared from BSi:N processed for 5 h at 1270 K under 1.1 GPa and finally annealed at 723 K

Deuterium concentration is the highest at the near-surface areas of the Si:N,D samples, especially in the ones prepared from as-implanted or relatively low-temperature-processed Si:N. This means that plasma deuterization itself introduces a lot of defects within the near-surface sample areas. In spite of relatively low temperature ($T \approx 530$ K) and short time of plasma treatment (2 h), a remarkable in-diffusion and subsequent gettering of deuterium within the deeper placed damaged layers has been observed.

In the case of BSi:N,D, prepared by heavy nitrogen implantation, the deuterium concentration profiles correspond roughly to these of nitrogen, suggesting a special role of N_2 -filled bubbles (Fig. 1) in deuterium accumulation. A release of about 50% of deuterium after annealing of Si:N,D (prepared from as-implanted Si:N) at 723 K may suggest some D–N bonding.

Enhanced pressure applied during preparation of the Si:N samples affects strongly their microstructure and thus in-diffusion and depth profiles of deuterium after plasma treatment. The deuterium depth distribution depends crucially on the implanted nitrogen dose (Figs 3 and 5).

Conclusions

New data concerning the formation of buried defect-containing layers in silicon implanted with nitrogen and subjected to the post-implantation high temperature (pressure) processing are reported. Such structures absorb deuterium from deuterium plasma; the deuterium accumulation and distribution within the samples are dependent on the sample microstructure.

Specific character of SPER and of deuterium interaction with defects in as-implanted and processed Si:N has been confirmed. Determination of the deuterium depth

as in-diffusion and re-distribution of other admixing atoms, especially in the case of BSi:N prepared by heavy nitrogen implantation (Fig. 6).

In the case of Si:N structures prepared by ion implantation, the formation of aSi area takes place near R_p . Most of implanted nitrogen atoms are contained within this area. Upon annealing, nitrogen-containing aSi is subjected to SPER.

The processed Si:N samples indicate the presence of buried SiN_x layer containing numerous nitrogen-filled bubbles. The deuterium plasma treatment of Si:N with different microstructure induced by specific HT–HP processing, results in hydrogen accumulation at the surface and within the buried defect layers.

profiles in Si:N,D, also subjected to additional anneals, can contribute to revealing the implantation-induced and other structural defects in the SOI-like and similar structures prepared from Si:N.

This means that the deuterium plasma treatment with subsequent determination of depth concentration profiles of deuterium may be helpful in evaluating the Si:N sample microstructure, especially in view of potential applicability for SOI technology.

1. *I.V. Antonova, A. Misiuk, C.A. Londos*, J. Appl. Phys. **99**, 033506 (2006).
2. *A. Misiuk, A. Ulyashin, A. Barcz, P. Formanek*, Solid State Phen. **156-158**, 319 (2010).
3. *A.G. Ulyashin, J.S. Christinsen, B.G. Svensson, R. Kogler, W. Skorupa*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **B253**, 126 (2006).
4. *J. Bak-Misiuk, I.V. Antonova, A. Misiuk, P. Formanek, P. Romanowski*, Phys. Status Solidi **C6**, 1580 (2009).

A. Misiuk, A. Barcz, A. Ulyashin, M. Prujarczyk, J. Bak-Misiuk, P. Formanek

ДЕФЕКТИ В Si:N, ОБРОБЛЕНОМУ ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ І ТИСКАХ, ЩО ВИЯВЛЯЮТЬСЯ ВНАСЛІДОК ТРАВЛЕННЯ В ДЕЙТЕРІЄВІЙ ПЛАЗМІ

У роботі розглянуто ефекти впливу обробки температурним відпалом (до 1400 K) і гідростатичним тиском (до 1.1 GPa) на дефектний склад SOI-структур (silicon-on-insulator) на основі зразків Si:N – матеріалу, широко використовуваного в напівпровідникових технологіях. Було отримано нові дані, що свідчать про утворення прихованих дефектовміщуючих шарів в зразках кремнію, імплантованого азотом, підданих обробці високими температурами та тиском. Такі структури стають центрами абсорбції дейтерію з плазми – його накопичення і розподіл усередині зразка залежать від мікроструктури матеріалу. Таким чином, показано, що обробка в дейтерієвій плазмі з подальшим визначенням концентраційних профілів по глибині зразка може бути корисною для оцінки мікроструктури Si:N-зразка, особливо зважаючи на потенційну застосовність в SOI-технологіях.

Ключові слова: Cz–Si, імплантація, азот, висока температура, високий тиск, дейтерієва плазма, дефект, газопоглинання

A. Misiuk, A. Barcz, A. Ulyashin, M. Prujarczyk, J. Bak-Misiuk, P. Formanek

ДЕФЕКТЫ В Si:N, ОБРАБОТАННОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ, ПРОЯВЛЯЮЩИЕСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТРАВЛЕНИЯ В ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЕ

В работе рассмотрены эффекты влияния обработки температурным отжигом (до 1400 K) и гидростатическим давлением (до 1.1 GPa) на дефектный состав SOI-

структур (silicon-on-insulator) на основе образцов Si:N – материала, широко используемого в полупроводниковых технологиях. Были получены новые данные, свидетельствующие об образовании скрытых дефектосодержащих слоев в образцах кремния, имплантированного азотом, и подвергнутых обработке высокими температурами и давлениями. Такие структуры становятся центрами абсорбции дейтерия из плазмы – его накопление и распределение внутри образца зависят от микроструктуры материала. Таким образом, показано, что обработка в дейтериевой плазме с дальнейшим определением концентрационных профилей по глубине образца может быть полезной для оценки микроструктуры Si:N-образца, особенно ввиду потенциальной применимости в SOI-технологиях.

Ключевые слова: Cz–Si, имплантация, азот, высокая температура, высокое давление, дейтериевая плазма, дефект, газопоглощение

PACS: 74.70.Xa, 74.20.Pq, 74.25.Ha, 75.30.Cr

G.E. Grechnev¹, V.A. Desnenko¹, A.V. Fedorchenko¹, A.S. Panfilov¹,
S.L. Gnatchenko¹, I.P. Zhuravleva¹, O.S. Volkova², A.N. Vasiliev²,
V.V. Tsurkan³

PRESSURE EFFECT ON ELECTRONIC STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF IRON-BASED HIGH T_C SUPERCONDUCTORS

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

²Moscow State University, Physics Department
119991 Moscow, Russia

³Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova
MD-2028 Chisinau, Republic of Moldova

Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of iron-based superconductors $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x \simeq 0, 0.5$ and 1.0) and LaFeAsO are investigated. The superconducting transition was observed at $T_C \simeq 8, 13.6\text{--}14.2$, and 26 K in $\text{FeSe}_{0.963}$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, and $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.1}$, respectively. The intrinsic magnetic susceptibility χ in the series of $\text{FeSe}_{0.963}$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ and FeTe is found to increase gradually approximately 10 times as much with Te content. A kink in the low-field dependence of $\chi(T)$ was detected at $T_M \simeq 135$ K for $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.1}$. The electronic structures and paramagnetic susceptibilities of the studied compounds are calculated ab initio in external magnetic field as a function of atomic volume and structural parameter Z , which specifies the relative height of chalcogen atoms above iron plane. The calculated field-induced magnetic moments and their volume derivatives indicate that these systems are in a close proximity to a quantum critical point. For FeSe and FeTe the calculated paramagnetic susceptibilities reveal a large magnetovolume effect and a drastic sensitivity to parameter Z .

Keywords: FeAs superconductors, FeSe(Te), pressure effect, magnetization, electronic structure

Following the discovery of the iron-pnictide high T_C superconductors (SCs) [1], a search for the new SCs extended to a variety of iron-based layered compounds like ROFeAs («1111», R = rare earth metal), AFe_2Se_2 («122», A = divalent alkaline earth metal), BFeSe («111», B = alkali metal), and simple FeSe(Te) materials («11»), which exhibited SC with transition temperatures T_C in the range of

8–55 K [2–5]. Among iron-based SCs, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ chalcogenides are distinguished by their structural simplicity. Though SC with medium transition temperatures about $T_C \simeq 8$ K was observed for Se deficient FeSe compounds, the partial replacing of Se with Te has provided $T_C \simeq 15$ K at about 50% Te substitution [6]. Furthermore, the substantial enhancement of T_C was observed in FeSe under high pressures, yielding the SC transition temperatures as high as $T_C \simeq 27$ K [7], 34 K [8], 35 K [9], and 37 K [10]. Large pressure effects on T_C were also observed for other iron-based SCs [3,11], suggesting an important role of the pressure which provides a controlled modification of superconducting properties without introducing the disorder effects by chemical substitution or doping.

There is growing anticipation that superconductivity is driven by spin fluctuations due to proximity to magnetic instability in these compounds [2,12]. The itinerant spin-density-wave (SDW) transitions were established in parent compounds of the Fe-based SCs, which are resulted in relatively small ordered magnetic moments, and in essentially non-Curie-Weiss behavior of magnetic susceptibility χ with temperature above T_{SDW} [4,5]. On the other hand, the undoped FeTe compound is not superconducting but magnetically ordered [6], and it was suggested that in FeTe the local magnetic moments interact via short-range superexchange [4,5].

There is still a controversy regarding an interplay between electronic structure, magnetism and superconductivity in the iron-based SC compounds. Therefore, further studies of magnetic and superconducting properties and their evolution with pressure can help to elucidate a mechanism of the superconductivity in the Fe-based SCs. In particular, the studies of pressure effect on magnetic susceptibility of the iron-based SC systems can shed more light on the nature of their magnetism. We expect that corresponding pressure (or volume) derivatives of χ are especially sensitive to the mechanism of magnetic interactions. The main objective of this study is to investigate atomic volume and pressure effects on magnetic properties of the LaFeAsO and $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ systems, which demonstrate a substantial pressure effect on T_C . The corresponding *ab initio* calculations of the electronic structure and magnetic susceptibility are supplemented by analysis of available experimental data.

The experimental data on magnetic susceptibility behavior of iron-based SCs in the normal state are still incomplete and contradictory [4–6]. In particular, the magnetic behaviors of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ systems are substantially complicated by the presence of magnetic impurities and secondary phases. Therefore, it is very important to obtain the intrinsic susceptibility of the Fe-based SCs, in order to verify theoretical models, which can describe behavior of χ at ambient conditions and under pressure, and to elucidate effects of spin fluctuations.

In this work the polycrystalline $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.1}$ and $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x \simeq 0$ and 1) samples were obtained by conventional solid-state synthesis. The single crystals $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ with $x \simeq 0.5$ and 1 were grown by slow cooling with the self-flux method, and two series of samples have been prepared. The phase content of the samples was checked by the X-ray diffraction method. Hereafter, we will refer to

the polycrystalline and single-crystalline samples of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ as P and S , respectively, followed by the series number. The dc magnetization studies were carried out in the magnetic field up to 50 kOe and the temperature range 4.2–300 K using a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. For single crystals the magnetic field was applied along the tetragonal c -axis.

As seen in Fig. 1, the studied sample $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.1}$ shows the superconducting transition at temperature $T_C \simeq 26$ K. For the normal state, the $\chi(T)$ dependence, measured in $H \geq 1$ T, appears to be relatively flat and roughly described by the mean value of $\chi_{av} \sim 5 \cdot 10^{-4}$ emu/mol. The peculiar feature of the low-field magnetic susceptibility of $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.1}$ is a clear cusp at $T \simeq 135$ K with a sharp rise of χ with cooling from $T_M \simeq 135$ K to $T_C \simeq 26$ K.

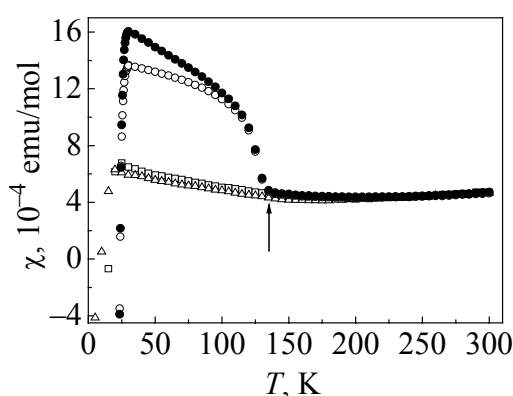


Fig. 1. Temperature dependences of dc magnetic susceptibility of $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.1}$ in different magnetic fields H , T: \square – 1.0, \triangle – 2.0, \circ – 0.02 [ZFC], \bullet – 0.02 [FC]; $T_M \simeq 135$ K

Our magnetization $M(H)$ measurements on $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ have revealed a relatively large content of ferromagnetic (FM) impurities in the studied samples. In high magnetic fields the $M(H)$ dependences show a linear behavior with a slope determined by the intrinsic magnetic susceptibility of the samples. By their extrapolation to the zero field we have obtained the saturation moment values of FM impurities in our samples, which fall in the range from 25 to 300 emu/mol, being weakly dependent on temperature (see Table).

Table

Superconducting transition temperature T_C (in K), FM impurity saturation magnetic moment M_S (emu/mol) and host (intrinsic) magnetic susceptibility χ (10^{-3} emu/mol) at room and zero temperatures for $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ compounds

Compound	T_C	M_S	χ	
			290 K	0 K
$\text{FeSe}_{0.963}$ (P)	~ 7	214	0.5 ± 0.1	0.75 ± 0.1
$\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (S1)	13.5	280	1.3 ± 0.2	1.45 ± 0.2
$\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (S2)	14.2	9	0.85 ± 0.1	0.4 ± 0.1
$\text{FeTe}_{0.95}$ (P)	–	24	2.7 ± 0.2	2.65 ± 0.2
FeTe (S1)	–	103	2.9 ± 0.2	3.6 ± 0.2
FeTe (S2)	–	~ 0	5.7 ± 0.2	5.45 ± 0.2

Despite the pronounced FM impurities effects, the obtained magnetization data made it possible to estimate with sufficient accuracy the host (intrinsic) magnetic susceptibilities χ_{host} for $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ samples from the slope of linear part of corresponding $M(H)$ dependence in high fields. The resulted values of χ_{host} at some fixed temperatures are shown by full circles in Fig. 2. In the figure we also present the detailed $\chi_{\text{host}}(T)$ data, which were obtained according to the equation

$$\chi(T) \equiv \chi_{\text{host}}(T) = (M(T) - M_s)/H, \quad (1)$$

from temperature dependence of the magnetization $M(T)$ of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ measured in magnetic field of 30 kOe. Here the saturation moment value M_s of FM impurity is assumed to be constant and equal to its temperature-averaged value for a given sample. The experimentally obtained basic superconducting and magnetic characteristics of the $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ samples are summarized in Table.

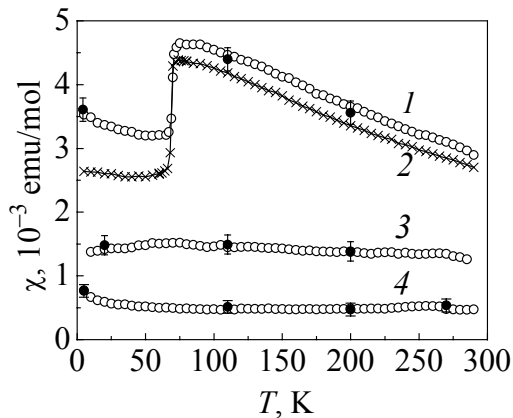


Fig. 2. Temperature dependence of the host magnetic susceptibility for some $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ compounds: 1 – FeTe (S1), 2 – $\text{FeTe}_{0.95}$ (P), 3 – $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (S1), 4 – $\text{FeSe}_{0.963}$ (P). Full circles correspond to values derived from the high-field magnetization data

To gain a further insight into magnetic properties of the iron-based SC systems in the normal state, the *ab initio* calculations of the electronic structure and paramagnetic susceptibility are carried out for LaFeAsO , FeSe and FeTe parent compounds within the density functional theory (DFT). The calculations were performed for varying atomic volume at the corresponding experimental lattice parameter ratios c/a .

Under ambient conditions LaFeAsO and $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ compounds possess the tetragonal crystal structure (space group $P4/nmm$). The crystal lattice is composed of alternating slabs, which are stacked along the c -axis. Each iron layer is sandwiched between two chalcogen/pnictogen layers, which form edge-shared tetrahedrons around the iron sites. The positions of As (or Se/Te) sheets are fixed by the internal parameter Z , which represents the height of these atoms above the iron square plane. This parameter also determines the chalcogen-Fe bond angles. Crystal structure parameters of LaFeAsO and $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ compounds were established in a number of works by means of X -ray and neutron diffraction studies [1,5–7].

The previous *ab initio* calculations of the electronic structure of the «1111»- and «11»-type iron-based SCs were predominantly related to studies of the AFM

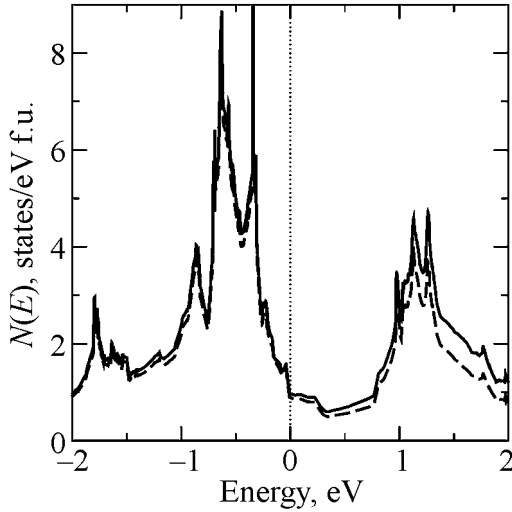


Fig. 3. Total density of states of the paramagnetic FeSe around E_F (solid line) and the partial contribution of the iron d -states (dashed line). The Fermi level position (at 0 eV) is marked by a vertical line

and SDW ordering (e.g. Refs. [12–14]). In this work the electronic structure calculations are carried out for LaFeAsO, FeSe and FeTe compounds with the aim to study a paramagnetic response in an external magnetic field, and to elucidate a nature of pressure effect on paramagnetism and magnetic instability. The *ab initio* calculations are carried out by employing a full-potential all-electron relativistic linear muffin-tin orbital method (FP-LMTO, code RSPt [15,16]). No shape approximations were imposed on the charge density or potential, what is especially important for the layered crystal structures. The exchange-correlation potential was treated within the local spin density approximation (LSDA, [17]) of the DFT.

The calculated basic features of electronic structure of LaFeAsO, FeSe and FeTe are in a qualitative agreement with results of earlier calculations [12–14]. In particular, the detailed density of states (DOS) $N(E)$ of FeSe is presented in Fig. 3. In the vicinity of the Fermi level E_F the d -states of Fe provide the dominant contribution to DOS in the range -2 eV and 2 eV around $E_F = 0$. The p states of chalcogen/pnictogen atoms are predominantly extended in the interstitial region, and their partial contributions to DOS in vicinity of E_F are substantially smaller for FeSe, FeTe and LaFeAsO. As seen in Fig. 3, in FeSe the Fermi level lies at the steep slope of $N(E)$ at the beginning of a pseudogap of about $\simeq 0.7$ eV. The evaluated for LaFeAsO, FeSe and FeTe volume derivatives $d \ln N(E_F) / d \ln V$ are found to be positive and equal to 0.94, 1.25 and 1.42, respectively, suggesting the decrease of $N(E_F)$ with uniform reduction of the unit cell volume.

The FP-LMTO-LSDA calculations of the field-induced spin and orbital (Van Vleck) magnetic moments were carried out for LaFeAsO, FeSe and FeTe self-consistently within the procedure described in Ref. [16] by means of the Zeeman operator

$$H_Z = \mu_B \mathbf{H} (2\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{l}}) \quad (2)$$

which was incorporated in the original FP-LMTO Hamiltonian. Here \mathbf{H} is the external magnetic field, $\hat{\mathbf{s}}$ and $\hat{\mathbf{l}}$ – the spin and orbital angular momentum operators, respectively. For the tetragonal LaFeAsO, FeSe, and FeTe the paramagnetic contributions χ_{spin} and χ_{orb} were derived from the field-induced spin and orbital magnetic moments calculated in an external field of 10 T, which was applied parallel and perpendicular to the c -axis. The evaluated magnetic anisotropy, which is determined by the orbital con-

tribution, appeared to be negligible. The orbital Van Vleck contribution itself is substantially smaller (about 10%) than the strongly enhanced spin susceptibility χ_{spin} .

The calculated behavior of the field-induced magnetization in LaFeAsO is presented in Fig. 4. Due to the close proximity of the induced spin-polarized state to the spontaneous magnetic ordering for the experimental lattice parameters, the calculated total magnetic moment rises to $\approx 0.2\mu_B$, which in fact is close to the experimentally observed magnetic moment of $0.36\mu_B$ at Fe site in the AFM state [5]. As seen in Fig. 4, the spontaneous spin polarization occurs in the field-induced calculations at cell volumes above the theoretical value V_{LSDA} , whereas for $V \leq a_{\text{LSDA}}$ (approximately 6% lower than the experimental value), a paramagnetic response was obtained. For the theoretical equilibrium volume the contributions χ_{spin} and χ_{orb} are found to be equal to $0.545 \cdot 10^{-3}$ emu/mol and $0.046 \cdot 10^{-3}$ emu/mol, respectively.

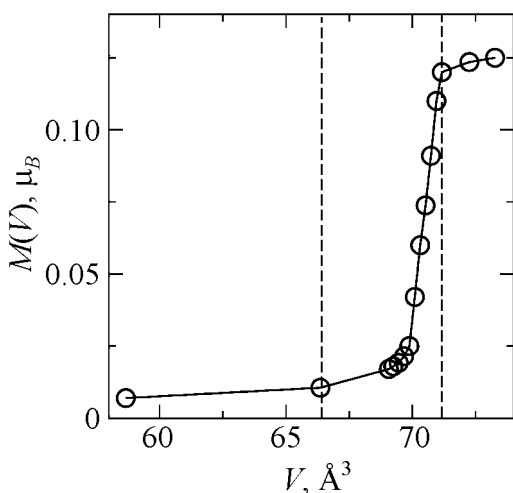


Fig. 4. Magnetic moment induced in the undoped LaFeAsO in the field of $H = 10$ T as a function of the cell volume with c/a and Z parameters fixed to their experimental ambient pressure values. Dashed vertical lines denote the calculated LSDA equilibrium volume and the experimental volume of LaFeAsO (from left to right)

For FeSe and FeTe the magnetic response to the external field appeared to be very sensitive to the height Z of chalcogen species from the Fe plane. The corresponding calculated dependences of magnetic susceptibility for FeSe and FeTe are given in Figs. 5 and 6, respectively. We can estimate the contributions to χ of FeSe as $\chi_{\text{spin}} = 0.55 \cdot 10^{-3}$ emu/mol and $\chi_{\text{orb}} = 0.11 \cdot 10^{-3}$ emu/mol for the experimental values of lattice parameters and Z ($Z = 0.26$ [7]). Therefore the calculated field-induced magnetic moments are in agreement with the experimental susceptibility of FeSe in the normal state (Table).

The itinerant nature of the hybridized $3d$ -states of Fe is an essential condition for the field-induced calculations of paramagnetic susceptibility. There is a strong experimental support of this itinerant picture for FeSe, which is expected to be in a non-magnetic spin-degenerate state [5]. For FeTe, however, a validity of the field-induced calculations of χ is questionable due to the expected more localized nature of the $3d$ -states. Therefore, the calculations for FeTe are performed only for volumes smaller than the experimental volume, and results of these calculations have to be thoroughly verified by other methods, and compared with experimental data.

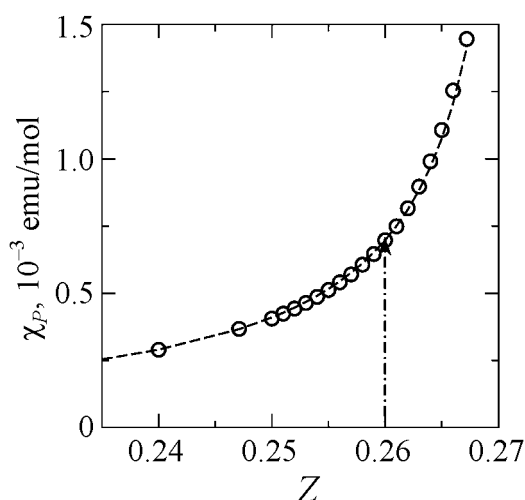


Fig. 5. Calculated paramagnetic susceptibility of FeSe as a function of the internal lattice parameter Z . The unit cell volume and c/a ratio are fixed to their experimental ambient pressure values (78.4 \AA^3 and 1.464 , [7]). The dashed line is a guide for the eye. The dashed-dotted line corresponds to the experimental value of Z

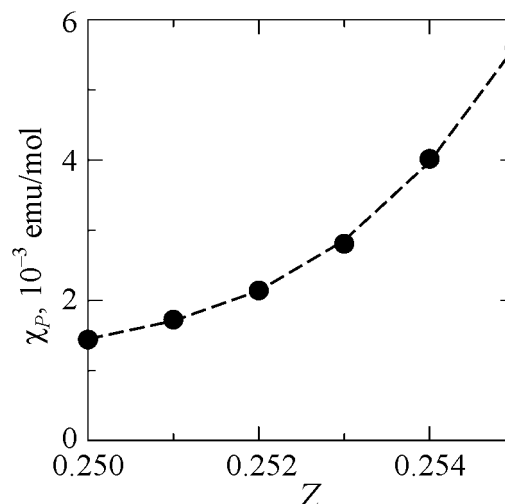


Fig. 6. Calculated paramagnetic susceptibility of FeTe as a function of the internal lattice parameter Z for LSDA optimized (87 \AA^3) unit cell volume. The c/a ratio is fixed to the experimental ambient pressure value (1.647 [7]). The dashed line is a guide for the eye

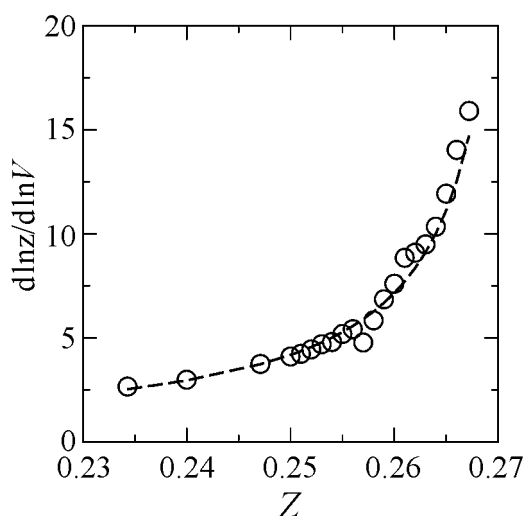


Fig. 7. Calculated volume dependence of the paramagnetic susceptibility $d \ln \chi / d \ln V$ of FeSe as a function of the internal lattice parameter Z . The c/a ratio is fixed to the experimental ambient pressure value (1.464 [7]). The dashed line is a guide for the eye

The calculated for FeSe magnetovolume effect $d \ln \chi / d \ln V$ is presented in Fig. 7. It sharply increases with Z and reaches the values consistent with magnetovolume effects in transition metals and compounds having substantially exchange-enhanced paramagnetic susceptibility (e.g. Pd, Sc, TiCo, Ni_3Al , YNi_5 [16,18,19]). This means that FeSe compound is on the verge of magnetic instability and close to a quantum critical point, which can result in strong spin fluctuations.

Within the experimental errors, the obtained data in Table indicate a gradual increase in magnetic susceptibility for $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ system with increasing of tellurium content. For FeTe compound the paramagnetic state is unstable, and conver-

gence of the self-consistent field-induced LSDA calculations was actually obtained only for reduced lattice parameters. This is especially relevant to parameter Z , which had to be also reduced for about 10%. Therefore one should consider the calculated paramagnetic susceptibility of FeTe in Fig. 6 as a rough estimation which presumably allows to establish a trend for the effect of parameter Z . To further address the question whether a qualitative agreement between the calculated χ and experimental data for FeTe in Table I might be fortuitous, the detailed study of pressure effect on χ is highly desirable.

In conclusion, the superconducting transitions are detected at 8 and 13.6–14.2 K in FeSe_{0.963} and FeSe_{0.5}Te_{0.5} samples, respectively. Magnetic susceptibility of FeSe_{1-x}Te_x ($x \simeq 0, 0.5$ and 1.0) compounds was investigated in the temperature range 4.2–300 K, and the intrinsic χ in the series of iron chalcogenides FeSe_{0.963}, FeSe_{0.5}Te_{0.5} and FeTe is estimated to increase gradually ten times as much with Te content.

Ab initio calculations of the electronic structure and paramagnetic contributions to susceptibility of FeSe compound have revealed that this system is in close proximity to a quantum critical point, and this nearness can result in strong spin fluctuations. The paramagnetic susceptibility calculated in external magnetic field appears to be close to the experimental value for FeSe. These results point out that itinerant magnetism theory is relevant to describe magnetic properties of FeSe system. For both FeSe and FeTe, the LSDA calculated paramagnetic susceptibilities reveal a large magnetovolume effect and a drastic sensitivity to the structural parameter Z . Therefore, the experimental study of pressure effect on χ would be very useful to further address the question about a nature of paramagnetic state in FeSe_{1-x}Te_x.

This work has been supported by the Russian-Ukrainian RFBR-NASU project 43-02-10 and 10-02-90409.

1. H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* **453**, 376 (2008).
2. Yu.A. Izyumov, E.Z. Kurmaev, *Physics–Uspekhi* **178**, 1307 (2008).
3. C.W. Chu, B. Lorenz, *Physica* **C469**, 385 (2009).
4. J.A. Wilson, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 203201 (2010).
5. M.D. Lumsden, A.D. Christianson, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 203203 (2010).
6. B.C. Sales, A.S. Sefat, M.A. McGuire, R. Jin, D. Mandrus, Y. Mozharivskyj, *Phys. Rev.* **B79**, 094521 (2009).
7. Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 152505 (2008).
8. G. Garbarino, A. Sow, P. Lejay, A. Sulpice, P. Toulemonde, M. Mezouar, M. Nunez-Regueiro, *Europhys. Lett.* **86**, 27001 (2009).
9. D. Braithwaite, B. Salce, G. Lapertot, F. Bourdarot, C. Marin, D. Aoki, M. Hanfland, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 232202 (2009).

10. S. Medvedev, T.M. McQueen, I.A. Troyan, T. Palasyuk, M.I. Eremets, R.J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, C. Felser, *Nature Materials* **8**, 630 (2009).
11. H. Takahashi, H. Okada, K. Igawa, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, *Physica C* **469**, 413 (2009).
12. D.J. Singh, *Physica C* **469**, 418 (2009).
13. A. Subedi, L. Zhang, D.J. Singh, M.-H. Du, *Phys. Rev.* **B78**, 134514 (2008).
14. A.N. Yaresko, G.Q. Liu, V.N. Antonov, and O.K. Andersen, *Phys. Rev.* **B79**, 144421 (2009).
15. J.M. Wills, O. Eriksson, *Electronic structure and physical properties of solids*, H. Dreyse (ed.), Springer, Berlin (2000), p. 247.
16. G.E. Grechnev, R. Ahuja, O. Eriksson, *Phys. Rev.* **B68**, 64414 (2003).
17. U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
18. P.E. Brommer, G.E. Grechnev, J.J.M. Franse, A.S. Panfilov, Yu.Ya. Pushkar, I.V. Svechkarev, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 3173 (1995).
19. G.E. Grechnev, *Low Temp. Phys.* **35**, 638 (2009).

Г.С. Гречнев, В.А. Десненко, А.В. Федорченко, А.С. Панфілов, С.Л. Гнатченко,
І.П. Журавльова, О.С. Волкова, А.Н. Васильєв, В.В. Цуркан

ВПЛИВ ТИСКУ НА ЕЛЕКТРОННУ БУДОВУ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАДПРОВІДНИКІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА З ВИСОКИМИ ЗНАЧЕННЯМИ T_C

Досліджено вплив тиску на електронну структуру та магнітні властивості надпровідників на основі заліза $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x \simeq 0, 0.5$ та 1.0) й LaFeAsO . Перехід в надпровідний стан в сполуках $\text{FeSe}_{0.963}$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ й $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.1}$ спостерігався відповідно при $T_C \simeq 8, 13.6\text{--}14.2$ та 26 К. Визначено, що притаманна сполукам магнітна сприйнятливості χ в ряду $\text{FeSe}_{0.963}$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ й FeTe поступово збільшується приблизно на порядок величини зі зростанням концентрації телуру. Для сполуки $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.1}$ на виміряній в слабкому полі залежності $\chi(T)$ виявлена особливість у вигляді зламу поблизу температури $T_M \simeq 135$ К. Для досліджуваних сполук здійснено *ab initio* розрахунки електронної структури й парамагнітної сприйнятливості в залежності від атомного об'єму і структурного параметру Z , що визначає висоту атомів халькогену відносно площини атомів заліза. Розрахунки індукованих полем магнітних моментів та їх об'ємних похідних вказують на близькість цих сполук до квантової критичної точки. Для сполук FeSe й FeTe розраховані парамагнітні сприйнятливості виявляють значний магнітооб'ємний ефект та екстремальну чутливість до параметру Z .

Ключові слова: FeAs-надпровідники, FeSe(Te)-сполуки, ефект тиску, намагніченість, електронна структура

Г.Е. Гречнев, В.А. Десненко, А.В. Федорченко, А.С. Панфилов, С.Л. Гнатченко,
И.П. Журавлева, О.С. Волкова, А.Н. Васильев, В.В. Цуркан

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Изучены эффекты давления на электронную структуру и магнитные свойства сверхпроводников на основе железа $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x \simeq 0, 0.5$ и 1.0) и LaFeAsO . Переход в сверхпроводящее состояние в соединениях $\text{FeSe}_{0.963}$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.1}$ наблюдался соответственно при $T_C \simeq 8, 13.6\text{--}14.2$ и 26 К. Установлено, что присущая соединениям магнитная восприимчивость χ в ряду $\text{FeSe}_{0.963}$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и FeTe монотонно возрастает примерно на порядок величины с повышением концентрации теллура. Для соединения $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.1}$ в измеренной в слабом поле зависимости $\chi(T)$ была обнаружена особенность в виде излома при $T_M \simeq 135$ К. Для исследуемых соединений выполнены *ab initio* расчеты электронной структуры и парамагнитной восприимчивости в зависимости от атомного объема и структурного параметра Z , который определяет относительную высоту атомов халькогена над плоскостью железа. Расчеты индуцированных полем магнитных моментов и их объемных производных указывают на близость этих соединений к квантовой критической точке. Для соединений FeSe и FeTe рассчитанные парамагнитные восприимчивости свидетельствуют о значительном магнитообъемном эффекте и сильной чувствительности к структурному параметру Z .

Ключевые слова: FeAs сверхпроводники, FeSe(Te)-соединения, эффект давления, намагниченность, электронная структура

PACS: 81.07.Wx, 75.85.+t, 77.55.Nv

Т.Н. Тарасенко¹, З.Ф. Кравченко¹, В.И. Каменев¹, А.И. Галяс²,
О.Ф. Демиденко², О.В. Игнатенко², Г.И. Маковецкий², К.И. Янушкевич²

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ПЛЕНОК МУЛЬТИФЕРРОИКА BiMnO_3 : ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ ЛАНТАНОМ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: tntar@fti.dn.ua

²ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Методом совместного осаждения гидроокисей при 100°C синтезированы наноразмерные порошки (9–100 нм) BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$. Рентгенодифракционным исследованием при комнатной температуре установлено, что их структура относится к моноклинной сингонии (пространственная группа C2). Магнитные измерения, проведенные в температурном интервале 90–850 К, показали небольшие значения удельной намагниченности обоих составов вследствие малого размера частиц, находящихся в однодоменном либо аморфном состоянии. Для усиления структурных и магнитных свойств проведено компактирование порошкообразных BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ в условиях высоких давлений ($P \sim 50$ GPa) и температур ($T \sim 750^\circ\text{C}$). В результате полностью проявились структурные рефлексы пространственной группы C2, а удельная намагниченность BiMnO_3 при низких температурах возросла в 2.5 раза. Температура ферромагнитного упорядочения BiMnO_3 составляет 100 К. Показано, что замещение висмута лантаном приводит к смене типа магнитного упорядочения. Тонкие слои BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ синтезированы методом «flash» на оптическом стекле.

Ключевые слова: нанопорошки, мультиферроики, манганит висмута, моноклинная структура, магнитные свойства, тонкие пленки

Введение

Мультиферроики – это материалы, проявляющие одновременно два или три возможных типа упорядочения: магнитное, электрическое и деформационное. Они редко встречаются в природе, но представляют значительный интерес для различных областей практического применения. Материалы, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением, относят к ферромагнитноэлектрикам (или сегнетомагнетикам) [1–3]. В таких веществах связь между

магнитной и электрической подсистемами проявляется в виде магнитоэлектрических эффектов [4]. Изменение электрической поляризации, вызванное приложением магнитного поля, называется прямым магнитоэлектрическим эффектом, а изменение намагниченности материала после приложения электрического поля – обратным. Наиболее многообещающей перспективой применения мультиферроиков является использование их в качестве элементов памяти нового поколения, создание которых основано на электрическом методе записи и магнитном методе считывания информации [4].

Один из представителей мультиферроиков – манганит висмута BiMnO_3 с сильно искаженной перовскитоподобной структурой. В последние годы он интенсивно изучается как в объемном, так и в тонкопленочном состоянии [5–12]. Искажения перовскитной структуры BiMnO_3 вызваны сильной поляризацией ионов висмута и ян-теллеровской природой активных ионов марганца [5,6]. Манганит BiMnO_3 – ферромагнитоэлектрик с температурами ферромагнитного упорядочения $T_C = 100$ К и ферроэлектрического упорядочения $\sim 750\text{--}780$ К [7–9]. Магнитный момент BiMnO_3 обусловлен наличием $3d^4$ -электронов иона Mn^{3+} , в то время как электрическая поляризация вызвана присутствием изолированных пар $6s^2$ -электронов иона висмута [5].

В работе [8] показано, что кристаллическая структура BiMnO_3 при температуре выше и ниже T_C описывается моноклинной нецентросимметричной пространственной группой $C2$, которая обеспечивает возможность ферроэлектрического упорядочения вдоль b -оси. Как в объемных, так и в тонкопленочных образцах наблюдаются ферроэлектрические петли гистерезиса [8].

Сложное орбитальное упорядочение, обнаруженное в BiMnO_3 , вызвано искажениями, обусловленными наличием изолированных пар ионов висмута [9]. Существуют три неэквивалентные позиции катионов марганца Mn^{3+} и шесть возможных сверхобменных $\text{Mn}\text{--O}\text{--Mn}$ -связей. Тщательные исследования магнитной структуры, проведенные методом порошковой нейтронной дифракции [9], показали, что четыре из этих шести связей являются ферромагнитными и две – антиферромагнитными. Преобладанием числа ферромагнитных связей объясняется обнаружение ферромагнитного упорядочения в BiMnO_3 .

Экспериментальное доказательство проявления ферромагнитного и ферроэлектрического упорядочений в BiMnO_3 представлено также в работе [10]. Авторами установлено, что в BiMnO_3 происходят два структурных перехода: при ~ 450 К – из моноклинной в моноклинную фазу и при $750\text{--}770$ К – из моноклинной в орторомбическую фазу (этот переход по температуре совпадает с фазовым превращением ферроэлектрик–параэлектрик). Исследован и магнитоэлектрический эффект в объемных образцах BiMnO_3 . Вблизи ферромагнитной температуры Кюри $T_C \approx 100$ К обнаружена явная аномалия на температурной зависимости диэлектрической восприимчивости ϵ и ее сильная зависимость от магнитного поля. Таким образом, авторы [9,10] экспериментально установили, что BiMnO_3 является мультиферроиком, в котором

ферромагнитное и ферроэлектрическое упорядочения сосуществуют при температурах ниже T_C . Значительные нелинейные оптические свойства, которые недавно обнаружены в тонких пленках BiMnO_3 [11], подтверждают возможность их практического использования в микроэлектронике. Помимо ферромагнитоэлектрической природы BiMnO_3 , авторы работы [12] при проведении калориметрических измерений обнаружили существование двух фазовых превращений: первый пик при ~ 475 К соответствует переходу между двумя ферроэлектрическими фазами, второй при 780 К – переходу ферроэлектрик–параэлектрик, что согласуется с результатами [9,10].

Чем меньше частицы, тем сильнее влияние поверхностного слоя на их магнитные свойства [13,14]. С увеличением размера частиц уменьшается соотношение поверхность/объем, а следовательно, и роль поверхностных эффектов. На поверхности каждой наночастицы могут находиться легкие атомы (например, кислород), которые «разбавляют» кристаллическую решетку ее сердцевин. Поэтому модифицированный поверхностный слой может иметь совсем иные магнитные характеристики, чем ядро частицы [13]. В работе [15] показано, что поверхностный слой наночастицы La-Sr -манганита, в отличие от ее ферромагнитного ядра, чаще всего антиферромагнитен (или парамагнитен), и часть ионов марганца, находящихся в этом слое, не дают вклада в намагниченность.

Соединения $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ с большим ($x = 1.0$ и 0.8) содержанием висмута невозможно получить без применения высоких давлений [7–12]. При этом многие авторы отмечают наличие полиморфизма вследствие присутствия посторонних фаз типа $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ и $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ [16,17]. Существование полиморфизма при комнатной температуре у образцов, синтезированных методом смешения стехиометрических количеств порошкообразных окислов, как при нормальном, так и при высоких давлениях подтверждается исследованиями методом электронной дифракции [16], а также методом электронной микроскопии высокого разрешения [17]. Получение BiMnO_3 в виде наноразмерных порошков или пленок, возможно, помогло бы избежать проявления полиморфизма.

Цель настоящей работы – синтез наноразмерных порошков и пленок BiMnO_3 , исследование их кристаллической структуры и магнитных свойств (до и после компактирования в условиях высоких давлений и температур), а также изучение влияния замещения ионов висмута ионами лантана.

Методика синтеза образцов и эксперимент

Для получения наноразмерных порошков манганитов BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ проведены исследования по их низкотемпературному синтезу методом совместного осаждения гидроокисей с учетом методики, описанной в работе [18]. Использованы следующие компоненты: марганец металлический Mn (мет), оксид висмута Bi_2O_3 , оксид лантана La_2O_3 , соляная кислота HCl и гидроокись натрия NaOH высокой степени чистоты.

Стехиометрические количества Mn (мет), Bi_2O_3 и La_2O_3 растворяли в соляной кислоте HCl . С целью осаждения висмута, лантана и марганца в виде гидроксидов к полученному раствору добавляли раствор едкого натра при непрерывном перемешивании вплоть до $\text{pH} \sim 12$.

Гидратированные гидроксидные смеси перемешивали в течение 5 h при температуре 70–100°C. В процессе перемешивания и нагревания происходила дегидратация гидроксидов и образовывались оксиды в активной форме с высокой реакционной способностью. В результате были получены кристаллические порошки BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$, которые затем были отфильтрованы, промыты дистиллированной водой до нейтральной среды и высушены при 120°C в течение 4 h.

Рентгенодифракционными исследованиями в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении при комнатной температуре установлено, что структура полученных порошков BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ относится к моноклинной сингонии (пространственная группа $C2$) (рис. 1, *a*). Размер частиц синтезированных порошков составлял ~ 90 – 100 nm. Параметры их элементарных кристаллических ячеек близки к параметрам, полученным в работе [6].

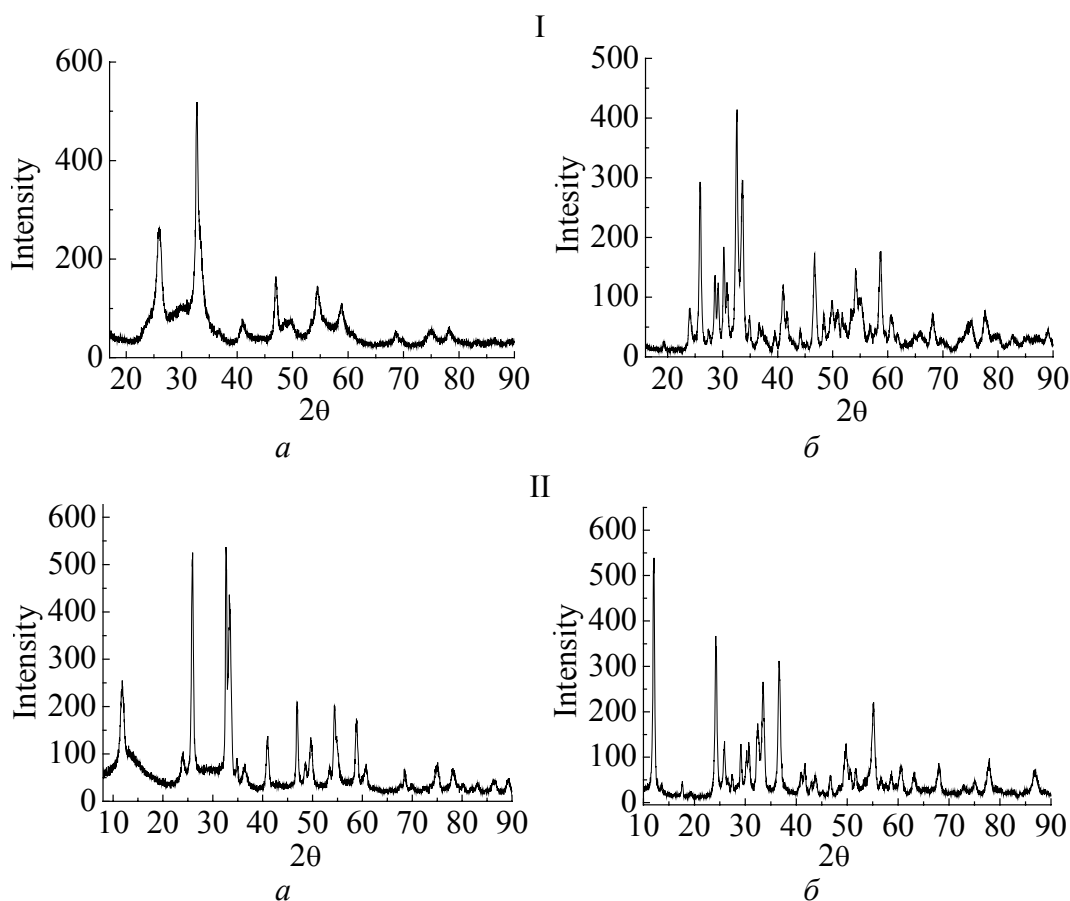


Рис. 1. Рентгенограммы BiMnO_3 (I) и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ (II) в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении при комнатной температуре: *a* – исходный нанопорошок; *б* – после воздействия высокого давления ~ 50 GPa при 750°C в течение 60 s

Магнитные свойства BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ исследовали пондеромоторным методом в широком (90–850 К) температурном интервале. Измерения показали, что наноразмерный порошок BiMnO_3 имеет небольшие значения удельной намагниченности $\sigma(T)$, вероятно, вследствие малого размера частиц (рис. 2, I, *a*). При $T \approx 700$ К на зависимости $\sigma(T)$ наблюдается некоторый минимум. Возрастание значения удельной намагниченности при $T > 700$ К можно объяснить двумя причинами: 1) при данной температуре, возможно, происходит образование более крупных частиц, суммарный магнитный момент которых больше, чем у наноразмерных частиц исходного порошка; 2) наблюдаемая аномалия каким-то образом связана с близким по температуре переходом ферроэлектрик–параэлектрик.

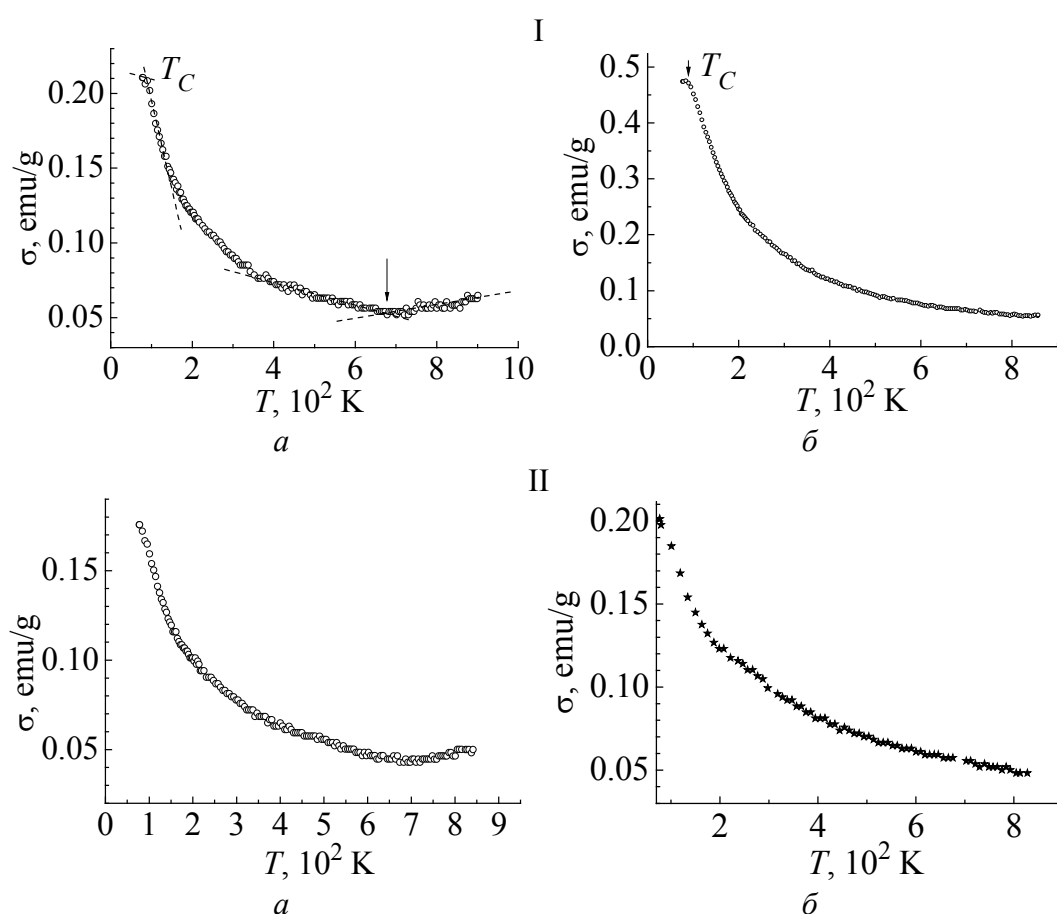


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности BiMnO_3 (I) и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ (II) в интервале температур 90–850 К: *a* – исходный нанопорошок; *б* – после воздействия высокого давления ~ 50 ГПа при 750°C в течение 60 с

С целью усиления магнитных свойств BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ было проведено компактирование нанопорошков в аппаратах высокого давления в течение 60 с при $T \sim 750^\circ\text{C}$ и $P \sim 50$ ГПа. Рентгенограммы порошков после воздействия высоких давлений и температур показаны на рис. 1, б. Наблюда-

ется более четкое проявление практически всех рефлексов моноклинной структуры BiMnO_3 , соответствующих нецентросимметричной пространственной группе $C2$.

Результаты измерений удельной намагниченности BiMnO_3 , проведенных после воздействия высоких давлений, представлены на рис. 2, I, б. При низких температурах на зависимостях $\sigma(T)$ наблюдается увеличение удельной намагниченности примерно в 2.5 раза. Рис. 2, I свидетельствует о том, что температура Кюри ферромагнитного упорядочения BiMnO_3 до и после воздействия высоких давлений составляет примерно 100 К. В дополнение к рентгенодифракционным исследованиям это является убедительным доказательством синтеза наноразмерных порошков именно состава BiMnO_3 .

При компактировании (в условиях высоких давлений и температур) происходит механическое сближение и спекание наночастиц BiMnO_3 . Повышение в 2.5 раза значения удельной намагниченности компактов можно объяснить увеличением размера частиц, при этом число магнитных атомов растет за счет тех ионов марганца, которые находились в немагнитном поверхностном слое наночастиц. Этот процесс сопровождается возникновением новых сверхобменных Mn–O–Mn-связей, две трети из которых являются ферромагнитными, что и обеспечивает наличие ферромагнетизма в BiMnO_3 [9].

На рис. 2, II приведены температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma(T)$ для $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$. Для этих порошков, в отличие от BiMnO_3 , наблюдается более слабое возрастание $\sigma(T)$ после воздействия высоких давлений.

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в интервале температур 90–850 К для BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ представлены на рис. 3. Для обоих составов выполняется закон Кюри–Вейсса $\chi(T) = C/(T - \theta)$.

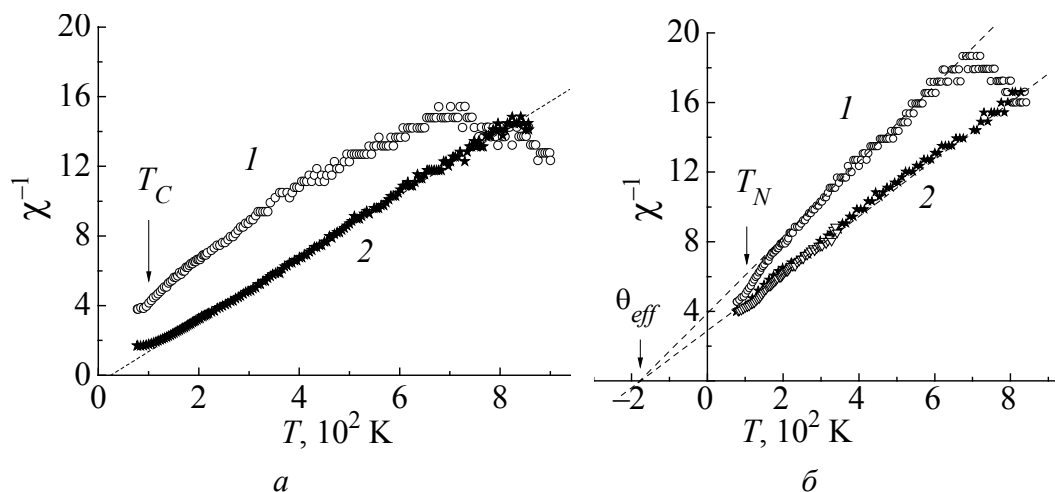


Рис. 3. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в интервале температур 90–850 К для BiMnO_3 (а) и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ (б): 1 – для исходных нанопорошков; 2 – после воздействия высокого давления

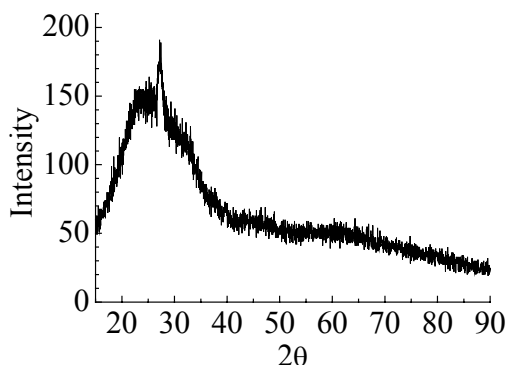


Рис. 4. Рентгенограмма тонкой (~ 170 nm) пленки BiMnO_3 , синтезированной на оптическом стекле

а LaMnO_3 – антиферромагетиком ($T_N = 140$ K). Установлено, что замещение висмута в BiMnO_3 щелочноземельными металлами (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) приводит к разрушению ферромагнетизма [7,19]. Наши исследования показали, что в BiMnO_3 замещение висмута лантаном (20%) приводит к концентрационному магнитному фазовому превращению от ферромагнитного упорядочения, характерного для BiMnO_3 , к антиферромагнитному, которое характерно для LaMnO_3 . При этом температура Нееля $T_N \approx 120$ K.

Методом «flash» из компактов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1.0$ и 0.8) на оптическом стекле синтезированы тонкие пленки толщиной ~ 25, 30, 50, 110, 160, 170, 300, 460 nm. На рис. 4 представлена рентгенограмма пленки BiMnO_3 толщиной ~ 170 nm. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура «толстых» пленок соответствует структуре первичного порошка. Рентгенограммы пленок толщиной менее 100 nm имеют ограниченное количество расширенных рефлексов, что указывает на сильноаморфизированное состояние кристаллической структуры наноразмерных слоев. (Результаты изучения спектров оптического поглощения тонких пленок BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ в диапазоне длин волн 200–3000 nm будут опубликованы в дальнейшем.)

Заключение

Манганит висмута BiMnO_3 является известным мультиферроиком с температурами ферромагнитного упорядочения 100 K и ферроэлектрического упорядочения ~ 750–780 K [7–12]. В данной работе исследованы кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных (90–100 nm) порошков и пленок BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$. Описан низкотемпературный синтез поликристаллических порошков этих соединений методом совместного осаждения гидроокисей. Кристаллическая структура обоих соединений относится к моноклинной сингонии, пространственная группа $C2$.

Для усиления проявления структурных и магнитных свойств проведено компактирование порошкообразных BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ в условиях

Парамагнитная температура Кюри θ для BiMnO_3 положительна, а для $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ – отрицательна. Следует отметить, что у BiMnO_3 электронная конфигурация ионов Mn^{3+} имеет вид $t_{2g}^3 e_g^1$ ($S = 2$), т.е. такая же, как у известного орбитально-упорядоченного манганита LaMnO_3 . Ионные радиусы висмута и лантана достаточно близки: $r(\text{Bi}^{3+}) = 1.24$ Å и $r(\text{La}^{3+}) = 1.22$ Å. Однако BiMnO_3 является ферромагнетиком ($T_C = 100$ K),

высоких давлений ($P \sim 50$ GPa) и температур ($T \sim 750^\circ\text{C}$). В результате структурные рефлексы нецентросимметричной пространственной группы $C2$ полностью проявились, а удельная намагниченность BiMnO_3 при температурах возросла \sim в 2.5 раза. Температура ферромагнитного упорядочения BiMnO_3 как до, так и после воздействия высоких давлений $T_C \approx 100$ K.

Для обоих составов выполняется закон Кюри–Вейсса $\chi(T) = C/(T - \theta)$. Парамагнитная температура Кюри θ для BiMnO_3 положительна, а для $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ – отрицательна. Таким образом, в данной работе показано, что замещение 20% висмута лантаном в манганите висмута приводит к концентрационному магнитному фазовому превращению от ферромагнитного упорядочения к антиферромагнитному.

Кристаллическая структура «толстых» пленок соответствует структуре первичного порошка, в то время как пленки толщиной менее 100 nm находятся в сильноаморфизированном состоянии.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. А.И. Товстолыткину за плодотворные обсуждения экспериментальных результатов.

Работа поддержана ГФФИ Украины, проект № 29.1/009 (совместный проект с Белорусским РФФИ, проект № Ф09К-022).

1. Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис, УФН **137**, 415 (1982).
2. H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
3. N.A. Hill, *J. Phys. Chem.* **B104**, 6694 (2000).
4. А.К. Звездин, А.П. Пятаков, УФН **174**, 465 (2004).
5. N.A. Hill and K.M. Rabe, *Phys. Rev.* **B59**, 8759 (1999).
6. T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono, *Solid State Chem.* **145**, 639 (1999).
7. H. Chiba, T. Atou, and Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **132**, 139 (1997).
8. A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A.R. Raju, Y.S. Zhao, A.K. Cheetham, and C.N.R. Rao, *Solid State Commun.* **122**, 49 (2002).
9. A. Moreira dos Santos, A.K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C.N.R. Rao, *Phys. Rev.* **B66**, 064425 (2002).
10. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B67**, 180401R (2003).
11. A. Sharan, J. Lettieri, Y. Jia, W. Tian, X. Pan, D.G. Schlom, V. Gopalan, *Phys. Rev.* **B69**, 214109 (2004).
12. Z.H. Chi, C.J. Xiao, S.M. Feng, F.Y. Li, C.Q. Jin, *J. Appl. Phys.* **98**, 103519 (2005).
13. С.П. Губин, Ю.А. Кокишаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков, *Успехи химии* **74**, 539 (2005).
14. М.Д. Глинчук, А.В. Рагуля, Наноферроики, Наукова думка, Киев (2010).
15. В.М. Калита, А.Ф. Лозенко, С.М. Рябченко, А.А. Тимофеев, П.А. Троценко, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, ФНТ **34**, 548 (2008).

16. H. Chiba, T. Atou, H. Fagir, M. Kikuchi, Y. Syono, Y. Murakami, D. Shindo, Solid State Ionics **108**, 193 (1998).
17. E. Montanari, L. Righi, G. Calestani, A. Migliori, E. Gilioli, F. Bolzoni, Chem. Mater. **17**, 1765 (2005).
18. V. Samuel, S.C. Navale, A.D. Jadhav, A.B. Gaikwad, V. Ravi, Materials Letters **61**, 1050 (2007).
19. И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, А.Н. Чобот, ФТТ **44**, 2164 (2002).

*Т.М. Тарасенко, З.Ф. Кравченко, В.І. Каменєв, А.І. Галяс, О.Ф. Демиденко,
О.В. Ігнатенко, Г.І. Маковецький, К.І. Янушкевич*

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ПОРОШКІВ І ПЛІВОК МУЛЬТИФЕРОЇКА BiMnO_3 : ВПЛИВ ТИСКУ ТА ЗАМІЩЕННЯ ЛАНТАНОМ

Методом сумісного осадження гідроокисів при 100°C синтезовано нанорозмірні порошки (90–100 nm) BiMnO_3 та $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$. Рентгенодифракційним дослідженням при кімнатній температурі з'ясовано, що їх структура належить до моноклінної сингонії (просторова група $C2$). Магнітні вимірювання, проведені у температурному інтервалі 90–850 K, виявили невеликі значення питомої намагніченості обох складів внаслідок малого розміру частинок, що знаходяться в однодоменному або аморфному стані. Для посилення структурних та магнітних властивостей проведено компактування порошкоподібних BiMnO_3 та $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ в умовах високих тисків ($P \sim 50$ GPa) і температур ($T \sim 750^\circ\text{C}$). В результаті повністю проявилися структурні рефлекси просторової групи $C2$, а питома намагніченість BiMnO_3 при низьких температурах підвищилася у 2.5 рази. Температура феромагнітного упорядкування BiMnO_3 складає ~ 100 K. Показано, що заміщення вісмуту лантаном призводить до зміни типу магнітного упорядкування. Тонкі шари BiMnO_3 та $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ синтезовано методом «flash» на оптичному склі.

Ключові слова: нанопорошки, мультифероїки, манганіт вісмуту, моноклінна структура, магнітні властивості, тонкі плівки

*T.N. Tarasenko, Z.F. Kravchenko, V.I. Kamenev, A.I. Galias, O.F. Demidenko,
O.V. Ignatenko, G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich*

CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF BiMnO_3 MULTIFERROIC NANOSIZED POWDERS AND FILMS: EFFECT OF PRESSURE AND SUBSTITUTION BY LANTHANUM

Nanosized powders (90–100 nm) of BiMnO_3 and $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ have been synthesized by coprecipitation of the hydroxides at 100°C . The room temperature X-ray diffraction study has revealed that the structure belongs to monoclinic system (space group $C2$). Magnetic measurements made in the temperature range 90–850 K have shown low values of specific magnetization of the both compounds due to the small size of the particles in a single-domain or amorphous state. To enhance the structural and magnetic properties, the

powdered BiMnO_3 and $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ were compacted under high pressure ($P \sim 50$ GPa) and temperature ($T \sim 750^\circ\text{C}$). As a result, the structure reflections of space group $C2$ were highly developed and there was a 2.5 times increase in the specific magnetization of BiMnO_3 at low temperatures. The temperature of the ferromagnetic ordering of $\text{BiMnO}_3 \sim 100$ K. It is shown that the substitution of bismuth by lanthanum leads to a change in the type of magnetic ordering. Thin layers of BiMnO_3 and $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ have been synthesized by the «flash» method on the optical glass.

Keywords: nanopowders, multiferroics, bismuth manganite, monoclinic structure, magnetic properties, thin films

Fig. 1. X-ray patterns of BiMnO_3 (I) and $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ (II) in $\text{Cu } K_\alpha$ -radiation at room temperature: a – initial nanopowder; δ – after applying high pressure of ~ 50 GPa at 750°C during 60 s

Fig. 2 Temperature dependences of specific magnetization of BiMnO_3 (I) and $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ (II) in the range 90–850 K: a – initial nanopowder; δ – after applying high pressure of ~ 50 GPa at 750°C for 60 s

Fig. 3. Temperature dependences of inverse magnetic susceptibility $\chi^{-1}(T)$ in the range 90–850 K for BiMnO_3 (a) and $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ (δ): 1 – for initial nanopowders; 2 – after applying high pressure

Fig. 4. X-ray pattern of BiMnO_3 thin film (~ 170 nm) synthesized on optical glass

PACS: 74.72.-h

А.А. Завгородний¹, А.В. Самойлов¹, Р.В. Вовк¹, М.А. Оболенский¹,
З.Ф. Назиров¹, А.Г. Петренко², V.M. Pinto Simoes³

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОДОЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРАЗЕОДИМА

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

²Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

³IPA_ Instituto Superior Autónomo de Estudos Politécnicos
Rua de Xabregas, 20, 1º 1900-440 Lisboa, Portugal

Исследовано влияние допирования празеодимом на проводимость в базисной плоскости ВТСП-монокристаллов $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Установлено, что по мере роста концентрации празеодима в интервале $0.0 \leq z \leq 0.5$ происходит существенное смещение температурных участков, отвечающих переходу вида металл–диэлектрик и режиму реализации псевдощелевой аномалии. При этом участки кривых в окрестности перехода металл–диэлектрик хорошо описываются с помощью асимптотической зависимости, отвечающей реализации в системе квантового критического режима, – так называемого закона «1/3». Показано, что избыточная проводимость $\Delta\sigma(T)$ образцов с промежуточным содержанием празеодима в широком интервале температур $T_f < T < T^$ подчиняется экспоненциальной температурной зависимости $\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*)\exp(\Delta_{ab}^*/T)$ и может быть интерпретирована в терминах теории кроссовера БКШ–БЭК, где T^* представлена как среднеполевая температура сверхпроводящего перехода.*

Ключевые слова: избыточная проводимость, допирование, монокристаллы $YBaCuO$, высокотемпературная сверхпроводимость, переход металл–диэлектрик, кроссовер БКШ–БЭК, псевдощелевое состояние

Известно, что соединения $RBa_2Cu_3O_7$ ($R = Y$ и другие редкоземельные элементы) являются технологически важными структурами для получения новейших перспективных материалов с высокой токонесущей способностью, обеспечения компонент для изготовления ячеек памяти, сверхчувствительных элементов считывания и сверхскоростных линий связи на основе ВТСП. Критическая температура этих соединений, оптимально допированных кислородом

дом, $T_c \approx 90$ К и слабо зависит от природы R. При этом $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ не образуют ортоструктуру [1], $\text{PmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ радиоактивен, а $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ не является сверхпроводником («аномалия празеодима») несмотря на наличие орторомбической элементарной ячейки [2]. Особый интерес в этом аспекте представляют соединения с частичной заменой Y на Pr, что, с одной стороны, приводит к частичному подавлению сверхпроводимости, а с другой – позволяет сохранять практически неизменными параметры решетки и кислородный индекс соединения. В частности, исследование влияния примесей Pr на условия и режимы реализации псевдощелевого (ПЩ) состояния в таких соединениях [1,3] играет важную роль не только для выяснения природы высокотемпературной сверхпроводимости, но и для определения эмпирических путей повышения критических параметров ВТСП-соединений.

В последнее время одной из доминирующих версий возникновения ПЩ-аномалии в высокотемпературных сверхпроводниках является так называемая кластерная модель [4,5]. Так, например, в недавней теоретической работе [4] в рамках примесного механизма высокотемпературной сверхпроводимости в предположении, что в области, прилегающей к сверхпроводящей фазе со стороны допинга, меньше оптимального (ПЩ-области), существуют конечные сверхпроводящие кластеры, а предел сверхпроводящей фазы отвечает порогу существования бесконечного сверхпроводящего кластера, был получен верхний предел ПЩ-состояния как функция допинга. В то же время в экспериментальной работе [5] было установлено, что уменьшение содержания кислорода в сверхпроводнике $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) приводит к фазовому расслоению в объеме экспериментального образца, которое сопровождается образованием сверхструктур или кластеров с упорядоченным распределением кислородных вакансий, отличающихся концентрацией. При этом было показано, что критическая температура T_c и температура открытия псевдощели T^* в ВТСП-соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ однозначным образом связаны с размерами сверхпроводящих кластеров, образуемых ионами кислорода. С другой стороны, из литературы [5] известно, что уменьшение содержания кислорода в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ приводит к эффекту, качественно подобному эффекту подавления сверхпроводящих параметров при частичной замене иттрия празеодимом [4]. При этом следует отметить, что имеющиеся к настоящему времени данные о степени влияния допирования Pr на проводящие свойства соединения YBaCuO и, в частности, ПЩ-режим остаются в значительной степени противоречивыми. Очевидно, определенную роль здесь играет тот факт, что существенная часть экспериментального материала была получена на керамических и пленочных образцах [3,6,7] различной технологической предыстории.

В данной работе было исследовано влияние примесей Pr в широком интервале концентраций ($0.0 \leq z \leq 0.5$) на различные режимы проводимости и переход металл–диэлектрик в монокристаллах $\text{Y}_{1-z}\text{Pr}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различ-

ной критической температурой при протекании транспортного тока в базисной ab -плоскости.

Монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ выращивали по раствор-расплавной технологии [8]. Для получения кристаллов с частичной заменой Y на Pr ($\text{Y}_{1-z}\text{Pr}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) в начальную шихту добавляли Pr_5O_{11} в соответствующем процентном соотношении. Режимы выращивания и насыщения кристаллов кислородом были такими же, как и для нелегированных монокристаллов [8]. В качестве начальных компонент для выращивания кристаллов использовали соединения Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO и Pr_5O_{11} . Электросопротивление в ab -плоскости измеряли по стандартной четырехконтактной методике на постоянном токе до 10 мА. Температуру образца определяли платиновым терморезистором. Параметры исследованных образцов представлены в таблице.

Таблица

Параметры экспериментальных образцов

Кристалл	T_c , К	$\rho_{ab}(300)$, $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	T^* , К	Δ_{ab}^* , К	ε_0	α_{3D}	α_{2D}	$\xi_c(0)$, Å
K1	91.74	155	143	1001.35	0.064	-0.499	-1.012	1.48
K2	85.78	255	110	1298.70	0.067	-0.528	-1.039	1.51
K3	73.75	287.78	127	700.26	0.111	-0.504	-1.017	1.95
K4	67.33	326.89	137.5	324.60	0.242	-0.501	-1.023	2.88
K5	51.74	436.43	187	104.38	0.64	-0.492	-1.042	4.68
K6	45.2	514.01	219	14.83	1.381	-0.495	-1.017	6.875
K7	33.9	693.14	249	7.40	0.286	-0.462	-1.048	3.13
K8	30.42	749.58	265.5	1.5	0.069	-0.450	-1.011	1.54

Температурные зависимости удельного электросопротивления в ab -плоскости ρ_{ab} кристаллов $\text{Y}_{1-z}\text{Pr}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ показаны на рис. 1. Видно, что по мере увеличения содержания празеодима электросопротивление образцов возрастает, а критическая температура понижается, что согласуется с литературными данными [2,3,6]. При этом следует отметить, что при концентрациях празеодима $0.0 \leq z \leq 0.34$ зависимости $\rho_{ab}(T)$ являются квазиметаллическими, в то время как при последующем росте концентрации празеодима эти кривые приобретают вид с характерным термоактивационным прогибом.

На рис. 2 эти же зависимости приведены в координатах $\ln[\rho_{ab}/T]-1/T$. Видно, что экспериментальные кривые имеют вид прямых в некотором интервале температур, который отвечает их описанию посредством аналитического выражения:

$$\rho(T) = AT \exp(\Delta/T), \quad (1)$$

где A – некоторая константа, Δ – энергия активации. При последующем понижении температуры наблюдается более быстрое изменение $\rho_{ab}(T)$, что согласно классическим критериям Мотта [9] может служить достоверным признаком реализации в системе перехода металл–диэлектрик андерсоновского типа.

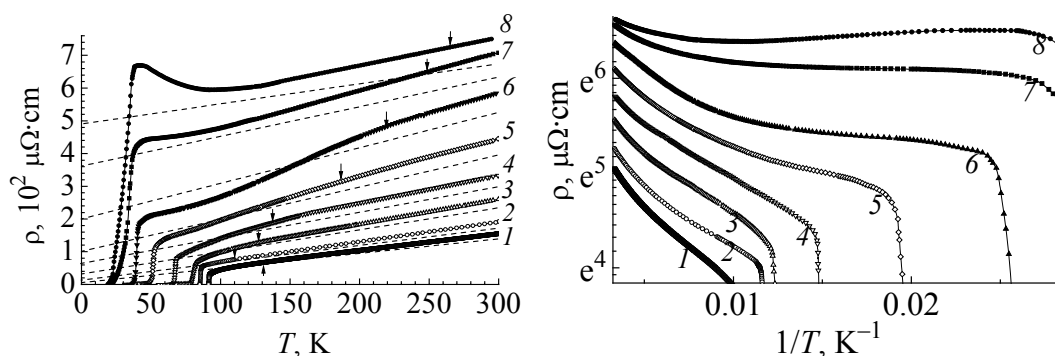


Рис. 1. Температурные зависимости избыточной проводимости ρ_{ab} монокристаллов $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ для различных концентраций празеодима z : 1 – 0.0, 2 – 0.05, 3 – 0.19, 4 – 0.23, 5 – 0.34, 6 – 0.43, 7 – 0.48, 8 – 0.5. Стрелками показаны температуры перехода в ПШД-режим T^* . Штриховые линии – экстраполяция линейного участка в нулевое значение температуры

Рис. 2. Зависимости $\ln[\rho_{ab}/T]-1/T$ при различной концентрации празеодима. Обозначения кривых те же, что на рис. 1

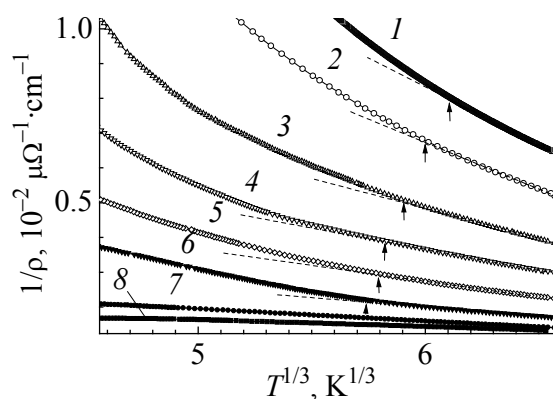


Рис. 3. Зависимости $1/\rho_{ab}-T^{1/3}$ при различной концентрации празеодима. Обозначения кривых те же, что на рис. 1. Стрелки показывают точки, в которых начинается систематическое отклонение кривых от линейной зависимости

Действительно, как показал проведенный анализ наших экспериментальных данных (рис. 3), в области температур, в которой наблюдается систематическое отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости в координатах $\ln[\rho_{ab}/T]-1/T$, кривые хорошо описываются при помощи асимптотической зависимости – так называемого закона «1/3» [10]:

$$1/\rho \propto T^{1/3}. \quad (2)$$

Такое поведение зависимостей $\rho(T)$ уже наблюдалось ранее экспериментально для аморфных сплавов Gd–Sn [11]. Согласно [10] зависимость вида (2) следует из скейлингового описания окрестности перехода металл–диэлектрик в случае реализации в системе так называемого «критического» режима, при котором проводимость носит в основном квантовый характер. В данной работе мы не проводим подробное рассмотрение этого вопроса, оставляя более детальный анализ для отдельного сообщения.

Как известно из литературы [10], переход Андерсона может происходить также и в веществах, которые не являются аморфными, но одновременно

имеют определенную степень неупорядоченности. В соединениях системы 1–2–3 роль такого фактора могут играть и разупорядочение лабильной компоненты [8], и индуцируемая допированием празеодима частичная кластеризация экспериментального образца. Так, согласно существующим в настоящее время теоретическим моделям (см., напр., [12]), допирование ВТСП-купратов путем иновалентного замещения или изменения содержания кислорода вызывает распад системы на электронейтральные области двух типов – металлические, с высокой концентрацией носителей и диэлектрические. При этом вид доменов может «навязываться» и упорядочивающимися допантами. В данном случае нас интересует вопрос, каким образом вышеупомянутые особенности могут быть связаны с проявлением ПШ-аномалии, о которой шла речь во вступительной части работы. Как впервые указал Мотт [10], появление ПШ (или минимума плотности состояний) можно ожидать в случае, когда полосы проводимости и валентная в соединении слабо перекрываются. Такая ситуация может реализоваться, в частности, в случае, когда изменяются среднее расстояние между атомами, состав или координационное число, которые сопровождают переход металл–изолятор.

Как было показано в [4,5,13], температура открытия псевдощели T^* однозначно связана с размерами сверхпроводящих кластеров. Известно, что для насыщения кристаллов $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ кислородом необходим отжиг в его потоке на протяжении суток при температуре 400°C. Типичные размеры кристаллов составляют около $1 \times 1 \times 0.1$ mm и, следовательно, расстояние, на которое диффундирует кислород при указанных выше условиях, равняется 0.1–1 mm. Поскольку коэффициент диффузии $D \sim \exp(-U/T)$, энергия активации $U = 1.1 \cdot 10^4$ K, можно оценить расстояние, на которое может диффундировать кислород на протяжении суток при комнатных температурах: $L = L_0 \{ \exp(U/300) / \exp(U/700) \}^{1/2} = 30\text{--}300$ Å. Эта величина находится в разумном соответствии с оценками размеров сверхпроводящих кластеров, полученных в теоретических работах [4,13].

Очевидно, что внесение примесей празеодима должно определенным образом сказываться на размерах кластеров [4], которые могут быть отдельными сверхпроводящими фазами, а также на достижении порога перколяции по ним. Это, в свою очередь, должно отражаться на зависимостях $\rho_{ab}(T)$. Действительно, как видно из рис. 1, при увеличении концентрации празеодима происходит существенное сужение линейного участка зависимости $\rho_{ab}(T)$ в области относительно высоких температур. Последнее отражается в повышении величины температуры T^* , при которой начинается систематическое отклонение экспериментальных точек вниз от линейной зависимости. Это, в свою очередь, возможно в случае фазового расслоения допированных празеодимом образцов при изменении пространственного распределения и размеров кластеров низко- и высокотемпературной фаз.

Как видно из рис. 1, при уменьшении температуры ниже некоторого характерного значения T^* происходит отклонение $\rho_{ab}(T)$ от линейной зависимо-

сти, свидетельствующее о появлении избыточной проводимости, которая, как уже отмечалось выше, обусловлена переходом к ПЩ-режиму [4,5]. При этом для образца с примесью празеодима $0.05 \geq z$ область линейной зависимости $\rho_{ab}(T)$ существенно расширяется по сравнению с беспримесным кристаллом, а температура T^* смещается в область низких температур более чем на 30 К. Это, в свою очередь, свидетельствует о значительном сужении температурного интервала существования избыточной проводимости. Следует отметить, что подобное поведение кривых $\rho_{ab}(T)$ достаточно необычно, поскольку до настоящего времени при допировании соединений YBaCuO празеодимом при концентрациях $z \geq 0.2$ наблюдался обратный эффект смещения T^* в сторону более высоких температур [3].

Как отмечалось выше, в базисной плоскости на зависимостях $\rho_{ab}(T)$ в области относительно высоких температур достаточно широкий линейный участок сохраняется даже при значительной степени дефицита кислорода $z \geq 0.34$. Для объяснения подобной особенности в случае беспримесных образцов YBa₂Cu₃O_{7- δ} был предложен целый ряд различных теоретических моделей, наиболее известными из которых являются так называемая RVB-теория [14] и модель NAFL [15]. Согласно первой рассеяние в ВТСП-соединениях осуществляется посредством взаимодействия носителей с двумя типами квазичастичных возбуждений – спинов и холонов [14]. При этом температурная зависимость электросопротивления предполагает помимо линейного по температуре члена наличие дополнительного слагаемого, пропорционального $1/T$ [14]:

$$\rho(T) = AT^{-1} + BT. \quad (3)$$

Действительно, как видно из рис. 4, зависимости $\rho_{ab}(T)$ при относительно малом ($z \leq 0.23$) уровне допирования празеодимом достаточно хорошо спрямляются в координатах $\rho T - T^2$.

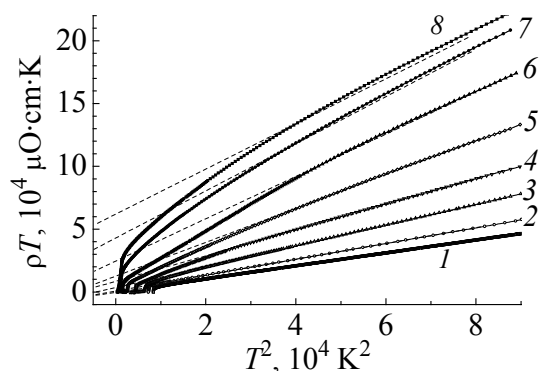


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления в координатах $\rho T - T^2$ в ab -плоскости. Обозначения кривых те же, что на рис. 1. Штриховые линии – экстраполяция линейных участков экспериментальных зависимостей

Однако в случае средне- и слабодопированных празеодимом образцов экспериментальные кривые уже не удается удовлетворительно описать зависимостью вида (3). Согласно модели NAFL [15] рассеяние носителей в ВТСП-системах определяется антиферромагнитным взаимодействием. При этом наличие линейного участка на зависимостях $\rho_{ab}(T)$ свидетельствует о стабиль-

ной интенсивности рассеяния нормальных носителей и служит достоверным признаком нормального состояния системы. Однако следует отметить, что ни одна из теоретических моделей, объясняющих такое поведение кривых $\rho_{ab}(T)$ в области относительно высоких температур, не смогла удовлетворительно описать отклонение электросопротивления от линейной зависимости при температурах ниже некоторого характерного значения T^* . Как уже отмечалось выше, согласно современным представлениям такое поведение зависимостей $\rho_{ab}(T)$ обусловлено переходом к ПЩ-режиму.

В настоящее время в литературных источниках интенсивно дискутируются два основных сценария возникновения ПЩ-аномалии в ВТСП-системах. Согласно первому их возникновение связано с флуктуациями ближнего порядка «диэлектрического» типа, имеющими место у недодопированных составов (см., напр., обзор [16]). Второй сценарий предполагает формирование куперовских пар уже при температурах существенно выше критической $T^* \gg T_c$ с последующим установлением их фазовой когерентности при $T < T_c$ [17,18]. Однако, несмотря на весьма обширный экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени, этот вопрос до сих пор остается окончательно не выясненным.

Температурную зависимость проводимости при $T < T^*$ можно получить из соотношения:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0, \quad (4)$$

где $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$ – проводимость, определяемая экстраполяцией линейного участка в нулевое значение температуры, а $\sigma = \rho^{-1}$ – экспериментально измеряемое значение проводимости в нормальном состоянии.

Температурные зависимости избыточной проводимости экспериментальных образцов в координатах $\ln\Delta\sigma - 1/T$ показаны на рис. 5. Видно, что при уровне допирования празеодимом $z \leq 0.43$ (кривые 1–6) эти зависимости в достаточно широком температурном интервале имеют вид прямых, что соответствует их описанию посредством соотношения

$$\Delta\sigma \sim \exp(\Delta_{ab}^* / T), \quad (5)$$

где Δ_{ab}^* – величина, определяющая некоторый термоактивационный процесс через энергетическую щель – «псевдощель». При увеличении концентрации празеодима до $z \geq 0.48$ (кривые 7, 8 – вставка рис. 5) эти кривые приобретают вид с характерным низкотемпературным минимумом, о чем более подробно будет сказано ниже. Как видно из таблицы и рис. 5, величина псевдощели, рассчитанной согласно (5), быстро уменьшается при увеличении содержания празеодима. Экспоненциальная зависимость $\Delta\sigma(T)$ уже наблюдалась ранее на пленочных [17], керамических [19] и допированных магнием образцах YBaCuO [20] с сопоставимыми значениями величины Δ_{ab}^* . Как было показано в [17], аппроксимация экспериментальных данных может быть существ-

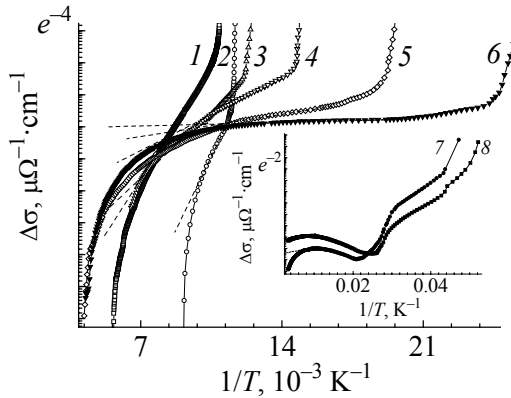


Рис. 5. Температурные зависимости избыточной проводимости в ab -плоскости для монокристаллов K1–K8 (вставка – кривые 7, 8) в координатах $\ln\Delta\sigma - 1/T$. Штриховые линии – аппроксимация экспериментальных кривых уравнением (5). Обозначения кривых на рисунке и вставке те же, что на рис. 1

допирующего элемента. Таким образом, используя методику, предложенную в [17], по экспериментальной кривой $\ln\Delta\sigma$ можно построить зависимость $\Delta_{ab}^*(T)$ непосредственно до T^* .

На рис. 6 показаны температурные зависимости псевдощели в приведенных координатах $\Delta^*(T)/\Delta_{\max} - T/T^*$ (Δ_{\max} – значение Δ^* на плато вдали от T^*). Как отмечалось ранее, температурные зависимости псевдощели были также получены в теоретической работе [18]. В общем виде эти зависимости описываются уравнением

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\frac{T}{\Delta(0)}} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right] \left[1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x_0^2 + 1 - 1}{T/\Delta(0)}}\right)\right], \quad (7)$$

где $x_0 = \mu/\Delta(0)$ (μ – химпотенциал системы носителей, $\Delta(0)$ – величина энергетической щели при $T = 0$), а $\operatorname{erf}(x)$ – функция ошибок.

В предельном случае $x_0 \rightarrow \infty$ (слабого спаривания) аналитическое выражение (7) принимает вид

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{2\mu\Delta(0)T} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right], \quad (8)$$

хорошо известный в теории БКШ. В то же время для предела сильных взаимодействий в 3-мерном случае ($x_0 < -1$) формула (7) преобразуется в

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-x_0} \left(\frac{\Delta(0)}{T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\sqrt{\mu^2 + \Delta^2(0)}}{T}\right]. \quad (9)$$

венно расширена посредством введения множителя $(1 - T/T^*)$. В этом случае избыточная проводимость оказывается пропорциональной плотности сверхпроводящих носителей $n_s \sim (1 - T/T^*)$ и обратно пропорциональной числу пар $\sim \exp(-\Delta^*/kT)$, разрушенных тепловым движением:

$$\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*) \exp(\Delta_{ab}^*/T). \quad (6)$$

При этом T^* рассматривается как среднеполевая температура сверхпроводящего перехода, а температурный интервал $T_c < T < T^*$, в котором существует ПЩ-состояние, определяется жесткостью фазы параметра порядка, убывающей по мере возрастания дефицита кислорода или концентрации

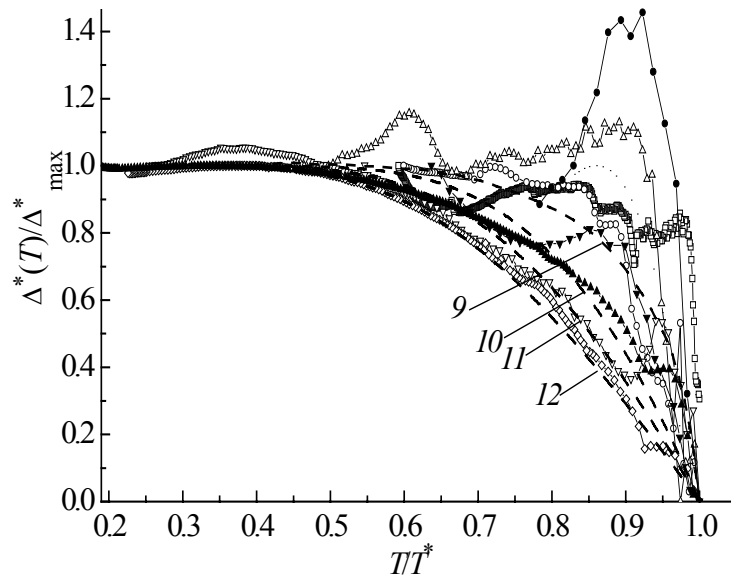


Рис. 6. Температурные зависимости псевдощели кристаллов K1–K8 в приведенных координатах $\Delta^*(T)/\Delta_{\max}^* - T/T^*$ (Δ_{\max}^* – значение Δ^* на плато вдали от T^*). Нумерация кривых на рисунке отвечает нумерации на рис. 1 (–□– 1, –○– 2, –△– 3, –▽– 4, –◇– 5, –▲– 6, –▼– 7, –●– 8). Штриховые линии – зависимости $\Delta^*(T)/\Delta(0)$ от T/T^* , рассчитанные согласно [18] для значений параметра кроссовера $\mu/\Delta(0) = 10$ (предел БКШ), –2, –5, –10 (предел БЭК) и показанные линиями 9–12

Зависимости $\Delta^*(T)/\Delta(0)$ от T/T^* , рассчитанные согласно (8), (9) [18], в приближении среднего поля в рамках теории кроссовера БКШ–БЭК для значений параметра кроссовера $\mu/\Delta(0) = 10$ (предел БКШ), –2, –5, –10 (предел БЭК) показаны на рис. 6 штриховыми линиями 9–12 соответственно.

Видно, что в случае образцов, слабодопированных празеодимом ($z \leq 0.2$, кривые 1–3), температурные зависимости псевдощели показывают достаточно значительное расхождение с теорией [18], как это уже наблюдалось ранее для пленочных образцов YBaCuO с малым уровнем отклонения от кислородной стехиометрии [17]. Такая же тенденция наблюдается и для образцов с максимальным содержанием празеодима ($z \geq 0.43$, кривые 7, 8). При этом характерный максимум (соответствующий минимуму на вставке к рис. 5), который наблюдается для этих двух образцов, может быть обусловлен переходом к так называемому SDW-режиму, как это уже наблюдалось в [21] для недодопированных образцов новых ВТСП-соединений системы SmFeAsO. В то же время для образцов со средним составом ($0.23 \leq z \leq 0.39$, кривые 4–7), учитывая некоторую условность определения величины открытия псевдощели T^* по отклонению зависимости $\rho_{ab}(T)$ от линейного поведения, согласие эксперимента с теорией можно считать удовлетворительным.

Как видно из рис. 5, по мере приближения к T_c происходит резкое возрастание величины $\Delta\sigma$. Из теории [22] известно, что вблизи T_c избыточная проводимость обусловлена процессами флуктуационного спаривания носителей, вклад которых в проводимость при $T > T_c$ определяется степенными зависимостями вида

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}, \quad (10)$$

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2}, \quad (11)$$

где $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$, e – заряд электрона, ξ_c – длина когерентности вдоль оси c при $T \rightarrow 0$, d – характерный размер двумерного слоя. В нашем случае T_c определялась в точке максимума на зависимостях $d\rho_{ab}(T)/dT$ (рис. 7) в области сверхпроводящего перехода, соответствующей высокотемпературной фазе, согласно методике, предложенной в [23]. При этом, как видно из рис. 7, увеличение содержания празеодима приводит к возрастанию ширины сверхпроводящего перехода, а в случае концентраций $z \geq 0.34$ – к появлению небольшого дополнительного пика на зависимостях $d\rho_{ab}(T)/dT$. Последнее является достоверным признаком фазового расслоения в объеме экспериментального образца [5].

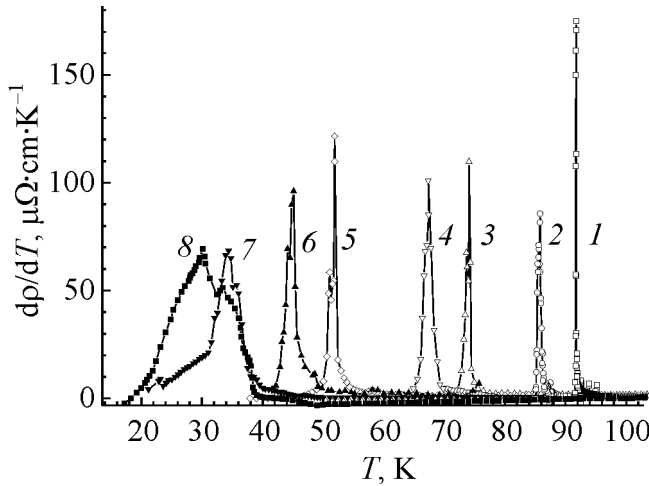


Рис. 7. Зависимости $d\rho_{ab}/dT-T$ в области СП-переходов образцов К1–К8. Обозначения те же, что на рис. 1

На рис. 8 представлены температурные зависимости $\Delta\sigma(T)$ тех же образцов в координатах $\ln\Delta\sigma-\ln\varepsilon$. Видно, что в области температур между T_c и $(1.05-1.1)T_c$ (при различной концентрации празеодима) экспериментальные кривые удовлетворительно аппроксимируются прямыми с углом наклона $\text{tg}\alpha_1 \approx -0.5$, который соответствует показателю степени $-1/2$ в уравнении (11), что свидетельствует о трехмерном характере флуктуационной сверхпроводимости в этом температурном интервале. При дальнейшем повышении температуры скорость уменьшения $\Delta\sigma$ существенно возрастает ($\text{tg}\alpha_2 \approx -1$), что, в свою очередь, можно рассматривать как указание на изменение размерности фазового перехода. Как следует из (10) и (11), в точке $2D-3D$ кроссовера

$$\xi_c(0)\varepsilon_0^{-1/2} = d/2. \quad (12)$$

В этом случае, определив значение ε_0 и используя литературные данные о зависимости межплоскостного расстояния от δ [24] ($d \approx 11.7 \text{ \AA}$), можно вычислить значения $\xi_c(0)$. Как видно из таблицы и рис. 9, величина $\xi_c(0)$,

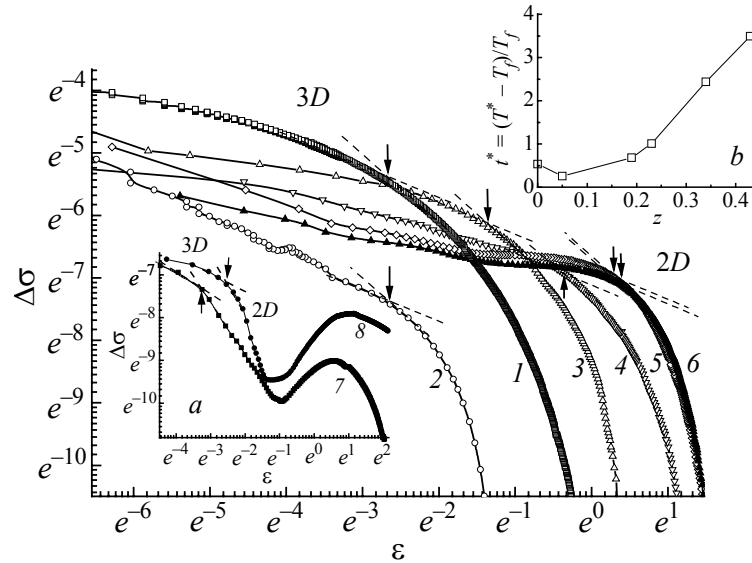


Рис. 8. Температурные зависимости избыточной проводимости в ab -плоскости для монокристаллов К1–К6 в координатах $\ln \Delta\sigma - \ln \varepsilon$. Обозначения кривых те же, что на рис. 1. Штриховые линии – аппроксимация экспериментальных кривых прямыми с углом наклона $\alpha_1 \approx -0.5$ (3D-режим) и $\alpha_2 \approx -1.0$ (2D-режим). Стрелочками показаны точки 2D–3D кроссовера. На вставке (а) приведены те же зависимости для образцов К7 и К8, на вставке (б) – концентрационные зависимости относительной ширины $t^* = (T^* - T_f^{3D}) / T_f^{3D}$ ПЩ-режима

рассчитанная согласно (12), растет более чем в четыре раза по мере повышения содержания празеодима в образце от $z = 0$ до $z \leq 0.43$ и соответственно понижения T_c от 91.74 до 45.2 К. Это качественно согласуется со значениями величины $\xi_c(0)$, полученными для беспримесных образцов YBaCuO при понижении содержания кислорода [8]. В то же время для образцов с $z \geq 0.48$ наблюдается достаточно резкое снижение величины $\xi_c(0)$, что может быть связано с общим подавлением сверхпроводящих характеристик. В пользу этого предположения свидетельствует и очень резкое (более чем на два порядка) снижение абсолютного значения величины псевдощели Δ_{ab}^* (см. рис. 9) при увеличении концентрации празеодима до $z = 0.5$.

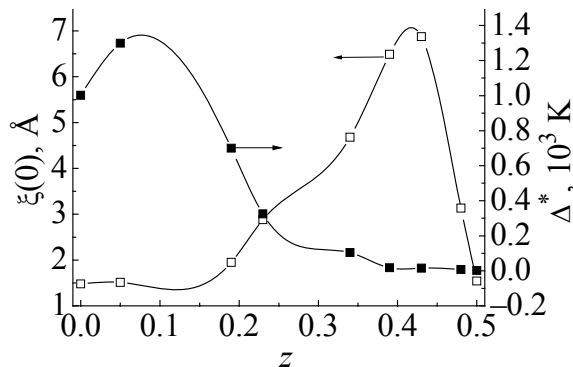


Рис. 9. Концентрационные зависимости величины псевдощели $\Delta_{ab}^*(z)$ и поперечной длины когерентности $\xi_c(0, z)$, рассчитанные согласно формулам (5) и (12) соответственно

Все вышеперечисленные особенности могут быть обусловлены общим смещением проводящей подсистемы в область фазовой диаграммы, в которой свойства нормального состояния определяются антиферромагнитными корреляциями. Здесь следует отметить, что использованная нами в настоящей работе экспериментальная методика, связанная с измерением такой интегральной характеристики, как электросопротивление, не позволяет с достаточной степенью достоверности напрямую определять степень влияния антиферромагнитных корреляций на флуктуационную проводимость и псевдощель. С другой стороны, как отмечалось выше, согласно современным представлениям антиферромагнитные переходы спинов обычно приводят к появлению отчетливо выраженных максимумов на зависимостях $\Delta_{ab}^*(T)$ [21], что наблюдается на наших экспериментальных кривых для образцов с концентрациями празеодима $z \geq 0.43$. Это, в свою очередь, можно считать косвенным аргументом в пользу ранее высказанного предположения.

Оценить относительную протяженность существования ПЩ-режима как $t^* = (T^* - T_f^{3D}) / T_f^{3D}$ можно, определив температуру перехода в трехмерный флуктуационный режим T_f^{3D} , в точке отклонения величины $\Delta\sigma$ вверх от линейной зависимости при понижении температуры [17]. Результаты расчетов для наших образцов показаны на вставке к рис. 8. Видно, что при возрастании степени допирования празеодимом происходит более чем шестикратное относительное расширение температурной области реализации ПЩ: $t^* = 0.5302\text{--}3.4895$, что в целом качественно согласуется с результатами, полученными для беспримесных образцов YBaCuO [5,17] при понижении содержания кислорода.

Однако при минимальной степени допирования празеодимом $z = 0.05$ наблюдается более чем двукратное сужение относительной ширины t^* , по сравнению с беспримесным образцом YBaCuO оптимального по кислороду состава, до значения $t^* = 0.254$. Как отмечалось выше, при этой же концентрации празеодима наблюдается аномальное (более чем на 30 K) расширение линейного участка зависимости $\rho_{ab}(T)$. Подобное поведение кривых $\rho_{ab}(T)$ наблюдалось также в ранних работах на керамических [6] и пленочных [7] образцах YBaCuO , слаболегированных празеодимом. Вероятно, этот эффект может быть связан с особенностями индуцированных добавками празеодима процессов кластеризации в соединениях $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В отличие от беспримесных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ формирование кластеров в оптимально допированных кислородом соединениях $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, по-видимому, происходит при достижении определенной пороговой концентрации празеодима [24]. При относительно малом ($z \leq 0.1$) содержании празеодима процесс образования таких кластеров, вероятно, в значительной степени понижен. В этом случае легирование празеодимом приводит к общему увеличению концентрации точечных дефектов, которые являются эффективными центрами рассеяния нормальных и флуктуационных носителей. Действительно, согласно литературным данным [25] празеодим в соедине-

нии $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ способен обладать мощным распаривающим воздействием, что может затруднять флуктуационное формирование нескоррелированных бозонов, ответственных за появление избыточной проводимости при температурах ниже T^* . Это, в свою очередь, должно приводить к понижению абсолютной величины T^* , что и наблюдается в нашем случае.

В заключение кратко просуммируем основные результаты, полученные в настоящей работе. Приведенная выше совокупность экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о том, что увеличение концентрации празеодима в сверхпроводнике $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ может приводить к фазовому расслоению в объеме экспериментального образца и сопровождаться образованием сверхструктур или кластеров с различной T_c . Оценены характерные размеры кластеров, которые хорошо согласуются с теоретическими расчетами, проведенными в рамках кластерной модели формирования ПЩ-аномалии в ВТСП. Установлено, что по мере роста концентрации празеодима в интервале $0.0 \leq z \leq 0.5$ происходит существенное смещение температурных участков, отвечающих переходам вида металл–диэлектрик и режиму реализации ПЩ-аномалии. При этом участки кривых на температурном интервале, соответствующем переходу металл–диэлектрик, хорошо описываются посредством асимптотической зависимости, отвечающей реализации в системе квантового критического режима, – так называемого закона «1/3». Избыточная проводимость $\Delta\sigma(T)$ монокристаллов $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в широком интервале температур $T_f < T < T^*$ подчиняется экспоненциальной температурной зависимости $\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*) \exp(\Delta_{ab}^*/T)$, а в случае приближения к T_c удовлетворительно описывается в рамках теоретической модели Асламова–Ларкина. Температурная зависимость псевдощели образцов с промежуточным содержанием празеодима $0.23 \leq z \leq 0.39$ удовлетворительно описывается в рамках теории кроссовера БКШ–БЭК. Абсолютные значения величины поперечной длины когерентности $\xi_c(0)$ и псевдощели Δ_{ab}^* изменяются с различными знаками производных при варьировании содержания празеодима. По мере роста $\xi_c(0)$ величина псевдощели Δ_{ab}^* уменьшается (и наоборот), что обусловлено общим подавлением сверхпроводимости при увеличении концентрации празеодима. Легирование монокристаллов $YBaCuO$ малыми добавками празеодима $z \approx 0.05$ приводит к необычному эффекту сужения температурного интервала реализации ПЩ-режима, тем самым удлиняя область линейной зависимости $\rho(T)$ в ab -плоскости, что, вероятно, связано с особенностями индуцирования процессов кластеризации.

1. A.I. Chroneos, I.L. Goulatis and R.V. Vovk, Acta Chim. Slov. **54**, 179 (2007).
2. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников, Д.М. Гинзберг (ред.), Мир, Москва (1990).
3. H.B. Radousky, J. Mater. Res. **7**, 1917 (1992).
4. И.А. Чабан, ФТТ **50**, 769 (2008).

5. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, A. Chronos, *Physica* **C469**, 203 (2009).
6. A. Kebede *et al.*, *Phys. Rev.* **B40**, 4453 (1991).
7. А.Л. Соловьев, В.М. Дмитриев, *ФНТ* **32**, 753 (2006).
8. M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, A.V. Bondarenko, N.N. Chebotaev, *ФНТ* **32**, 746 (2006).
9. N.F. Mott, *Metal-insulator transition*, World Scientific, London (1974).
10. В.Ф. Гантмахер, В.Н. Зверев, В.М. Теплинский, О.И. Баркалов, *ЖЭТФ* **103**, 1460 (1993).
11. Y. Imry, *J. Appl. Phys.* **52**, 1817 (1981).
12. М.А. Иванов, В.М. Локтев, *ФНТ* **25**, 1325 (1999).
13. К.В. Мицен, О.М. Иваненко, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 144 (2005).
14. P.W. Anderson, Z. Zou, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 132 (1988); P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2092 (1991).
15. B.P. Stojkovic, D. Pines, *Phys. Rev.* **B55**, 8567 (1997).
16. M.V. Sadovskii, *Physics–Uspekhi* **171**, 539 (2001).
17. Д.Д. Прокофьев, М.П. Волков, Ю.А. Бойков, *ФТТ* **45**, 1168 (2003).
18. E. Babaev, H. Kleinert, *Phys. Rev.* **B59**, 12083 (1999).
19. А.Ф. Прекул, В.А. Рассохин, А.Б. Рольчиков, Н.И. Щеголихина, С.В. Ярцева, *СФХТ* **3**, 381 (1990).
20. Anand Vyas, C.C. Lam, L.J. Shen, *Physica* **C341**, 935 (2000).
21. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев, *УФН* **178**, 1307 (2008).
22. Л.Г. Асламазов, А.И. Ларкин, *ФТТ* **10**, 1104 (1968).
23. L. Mendonca Ferreira *et al.*, *Phys. Rev.* **B69**, 212505 (2004).
24. G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, A.P. Patsis, V. Psycharis, A. Koufoudakis, Ch. Mitros, G. Kallias, E. Gamari-Seale, D. Niarchos, *Physica* **C254**, 44 (1995).
25. R. Fehrenbacher and T.M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3471 (1993).

А.А. Завгородній, О.В. Самойлов, Р.В. Вовк, М.О. Оболенський, З.Ф. Назіров,
О.Г. Петренко, V.M. Pinto Simoes

ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ПОЗДОВЖНЬОЇ ПРОВІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ З РІЗНИМ ВМІСТОМ ПРАЗЕОДИМУ

Досліджено вплив допювання празеодимом на провідність в базисній площині ВТНП-монокристалів $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Встановлено, що по мірі зростання концентрації празеодиму в інтервалі $0.0 \leq z \leq 0.5$ відбувається істотне зміщення температурних ділянок, які відповідають переходу виду метал–діелектрик та режиму псевдоциліндричної аномалії. При цьому ділянки кривих поблизу переходу метал–діелектрик добре описуються за допомогою асимптотичної залежності, що відповідає реалізації в системі квантового критичного режиму, – так званого закону « $1/3$ ». Показано, що надлишкова провідність $\Delta\sigma(T)$ зразків з проміжним вмістом празеодиму в широкому інтервалі температур $T_f < T < T^*$ підкоряється експоненціальній температурній залежності $\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*)\exp(\Delta_{ab}^*/T)$ і може бути інтерпретована в термінах теорії кросовера БКШ–БЕК, де T^* представлена як середньопольова температура надпровідного переходу.

Ключові слова: надлишкова провідність, допювання, монокристали YBaCuO, високотемпературна надпровідність, перехід метал–діелектрик, кросовер БКШ–БЕК, псевдоцілинний стан

A.A. Zavgorodniy, A.V. Samoylov, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, Z.F. Nazirov, A.G. Petrenko, V.M. Pinto Simoes

SOME FEATURES OF LONGITUDINAL CONDUCTIVITY OF $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ SINGLE CRYSTALS WITH DIFFERENT ADMIXTURES OF PRASEODYMIUM

Conductivity in the basal plane of Pr-doped $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals has been investigated. It is shown that with the increasing of praseodymium concentration in an interval $0.05 \leq z \leq 0.5$ there is substantial displacement of temperature areas which respond to the metal–dielectric transition and to the mode of the pseudogap anomaly. Thus, sections of the curves in the vicinity of metal–dielectric transition are well described by asymptotic dependence which answers realization in the system of the quantum critical mode – the so-called law «1/3». It is shown that the excess conductivity for the analyzed samples shows dependence $\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*)\exp(\Delta_{ab}^*/T)$ in a wide temperature range $T_f < T < T^*$, where T^* is the mean field temperature of superconducting transition. The temperature dependence of the pseudogap can be satisfactorily described in terms of the BCS–BEC crossover theoretical model.

Keywords: excess conductivity, doping, YBaCuO single crystals, high-temperature superconductivity, metal–dielectric transitions, BCS–BEC crossover, pseudogap state

Fig. 1. Temperature dependences of excess conductivity ρ_{ab} for $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals for different praseodymium concentrations z : 1 – 0.0, 2 – 0.05, 3 – 0.19, 4 – 0.23, 5 – 0.34, 6 – 0.43, 7 – 0.48, 8 – 0.5. Arrows show pseudogap-state transition temperatures T^* . Dash lines – extrapolation of linear section to zero value of temperature

Fig. 2. Dependences $\ln[\rho_{ab}/T]-1/T$ for different praseodymium concentrations. Enumeration of curves is the same as in Fig. 1

Fig. 3. Dependences $1/\rho_{ab}-T^{1/3}$ for different praseodymium concentrations. Enumeration of curves is the same as in Fig. 1. Arrows show points where the curves start systematically declining from the linear dependence

Fig. 4. Temperature dependences of electrical resistance on the $\rho T-T^2$ coordinates in ab -plane. Enumeration of curves is the same as in Fig. 1. Dash lines – extrapolation of linear sections of experimental dependences

Fig. 5. Temperature dependences of excess conductivity in ab -plane for single crystals K1–K8 (the insert – curves 7, 8) on the $\ln\Delta\sigma-1/T$ coordinates. Dash lines – approximation of experimental curves by equation (5). Enumeration of curves in the figure and insert is the same as in Fig. 1.

Fig. 6. Temperature dependences of pseudogap for crystals K1–K8 on reduced $\Delta^*(T)/\Delta_{\max}^*-T/T^*$ coordinates (Δ_{\max}^* – value of Δ^* on plateau far from T^*). Enumeration

tion of curves in the figure responds to that of Fig. 1 ($-\square-$ – 1, $-\circ-$ – 2, $-\Delta-$ 3, $-\nabla-$ – 4, $-\diamond-$ – 5, $-\blacktriangle-$ – 6, $-\blacktriangledown-$ – 7, $-\bullet-$ – 8). Dash lines – dependences of $\Delta^*(T)/\Delta(0)$ on T/T^* calculated, according to [18], for values of crossover parameter $\mu/\Delta(0) = 10$ (limit BCS), $-2, -5, -10$ (limit BEC) shown by lines 9–12

Fig. 7. Dependences $d\rho_{ab}/dT-T$ in the region of SC transitions for samples K1–K8. Enumeration of curves is the same as in Fig. 1.

Fig. 8. Temperature dependences of excess conductivity in the ab -plane on the $\ln\Delta\sigma$ – $\ln\epsilon$ coordinates for single crystals K1–K6. Enumeration of curves in the same as in Fig. 1. Dash lines – approximation of experimental curves by straight lines with slope $\alpha_1 \approx -0.5$ (3D-mode) and $\alpha_2 \approx -1.0$ (2D-mode). Arrows show points of 2D–3D crossover. Insert (a) shows the same dependences for samples K7 and K8, insert (b) – concentration dependences of the relative width $t^* = (T^* - T_f^{3D})/T_f^{3D}$ of pseudogap mode

Fig. 9. Concentration dependences of pseudogap $\Delta_{ab}^*(z)$ value and transverse coherence length $\xi_c(0, z)$ calculated by formulae (5) and (12), respectively

PACS: 82.40.Fp, 91.35.Ed

А.В. Добромыслов¹, Н.И. Талуц¹, Е.А. Козлов², В.М. Гундырев¹,
Ю.С. Поносов¹

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КВАРЦЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СФЕРИЧЕСКИ СХОДЯЩИХСЯ УДАРНЫХ ВОЛН

¹Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620990, Россия
E-mail: Dobromyslov@imp.uran.ru

²Российский федеральный ядерный центр – ВНИИ технической физики
им. акад. Е.И. Забабахина
а/я 245, г. Снежинск, Челябинская обл., 456770, Россия

Проведен эксперимент по ударному обжатию шара из природного кварца сферически сходящимися ударными волнами. Фазовый состав и структура образца после ударного нагружения изучены методами рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии и рамановского рассеяния. Обнаружено, что в результате ударного воздействия в шаре образуются зоны с разными структурным и фазовым состояниями. В периферийной зоне происходит деформация кварца, приводящая при приближении к центральной зоне к образованию диаплектова стекла. В центральной зоне после прекращения воздействия наблюдается присутствие лешательрита.

Ключевые слова: ударные волны, кварц, структура, аморфизация

Изучение фазовых превращений, протекающих в кварце под действием высоких давлений, является исключительно важным для понимания различных проблем физики твердого тела, материаловедения и геологии. Под действием ударных волн в кварце могут возникать фазы высокого давления, а также различные аморфные модификации [1–3]. Целью данного исследования являлось изучение фазового и структурного состояний природного кварца после нагружения сферически сходящимися ударными волнами.

Методика эксперимента

Для исследования был приготовлен шар из природного кварца диаметром ~ 49 mm, который помещали в сферический гермочехол из стали 12X18H10T. Взрывное нагружение образца осуществляли сходящейся детонационной волной сферического слоя взрывчатого вещества на основе октогена (NMX-based composition) толщиной 10 mm. В процессе распространения сфериче-

ской ударной волны максимальные давления и температуры в каждом слое оказывались разными в зависимости от глубины залегания слоя в исходном образце. Наибольшие значения эти параметры имели в центре шара, достигая температур, превышающих температуры плавления кварца при давлениях в мегабарной области. Сохраненный после ударного воздействия образец был разрезан по меридиональной плоскости алмазным кругом. Послойный анализ структуры и фазового состава образца был осуществлен методами рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии и рамановского рассеяния. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 и в микропучковой камере с диаметром рентгеновского пучка 0.1 mm в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Съемку рентгенограмм на микропучковой камере проводили в радиальном направлении от верхней точки шара.

Результаты и их обсуждение

В исходном состоянии кварц имеет темно-серый цвет (рис. 1,*а*). Образец, сохраненный после нагружения, является монолитным. На меридиональном сечении образца наблюдаются две зоны: периферийная светло-серого и центральная темно-серого цвета в форме сферы диаметром ~ 15.5 mm, смещенная от центра шара к его нижней точке (рис. 1,*б*).

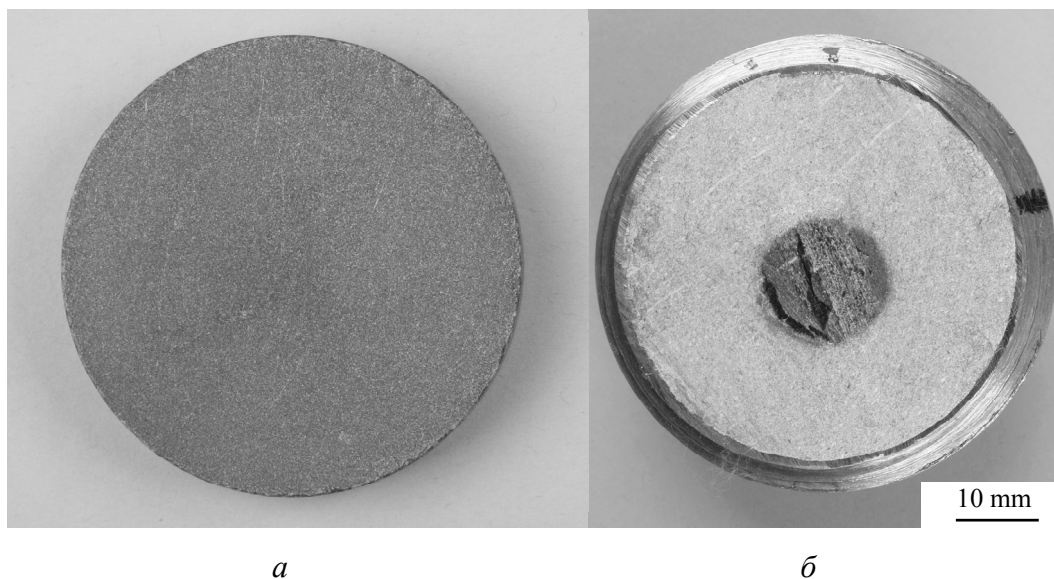


Рис. 1. Общий вид сечения цилиндрической заготовки исходного кварца (*а*) и меридионального сечения шара, изготовленного из этой заготовки, после ударного нагружения (*б*)

Послойное изучение фазового состава периферийной зоны с помощью микропучковой рентгеновской камеры показывает, что она сохраняет структуру исходного кварца. Из-за сравнительно крупного размера кристаллитов в исходном кварце дифракционные линии состоят из большого количества рефлексов (рис. 2,*а*). Сравнение рентгенограмм от исходного кварца и полученной от слоя

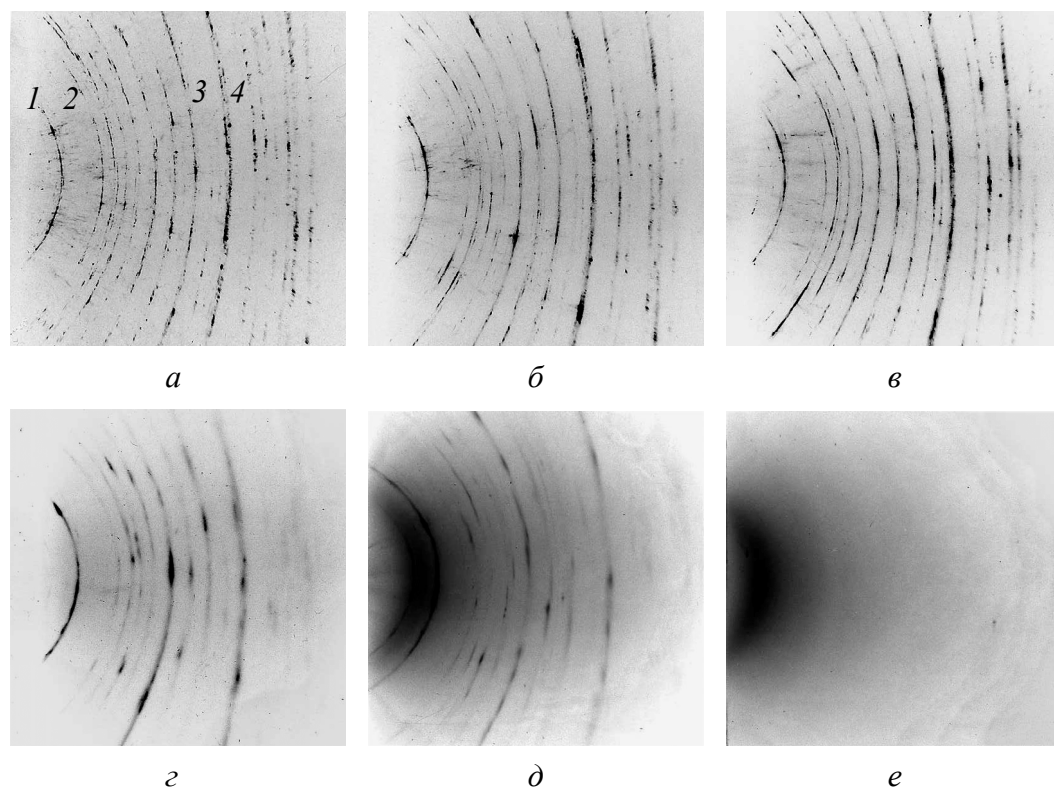


Рис. 2. Рентгенограммы от исходного кварца (а) и от слоев, полученных после ударного нагружения и расположенных на различных расстояниях от поверхности шара, мм: б – 4.7, в – 17, г – 20.4, д – 21.5, е – 23. Цифрами обозначены линии α -кварца: 1 – (101), 2 – (110), 3 – (211), 4 – (212 + 203 + 301)

на расстоянии 4.7 mm от поверхности нагружения (рис. 2,б) показывает, что в процессе ударного нагружения не происходит изменение фазового состава и образование фаз высокого давления: на рентгенограмме присутствуют только линии α -кварца. Однако после ударного нагружения рефлексы размываются в азимутальном направлении, свидетельствуя об измельчении кристаллов кварца в результате их деформации. Интенсивность и вид линий изменяются с увеличением глубины залегания слоя в шаре. Вблизи рефлексов появляется большое количество астеризмов, что свидетельствует о мозаичности кристаллической решетки кварца (рис. 2,б,в).

Изменение дифракционной картины наблюдается при приближении к центральной зоне. Интенсивность дифракционных линий уменьшается, астеризмы вблизи рефлексов исчезают, а сами линии уширяются (рис. 2,г). Вид рентгенограмм существенно изменяется при переходе в центральную зону: интенсивность всех линий заметно уменьшается и дополнительно между линиями (100) и (101) в области углов $2\theta = 19\text{--}26^\circ$ появляется интенсивное диффузное гало (рис. 2,д). На рентгенограммах, полученных от центральной части шара, присутствует только диффузное гало, свидетельствующее о переходе кварца в аморфное состояние (рис. 2,е).

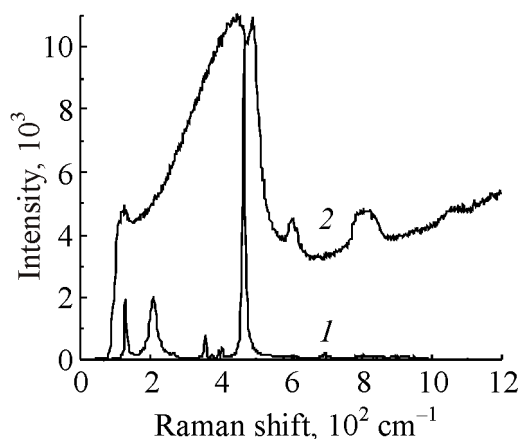


Рис. 3. Рамановский спектр от исходного природного кварца (кривая 1) и от центральной области шара после нагружения сферически сходящимися ударными волнами (кривая 2)

Рентгеновские данные полностью подтверждаются результатами, полученными с помощью рамановского рассеяния. Рамановский спектр от исходного кварца приведен на рис. 3 (кривая 1). В спектре четко видны характерные линии 127, 206, 354 и 463. От аморфной области, находящейся в центре шара, вместо дискретного спектра, характерного для α -кварца, регистрируется непрерывный спектр частот с максимумом в интервале 400–500 cm^{-1} (рис. 3, кривая 2), что согласуется с литературными данными [4–6].

В кристаллическом α -кварце могут возникать различные модификации аморфного состояния: диаплектово стекло, плавленый кварц и лешательерит [7]. Первое образуется в результате сильной деформации, приводящей к появлению в кварце деформационных дефектов плоскостного типа. По своим оптическим свойствам и плотности диаплектово стекло отличается как от плавленого кварца, так и от лешательерита. Полученные нами данные показывают, что образование диаплектова стекла происходит в слоях, расположенных на расстояниях 19.5–22.5 mm от поверхности нагружения. В слоях, расположенных на расстояниях 21.5–22.5 mm, наблюдается одновременное присутствие диаплектова стекла и лешательерита, а в более глубоких слоях обнаруживается только лешательерит.

Заключение

Проведенное исследование показало, что в шаре из природного кварца в результате нагружения сферически сходящимися ударными волнами образуются зоны с разными структурным и фазовым состояниями. В периферийной зоне происходит деформация кварца, которая при приближении к центральной зоне приводит к образованию диаплектова стекла. В центральной зоне после прекращения воздействия наблюдается присутствие лешательерита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 08-05-00165.

1. J.R. Ashworth, H. Schneider, Phys. Chem. Minerals **11**, 241 (1985).
2. M. Grimsditch, S. Popova, V.V. Brazhkin, R.N. Voloshin, Phys. Rev. **B50**, 12984 (1994).
3. С.М. Ступилов, УФН **172**, 473 (2002).
4. K.J. Kingma, R.J. Hemley, H. Mao, Phys. Rev. Lett. **70**, 3927 (1993).

5. P. Gillet, Phys. Chem. Minerals **23**, 263 (1996).
6. V. Stale, R. Altherr, M. Koch, L. Nasdala, Contrib Mineral Petrol **155**, 457 (2008).
7. D. Stoffler, F. Langenhorst, Meteoritics **29**, 155 (1994).

A.B. Dobromyslov, N.I. Taluts, E.A. Kozlov, V.M. Gundyrev, Yu.S. Ponosov

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В КВАРЦІ ПІД ДІЄЮ УДАРНИХ ХВИЛЬ, ЩО СФЕРИЧНО СХОДЯТЬСЯ

Проведено експеримент по ударному обтисканню кулі з природного кварцу ударними хвилями, що сферично сходяться. Фазовий склад і структура зразка після ударного навантаження вивчені методами рентгеноструктурного аналізу, оптичної мікроскопії і раманівського розсіяння. Виявлено, що в результаті ударної дії в кулі утворюються зони з різними структурним і фазовим станами. У периферійній зоні відбувається деформація кварцу, що призводить до утворення діаплектова скла під час наближення до центральної зони. У центральній зоні після припинення дії спостерігається присутність лешательєрита.

Ключові слова: ударні хвилі, кварц, структура, аморфізація

A.V. Dobromyslov, N.I. Taluts, E.A. Kozlov, V.M. Gundyrev, Yu.S. Ponosov

FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS IN QUARTZ UNDER ACTION OF SPHERICAL CONVERGING SHOCK WAVES

Experiment on shock wave loading of the natural quartz sphere has been made. Phase state and structure of specimen after loading have been studied using X-ray diffraction, optical microscopy, and Raman-scattering methods. It has been established that zones with a different structural and phase states are formed in the sphere as a result of shock action. Deformation of quartz occurs in peripheral zone that leads to formation of diaplectic glass at approaching the central zone. In the central zone, presence of lechatelierite is observed after loading.

Keywords: shock waves, quartz, structure, amorphisation

Fig. 1. The view of initial quartz (a) and meridional section of the sphere after shock loading (б)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns from initial state (a) and the layers obtained and located at various distances from the specimen surface, mm: б – 4.7, в – 17, г – 20.4, д – 21.5, е – 23. The numerals designate the α -quartz lines: 1 – (101), 2 – (110), 3 – (211), 4 – (212 + 203 + 301)

Fig. 3. Raman spectrum of quartz: initial state (curve 1) and central zone of sphere after shock wave loading (curve 2)

PACS: 62.20.Fe

В.П. Коржов, М.И. Карпов, В.М. Кийко

МНОГОСЛОЙНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, АРМИРОВАННЫЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМИ СЛОЯМИ

Институт физики твердого тела РАН

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

E-mail: korzhov@issp.ac.ru

Микрокомпози́ты Ni/Al получены диффузионной сваркой многослойных пакетов под давлением. При последующей термообработке в результате реактивной диффузии в композите образовывались интерметаллиды Ni_3Al и $NiAl$. Получен композиционный материал, состоящий из слоев достаточно пластичного твердого раствора алюминия в никеле и упрочняющей интерметаллидной фазы Ni_3Al .

Ключевые слова: микрокомпози́ты, фольги, диффузионная сварка, интерметаллидная фаза, жаропрочные сплавы

Никель и алюминий образуют несколько интерметаллических соединений, но практический интерес представляют два из них – Ni_3Al и $NiAl$. Первый является основной упрочняющей фазой жаропрочных никелевых сплавов, которые используются для изготовления ответственных деталей и узлов, работающих в условиях высоких температур и силовых нагрузок. Но необходимость повышать рабочие температуры деталей авиационных двигателей, работающих в экстремально горячих условиях, инициировала разработку жаропрочных сплавов на основе моноалюминиды никеля $NiAl$ [1] как более тугоплавкого (температура плавления $\sim 1640^\circ\text{C}$) и легкого (плотность – 5.9 g/cm^3), чем Ni_3Al , и не нуждающегося в защите от окисления.

Можно отметить другие отличительные свойства сплавов системы Ni–Al. Соединение Ni_3Al и сплавы на его основе обладают положительной зависимостью напряжения течения. Этот эффект проявляется только в сплавах с дальним атомным порядком или, другими словами, в сплавах со сверхструктурой. В Ni-сплавах, богатых алюминием, после закалки происходит мартенситное превращение, обеспечивающее им обратимый эффект памяти формы [2]. Исчерпывающую информацию о сплавах системы Ni–Al можно найти в недавно вышедшей монографии [3].

Цель настоящей работы – исследование возможности получить многослойный композиционный материал из пластичной Ni-матрицы или матрицы из твердого раствора Al в Ni, армированной интерметаллидными слоями Ni_3Al и $NiAl$.

1. Получение композитов и методика исследования их структуры

Плоские многослойные микрокомпозиты Ni/Al получали диффузионной сваркой пакетов под давлением 15–20 МПа в течение 1 h при температурах, не превышавших температуру плавления алюминия. Пакет с наружными Ni-фольгами собирали из 12–20 Ni- и 11–19 Al-фольг. Толщина никелевой фольги составляла обычно 0.1 mm, толщина алюминиевой могла изменяться от 10 μm до 0.1 mm. Интерметаллиды образовывались при термической обработке Ni/Al-композитов в результате взаимной диффузии между никелем и алюминием.

Поперечное сечение композита непосредственно после диффузионной сварки представлено на рис. 1. Микроструктурные исследования проводили с помощью растровой электронной микроскопии на электронных сканирующих приборах CamScan MV2300 и Vega 2, оснащенных детекторами вторичных и отраженных электронов и рентгеновским микроанализатором.

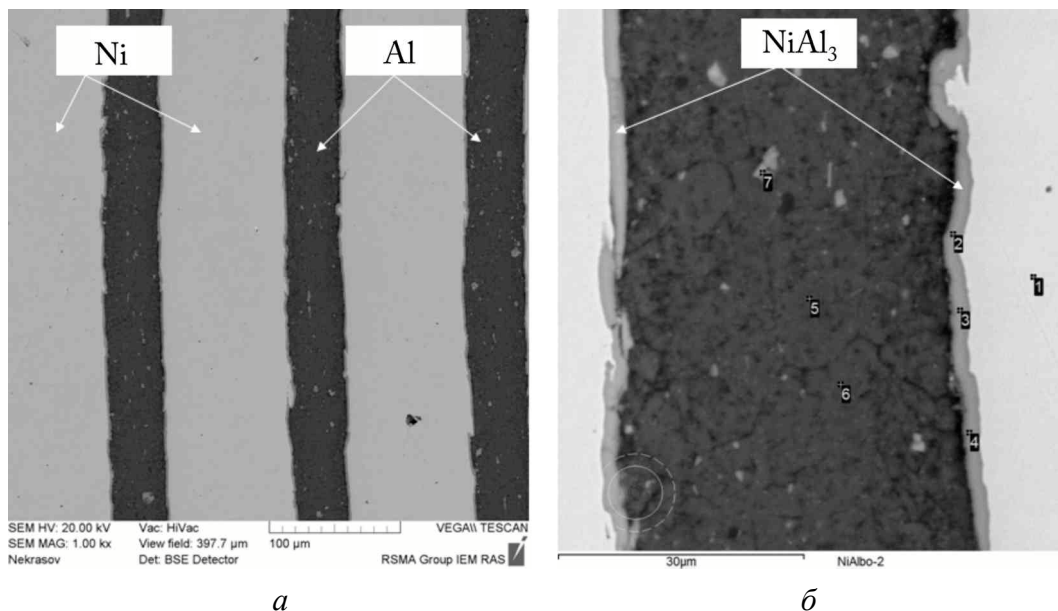


Рис. 1. Микроструктура композита Ni/Al после диффузионной сварки при относительно малом (а) и большом (б) увеличении

Слои никеля как более тяжелого элемента на фотографиях выглядели светлыми, Al-слои – темными полосами. Видно, что уже после диффузионной сварки, которую проводили при температуре не выше 600°C, на границе между слоями никеля и алюминия образовывалась прослойка толщиной ~ 2 μm (рис. 1,б). По данным локального рентгеноспектрального анализа она идентифицировалась как наиболее богатый алюминием интерметаллид NiAl_3 .

2. Влияние термообработки на структуру композита Ni/Al

После термообработки даже при относительно невысокой температуре, равной 800°C, весь алюминий расходовался на образование интерметаллидов. В этом первоначальном эксперименте образец отжигался без приложе-

ния давления. Поэтому вследствие разницы объемов алюминия и образующихся интерметаллидов между никелем и алюминием формировалась рыхлая в середине диффузионная зона, состоявшая из слоев интерметаллидов Ni_3Al толщиной $\sim 3.5 \mu\text{m}$ (рис. 2,а; точки 4 и 8), NiAl толщиной $5\text{--}6 \mu\text{m}$ (3 и 9) и слоя Ni_2Al_3 (1, 2, 10 и 11), разделенного практически сплошной пористой прослойкой на две части. Идентификацию слоев проводили с помощью локального рентгеноспектрального анализа, экспериментальным результатом которого были концентрационные зависимости элементов (рис. 2,б).

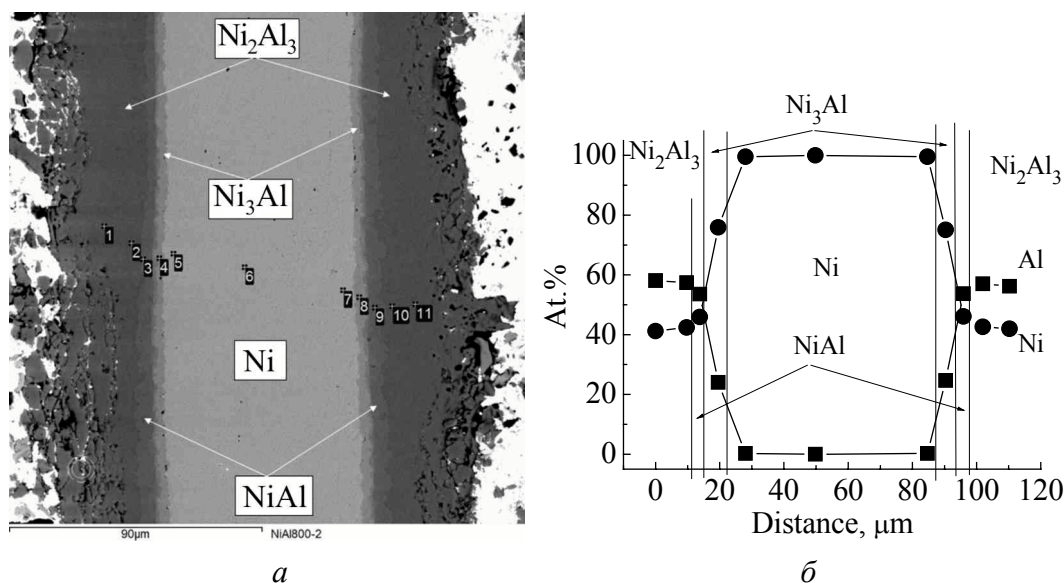


Рис. 2. Микроструктура диффузионной зоны в композите Ni/Al после термообработки при 800°C без давления (а) и ее концентрационные профили (б): 1–11 – точки анализа

Приложение к образцу даже небольшого давления уменьшало площадь пустот (рис. 3). Диффузионная зона композита Ni/Al после сварки и отжига по режиму: $600^\circ\text{C}/1 \text{ h} + 950^\circ\text{C}/5 \text{ h}$ под давлением $\sim 0.7 \text{ MPa}$ состояла из слоя NiAl (точка 1), двух слоев интерметаллида Ni_5Al_3 толщиной $\sim 18 \mu\text{m}$ (2) и двух слоев Ni_3Al толщиной несколько микрон (3), прилежащих к чистому никелю (4).

При сравнении микроструктуры диффузионной зоны этого композита с диффузионной зоной композита, отожженного при 800°C , видно, что: 1) слой интерметаллида Ni_2Al_3 с наибольшим содержанием алюминия пропадает, и его место занимает моноалюминид NiAl ; 2) между NiAl и Ni_3Al оказывается слой нового интерметаллида Ni_5Al_3 ; 3) толщина Ni_3Al -слоев остается практически прежней. Можно сделать промежуточный вывод, что Ni_3Al , образовавшись на начальном этапе, далее некоторое время служит лишь барьером для реактивной диффузии между никелем и алюминием.

Термообработка под давлением $\sim 0.7 \text{ MPa}$ при 1000°C приводила к образованию диффузионной зоны с аналогичной структурой и с тем же набором

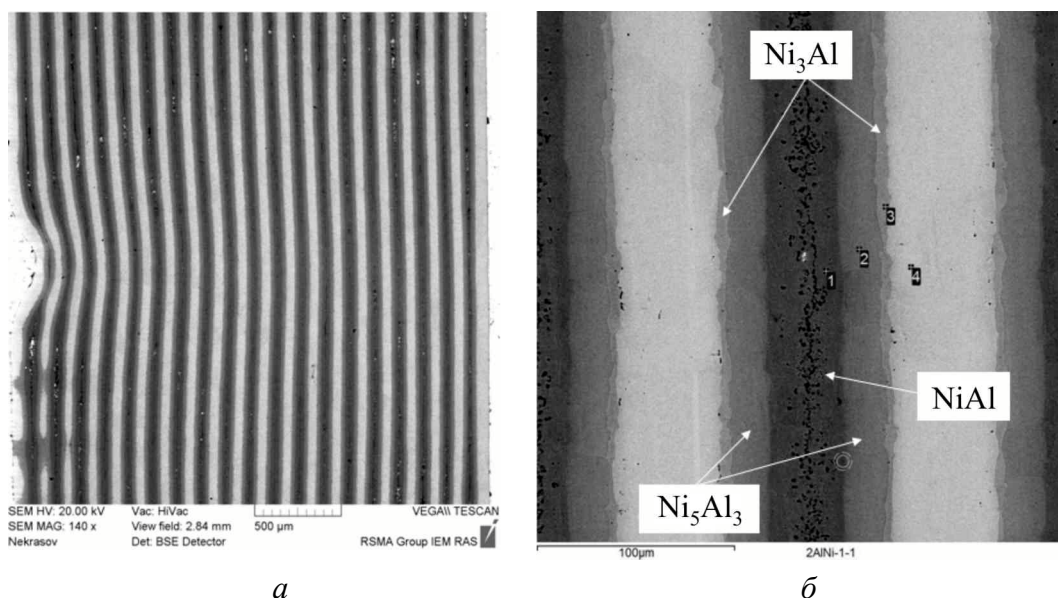


Рис. 3. Макроструктура композита Ni/Al (*а*) и микроструктура его диффузионной зоны (*б*) после термообработки: 600°C/1 h + 950°C/5 h под давлением ~ 0.7 МПа: 1–4 – точки анализа

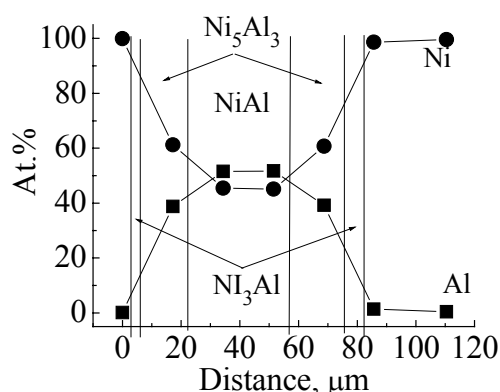


Рис. 4. Концентрационные профили диффузионной зоны в композите Ni/Al после сварки и отжига при 1000°C в течение 1 h под давлением ~ 0.7 МПа

интерметаллидных слоев. Толщина слоев Ni₃Al так же не превышала 2–3 μm. На рис. 4 приведены концентрационные профили никеля и алюминия в диффузионной зоне композита. Обнаруженный нами интерметаллид Ni₅Al₃ по содержанию алюминия является промежуточным между NiAl и Ni₃Al, и его присутствие не должно бы вызывать вопросов, но это расходится с диаграммой состояния Ni–Al [4], согласно которой Ni₅Al₃ существует при температурах меньше ~ 700°C. По данным локального анализа, в слоях, идентифицированных как Ni₅Al₃, содержалось 38.4–39.2 at.% Al и 60.3–61.2 at.% Ni, что очень близко к его стехиометрическому составу.

И, наконец, на рис. 5, I показаны макро- (*а*) и микроструктуры (*б*) композита, составленного из 20 никелевых и 19 алюминиевых фольг с начальной толщиной соответственно 0.1 и 0.05 mm после термообработки под давлением ~ 830 МПа в вакууме по режиму: 600°C/2 h + 1100°C/30 min. Объемное соотношение никеля и алюминия в этом композите было подобрано таким, чтобы в конечном итоге в качестве армирующей составляющей оставался только интерметаллид Ni₃Al. Материал имел слоистую структуру, состоящую из чередующихся интерметаллидной Ni₃Al-фазы (точки 2, 3 и 10) и

твердого раствора алюминия в никеле (1, 4–7, 11 и 12) с содержанием алюминия до 15 at.%. Кроме этих двух составляющих присутствовали остатки фазы Ni_5Al_3 (точки 8 и 9).

3. Влияние объемного соотношения никеля и алюминия на структуру композита Ni/Al

Были изготовлены два Ni/Al-композита с сильно отличающимися объемными отношениями Ni/Al, равными 6 и 0.67. Первый композит получали диффузионной сваркой пакета, состоящего из 10 Ni-фольг толщиной 0.3 mm и 9 Al-фольг толщиной 50 μm , второй – из 12 Ni- и 11 Al-фольг толщиной соответственно 0.1 и 0.15 mm.

На рис. 5,II,III представлены макро- (а) и микроструктуры (б) их поперечных сечений после термической обработки по режиму: 600°C/2 h + 1100°C/1 h под давлением 20 МПа. Видно, что микроструктуры обоих композитов существенно отличаются. Структура композита с небольшим содержанием алюминия (Ni/Al = 6) состоит из твердого раствора Al в Ni с 9–13 at.% Al, армированного слоями интерметаллида Ni_3Al толщиной ~ 20 μm , внутри которых редко наблюдаются остатки фазы Ni_5Al_3 (рис. 5,II,б).

Структура композита с большим объемным содержанием алюминия (Ni/Al = 0.67) состоит в основном из интерметаллида Ni_5Al_3 в виде слоев толщиной ~ 100 μm , внутри которых располагается слой моноалюминиды никеля NiAl толщиной 10–15 μm (рис. 5,III,б). Слои твердого раствора алюминия в никеле имеют толщину 15–20 μm и отделяются от слоев Ni_5Al_3 тонкими (4–5 μm) прослойками интерметаллида Ni_3Al .

В обоих композитах внутри интерметаллидных слоев наблюдаются темные строчки мелких пор, обусловленных недостаточным давлением при термообработке.

Настоящие эксперименты показывают, что, изменяя температуру термообработки и объемное соотношение алюминия и никеля, можно получать сильно отличающиеся структуры композитов, а следовательно, композиты с нужными прочностными характеристиками.

Выводы

1. Изменение фазового состава диффузионных зон в микрокомпозитах Ni/Al в зависимости от температуры обработки и объемного содержания алюминия подчиняется законам взаимной диффузии элементов, способных образовывать между собой интерметаллические соединения.

2. Представленные данные и, в частности, результат последнего эксперимента, заключающийся в получении композиционного материала, который состоит из матрицы достаточно прочного, но вместе с тем пластичного твердого раствора алюминия в никеле и упрочняющей интерметаллидной Ni_3Al -фазы, открывают перспективу получить слоистый материал на основе NiAl-сплава, армированного слоями более тугоплавких интерметаллидных фаз.

1. К.Б. Поварова, О.А. Скачков, А.А. Дроздов, А.И. Морозов, Третья всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2009», Екатеринбург, 20–24 апреля 2009 г., Тез. докл., Уральское изд-во, Екатеринбург (2009), с. 221–223.
2. J.L. Smialek, R.F. Hehemann, Metall. Trans. **4**, 1571 (1973).
3. Ю.Р. Колобов, Е.Н. Каблов, Э.В. Козлов, Н.А. Конева, К.Б. Поварова, Г.П. Грабовецкая, В.П. Бунтушкин, О.А. Базылева, С.А. Мубояджян, С.А. Будиновский, Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением, Издательский Дом МИСиС, Москва (2008).
4. ASM International Binary Alloy, The Materials Information Society, Massalski.

В.П. Коржов, М.И. Карпов, В.М. Кийко

БАГАТОШАРОВИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ, АРМОВАНИЙ ІНТЕРМЕТАЛІДНИМИ ШАРАМИ

Мікрокомпозити Ni/Al отримано дифузійною зваркою багатошарових пакетів під тиском. При подальшій термообробці в результаті реактивної дифузії в композиті утворювалися інтерметаліди Ni_3Al і $NiAl$. Отримано композиційний матеріал, що складається з шарів достатньо пластичного твердого розчину алюмінію в нікелі і зміцнюючої інтерметалідної фази Ni_3Al .

Ключові слова: мікрокомпозити, фольги, дифузійна зварка, інтерметалідна фаза, жароміцні сплави

V.P. Korzhov, M.I. Karpov, V.M. Kiiko

NICKEL-BASED MULTILAYER COMPOSITE REINFORCED BY INTERMETALLIC LAYERS

Ni/Al-microcomposites were produced by diffusion welding of multilayer packets under pressure. The intermetallics of Ni_3Al and $NiAl$ were formed in the composite after heat treatment resulting in reactive diffusion. The composite material consisting of the layers of enough ductile solid solution of aluminium in nickel and the hardening intermetallic phase of Ni_3Al has been produced.

Keywords: microcomposites, foils, diffusion welding, intermetallic phase, high-temperature alloys

Fig. 1. Microstructure of Ni/Al-composite after diffusion welding under small (a) and large (b) magnifications

Fig. 2. Microstructure of diffusion zone in the Ni/Al-composite after heat treatment under 800°C without pressure (a) and its concentration profiles (b): 1–11 – points of the analysis

Fig. 3. Macrostructure of Ni/Al-composite (a) and microstructure of its diffusion zone (b) after heat treatment: 600°C/1 h + 950°C/5 h under pressure of ~ 0.7 MPa: 1–4 – points of the analysis

Fig. 4. Concentration profiles of diffusion zone in the Ni/Al-composite after welding and annealing at 1000°C during 1 h under pressure of ~ 0.7 MPa

Fig. 5. Macro- (*a*) and microstructures (*b*) of Ni/Al-composite after welding and heat treatment: I – 600°C/2 h + 1100°C/30 min under pressure of ~ 830 MPa; II, III – 600°C/2 h + 1100°C/1 h under pressure of ~ 20 MPa; II – volume ratio Ni/Al = 6, III – Ni/Al = 0.67

PACS: 81.40.-z

А.И. Коршунов, А.А. Смоляков, Т.Н. Кравченко, И.И. Каганова

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$

ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики»
пр. Мира, 37, г. Саров Нижегородской обл., 607190, Россия
E-mail: alex.i.korshunov@gmail.com

Изучено влияние равноканального углового прессования (РКУП) на механические свойства сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$. Показано, что обработка приводит к измельчению зерен до 300 нм, повышению пределов текучести и прочности при снижении относительного удлинения.

Ключевые слова: бинарные сплавы, механические свойства, текстура, масштабный эффект

Бинарные сплавы TiNi относятся к материалам, в которых реализуется эффект памяти формы [1,2]. Для исследований был взят бинарный сплав $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ заэквиатомного состава производства компании Intrinsic Devices, Inc (США).

Сплав был поставлен в форме горячекатаных прутков диаметром 25.4 mm. Для проведения РКУП была выбрана оснастка с диаметром каналов 20 mm, максимально близким к диаметру исходных прутков. Предварительно в 3 этапа при 500°C осуществляли редуцирование прутков с исходного диаметра 25.4 mm до диаметра каналов 20 mm. Перед РКУП заготовки закаливали (800°C, выдержка 1 h, вода) для гомогенизации и устранения термомеханической предыстории.

РКУП исходных, закаленных заготовок проводили при следующих параметрах: диаметр каналов – 20 mm, угол пересечения каналов – 110°, температура прессования – 450°C, маршрут прессования – B_C , количество проходов – 8. Внешний вид образцов после РКУП показан на рис. 1.



Рис. 1. Образец из сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП

Структура. Микроструктура сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ в исходном, закаленном состоянии представлена на рис. 2. После закалки сплав находится в аустенитном состоянии (фаза $B2$). Зерна как в продольном, так и в поперечном сечениях имеют равноосную форму и средний размер $\sim 20 \mu\text{m}$.

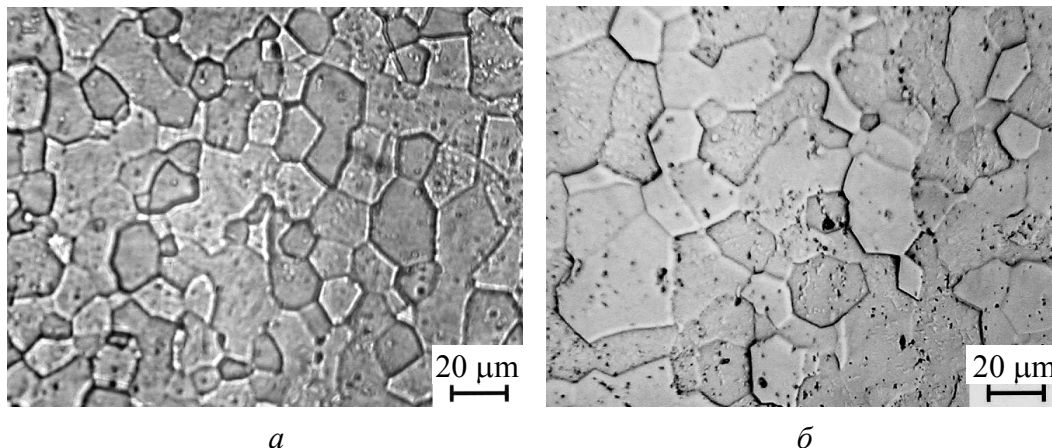


Рис. 2. Микроструктура сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ в исходном, закаленном состоянии: a – поперечное сечение, b – продольное. Оптическая металлография

По виду электронограмм сплав $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ после РКУП имеет аустенитную структуру $B2$ смешанного характера (рис. 3). В ней присутствуют как равноосные зерна с четкими большеугловыми границами, так и субзерна с неясно видимыми малоугловыми границами. В поперечном сечении зерна имеют средний размер 300 nm (рис. 3, a), общий интервал разброса размера зерна $100\text{--}550 \text{ nm}$. В продольном сечении наблюдается вытянутость зерен (рис. 3, b), средний размер зерен составляет 800 nm , коэффициент анизотропии формы зерен ~ 2.5 .

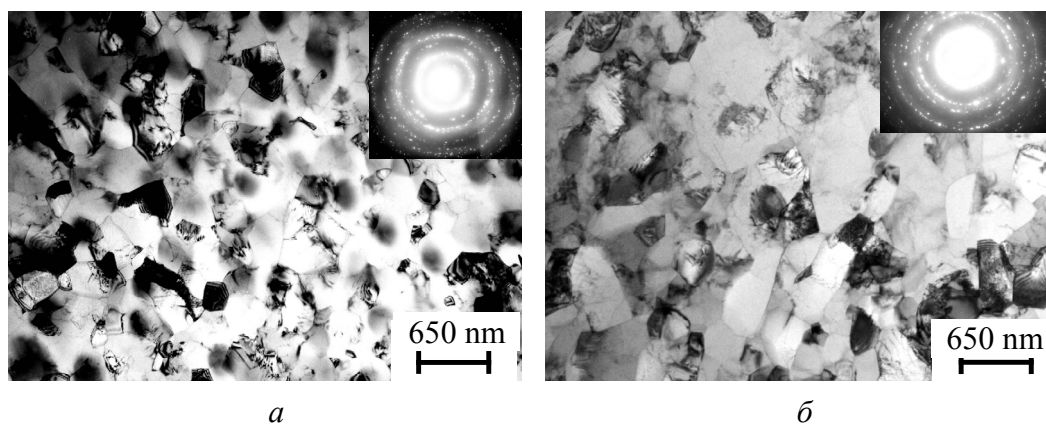


Рис. 3. Микроструктура сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ после РКУП: a – поперечное сечение, b – продольное. ПЭМ

Влияние РКУП на механические свойства. Механические свойства сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ в исходном, закаленном состоянии и после РКУП исследовали на микрообразцах $\varnothing 2 \text{ mm}$ с пятикратной начальной рабочей длиной. Образ-

цы были вырезаны вдоль оси заготовок. Испытания проводили при комнатной температуре и скорости деформации 10^{-3} s^{-1} . Результаты исследований представлены в табл. 1, условные диаграммы деформирования – на рис. 4.

Таблица 1

Механические свойства сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ в исходном, закаленном состоянии и после РКУП

Состояние	σ_y	$\sigma_{0.2}$	σ_b	δ_5
	N/mm ²			%
Исходное, закаленное	188	502	824	27.3
РКУП, 8- B_C	283	977	1010	7.5

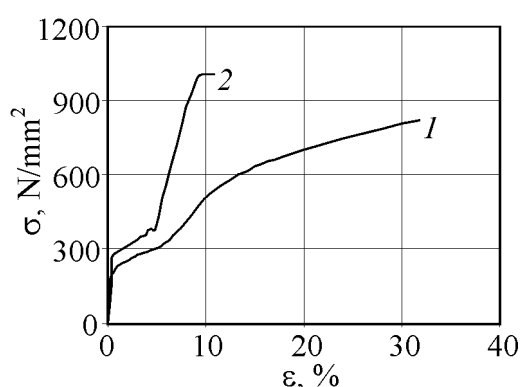


Рис. 4. Условные диаграммы деформирования сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$: 1 – исходное, закаленное состояние; 2 – РКУП, 8- B_C

Восемь проходов РКУП сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ позволили измельчить зерно примерно на два порядка и, как следствие [3], привели к повышению всех прочностных характеристик. Фазовый предел текучести увеличился на 50%, условный предел текучести – практически в 2 раза, предел прочности – более чем на 20%, а модуль упрочнения – более чем в два раза. Практически не изменилась величина площадки, соответствующая фазовому пределу текучести, но после РКУП в конце

площадки появился характерный зуб текучести. Как и для обычных конструкционных материалов [4], после РКУП для сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ произошло значительное (более чем в 3 раза) снижение относительного удлинения.

Анизотропия после РКУП. Для исследования анизотропии сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ после РКУП из одной заготовки были изготовлены цилиндрические микрообразцы $\varnothing 1.5 \text{ mm}$ с пятикратной рабочей длиной, ориентированные вдоль и поперек оси заготовки. Испытания проводили при комнатной температуре и скорости деформации 10^{-3} s^{-1} . Результаты исследований представлены в табл. 2, условные диаграммы деформирования – на рис. 5.

Таблица 2

Механические свойства сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ после РКУП для разных направлений вырезки образцов

Направление вырезки образцов	σ_y	$\sigma_{0.2}$	σ_b	δ_5	ψ
	N/mm ²			%	
Вдоль оси заготовки	290	978	1060	8.0	19.2
Поперек оси заготовки	270	968	1080	8.7	19.4

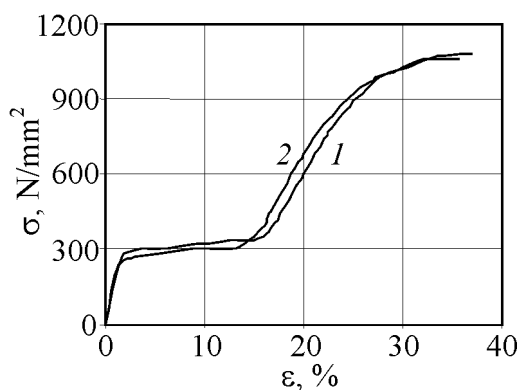


Рис. 5. Условные диаграммы деформирования сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП: 1 – вдоль оси заготовки, 2 – поперек оси заготовки

Полученные результаты показывают, что анизотропия механических свойств при растяжении для сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП полностью отсутствует. Свойства материала вдоль и поперек прутка практически одинаковы, небольшие различия укладываются в пределы внутрипартийного разброса.

Масштабный эффект исследовали на пропорциональных, пятикратных образцах $\varnothing 1.5$ и 4 mm, вырезанных из одной заготовки в осевом направлении. Испытания проводили при комнатной температуре и

скорости деформации 10^{-3} s^{-1} . Результаты исследований приведены в табл. 3, условные диаграммы деформирования – на рис. 6.

Таблица 3

Масштабный эффект механических свойств сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП

Диаметр образца, mm	σ_y	$\sigma_{0.2}$	σ_b	δ_5	ψ
	N/mm ²			%	
1.5	310	987	1080	7.0	15.7
4	289	942	1010	11.7	10.8

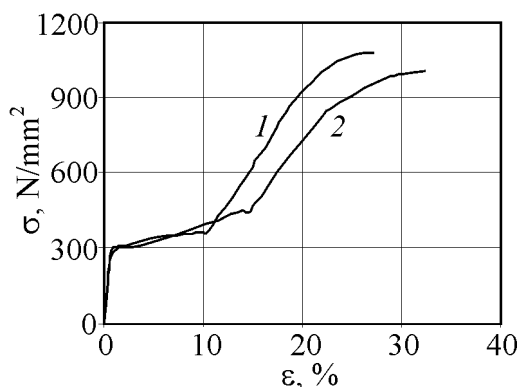


Рис. 6. Условные диаграммы деформирования сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП: 1 – диаметр образца – 1.5 mm, 2 – 4 mm

Имеет место небольшой масштабный эффект для всех прочностных характеристик. Фазовый и условный пределы текучести, а также предел прочности для образцов с диаметром 1.5 mm выше на 5–7%, чем для образцов с диаметром 4 mm. Изменение характеристик пластичности более значительно. Для микрообразцов относительное удлинение после разрыва в полтора раза ниже, а относительное сужение в полтора раза выше, чем те же характеристики для стандартных образцов. Также для микрообразцов

примерно в полтора раза меньше, чем для стандартных, площадка, соответствующая фазовому пределу текучести. Модули упрочнения примерно одинаковы.

Влияние формы. Для исследования влияния формы были изготовлены плоские образцы с размерами рабочей части $1.6 \times 6.4 \times 31.8$ mm. Размеры

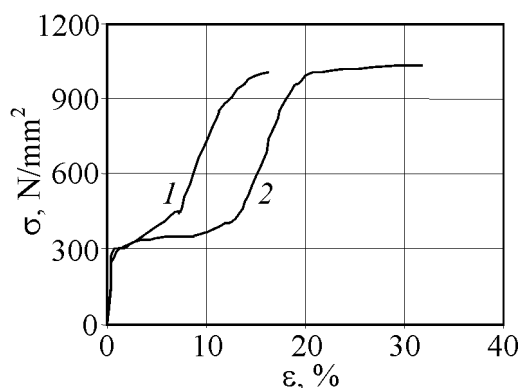


Рис. 7. Условные диаграммы деформирования сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП: 1 – цилиндрический образец, 2 – плоский

образцов были выбраны так, чтобы объем их рабочей части и площадь поперечного сечения были примерно равны объему рабочей части и площади поперечного сечения цилиндрических образцов $\varnothing 4$ mm. Это позволяет исследовать только влияние формы без наложения масштабного эффекта. Для плоских образцов были получены следующие значения механических свойств: $\sigma_y = 265$ N/mm², $\sigma_{0.2} = 895$ N/mm², $\sigma_b = 1030$ N/mm², $\delta_5 = 18.0\%$. Сравнивая значения механических свойств со свойствами для цилиндрических образцов $\varnothing 4$ mm

(см. табл. 3), а также соответствующие им диаграммы деформирования (рис. 7), видим, что для сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП форма образца существенно влияет только на характеристики пластичности. Для плоских образцов относительное удлинение больше на 50%, чем та же характеристика для цилиндрических образцов. Также в два раза выше деформация разрушения и величина площадки фазового предела текучести. Изменение прочностных характеристик и модуля упрочнения незначительны, учитывая, что сравниваемые образцы изготовлены из разных заготовок.

В то же время независимо от формы образцов есть устойчивая корреляция между величиной поверхности рабочего участка образцов и характеристиками пластичности. На рис. 8 собраны все ранее представленные результаты по характеристикам пластичности для сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП в зависимости от величины поверхности рабочего участка. Приведенные результаты для относительного удлинения δ_5 и величины площадки фазового предела текучести ϵ_y хорошо описываются экспоненциальной зависимостью. Результаты для деформации разрушения ϵ_{br} подчиняются экспоненциальной зависимости чуть хуже, но укладываются в априори известные пределы внутрипартийного разброса для подобных характеристик.

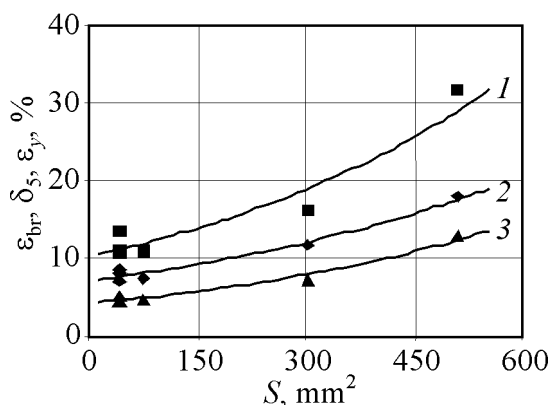


Рис. 8. Влияние величины поверхности рабочего участка образца на характеристики пластичности сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП: 1 – деформация разрушения ϵ_{br} , 2 – относительное удлинение после разрыва δ_5 , 3 – величина площадки фазового предела текучести ϵ_y

Обратимая пластическая деформация. Во всех проведенных экспериментах по исследованию механических свойств сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ при растяжении наблюдалась частичная обратимость пластической деформации, обусловленная обратным мартенситным превращением после разгрузки образца в момент разрыва. Для обратимой пластической деформации можно записать

$$\varepsilon_{r,pl} = \varepsilon_{br} - \delta_5 - \sigma_{br}/E,$$

где: $\varepsilon_{r,pl}$ – обратимая пластическая деформация; ε_{br} – деформация разрушения; δ_5 – относительное удлинение после разрыва; σ_{br} – напряжение разрушения; E – модуль нормальной упругости.

Обратимая пластическая деформация сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ после РКУП растет с увеличением площади рабочей части испытуемого образца, поскольку величина $\varepsilon_{br} - \delta_5$ является возрастающей функцией от S (см. взаимное расположение кривых 1 и 2 на рис. 8), а член σ_{br}/E практически постоянен.

Характеристики упругости до и после РКУП исследовали на сплаве $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ производства компании МАТЕКС (Москва). Термообработка заготовок и параметры РКУП были такими же, как и для сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$. Константы упругости определяли ультразвуковым методом [5], результаты исследований приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики упругости сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ до и после РКУП

Характеристики упругости	Исходное, закаленное состояние	РКУП, 8- B_C
Модуль нормальной упругости E , N/mm^2	76400	63800
Модуль сдвига G , N/mm^2	27100	22400
Коэффициент Пуассона μ	0.41	0.43

РКУП сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ увеличивает значение коэффициента Пуассона и уменьшает значения модулей упругости более чем на 15%. Указанные явления согласно [6] связаны с измельчением зерна при РКУП, приводящем к увеличению объемной доли зернограницной области [7,8].

Заключение. РКУП бинарных сплавов TiNi приводит к измельчению зерна до 300 nm, что, в свою очередь, обуславливает повышение условного предела текучести, предела прочности при одновременном снижении относительного удлинения. Снизились также модули нормальной упругости и сдвига, при этом коэффициент Пуассона увеличился. Анизотропия механических свойств, исследованная при растяжении, отсутствует.

Имеет место масштабный эффект механических свойств при растяжении, заключающийся в увеличении прочностных и снижении пластических свойств при уменьшении характерного размера испытуемого образца. Су-

щественное влияние на характеристики пластичности оказывает форма образца. При одинаковом объеме рабочей части образца характеристики пластичности выше для плоских образцов. Наблюдается также повышение характеристик пластичности при увеличении поверхности рабочего участка образца.

1. Н.Н. Попов, Разработка прогрессивных технологий на основе материалов, обладающих эффектом памяти формы, ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ», Саров (2008).
2. Н.Н. Попов, А.И. Кориунов, А.А. Аушев, М.Ю. Сидоркин, Т.И. Сысоева, И.В. Костылев, А.Е. Гусаров, В.В. Столяров, ФММ **102**, 460 (2006).
3. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
4. А.И. Кориунов, А.А. Смоляков, Т.Н. Кравченко, Л.В. Поляков, И.И. Каганова, И.В. Коротченкова, ФТВД **18**, № 4, 87 (2008).
5. Е. Бергман, Ультразвук и его применение в технике, Изд-во иностр. лит., Москва (1956).
6. А.А. Ботаки, В.Л. Ульянов, А.В. Шарко, Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов, Машиностроение, Москва (1983).
7. Ю.Н. Степанов, М.И. Алымов, Металлы № 3, 65 (2004).
8. Ю.Н. Степанов, М.И. Алымов, Деформация и разрушение № 8, 38 (2005).

А.И. Кориунов, А.А. Смоляков, Т.Н. Кравченко, И.И. Каганова

ВПЛИВ РІВНОКАНАЛЬНОГО КУТОВОГО ПРЕСУВАННЯ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$

Вивчено вплив рівноканального кутового пресування (РККП) на механічні властивості сплаву $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$. Показано, що обробка призводить до зменшення зерен до 300 nm, підвищення меж текучості і міцності при зниженні відносного видовження.

Ключові слова: бінарні сплави, механічні властивості, текстура, ефект масштабу

A.I. Korshunov, A.A. Smolyakov, T.N. Kravchenko, I.I. Kaganova

INFLUENCE OF THE EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING ON MECHANICAL PROPERTIES OF THE $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ ALLOY

The influence of the equal-channel angular pressing (ECAP) on mechanical properties of $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ alloy has been studied. It is shown that the processing results in grain refinement to 300 nm, increase of the yield point and ultimate strength and lowering of elongation

Keywords: binary alloys, mechanical properties, texture, scale effect

Fig. 1. Ti_{49.4}Ni_{50.6} alloy sample after ECAP

Fig. 2. Microstructure of alloy Ti_{49.4}Ni_{50.6} in original, hardened state: *a* – cross-section, *b* – longitudinal. Optical metallography

Fig. 3. Microstructure of alloy Ti_{49.4}Ni_{50.6} after ECAP: *a* – cross-section, *b* – longitudinal. TEM

Fig. 4. Conventional strain diagrams for alloy Ti_{49.4}Ni_{50.6}: 1 – original, hardened state, 2 – ECAP, 8-*B_C*

Fig. 5. Conventional strain diagrams for alloy Ti_{49.4}Ni_{50.6} after ECAP: 1 – along billet axis, 2 – transverse to billet axis

Fig. 6. Conventional strain diagrams for alloy Ti_{49.4}Ni_{50.6} after ECAP: 1 – specimen diameter 1.5 mm, 2 – 4 mm

Fig. 7. Conventional strain diagrams for alloy Ti_{49.4}Ni_{50.6} after ECAP: 1 – cylindrical specimen, 2 – flat

Fig. 8. Influence of the value of specimen working-part surface on plasticity characteristics of alloy Ti_{49.4}Ni_{50.6} after ECAP: 1 – breaking strain ϵ_{br} ; 2 – elongation at rupture δ_5 ; 3 – value of the phase yield strength area ϵ_y

PACS: 61.72.Mm, 64.75.+g, 61.72.Ji, 66.30.Lw

Л.И. Стефанович¹, В.М. Юрченко¹, Ю.В. Терехова¹, А.Н. Артемов¹,
Н.Б. Эфрос¹, А.И. Дерягин², В.Н. Варюхин¹, В.Ф. Русаков³, Б.М. Эфрос¹

КИНЕТИКА СЕГРЕГАЦИИ В ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЯХ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

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

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

³Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

Получила дальнейшее развитие теоретическая модель деформационно-стимулированной неустойчивости нанокристаллических сплавов, развивающаяся в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД). С этой целью выяснено влияние условий деформирования на эволюцию дефектности нанозерен и сегрегацию легирующих элементов внутри зерна. Показано, что механоиндуцированная сегрегация (МИС) нанокристаллических сплавов требует, наряду с учетом неравновесных вакансий, также потоков неравновесных междоузельных атомов, генерируемых на границах зерен в процессе релаксации внутренних напряжений. Установлено, что при холодной деформации определяющим в перераспределении компонент сплава является именно междоузельный механизм, поскольку вакансии в таких условиях оказываются малоподвижными. Показано, что на поздних стадиях сегрегации модель МИС дает близкие к экспериментальным значениям концентрации никеля в зоне обогащения.

Ключевые слова: сегрегация, интенсивная пластическая деформация, механоиндуцированная сегрегация, радиационно-индуцированная сегрегация, вакансия, междоузлие, нанозерно

Введение

В настоящее время нет единого взгляда на физическую природу фазовых и химических изменений, происходящих при механическом воздействии. Так, остается не вполне ясным, являются ли возникающие неравновесные состояния следствием прямого механического перемешивания атомов в полосах деформации или определяющую роль играют процессы накопления и релаксации структурных дефектов. Если процессы аморфизации и образования твердых растворов можно представить как результат механического пе-

ремешивания, то в явлении расслоения (распада) существенную роль должен играть диффузионный массоперенос. При этом возникает вопрос о механизме и движущей силе диффузии в нанокристаллических сплавах, которые могли бы обеспечить большую глубину распада при сравнительно низких температурах.

В данной работе исследуется явление МИС твердых растворов. Развивается новый подход к анализу фазовой и химической неустойчивости в процессе механического измельчения, в котором в качестве главного фактора рассматриваются индуцируемые в процессе ИПД направленные потоки неравновесных вакансий и междоузельных атомов, генерируемых на стыках и границах зерен.

Известно [1], что сильная холодная деформация, как и радиационное воздействие, может порождать большое количество точечных дефектов, в частности вакансий и междоузельных атомов. При этом возможно интенсивное движение деформационных вакансий на стоки (дислокации, границы зерен, субзерен и фаз), что способно вызвать перемещение атомов легирующих элементов и тем самым индуцировать «расслоение» твердого раствора. И такое явление экспериментально обнаружено по изменению магнитных свойств аустенитных хромоникелевых сталей (Fe–Cr–Ni) [2]. Подобные процессы важны при различных интенсивных внешних воздействиях на сплав, в частности при ИПД. Однако ответственные за расслоение механизмы еще недостаточно ясны.

Теоретическая модель деформационно-индуцированной сегрегации легирующих элементов в тройном сплаве Fe–Cr–Ni при сдвиге под давлением была предложена ранее [3–5] и фактически является аналогом модели радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) в реакторных сталях [6]. Указанная теоретическая модель учитывает рождение и поглощение точечных дефектов типа вакансий и междоузельных атомов, а также их взаимную рекомбинацию. В работе [3] было показано, что границы зерен обогащаются никелем, что может служить причиной экспериментально наблюдаемого [4,5] образования ферромагнитных кластеров при комнатной температуре в результате большой пластической деформации в стабильных аустенитных сталях X12H30. В работах [3,4] рассчитаны стационарные зависимости усредненных концентраций компонентов и ширины зоны обогащения никелем приграничных участков от температуры сплава и содержания никеля.

Однако предложенная в работах [3–5] теоретическая модель нуждается в корректировке и уточнениях. В частности, недостаточно ясно, какой механизм (вакансионный или междоузельный) является определяющим в процессах механоиндуцированного концентрационного расслоения сплава. В связи с этим в данной работе теоретически рассмотрена кинетика расслоения вышеуказанных сталей при холодной пластической деформации. В отличие от более ранних теорий мы анализируем здесь случай нестационарной генерации

точечных дефектов, а также учитываем пространственно-неоднородный характер генерации вакансий при пластической деформации нанозерен.

Цель работы – модифицировать модель РИС, чтобы она адекватно описывала процесс концентрационного расслоения при холодной деформации сплавов, в частности перераспределение компонент сплава, имеющее место в отдельном нанозерне, при получении наноматериалов методом ИПД.

Формулировка модели

В отличие от обычных поликристаллов, границы нанозерен находятся в сильнонеравновесном состоянии: они содержат большое количество зернограницных дислокаций и поэтому являются мощными источниками точечных дефектов, таких как, например, вакансии и междоузельные атомы.

Предположим, что у нас имеется трехкомпонентный сплав Fe–Cr–Ni, ко-

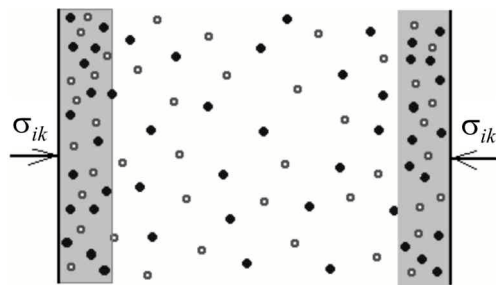


Рис. 1. Распределение неравновесных точечных дефектов в нанозерне

торый подвергается деформации на наковальнях Бриджмена. Тогда источниками неравновесных точечных дефектов будут в основном границы нанозерен. Качественная картина их распределения в нанозерне представлена на рис. 1. Что же касается компонент сплава, то до начала деформирования образца они равномерно распределены по всему его объему, и начальные концентрации имеют значения $c_{a0} =$

$= 0.30$, $c_{b0} = 0.12$, $c_{c0} = 0.58$ (в атомных долях), где индексы a , b , c относятся соответственно к никелю, хрому, железу.

Для описания кинетики перераспределения компонент и точечных дефектов в нанозерне можно записать следующую систему диффузионных уравнений для концентраций компонент c_α ($\alpha = a, b, c$) и точечных дефектов c_k :

$$\partial c_\alpha / \partial t = -\nabla j_\alpha; \quad (1)$$

$$\partial c_k / \partial t = -\nabla j_k + G_k - \mu_R D_k c_i c_v - k_{ks}^2 D_k (c_k - c_{k0}). \quad (2)$$

Здесь $k = i, v$ – индекс, обозначающий точечные дефекты: междоузлия и вакансии соответственно; j_a – вектор потока α -компоненты сплава; j_k – вектор потока точечных дефектов; G_k – скорость генерации точечных дефектов при деформации; μ_R – постоянная рекомбинации; k_{ks}^2 – эффективность объемных стоков точечных дефектов; c_{k0} – начальные равновесные концентрации точечных дефектов до деформации; $D_k = c_a d_{ak} + c_b d_{bk} + c_c d_{ck}$, где $d_{\alpha k}$ – парциальные коэффициенты диффузии α -компоненты, c_α – концентрация α -компоненты после деформации.

Выражение для вектора потока компонент сплава имеет вид

$$j_{\alpha} = -(d_{\alpha v}c_v + d_{\alpha i}c_i)\nabla c_{\alpha} + c_{\alpha}(d_{\alpha v}\nabla c_v - d_{\alpha i}\nabla c_i). \quad (3)$$

Для вектора j_k справедливы соотношения

$$j_v = (d_{av} - d_{cv})c_v\nabla c_a + (d_{bv} - d_{cv})c_v\nabla c_b - D_v\nabla c_v; \quad (4)$$

$$j_i = (d_{ai} - d_{ci})c_i\nabla c_a + (d_{bi} - d_{ci})c_i\nabla c_b - D_i\nabla c_i. \quad (5)$$

Заметим, что второе, третье и четвертое слагаемые в правой части уравнения (2) описывают соответственно рождение, взаимную рекомбинацию и захват какими-либо поглотителями точечных дефектов. В уравнениях (4), (5) первое и второе слагаемые, возникающие в неоднородном по составу сплаве [7], обусловлены эффектом Киркендалла соответственно для вакансий и междоузлий.

В качестве начальных условий будем считать, что компоненты сплава до деформации равномерно распределены по всему объему образца и, следовательно, по всему нанозерну, и их концентрации (в атомных долях) составляют

$$c_{a0} = 0.30, \quad c_{b0} = 0.12, \quad c_{c0} = 0.58, \quad (6)$$

а концентрации точечных дефектов равны равновесным значениям:

$$c_{k0} = c_k^e.$$

При наложении граничных условий на образец учтено, что граница нанозерна, принимаемая в расчете плоской, является стоком точечных дефектов, поэтому на ней (перпендикулярная границе координата $x = 0$) поддерживаются равновесные значения концентраций точечных дефектов:

$$c_k(0) = c_k^e. \quad (7)$$

Что касается равновесных точечных дефектов, то их концентрации в сплаве при обычных температурах весьма невелики:

$$c_v^e = \exp(-E_v/kT) \approx 7.2 \cdot 10^{-21},$$

$$c_i^e = \exp(-E_i/kT) \approx 4.4 \cdot 10^{-51},$$

где E_f^v , E_f^i – энергии образования вакансии и междоузлия соответственно: $E_f^v = 1.6$ eV и $E_f^i = 4$ eV; k – постоянная Больцмана; T – температура (принято $T = 400$ К). Учтено, что профили концентраций компонент и точечных дефектов имеют экстремум в центре зерна, где соответствующие потоки оказываются равными нулю. Кроме того, используется условие сохранения количества атомов данного сорта в зерне

$$j_k(L/2) = 0, \quad j_{\alpha}(0) = j_{\alpha}(L/2) = 0, \quad (8)$$

где L – размер нанозерна.

Анализ модели и численное решение эволюционных уравнений

Заметим, что в работах по РИС [6,8] величина G_k в уравнении (2) предполагалась не зависящей от координат ($G_k = \text{const}$) и времени, и это было вполне оправдано. Однако в задаче о МИС она, вообще говоря, является функцией координат и времени. Учитывая, что основным источником неравновесных точечных дефектов в наноматериалах являются относительно толстые и рыхлые межзеренные границы, пространственную зависимость источников генерации точечных дефектов будем аппроксимировать гауссианом вида

$$G_k(x, t) \propto g_k(t) \exp(-\alpha x^2). \quad (9)$$

Поскольку генерация точечных дефектов происходит в основном в процессе пластической деформации, временную зависимость $g_k(t)$ мы аппроксимируем ступенчатой функцией вида

$$g_k(t) \sim g_0 (1 - \theta(t_d)), \quad (10)$$

где t_d – полное время деформации, которое обычно составляет порядка 10^2 – 10^3 с. Для численного решения системы эволюционных уравнений (1)–(5) необходимо знать такие величины, как скорость генерации точечных дефектов при деформации g_0 , постоянную рекомбинации μ_R , эффективность объемных стоков точечных дефектов k_{ks} . Их значения были взяты нами непосредственно из работ [1,8]:

$$g_0 \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \mu_R \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}; k_{vs} \approx 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}; k_{is} \approx 10^6 \text{ cm}^{-2}.$$

Что касается парциальных диффузионных коэффициентов, то они рассчитывались на основании данных работы [3] об энергиях миграции соответствующих атомов по вакансионному механизму: $E_{ma}^v = 1.3 \text{ eV}$, $E_{mb}^v = 1.26 \text{ eV}$, $E_{mc}^v = 1.26 \text{ eV}$ и по междоузельному механизму: $E_{ma}^i = 0.7 \text{ eV}$, $E_{mb}^i = 0.8 \text{ eV}$, $E_{mc}^i = 0.8 \text{ eV}$. Поскольку экспериментальные значения энергий активации миграции вакансий и междоузлий имеют существенный разброс, значения для железа и хрома приняты равными. Но, как мы видим, энергия миграции вакансий никеля больше, а междоузлий меньше, чем для железа и хрома. Это приводит к большей подвижности никеля по междоузельному механизму. Значения парциальных коэффициентов диффузии оказываются соответственно равными: $d_{av} \approx 1.7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$; $d_{bv} = d_{cv} \approx 6.6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$; $d_{ai} \approx 6.0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; $d_{bi} = d_{ci} \approx 4.1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Для исследования процесса эволюции рассматриваемой системы дефектов и компонент сплава систему уравнений (1) и (2) с соответствующими начальными (6) и краевыми (7), (8) условиями решали численно *методом прогонки* вначале для случая, когда дефекты генерируются в среднем однородно по образцу и в течение всего времени, т.е. предполагалось, что величина $G_k = \text{const}$. Затем была учтена временная зависимость функции источников точечных дефектов, выраженная формулой (10), которая отражает тот

факт, что источники точечных дефектов действуют только в процессе ИПД. Кроме того, было учтено, что источники точечных дефектов распределены по образцу неоднородно – они в основном сосредоточены в области неравновесной границы нанозерна, что учитывает зависимость (9).

Обсуждение полученных результатов

В результате численного решения системы эволюционных уравнений (1), (2) в модели РИС оказалось, что действительно наблюдается сегрегация никеля на границы нанозерен и обеднение границ атомами железа и хрома. Профили концентраций точечных дефектов и компонент сплава вблизи границы нанозерна приведены на рис. 2. Видно, что в окрестности границы нанозерна происходит увеличение концентрации никеля по сравнению с начальным значением за счет обеднения железом и хромом. Ширина обогащенной никелем зоны составляет несколько нанометров. Как видим, для случая $G_k = \text{const}$, несмотря на учет объемных стоков точечных дефектов и процесса их рекомбинации, при больших временах получаются завышенные значения концентрации никеля в приграничной зоне – на уровне $\sim 80\%$. Реальный же эксперимент дает значение этой концентрации $\sim 40\text{--}50\%$. Причина концентрационного расслоения сплава состоит в том, что подвижность никеля по междоузлиям превышает подвижность остальных компонент сплава. Роль же вакансий сводится к тому, что, стекая на границу, они освобождают места в узлах решетки, которые и заполняются преимущественно никелем.

Чтобы правильно описать степень обогащения границы никелем, следует учитывать специфику задачи. Во-первых, источники распределены неоднородно – в основном локализуются в приграничных областях. Во-вторых, насыщение дефектами происходит только при деформации. В-третьих, границы

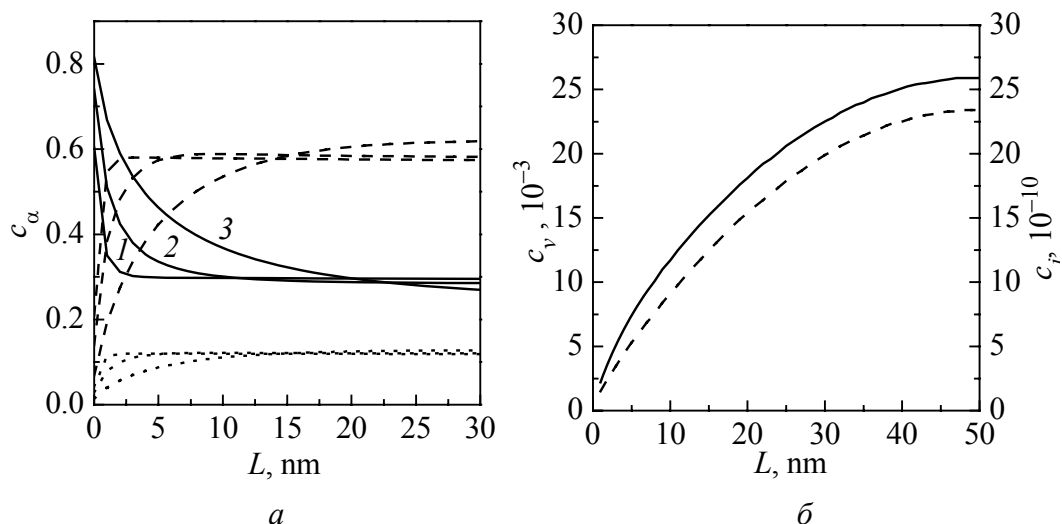


Рис. 2. Концентрационные профили компонент сплава (а) и точечных дефектов (б) вблизи границы нанозерна для случая $G_k = \text{const}$: 1 – $\tau = 0.5$ s, 2 – 1 s, 3 – 5 s; (— – Ni, --- – Fe, ... – Cr); б: — – вакансии, --- – междоузлия

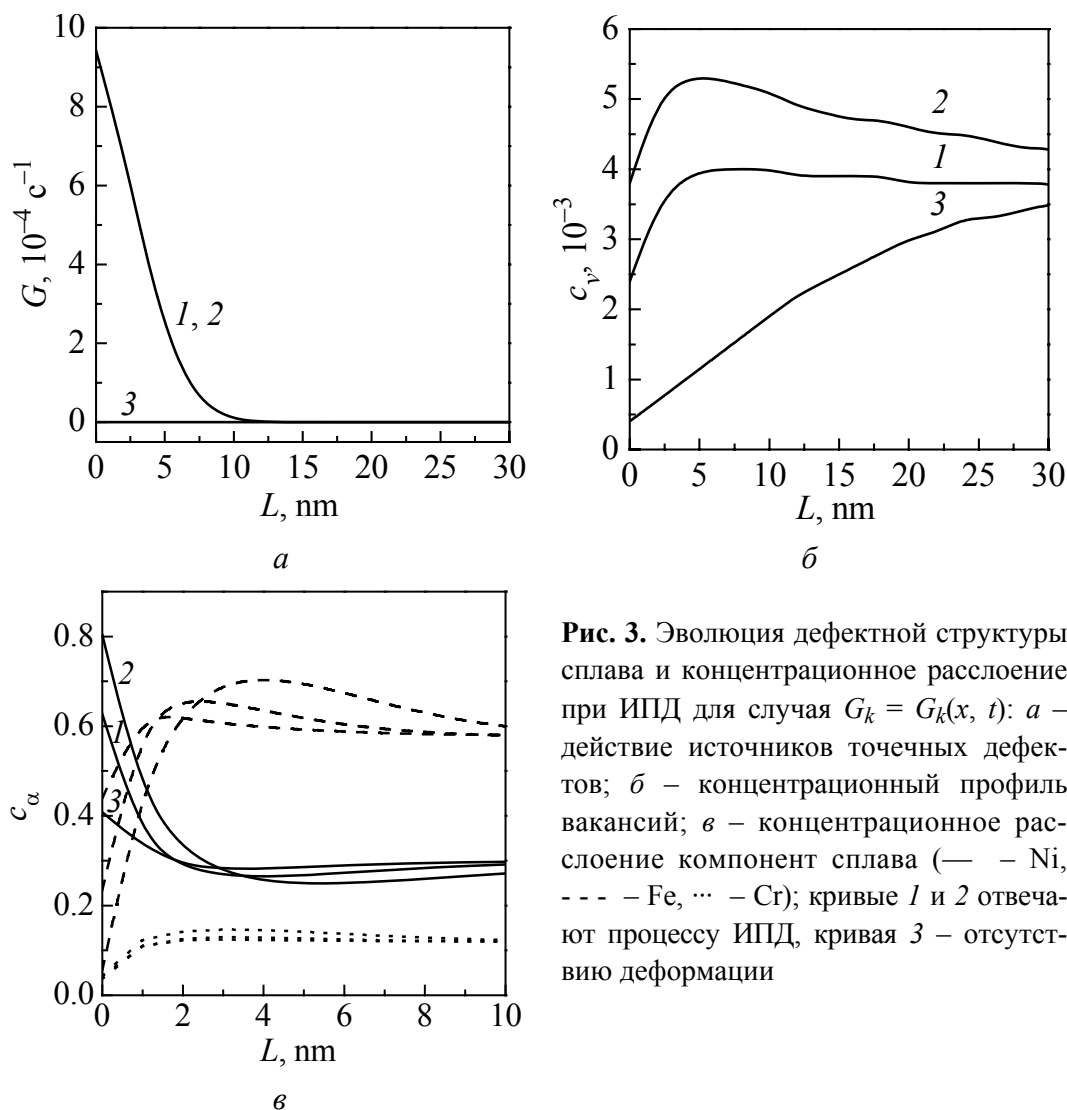


Рис. 3. Эволюция дефектной структуры сплава и концентрационное расслоение при ИПД для случая $G_k = G_k(x, t)$: а – действие источников точечных дефектов; б – концентрационный профиль вакансий; в – концентрационное расслоение компонент сплава (— – Ni, --- – Fe, ... – Cr); кривые 1 и 2 отвечают процессу ИПД, кривая 3 – отсутствию деформации

зерен одновременно выступают как источниками, так и стоками точечных дефектов. Поэтому для описания МИС в системе уравнений (1), (2) необходимо величину G рассматривать как функцию координат и времени (9), (10). Численное решение системы диффузионных уравнений (1), (2) для этой ситуации представлено на рис. 3. Как видно из рис. 3,в, несмотря на то, что источники точечных дефектов сосредоточены в основном в межзеренных границах, концентрационное расслоение имеет место, и степень обогащения оказывается очень близкой к тем значениям, которые дает эксперимент [2]. Анализ влияния размера зерна на концентрационное расслоение показал, что характер поведения существенно не меняется по сравнению с представленным на рис. 3,в, который отвечает максимальному размеру нанозерна.

Заключение

В данной работе теоретически рассмотрена кинетика концентрационного расслоения хромоникелевых сталей при холодной пластической деформации.

Виявлено, що для правильного описання вищеуказанного процесу необхідно наявність двох типів точечних дефектів – вакансій і міжвузельних атомів, що і враховує модель РИС. Однак ця модель дає завищені значення концентрації нікелю в приграничній зоні нанозерна внаслідок неверного розподілу джерел точечних дефектів за об'ємом зерна. С метою адекватного описання процесу МИС модифікована модель РИС, і розглянута ситуація, при якій джерела генерації точечних дефектів є як нестационарними, так і просторово-неоднорідними. Установлено, що при холодній деформації визначальним в перерозподілі компонент сплаву є міжвузельний механізм. Показано, що на пізніх стадіях сегрегації модель МИС дає значення концентрації нікелю в зоні збагачення, більш близькі до експериментальних.

1. А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, ФММ **89**, № 6, 82 (2000).
2. В.А. Завалишин, А.И. Дерягин, В.В. Сагарадзе, ФММ **75**, № 2, 90 (1993).
3. А.Р. Кузнецов, С.А. Стариков, В.В. Сагарадзе, И.А. Степанов, В.А. Печенкин, М. Гирзиг, ФММ **98**, № 3, 65 (2004).
4. С.А. Стариков, А.Р. Кузнецов, В.В. Сагарадзе, В.А. Печенкин, И.А. Степанов, ФММ **102**, 147 (2000).
5. А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, В.А. Ивченко, Н.Ф. Вильданова, Б.М. Эфрос, ФММ **106**, 301 (2008).
6. И.А. Степанов, В.А. Печенкин, Металлы № 6, 84 (2003).
7. И.А. Ахизер, Л.Н. Давыдов, Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов, Наукова думка, Киев (1985).

*Л.І. Стефанович, В.М. Юрченко, Ю.В. Терехова, А.М. Артемов, Н.Б. Ефрос,
А.І. Дерягін, В.М. Варюхін, В.Ф. Русаков, Б.М. Ефрос*

КІНЕТИКА СЕГРЕГАЦІЇ В ХРОМОНІКЕЛЕВИХ СТАЛЯХ В УМОВАХ ІНТЕНСИВНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Проведено подальший розвиток теоретичної моделі деформаційно-стимульованої нестійкості нанокристалічних сплавів, яка розвивається в умовах інтенсивної пластичної деформації (ПД). З цією метою з'ясовано, як впливають умови деформування на еволюцію дефектності нанозерен та сегрегацію легувальних елементів усередині зерна. Виявлено, що механоіндуковане розшарування (МІР) нанокристалічних сплавів вимагає, поряд з урахуванням нерівноважних вакансій, також потоків нерівноважних міжвузлових атомів, які генеруються на межах зерен у процесі релаксації внутрішніх напруг. Встановлено, що за умов холодної деформації визначальним у перерозподілі компонент сплаву є саме міжвузловий механізм, оскільки вакансії за таких умов виявляються малорухомими. Виявлено, що на пізніх стадіях модель МІР дає значення концентрації нікелю у зоні збагачення, які близькі до експериментальних.

Ключові слова: сегрегація, інтенсивна пластична деформація, механоіндукована сегрегація, радіаційно-індукована сегрегація, вакансія, міжвузловина, нанозерно

L.I. Stefanovich, J.V. Terekhova, V.M. Yurchenko, A.N. Artemov, N.B. Efros, A.I. Deryagin, V.N. Varyukhin, V.F. Rusakov, B.M. Efros

KINETICS OF SEGREGATION IN CHROMIUM-NICKEL STEELS UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Theoretical model of deformation-induced instability of nanocrystalline alloy materials developing in conditions of severe plastic deformation (SPD) is further developed. For this purpose the influence of deformation conditions on the evolution of nanograin imperfection and segregation of alloying elements inside the grain has been determined. It is shown that strain-induced segregation (SIS) of nanocrystalline alloy materials requires not only accounting the nonequilibrium vacancies, but also fluxes of nonequilibrium interstitial atoms generated at grain boundaries in the process of relaxation of internal stresses. Under SPD the interstitial mechanism is deterministic in redistribution of alloy components, because in those conditions the vacancies are stiff. It is demonstrated that at the late stages the model of SIS gives concentration values of nickel in the zone of enrichment, which are more close to experimental ones.

Keywords: segregation, severe plastic deformation, strain-induced segregation, radiation-induced segregation, vacancy, interstice, nanograin

Fig. 1. Distribution of nonequilibrium point defects in nanograin

Fig. 2. Concentration profiles of alloy components (a) and point defects (δ) near boundary of nanograin for $G_k = \text{const}$: 1 – $\tau = 0.5$ s, 2 – 1 s, 3 – 5 s; (— – Ni, - - - – Fe, ... – Cr); δ : — – vacancies, - - - – interstitials

Fig. 3. Evolution of defect alloy structure and concentration separation under SPD for $G_k = G_k(x, t)$: a – action of point-defects sources; δ – concentration profile of vacancies; ϑ – concentration separation of alloy components (— – Ni, - - - – Fe, ... – Cr); curves 1 and 2 correspond to the SPD process, curve 3 – lack of deformation

PACS: 81.40.-z

В.В. Столяров^{1,2}

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ С ПРОПУСКАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

¹Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН
М. Харитоньевский пер. 4, г. Москва, 101990, Россия
E-mail: vlstol@mail.ru

²Московский государственный индустриальный университет
г. Москва, Россия

Исследуется феноменология электропластического эффекта (ЭПЭ) при растяжении с пропусканием импульсного тока в Ti-сплавах разной природы: технически чистом титане и сплаве TiNi. Введение импульсного тока при растяжении сопровождается скачками напряжения разной природы, обусловленными фазовым превращением и ЭПЭ, который является структурно-чувствительным свойством и уменьшается при измельчении структуры, и даже исчезает в нанокристаллическом состоянии.

Ключевые слова: титановые сплавы, деформация, электропластический эффект, структура, механические свойства

Введение

В последнее время для повышения пластичности ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов предложен подход, основанный на структурном дизайне [1–3]. Другим подходом, который часто используется для повышения технологической пластичности разных материалов, является использование ЭПЭ, обнаруженного в виде скачков напряжения при растяжении с током монокристаллов чистых металлов [4,5]. Недавно было показано, что данный метод может также применяться для получения наноструктуры [6]. Настоящая статья посвящена изучению особенностей кривых растяжения с током и без тока титановых сплавов в крупнокристаллическом (КК) и УМЗ-состояниях.

Экспериментальные методы и материалы

УМЗ-структура в технически чистом титане BT1-0 была получена методом равноканального углового прессования (РКУП) крупнокристаллического прутка с размером зерен 20 μm . Сплав с памятью формы $\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7}$ в виде полос сечением $2 \times 6 \text{ mm}$ закаливали с 800°C в воду для получения твердого раствора с КК-структурой со средним размером зерен 50 μm . Полосы подвер-

гали многопроходной электропластической прокатке (ЭПП) под действием однополярного импульсного тока плотностью $84\text{--}222\text{ A/mm}^2$, длительностью импульса $(8\text{--}10)\cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ и частотой 10^3 Hz ; подробности метода описаны в [6]. Деформируемость полос оценивали истинной степенью деформации $e = \ln t_0/t_f$, где t_0 , t_f – соответственно начальная и конечная толщина полосы. Аттестация структуры и механические испытания были выполнены на образцах после отжига при температуре 450°C , когда происходят заметные структурные изменения – релаксация напряжений, рекристаллизация или старение. Микроструктуру исследовали на тонких фольгах в просвечивающем электронном микроскопе. Механическое поведение изучали в процессе растяжения при скорости 0.5 mm/min ($0.4\cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$) на машине MTS (без тока) и горизонтальной машине ИМ-5081 (с одиночным и многоимпульсным током).

Экспериментальные данные

Микроструктура. Данные просвечивающей микроскопии сплава TiNi после ЭПП ($e = 1.81$, $j = 168\text{ A/mm}^2$) и постдеформационного отжига показали наличие нанокристаллических зерен B2-фазы, свободных от внутренних дефектов (рис. 1,а). Анализ дифракционных картин деформированного сплава до отжига подтвердил присутствие аморфной и B19'-фаз в небольших количествах и кристаллографической текстуры типа (200).

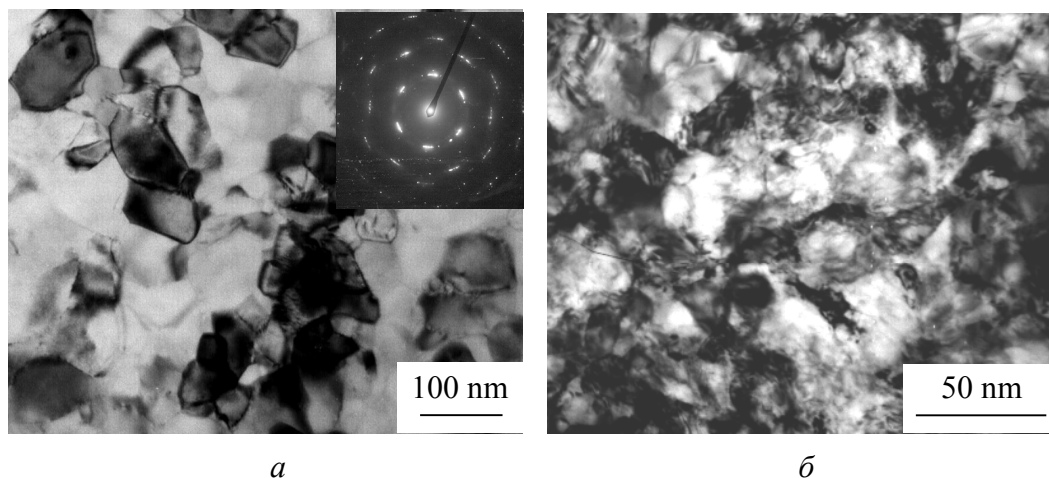


Рис. 1. Микроструктура сплавов $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ (а) и VT1-0 (б), подвергнутых ЭПП и отжигу при 450°C в течение 1 h

Растяжение без тока. Механическое поведение сплавов с памятью формы TiNi отличается от такового для традиционных материалов. Характерный вид диаграммы растяжения зависит от соотношения температуры деформации T_d (в нашем случае T_d – комнатная), температур начала M_s и конца M_f превращения при охлаждении и температур начала A_s и конца A_f превращения при нагреве. Для сплава $\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7}$ в закаленном состоянии и после ЭПП это соотношение соответствует $M_s < T_d < A_f$. Типичная диаграмма растяжения показана на рис. 2,а.

Видно, что на кривой растяжения имеется площадка псевдотекучести, соответствующая обратимому фазовому превращению А (аустенит В2) \leftrightarrow М (мартенсит). За пределами площадки наблюдается необратимая упругопластическая деформация мартенсита. Применение ЭПП приводит к сильному упрочнению и исчезновению площадки превращения (рис. 2,б), а последующий отжиг при 450°C – к ее восстановлению при более высоком напряжении и появлению дополнительной площадки при малых напряжениях (рис. 2,в).

Механические свойства сплава после ЭПП и постдеформационного отжига представлены в таблице. Там же для сравнения приведены данные для состояний, полученных закалкой и кручением под гидростатическим давлением. Видно, что сплав в НК-состоянии, полученном ЭПП и последующим отжигом, имеет более высокие прочностные свойства, чем в КК-состоянии. Однако повышение прочности с уменьшением размера зерен сопровождается

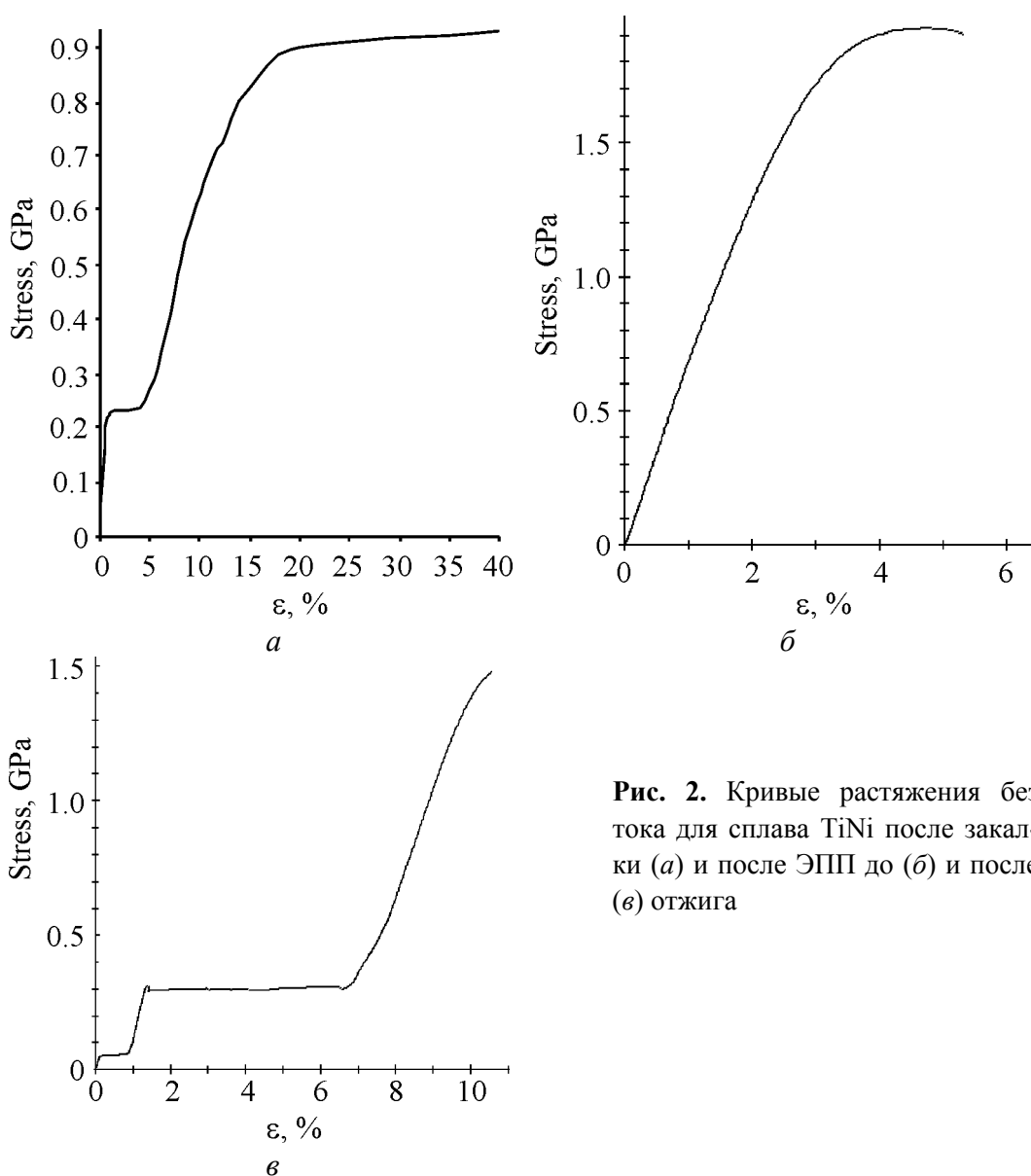


Рис. 2. Кривые растяжения без тока для сплава TiNi после закалки (а) и после ЭПП до (б) и после (в) отжига

снижением относительного удлинения до разрушения, что типично для металлов и сплавов. Пластичность деформированного сплава после отжига при 450°C существенно улучшается. Отметим, что деформация, вызванная превращением ε_m для НК-состояния (8.1%) в два и более раз выше, чем для КК-состояния (4.0%).

Таблица

Механические свойства сплава TiNi при растяжении с током и без тока

Режимы обработки	Размер зерен, μm	ε_m , %	σ_m	σ_{02}	σ_b	δ , %
			МПа			
Закалка с 800°C	50	4	150/210	400/600	750/940	60/40
ЭПП ($e = 1.81$)	0.08	—	450/—	1480/1587	1500/1926	5/2.4
ЭПП ($e = 1.81$) + 450°C	0.10	8.1	400/250	1170/1200	1300/1300	17/9.6

Примечание. ε_m и σ_m – соответственно деформация и напряжение фазового превращения. В числителе и знаменателе – свойства при растяжении соответственно с током и без тока.

Растяжение с током. Механическое поведение при растяжении под действием одиночных токовых импульсов для сплавов после закалки, ЭПП ($j = 200 \text{ A/mm}^2$, $\tau = 160 \mu\text{s}$, $e = 1.91$) и ЭПП с отжигом при 450°C показано на рис. 3. Отличительная особенность кривых напряжение–перемещение при воздействии импульсным током – появление скачков напряжения, каждый из которых соответствует одиночному импульсу тока.

Направление (вверх, вниз) и амплитуда (25–300 МПа) скачка напряжения различны и зависят от структурного состояния и параметров импульса тока.

Скачки напряжения вниз с амплитудой менее 50 МПа наблюдаются только в закаленном КК-сплаве и при напряжениях выше σ_m . Амплитуда скачков напряжения слабо увеличивается с ростом деформации (рис. 3,а).

Скачки напряжения вверх наблюдались для всех состояний (рис. 3,а,б,в), при этом их амплитуда (от 50 до 300 МПа) была наибольшей на площадке, соответствующей фазовому превращению. Снижение плотности тока в интервале $(5.3\text{--}3.0) \cdot 10^3 \text{ A/mm}^2$ (рис. 3,б) или длительности импульса в интервале 1–0.1 μs (рис. 3,в) вызывает уменьшение амплитуды скачка и исчезновение пиков. Напротив, переход от одиночных к множественным импульсам тока резко повышает амплитуду скачка до 500 МПа (рис. 3,г). Сравнение рис. 2,б и 3,б показывает, что под действием тока появляется точка перегиба или вырожденная площадка псевдотекучести, что соответствует превращению.

В таблице показаны механические свойства КК- и НК-отожженного сплавов при растяжении с током. Здесь, как и при растяжении без тока, измельчение структуры приводит к повышению прочности и снижению пластичности, а отжиг способствует частичному восстановлению относительного удлинения. Оказалось также, что импульсный ток при растяжении влияет на форму кривых растяжения и на пластичность. Сравнение удлинений до разрушения в таблице показывает, что их значения при испытании с током в 1.5–2 раза выше, чем без тока для КК- и НК-состояний.

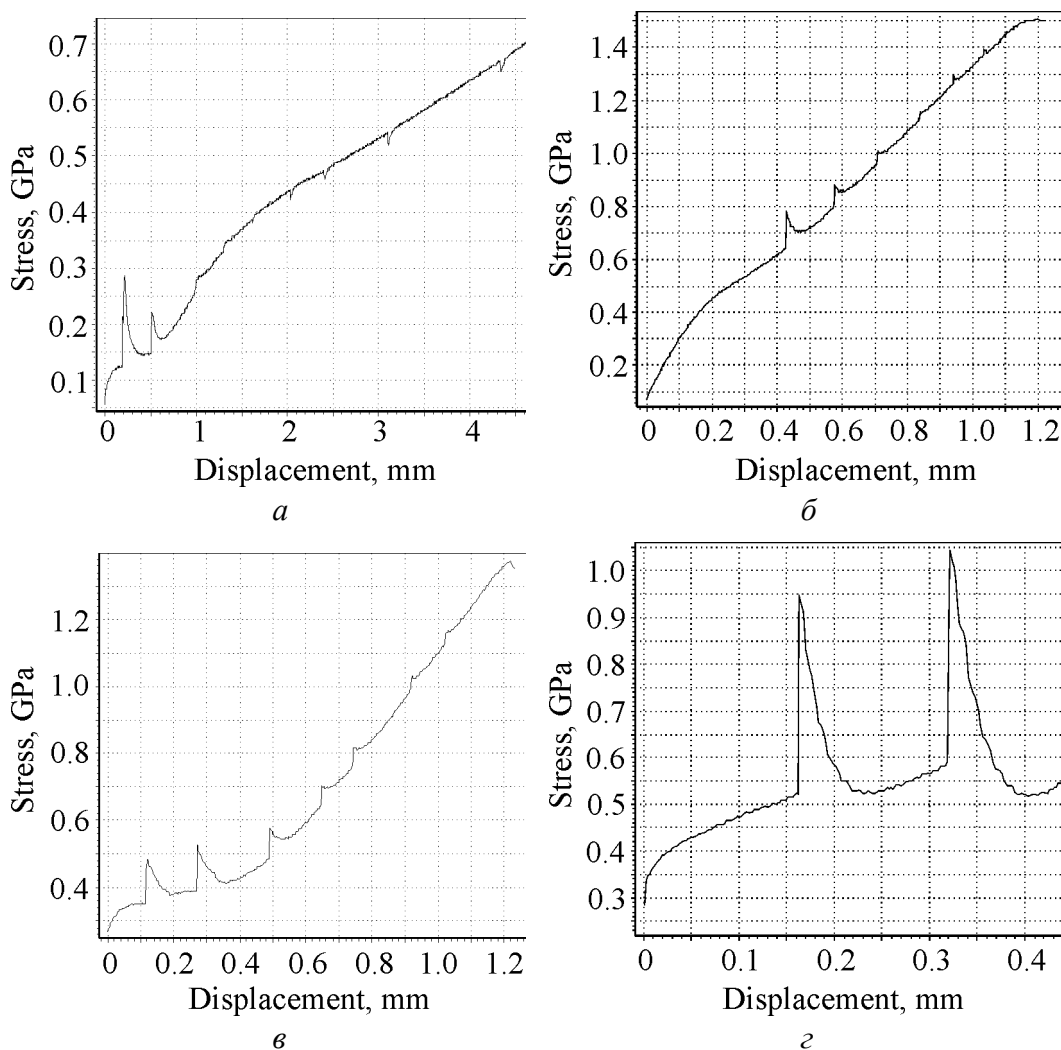


Рис. 3. Кривые растяжения с одиночными (*а, б, в*) и множественными (*г*) импульсами тока для сплава TiNi после закалки (*а*), ЭПД до (*б*) и после отжига при 450°C (*в, г*)

На рис. 4,*а,б* показаны кривые растяжения с током для чистого Ti в крупнозернистом (КЗ)- и УМЗ-состояниях. Видно, что различие кривых состоит не только в уровне напряжений течения, но и в амплитуде скачков напряжения. Амплитуда скачков напряжения для КЗ-титана (100–120 МПа) выше, чем для УМЗ-титана (50 МПа), что указывает на снижение ЭПЭ с уменьшением размера зерна. Этот факт согласуется с очень слабым ЭПЭ и даже с его отсутствием в НК-сплаве TiNi (рис. 3,*а*).

Обсуждение результатов

Здесь необходимо отметить, что первоначально ЭПЭ был открыт при растяжении монокристаллов чистых металлов и КК-сплавов без фазовых превращений с хорошей проводимостью [4,7]. Отличием данной работы является впервые проводимое исследование ЭПЭ в титановых сплавах в наноструктурном состоянии.

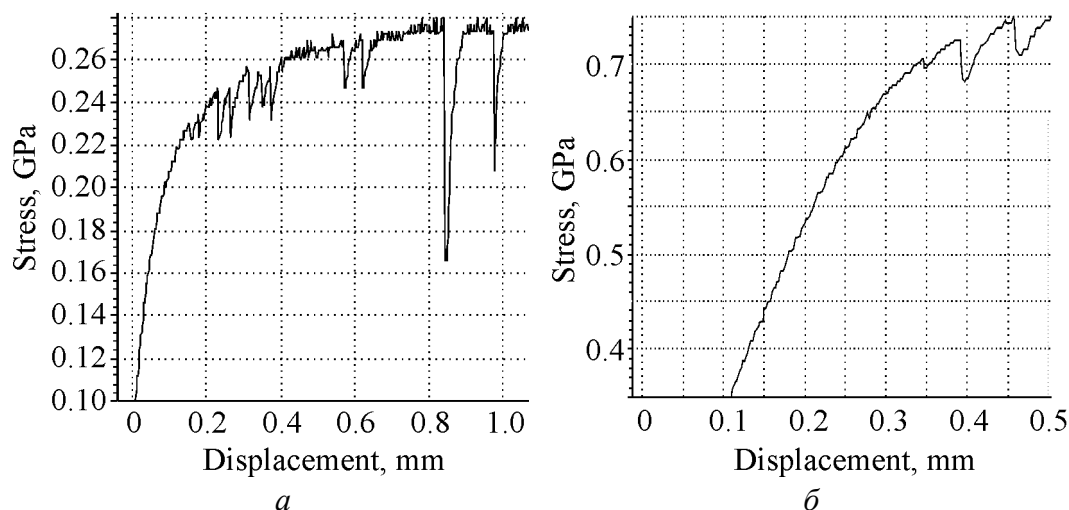


Рис. 4. Кривые растяжения с током в КЗ- (а) и УМЗ- (б) титане

Особенности формы кривых напряжение–деформация при растяжении сплава TiNi обусловлены изменением его фазового состава (рис. 3). Наличие площадок псевдотекучности при 210 и 294 МПа обусловлено индуцированным превращением $B2 \rightarrow B19'$ (рис. 3,а,в). Аналогичная площадка при 50 МПа для НК-состояния (рис. 3,в) может быть следствием переориентации или обратного превращения $B19'$ -фазы [8]. Отсутствие какого-либо плато на рис. 3,б связано со стабилизацией мартенситной фазы при интенсивной деформации, которая может превратиться в аустенит только при нагреве выше 250°C [9]. Общим для деформационных кривых всех состояний является отсутствие стадии шейкообразования. Большое равномерное удлинение для КК-состояния (рис. 3,а) резко контрастирует с его отсутствием в НК-состоянии до и после отжига (рис. 3,б,в). Отметим, что суммарная длина плато ϵ_m для НК-отожженного состояния является максимальной и в два раза больше, чем в КК-состоянии, что свидетельствует о большей величине пластичности превращения.

Измельчение зерен от десятков микрон до десятков нанометров деформационными методами уменьшает относительное удлинение более чем на порядок, а последующий отжиг способствует частичному восстановлению пластичности (таблица). Наблюдаемые изменения пластичности в сплаве TiNi с фазовым превращением не отличаются от механического поведения материалов без фазового превращения [10,11], что свидетельствует об общности деформационных механизмов в разных по природе сплавах. Однако изменения пластичности в TiNi связано не только с изменением размера зерен, но и со структурными превращениями – частичной аморфизацией за счет сильной деформации и нанокристаллизацией при нагреве [6].

В связи с отсутствием публикаций об ЭПЭ в наноматериалах принципиальная возможность его проявления в наноструктурном нитиноле долго оставалась неясной. Хотя ниже впервые будут обсуждаться данные об ЭПЭ в нитиноле и их возможная связь с повышением технологической деформи-

руемости, этот вопрос остается открытым и требует детальных исследований в будущем.

Природа скачков напряжения на кривых напряжение–деформация при растяжении с током различна и отражает преимущественное проявление либо фазовых превращений, либо ЭПЭ. Скачки напряжения вверх связаны с обратным превращением мартенсита в аустенит, которое стимулируется импульсом тока и легким повышением температуры на несколько градусов. Природа скачков аналогична проявлению реактивного напряжения при заливании образца. Поскольку мартенсит в разных количествах присутствует во всех структурных состояниях во время растяжения, то и положительные скачки есть на всех кривых растяжения. Понятна и их амплитудная зависимость от плотности тока (рис. 3,б), продолжительности импульса (рис. 3,в) и количества импульсов (рис. 3,г), поскольку увеличение этих параметров приводит к повышению температуры в образце и соответственно росту объема превращенной фазы.

Скачки напряжения вниз по сравнению со скачками вверх имеют заметно меньшую амплитуду и, по-видимому, отражают проявление ЭПЭ. В стабильном состоянии крупнозернистые мартенсит и аустенит способны структурно релаксировать под действием тока, что и наблюдалось для КК-состояния (рис. 3,а). Возможно, что в НК-состоянии для проявления ЭПЭ и релаксации дислокационных скоплений требуются более высокие параметры тока, которые здесь не исследованы.

Отметим важное обстоятельство, что оба вида скачков стимулируют повышенную пластичность, связанную как с индуцированным фазовым превращением, так и с обычной подвижностью дислокаций. Это заметно в увеличении длины стресс-плато, появлении точки перегиба и стадии равномерного удлинения.

Выводы

Введение импульсного тока при растяжении вызывает скачки напряжений «вверх-вниз», связанные с фазовым превращением (TiNi) либо с эффектом электропластичности (Ti). ЭПЭ является структурно-чувствительным свойством, величина которого уменьшается при измельчении структуры и даже исчезает в нанокристаллическом состоянии.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 08-08-00497-а, 08-08-92202-China_а и Минобрнауки, госконтракт № П 340.

1. *Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma*, Nature **419**, 912 (2002).
2. *C. Koch*, Scr. Mater. **49**, 657 (2003).
3. *R.Z. Valiev*, Mater. Sci. Forum **426**, 4 (2003).
4. *О.А. Троцкий, Ю.В. Баранов, Ю.С. Авраамов*, Физические основы и технологии обработки современных материалов (теория, технология, структура и свойства), Институт компьютерных технологий, Москва–Ижевск (2004).

5. Y. Jiang, G. Tang, L. Guan et al., J. Mater. Res. **23**, 2685 (2008).
6. V.V. Stolyarov, U.Kh. Ugurchiev, I.B. Trubitsyna, S.D. Prokoshkin, E.A. Prokofiev, High Pressure Physics and Technology **16**, № 4, 64 (2006).
7. H. Conrad, Mater. Sci. Eng. **A287**, 276 (2000).
8. V. Stolyarov, Mater. Sci. Eng. **A503**, 18 (2009).
9. И.Б. Трубицына, С.Д. Прокошкин, А.В. Коротицкий и др., Журнал функциональных материалов **1**, № 2, 66 (2007).
10. H. Gleiter, Acta Mater. **48**, № 1, 1 (2000).
11. R. Valiev, R. Islamgaliev, I. Alexandrov, Progr. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).

В.В. Столяров

ДЕФОРМАЦІЙНА ПОВЕДІНКА ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ ПІД ЧАС РОЗТЯГУВАННЯ З ПРОПУСКАННЯМ ІМПУЛЬСНОГО СТРУМУ

Досліджується феноменологія електропластичного ефекту (ЕПЕ) під час розтягування з імпульсним струмом в Ti-сплавах різної природи: технічно чистому титані і сплаві Ti–Ni. Введення імпульсного струму при розтягуванні супроводжується стрибками напружності різної природи, обумовленими фазовим перетворенням і електропластичним ефектом, який є структурно-чутливою властивістю і зменшується при подібненні структури, і навіть зникає в нанокристалічному стані.

Ключові слова: титанові сплави, деформація, електропластичний ефект, структура, механічні властивості

V.V. Stolyarov

DEFORMATION BEHAVIOR OF TITANIUM ALLOYS DURING TENSION WITH PULSED CURRENT TRANSMISSION

Phenomenology of electroplastic effect (EPE) during tension with pulsed current transmission has been investigated in Ti-alloys of different nature: commercially pure titanium and a TiNi alloy. The introduction of pulsed current at tension is accompanied by various stress jumps caused by phase transformation and electroplastic effect, which is a structurally sensitive property and decreases with structure refinement and even disappears in nanocrystalline state.

Keywords: titanium alloys, deformation, electroplastic effect, structure, mechanical properties

Fig. 1. Microstructure of Ti_{49.4}Ni_{50.6} (a) and BT1-0 (b) alloys subjected to EPE and annealing at 450°C for 1 h

Fig. 2. Curves for tension in the absence of current for TiNi alloy after quenching (a) and after EPE before (b) and after (c) annealing

Fig. 3. Curves for tension with single (a, b, c) and multiple (d) pulses of current for TiNi alloy after quenching (a), EPE before (b) and after annealing at 450°C (c, d)

Fig. 4. Curves for tension with current in CG- (a) and UFG- (b) titanium

PACS: 81.40.Lm, 81.40.Pq

В.З. Спусканюк, А.Н. Гангало, А.А. Давиденко

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ ЗАГОТОВОК

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

Методом конечных элементов (МКЭ) исследованы особенности распределения скорости деформации при равноканальном угловом прессовании (РКУП) заготовок с образованием застойной зоны. Получена оценка степени влияния таких факторов, как упрочнение, трение и геометрия матрицы на уровень и распределение скорости деформации в зоне пластической деформации (ЗПД). Установлены критические значения фактора трения, при которых скорости деформации повышаются до предельного уровня. При увеличении фактора трения максимальные значения скоростей деформации повышаются и достигают предельных значений в случае деформации идеально пластичного (ИП) материала при заполнении зазора между заготовкой и инструментом у внешнего угла канала, а при деформации упрочняемого материала – накануне заполнения. Предложено выражение для оценки средней скорости деформации заготовки из ИП-материала при развитой ЗПД.

Ключевые слова: равноканальное угловое прессование, зона пластической деформации, скорость деформации

Равноканальное угловое прессование является одним из наиболее перспективных методов интенсивной пластической деформации и может использоваться для производства массивных заготовок с субмикроструктурной структурой [1]. При РКУП заготовка продавливается через матрицу, которая содержит два канала, имеющие одинаковую площадь поперечного сечения и пересекающиеся под углом ϕ (рис. 1). Поскольку поперечное сечение заготовки после прессования остается неизменным, процесс может повторяться.

Для повышения эффективности преобразования структуры обрабатываемых заготовок необходимо обеспечить наиболее рациональные условия и режимы деформирования. В связи с этим до настоящего времени остается актуальным исследование механики процесса РКУП. В большинстве случаев в известных публикациях основное внимание уделено изучению влияния свойств материала и факторов процесса на достигаемые деформации, напряженное состояние заготовки, температуру [2–7]. И только в некоторых работах исследовалось влияние параметров процесса на скорость деформации. Так, в [4] получена оценка

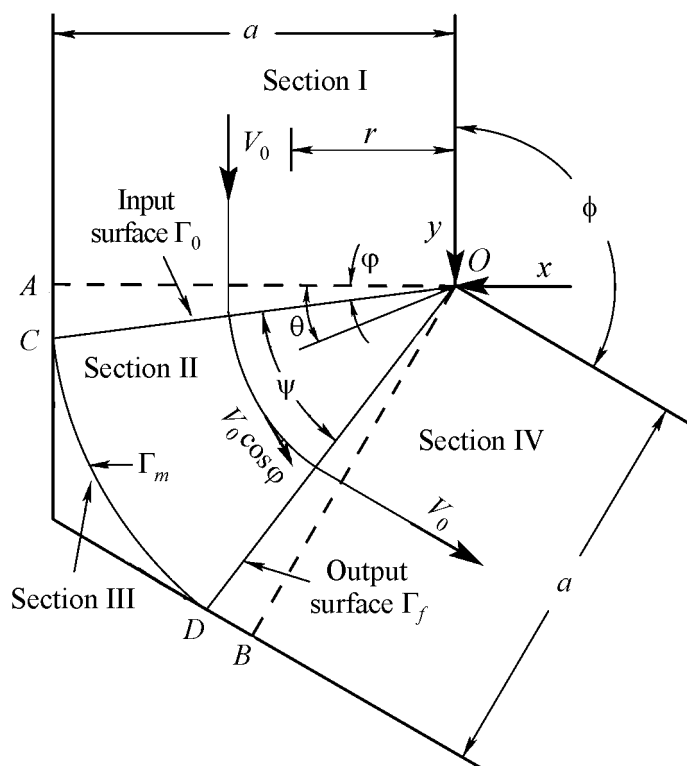


Рис. 1. Деформационная модель

скорости деформации для частного случая, когда зона деформации представляет собой узкую полосу. В [8,9] исследовался процесс РКУП в матрице с внешним углом закругления. До настоящего времени недостаточное внимание было уделено распределению скорости деформации при наиболее распространенном случае – РКУП с образованием застойной зоны.

Цель данной работы – определение влияния параметров процесса на скорость деформации заготовки при РКУП с образованием застойной зоны. Актуальность вопроса обусловлена тем, что скорость деформации влияет на технологическую пластичность заготовок и должна контролироваться при обработке многих материалов.

Теоретическая оценка средней скорости деформации заготовки

Для расчета средней скорости деформации заготовки используем простую деформационную модель (рис. 1) [10], в которой матрица разделена на четыре участка:

- I – материал в жестком состоянии движется со скоростью V_0 ;
- II – ЗПД (характеризуется углом ψ), материал подвергается непрерывной пластической деформации и предполагается, что он движется по концентрическим линиям с постоянным радиусом с центром в точке O ;
- III – застойная зона, материал неподвижен;
- IV – материал движется без какой-либо дополнительной деформации.

Участок II отделен от участка I входной поверхностью деформационной зоны Γ_0 , от участка III – поверхностью деформационной зоны Γ_m , а от уча-

стка IV – выходной поверхностью деформационной зоны Γ_f . Напряжение трения материала заготовки по поверхности инструмента выражается в виде $\tau_f = m\tau$, где m – фактор трения, τ – напряжение сдвига. Поскольку зона деформации имеет веерообразную форму, то среднюю скорость деформации $\dot{\varepsilon}$ определим для представительного объема материала, протекающего на удалении от внутренней стенки канала на некотором расстоянии r :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{t}, \quad (1)$$

где ε – деформация, которой подвергается материал при прохождении зоны деформации; t – время, за которое материал проходит зону деформации:

$$t = \frac{S}{V}, \quad (2)$$

где $S = \frac{L\psi}{\cos\varphi}$ – путь, который проходит материал в ЗПД; V – скорость движения материала в ЗПД, $V = V_0 \cos\varphi$, а $\varphi = 0.5(\pi - \phi - \psi)$ [10].

Подставляя (2) в (1), получаем значение средней скорости деформации на расстоянии r от внутренней стенки канала:

$$\dot{\varepsilon}_a = \frac{\varepsilon V_0 \cos^2 \varphi}{r\psi}. \quad (3)$$

Интенсивность деформации рассчитывается по формуле [2]:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\operatorname{ctg} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) + \psi \right]. \quad (4)$$

В работе [2] условие образования застойной зоны определено как

$$m > -\cos\phi. \quad (5)$$

При этом условии угол деформационной зоны

$$\psi = \pi - \phi - \arccos m. \quad (6)$$

Используя выражения (3)–(6), построим графики зависимости средней скорости деформации от фактора трения при $V_0 = 1 \text{ mm/s}$, $r = 10 \text{ mm}$ и $a = 2r$ (рис. 2). Полученные кривые не отображают детальной картины распределения скорости в очаге деформации. Для решения этой задачи используем МКЭ.

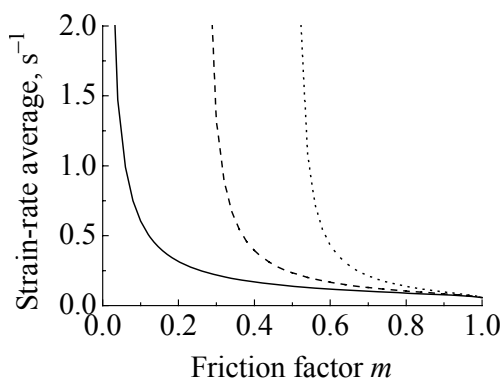


Рис. 2. Зависимости средней скорости деформации $\dot{\varepsilon}_a$ от фактора трения m и угла матрицы ϕ , deg: — — 90, — — — — 105, --- — 120; $L = 0.5a$

Условия компьютерного моделирования процесса

С использованием программного обеспечения DEFORM-2D моделировали процесс РКУП при допущении плоского деформированного состояния. Варьировали три фактора: отсутствие либо наличие упрочнения материала, угол пересечения каналов ϕ и фактор трения m . Первый материал принят идеально пластичным с напряжением течения $\sigma = 78$ МПа, второй – упрочняемый материал, кривая упрочнения которого описывается выражением $\sigma = 32 + 218\varepsilon^{0.25}$. Упругие свойства обоих материалов следующие: модуль упругости $E = 69$ ГПа, коэффициент Пуассона $\mu = 0.33$. Заготовки имели длину 120 мм и ширину 20 мм. Углы пересечения каналов приняты равными $\phi = 90, 105$ и 120° . Фактор трения изменялся от $m = 0$ до $m = 0.7$ с шагом 0.1. Оснастка принята жесткой с шириной канала такой же, как у заготовок. Пуансон имел такую же ширину, как у заготовки, и двигался со скоростью 1 мм/с. Процесс считали изотермическим.

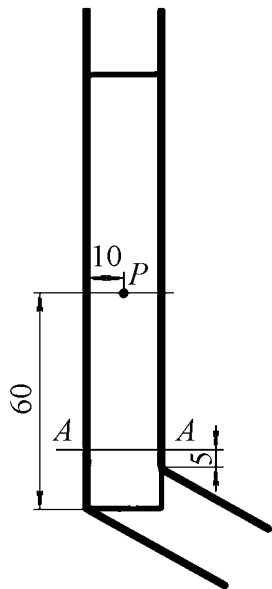


Рис. 3. Начальное положение точки для записи истории скорости деформации

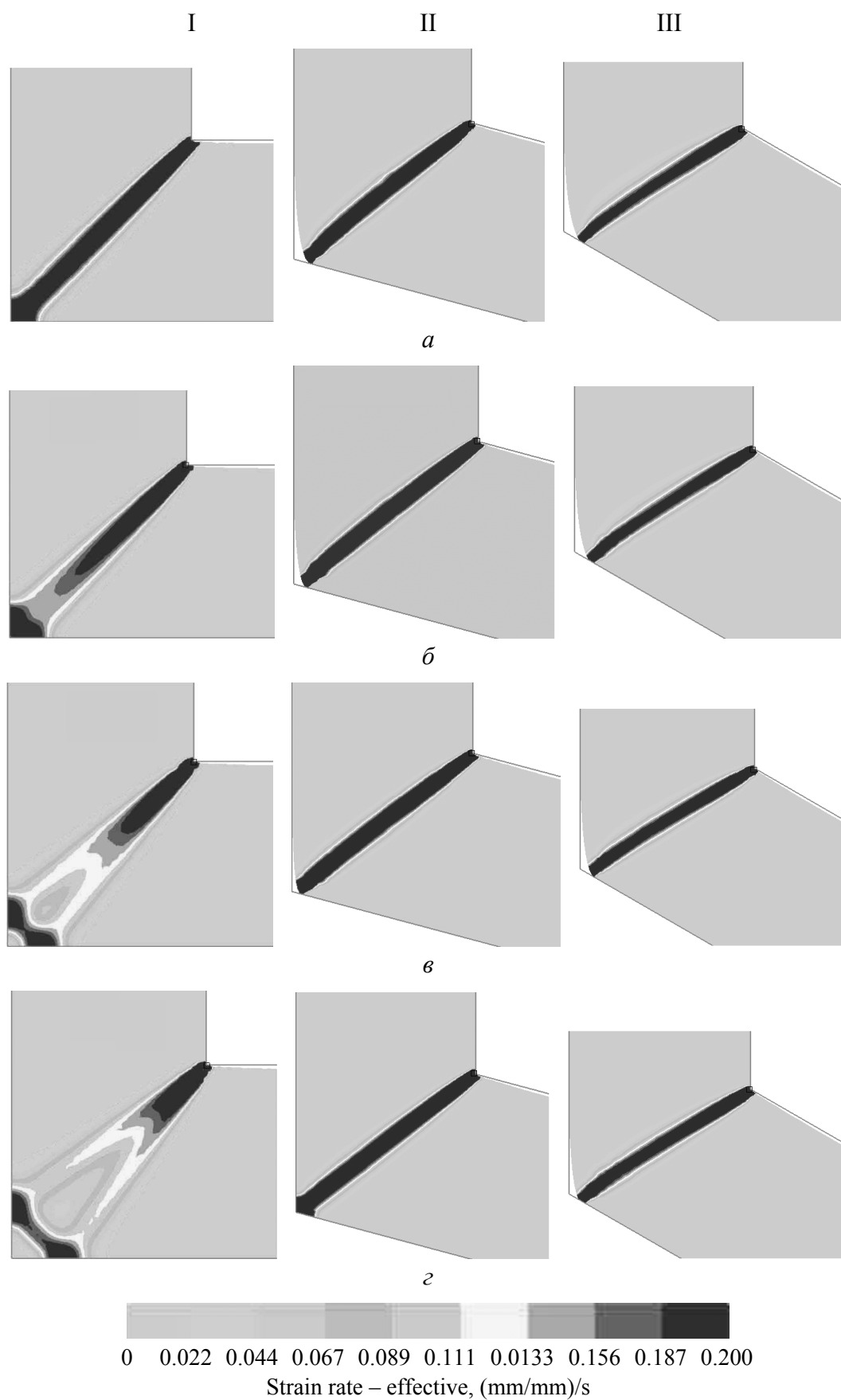
Для исследования истории скорости деформации в ЗПД использовали метод слежения за точкой. На рис. 3 приведено начальное положение точки. Результаты регистрировали после того, как точка пересекала линию AA, и до тех пор, пока величина скорости деформации не уменьшалась до $\dot{\varepsilon} = 0.005 \text{ s}^{-1}$.

Анализ результатов компьютерного моделирования процесса.

Идеально пластичный материал

На рис. 4 показано изменение характера распределения скорости деформации в зависимости от фактора трения для матрицы с различными углами пересечения каналов. Это распределение характеризует зону пластической деформации. В случае $\phi = 90^\circ$ при $m = 0$ (рис. 4, I, а) ЗПД имеет форму узкой полосы, причем ее ширина составляет примерно 0.2 от ширины канала. При увеличении фактора трения площадь ЗПД постепенно растет. При этом все более отчетливыми становятся участок входной поверхности Γ_0 в виде ленты, сама ЗПД, характеризуемая поверхностью Γ_m , и лента на выходной поверхности Γ_f .

Для матрицы с углами пересечения каналов $\phi = 105^\circ$ (рис. 4, II, а) и $\phi = 120^\circ$ (рис. 4, III, а) при $m = 0$ образуется зазор между материалом и внешним углом ϕ , ЗПД имеет форму ленты. По мере роста фактора трения зазор постепенно уменьшается и полностью исчезает при $m = 0.3$ (рис. 4, II, б) и $m = 0.6$ (рис. 4, III, б). При дальнейшем увеличении фактора трения ЗПД начинает разделяться аналогично случаю при $\phi = 90^\circ$.



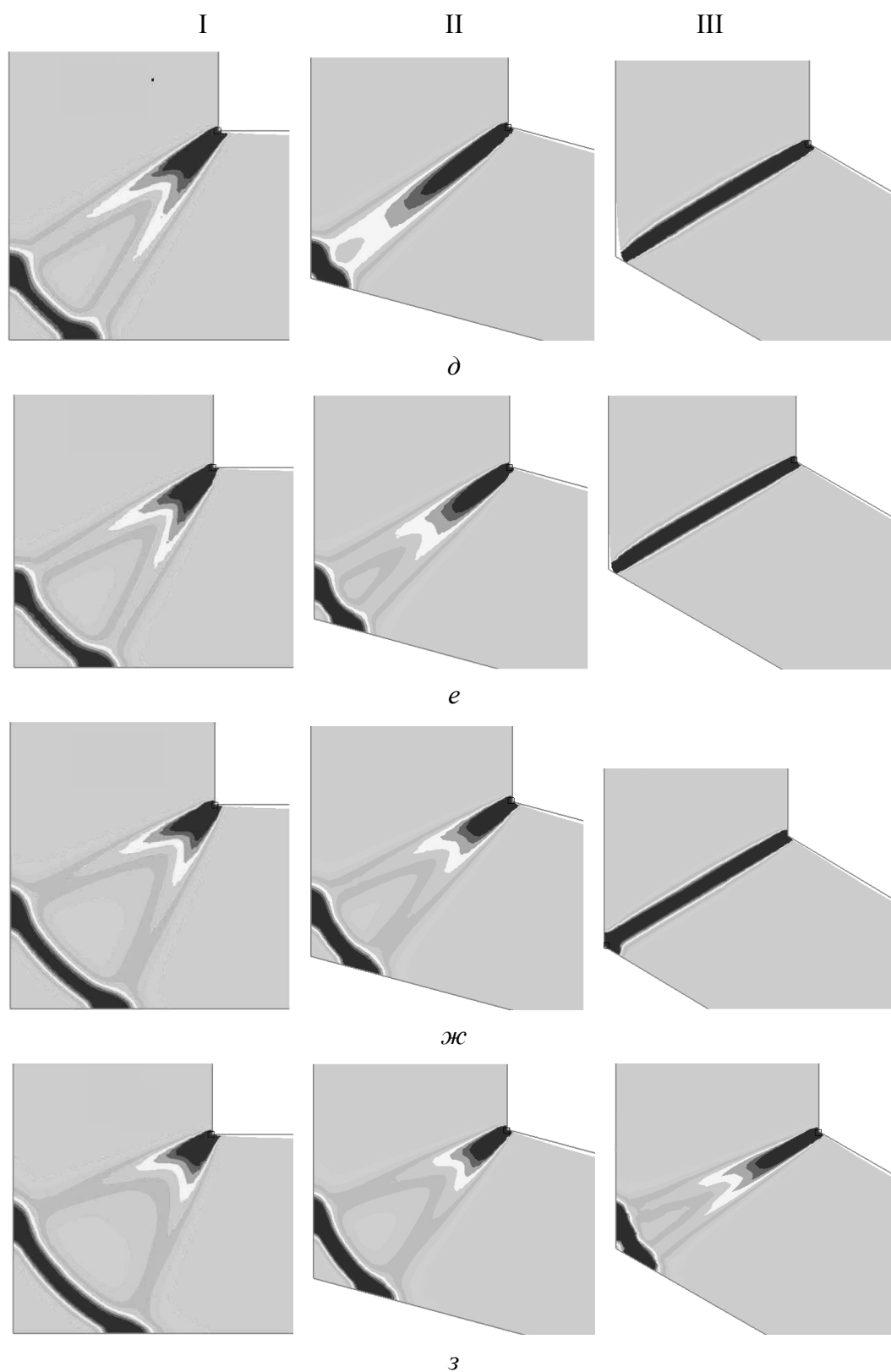


Рис. 4. Распределение $\dot{\epsilon}$ в зоне пластической деформации ИП-материала при $\phi = 90^\circ$ (I), 105° (II), 120° (III) и различных условиях трения m : $a - 0$, $\delta - 0.1$, $e - 0.2$, $ж - 0.3$, $\delta - 0.4$, $e - 0.5$, $ж - 0.6$, $з - 0.7$

На рис. 5 приведены истории скорости деформации ИП-материала при различных значениях m для углов пересечения каналов $\phi = 90^\circ$ (а), 105° (б) и 120° (в). В случае $\phi = 90^\circ$ (рис. 5,а) при $m = 0$, когда точка проходит через узкую ЗПД, в ее центре скорость деформации наивысшая $\dot{\epsilon} = 0.27 \text{ s}^{-1}$. При $m = 0.4$ вначале скорость деформации увеличивается до $\dot{\epsilon} = 0.12 \text{ s}^{-1}$, что связано с прохождением входной поверхности ЗПД, затем уменьшается до $\dot{\epsilon} = 0.07 \text{ s}^{-1}$, что связано с прохождением самой ЗПД, и снова повышается до $\dot{\epsilon} = 0.12 \text{ s}^{-1}$ при прохождении выходной поверхности. Увеличение фактора трения приводит к снижению скорости деформации при прохождении материала через ЗПД.

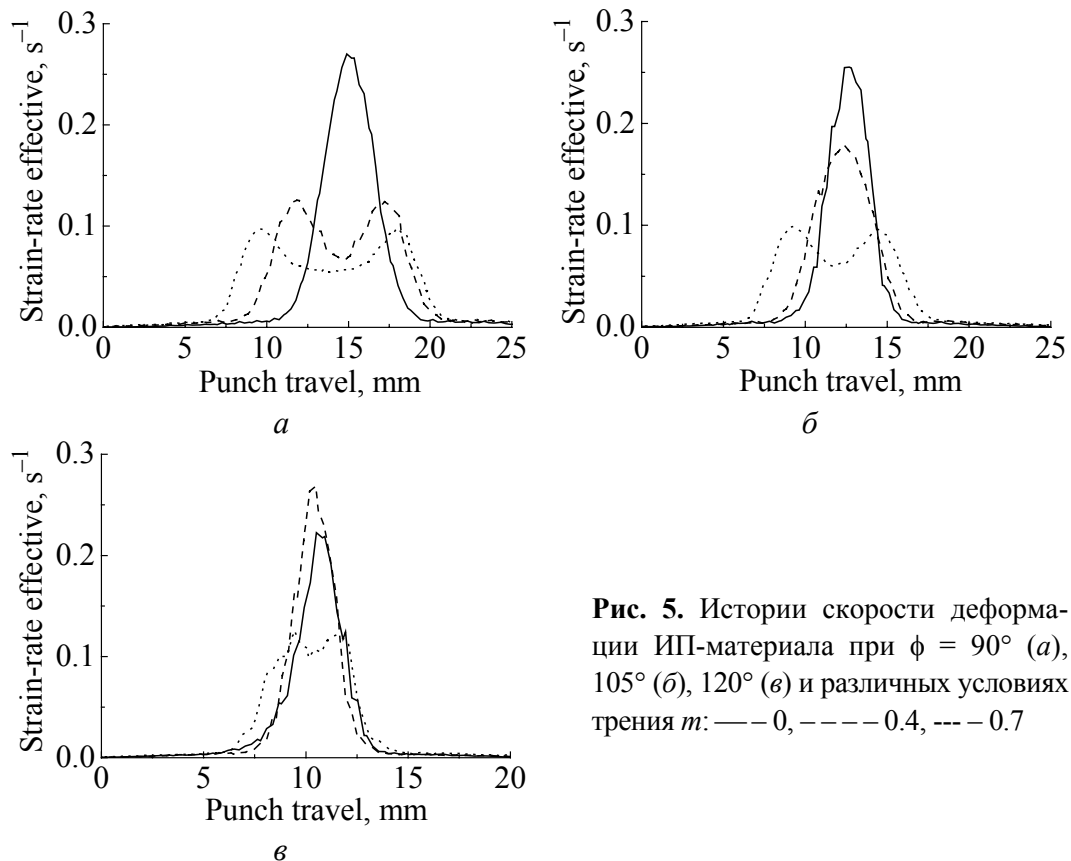
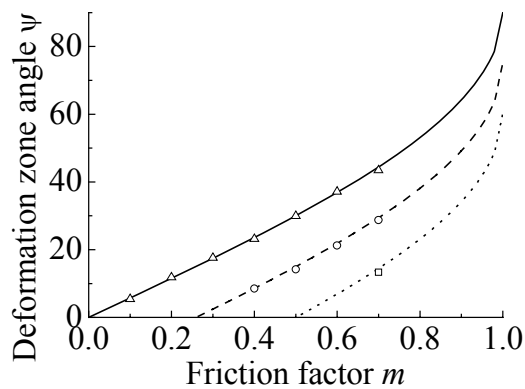


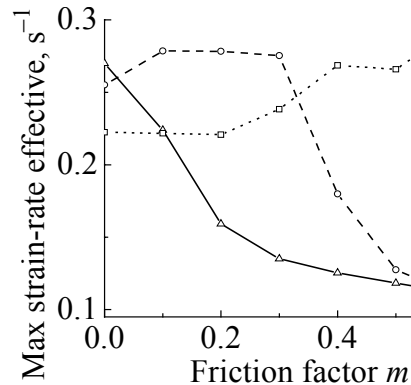
Рис. 5. Истории скорости деформации ИП-материала при $\phi = 90^\circ$ (а), 105° (б), 120° (в) и различных условиях трения m : — 0, ---- 0.4, --- 0.7

Для случая, когда $\phi = 105^\circ$ (рис. 5,б) при $m = 0$ $\dot{\epsilon} = 0.25 \text{ s}^{-1}$, при $m = 0.7$ $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$. В целом характер кривых такой же, как на рис. 5,а ($\phi = 90^\circ$). Для случая $\phi = 120^\circ$ (рис. 5,в) при $m = 0$ $\dot{\epsilon} = 0.22 \text{ s}^{-1}$, при $m = 0.4$ эта величина возрастает до $\dot{\epsilon} = 0.27 \text{ s}^{-1}$, что связано с влиянием противодействия вследствие наличия сил трения. Для случая $m = 0.7$ при прохождении входной и выходной поверхностей ЗПД максимальные значения скорости деформации составляют $\dot{\epsilon} = 0.13 \text{ s}^{-1}$.

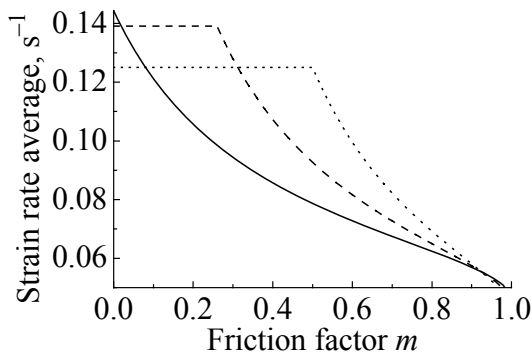
С целью проверки результатов компьютерного моделирования измеряли полученные углы ЗПД и их значения откладывали на графике (рис. 6,а), построенном по формуле (6) с учетом (5). Видно, что результаты, полученные с помощью МКЭ, хорошо согласуются с аналитическим решением [2].



a



б



в

Рис. 6. Влияние фактора трения при различных углах матрицы для ИП-материала (— $\phi = 90^\circ$, --- $\phi = 105^\circ$, ... $\phi = 120^\circ$): *a* – на угол ЗПД по [2] с нанесенными значениями, полученными МКЭ; *б* – максимальную в ЗПД скорость деформации; *в* – среднюю скорость деформации с учетом пограничных участков ЗПД ($a = 20$ mm, $L = 10$ mm, $V_0 = 1$ mm/s)

На рис. 6,б приведена зависимость максимальной в ЗПД скорости деформации $\dot{\epsilon}_{\max}$ от фактора трения и угла пересечения каналов, полученная из данных историй скорости деформации. При $\phi = 90^\circ$ наибольшие значения $\dot{\epsilon}_{\max}$ наблюдаются в условиях отсутствия трения, с ростом фактора трения они уменьшаются. Для углов $\phi = 105$ и 120° величина $\dot{\epsilon}_{\max}$ сначала повышается с ростом фактора трения, достигая предельных значений при наступлении условий, соответствующих заполнению зазора между заготовкой и инструментом, а потом резко снижается.

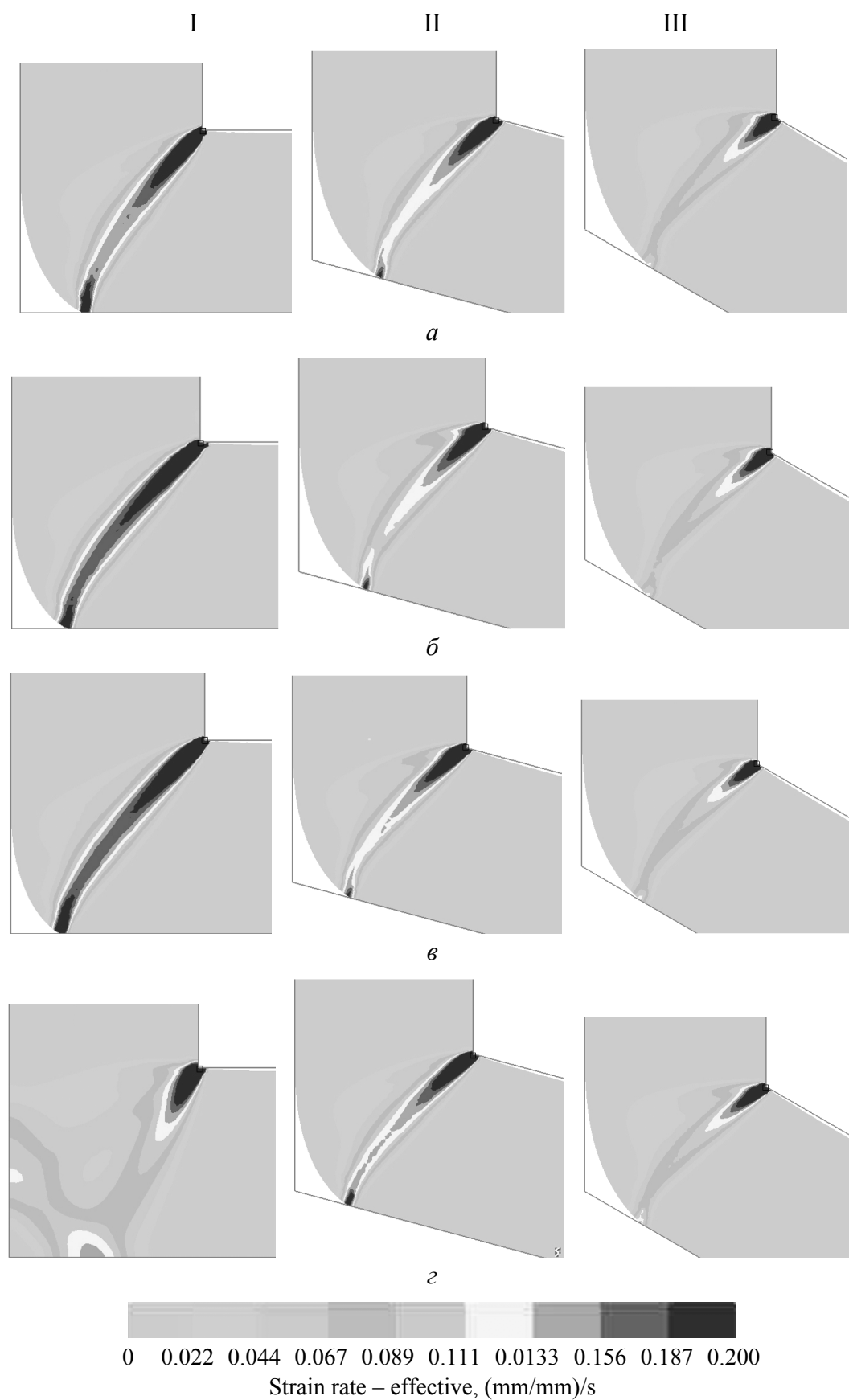
На основании результатов компьютерного моделирования (см. рис. 4) путь, который проходит материал в ЗПД, оценивается с учетом наличия пограничных участков. Поэтому его величина больше, чем найденная по формуле (2). Как отмечено выше, ЗПД при $m = 0$ имеет толщину порядка 0.2 ширины канала. С учетом этого условия средняя скорость деформации

$$\dot{\epsilon} = \frac{\epsilon V_0 \cos^2 \phi}{r\psi + 0.2a}, \quad (7)$$

где a – ширина канала. Полученная зависимость (7) средней скорости деформации от фактора трения и угла матрицы (рис. 6,в) дает результаты, которые в большей мере совпадают с оценками при использовании МКЭ.

Упрочняемый материал

На рис. 7 показано изменение характера распределения скорости деформации упрочняемого материала от фактора трения для матрицы с различными



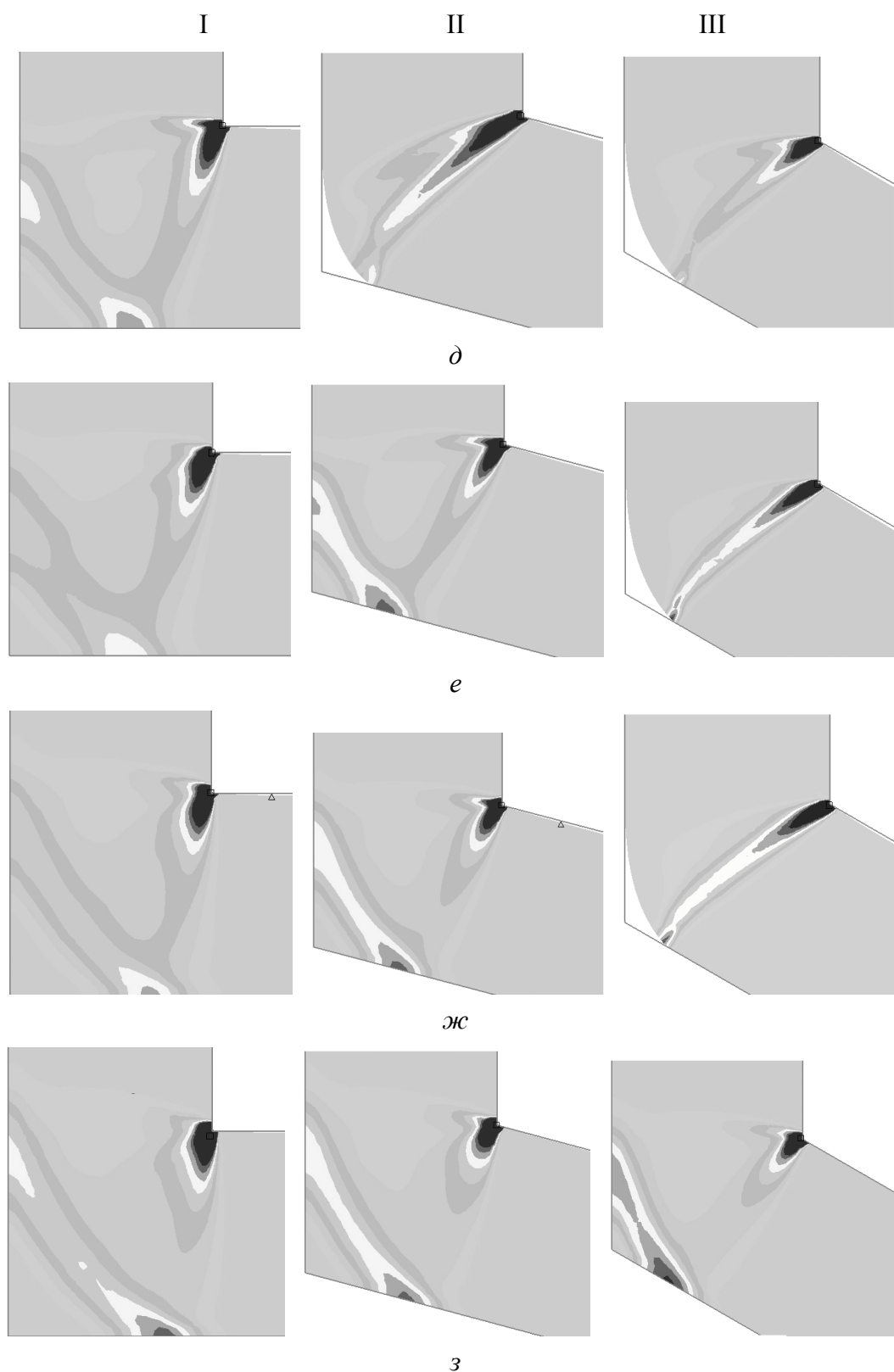


Рис. 7. Распределение $\dot{\epsilon}$ в ЗПД упрочняемого материала при $\phi = 90^\circ$ (I), 105° (II), 120° (III) и различных условиях трения m : $a - 0$, $b - 0.1$, $c - 0.2$, $d - 0.3$, $e - 0.4$, $ж - 0.5$, $з - 0.6$, $з - 0.7$

углами пересечения каналов ϕ . При РКУП ЗПД упрочняемого материала иная, чем у ИП-материала. В условиях отсутствия трения для всех углов ϕ видно образование зазора между внешним углом и заготовкой, который с увеличением фактора трения уменьшается и полностью исчезает при $m = 0.3$ для $\phi = 90^\circ$ (рис. 7, I, з), при $m = 0.5$ для $\phi = 105^\circ$ (рис. 7, II, е), при $m = 0.7$ для $\phi = 120^\circ$ (рис. 7, III, з). ЗПД упрочняемого материала изначально шире, чем в случае ИП-материала. При увеличении фактора трения форма ЗПД вначале слабо меняется, а при $m > 0.2$ (для $\phi = 90^\circ$), $m > 0.5$ ($\phi = 105^\circ$) и $m > 0.7$ ($\phi = 120^\circ$) ее размеры стремительно растут.

На рис. 8 приведены истории скорости деформации упрочняемого материала при различных значениях m для углов пересечения каналов $\phi = 90^\circ$ (а), 105° (б) и 120° (в). История скорости деформации упрочняемого материала имеет другой вид, чем у ИП-материала. Для $\phi = 90^\circ$ (рис. 8, а) при $m = 0$ вначале наблюдается увеличение скорости деформации до $\dot{\epsilon} = 0.05 \text{ s}^{-1}$, потом ее падение и вновь повышение до максимального значения $\dot{\epsilon} = 0.16 \text{ s}^{-1}$. Даже при отсутствии трения сказывается наличие различных участков ЗПД, причем сдвиг, который происходит на выходной границе, значительно больше, чем на входной. При $m = 0.4$ вначале скорость деформации увеличивается до $\dot{\epsilon} = 0.045 \text{ s}^{-1}$ и практически остается на таком же уровне, т.е. влияние входной поверхности Γ_0 проявляется слабо. При прохождении выходной поверхности Γ_f скорость деформации растет до $\dot{\epsilon} = 0.09 \text{ s}^{-1}$. Дальнейшее увеличение фактора трения приводит к уменьшению интенсивности деформации.

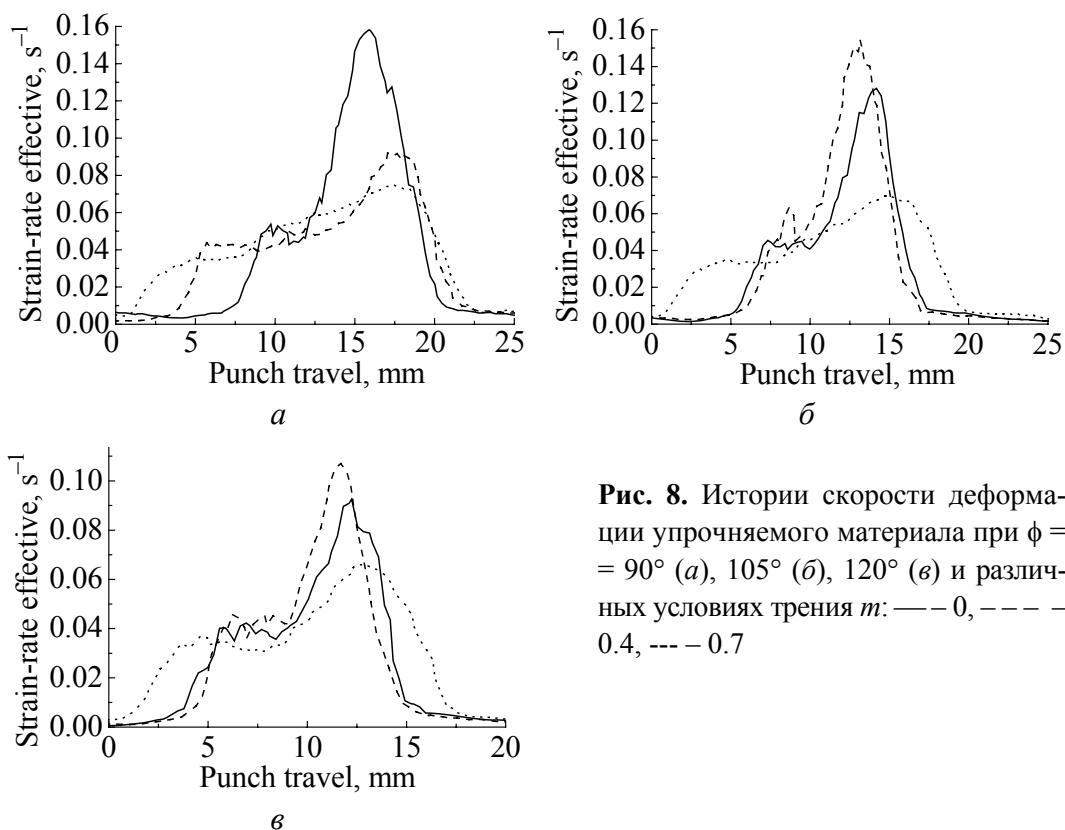


Рис. 8. Истории скорости деформации упрочняемого материала при $\phi = 90^\circ$ (а), 105° (б), 120° (в) и различных условиях трения m : — 0, ---- 0.4, --- 0.7

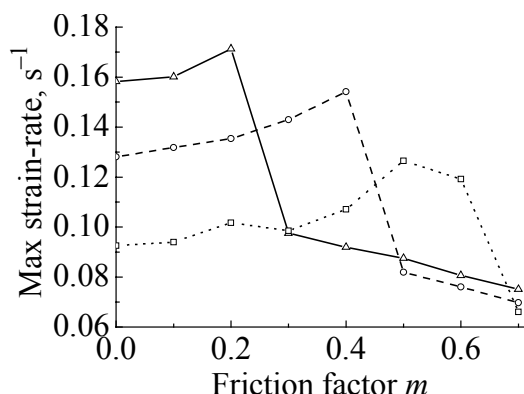


Рис. 9. Влияние фактора трения при различных углах матрицы для упрочняемого материала (—△— — $\phi = 90^\circ$, --○-- — 105° , --□-- — 120°) на максимальную в ЗПД скорость деформации

Для $\phi = 105^\circ$ при $m = 0$ максимальное значение скорости деформации упрочняемого материала составляет $\dot{\epsilon} = 0.13 \text{ s}^{-1}$ (рис. 8,б), при $m = 0.4$ $\dot{\epsilon} = 0.155 \text{ s}^{-1}$, и, как видно из графика, ЗПД немного уже, чем в случае $m = 0$. Это связано с тем, что при $m = 0.4$ внешний угол еще не заполняется, а силы трения в выходном канале обеспечивают противодействие, что приводит к несколько меньшим размерам ЗПД, чем при $m = 0$, и к повышению скорости деформации. При $m = 0.7$ история скорости деформации аналогична случаю $\phi = 90^\circ$. Для $\phi = 120^\circ$ максимальное значение скорости деформации $\dot{\epsilon} = 0.115 \text{ s}^{-1}$ достигается при $m = 0.4$ (рис. 8,в).

На рис. 9 приведены зависимости максимальных скоростей деформации упрочняемого материала от фактора трения. Для случая $\phi = 90^\circ$ наивысшие значения максимальной скорости деформации достигаются при $m = 0.2$, для $\phi = 105^\circ$ — при $m = 0.4$, для $\phi = 120^\circ$ — при $m = 0.5$. Уровень максимальных скоростей деформаций упрочняемого материала значительно ниже, чем в случае обработки ИП-материала. Максимальный уровень $\dot{\epsilon}$ соответствует условиям РКУП накануне заполнения зазора между заготовкой и инструментом.

Выводы

1. При РКУП ИП-материала увеличение фактора трения и уменьшение угла пересечения каналов до $\phi = 90^\circ$ приводит к увеличению ЗПД. В развитой ЗПД можно выделить следующие участки: входную поверхность, основную часть и выходную поверхность, причем на входной и выходной поверхностях интенсивность скорости деформации одинакова. Ширина входной и выходной поверхностей ЗПД составляет 0.2 ширины канала.

2. При РКУП упрочняемого материала увеличение фактора трения и уменьшение угла пересечения каналов до $\phi = 90^\circ$ приводит к увеличению ЗПД, как и в случае ИП-материала. Размер ЗПД упрочняемого материала больше, чем у идеально пластичного. Интенсивность скорости деформации на входной поверхности ЗПД значительно меньше, чем на выходной.

3. При увеличении фактора трения максимальные значения скоростей деформации повышаются и достигают предельных значений в случае деформации ИП-материала при заполнении зазора между заготовкой и инструмен-

том у зовнішнього кута каналу, а при деформації упрочнюваного матеріалу – на кануні заповнення. Превышення цього критичного значення фактора тертя викликає різке зменшення максимальної швидкості деформації. Максимальні значення швидкості деформації ІП-матеріалу вище, ніж упрочнюваного матеріалу (для досліджаного випадку приблизно в 1.6–2.4 рази).

4. Показана хороша схожість величин кутів ЗПД при комп'ютерному моделюванні з результатами аналітичного рішення [2]. Предложено вираження для оцінки середньої швидкості деформації заготовки з ІП-матеріалу при розвинутому ЗПД.

Автори виражають подяку компанії ООО «Артех» за надану можливість проведення розрахунків.

1. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования, Наука и техника, Минск (1994).
2. V.M. Segal, Mater. Sci. Eng. **A271**, 322 (1999).
3. V.M. Segal, Mater. Sci. Eng. **A345**, 36 (2003).
4. V.M. Segal, Mater. Sci. Eng. **A386**, 269 (2004).
5. V. Patil Basavaraj, U. Chakkingal, T.S. Prasanna Kumar, J. Mater. Proc. Tech. **209**, 89 (2009).
6. J.K. Kim, W.J. Kim, J. Mater. Proc. Tech. **176**, 260 (2006).
7. Q.X. Pei, B.H. Hu, C. Lu, Y.Y. Wang, Scr. Mater. **49**, 303 (2003).
8. H.S. Kim, M.H. Seo, S.I. Hong, J. Mater. Proc. Tech. **130–131**, 497 (2002).
9. S. Li, M.A.M. Bourke, I.J. Beyerlein et al., Mater. Sci. Eng. **A382**, 217 (2004).
10. J. Alkorta, J.G. Sevillano, J. Mater. Proc. Tech. **141**, 313 (2003).

В.З. Спужанюк, О.М. Гангало, О.А. Давиденко

ВПЛИВ УМОВ РІВНОКАНАЛЬНОГО КУТОВОГО ПРЕСУВАННЯ НА ШВИДКІСТЬ ДЕФОРМАЦІЇ ЗАГОТОВОК

Методом кінцевих елементів (МКЕ) досліджено особливості розподілу швидкості деформації під час рівноканального кутового пресування (РККП) заготовок із утворенням застійної зони. Отримано оцінку ступеня впливу таких факторів, як зміцнення, тертя й геометрія матриці на рівень і розподіл швидкості деформації в зоні пластичної деформації (ЗПД). Установлено критичні значення фактора тертя, при яких швидкості деформації підвищуються до граничного рівня. При збільшенні фактора тертя максимальні значення швидкостей деформації підвищуються й досягають граничних значень у випадку деформації ідеально пластичного (ІП) матеріалу при заповненні зазору між заготовкою й інструментом у зовнішнього кута каналу, а при деформації зміцнюваного матеріалу – напередодні заповнення. Запропоновано вираз для оцінки середньої швидкості деформації заготовки з ІП-матеріалу при розвинутому ЗПД.

Ключові слова: рівноканальне кутове пресування, зона пластичної деформації, швидкість деформації

V.Z. Spuskanyuk, A.N. Gangalo, A.A. Davydenko

INFLUENCE OF THE EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING CONDITIONS ON BILLET STRAIN RATE

The features of strain rate distribution during equal-channel angular pressing (ECAP) were investigated by finite element method with respect to dead zone formation. The level of strain-hardening, friction and die geometry influence on strain rate distribution in plastic deformation zone (PDZ) is estimated. The friction factor extrema which improve the strain rate to its maximum limit were found. The strain rate maximum values increase with the friction factor increasing. They reach their limits in the case of perfectly plastic material deformation when the billet-die gap is filled near the channel exterior angle. During the strain-hardened material deformation, strain rate maximum values are reached just before channel filling. An expression for average strain rate estimation in the case of perfectly plastic material with a propagated PDZ was proposed.

Keywords: equal-channel angular pressing, plastic deformation zone, strain rate

Fig. 1. The deformation model

Fig. 2. Average strain rate $\dot{\epsilon}$ dependence on friction factor m and die angle ϕ , deg: — — 90, — — — — 105, --- — 120; $L = 0.5a$

Fig. 3. The point origin for strain rate history record

Fig. 4. The distribution of $\dot{\epsilon}$ in plastic deformation zone for perfectly plastic material with $\phi = 90^\circ$ (I), 105° (II), 120° (III) and different fixed friction conditions m : $a - 0$, $\delta - 0.1$, $\epsilon - 0.2$, $z - 0.3$, $\partial - 0.4$, $e - 0.5$, $\kappa - 0.6$, $z - 0.7$

Fig. 5. Strain rate history of perfectly plastic material with $\phi = 90^\circ$ (a), 105° (b), 120° (c) and different fixed friction conditions m : — — 0, — — — — 0.4, --- — 0.7

Fig. 6. Friction factor influence with different die angles for perfectly plastic material (— — $\phi = 90^\circ$, — — — — $\phi = 105^\circ$, --- — $\phi = 120^\circ$) on: a — plastic deformation zone angle [2] with FEM results illustrated; δ — the maximum strain rate in plastic deformation zone; ϵ — average strain rate with respect to boundary areas of deformation zone ($a = 20$ mm, $L = 10$ mm, $V_0 = 1$ mm/s)

Fig. 7. The distribution of $\dot{\epsilon}$ in plastic deformation zone for strain hardened material with $\phi = 90^\circ$ (I), 105° (II), 120° (III) and different fixed friction conditions m : $a - 0$, $\delta - 0.1$, $\epsilon - 0.2$, $z - 0.3$, $\partial - 0.4$, $e - 0.5$, $\kappa - 0.6$, $z - 0.7$

Fig. 8. Strain rate history of strain hardened material with $\phi = 90^\circ$ (a), 105° (b), 120° (c) and for different fixed friction conditions m : — — 0, — — — — 0.4, --- — 0.7

Fig. 9. Friction factor influence with different die angles for strain hardened material (— Δ — — $\phi = 90^\circ$, -- \circ -- — 105° , -- \square -- — 120°) on the maximum in plastic deformation zone strain rate

Авторский указатель за 2010 год

Bak-Misiuk J. (см. Misiuk A.)	4	53
Barcz A. (см. Misiuk A.)	4	53
Desnenko V.A. (см. Grechnev G.E.)	4	60
Fedorchenko A.V. (см. Grechnev G.E.)	4	60
Formanek P. (см. Misiuk A.)	4	53
Gaspar A.B. (см. Букин Г.В.)	2	31
Gnatchenko S.L. (см. Grechnev G.E.)	4	60
Grechnev G.E., Desnenko V.A., Fedorchenko A.V., Panfilov A.S., Gnatchenko S.L., Zhuravleva I.P., Volkova O.S., Vasiliev A.N., Tsurkan V.V. Pressure effect on electronic structure and magnetic properties of iron-based high T_C superconductors	4	60
Misiuk A., Barcz A., Ulyashin A., Prujarczyk M., Bak-Misiuk J., Formanek P. Defects in high temperature and high pressure processed Si:N revealed by deuterium plasma treatment	4	53
Panfilov A.S. (см. Grechnev G.E.)	4	60
Pinto Simoes V.M. (см. Завгородний А.А.)	4	80
Prujszczyk M. (см. Misiuk A.)	4	53
Real J.A. (см. Букин Г.В.)	2	31
Tsurkan V.V. (см. Grechnev G.E.)	4	60
Ulyashin A. (см. Misiuk A.)	4	53
Vasiliev A.N. (см. Grechnev G.E.)	4	60
Volkova O.S. (см. Grechnev G.E.)	4	60
Zhuravleva I.P. (см. Grechnev G.E.)	4	60
Абрамов В.С. (см. Варюхин В.Н.)	1	82
Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К., Молчанов А.Н., Троицкий Г.А., Дончук А.В. Изменение динамических параметров воды в объеме пор ископаемых углей в зависимости от температуры	2	143
Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К., Молчанов А.Н., Троицкий Г.А., Дончук А.В. Температурная зависимость диффузионных процессов в пористых средах: подвижность метана в углях ..	3	150
Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Трачевский В.В., Иващук Л.И., Зимина С.В. Применение методов комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения	3	126
Артемов А.Н. (см. Стефанович Л.И.)	4	117

Бабун А.В., Васильев А.А., Ковтун К.В., Старолат М.П., Стеценко С.П., Трембач О.В., Ховрич С.В. Интенсивная пластическая деформация бериллия: структура и механические свойства	2	133
Барбашов В.И., Тимченко В.М., Несова Е.В. Влияние примесей La_2O_3 на проводимость системы $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$	2	74
Башев В.Ф., Рябцев С.И., Доценко Ф.Ф., Сергеев Г.А., Кушнерев А.И., Гусевик П.С. Структура и магнитные свойства жидкозакаленных сплавов систем марганец–диамагнитный элемент	3	37
Бейгельзимер Я.Е. Простой сдвиг и турбулентность в металлах	1	26
Бейгельзимер Я.Е. Простой сдвиг металлов: что это такое?	4	40
Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Дмитренко В.Ю., Непочатых Ю.И., Черкасов А.Н. Волокнистые Cu--Fe -композиты, полученные методом пакетной гидроэкструзии: структура, механические и резистивные свойства	3	110
Бережная Л.В. (см. Постол П.Н.)	1	133
Бойченко В.А. (см. Дьяченко А.И.)	2	91
Брюханов А.А., Волчок Н.А., Совкова Т.С. Текстура и анизотропия модуля Юнга холоднокатаных листов титанового сплава ПТЗ-В	1	123
Букин Г.В., Терехов С.А., Gaspar A.B., Real J.A., Левченко Г.Г. Переход высокий спин–низкий спин в металлоорганических структурах 2D-гофмановского типа $\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{M(CN)}_4$ под давлением	2	31
Бутько В.Г. Изменения электронной структуры BN-нанотрубки типа «зигзаг» (12, 0) при инкапсулировании ее калием	3	32
Вальков В.И. (см. Тодрис Б.М.)	3	49
Варюхин В.Н. (см. Белошенко В.А.)	3	110
Варюхин В.Н. (см. Дерягин А.И.)	2	115
Варюхин В.Н. (см. Стефанович Л.И.)	4	117
Варюхин В.Н., Мороз Т.Т., Абрамов В.С. Влияние предварительной обработки гидростатическим давлением на электрическое сопротивление и структуру аморфного сплава $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$	1	82
Варюхин Д.В. (см. Тодрис Б.М.)	3	49
Василенко Т.А. (см. Алексеев А.Д.)	2	143
Василенко Т.А. (см. Алексеев А.Д.)	3	150
Васильев А.А. (см. Бабун А.В.)	2	133
Вовк Р.В. (см. Завгородний А.А.)	4	80
Волошин В.А., Кузнецова В.В., Шевцова Т.Н. Периодические изменения в состоянии 4f-металлического соединения под давлением	1	90
Волчок Н.А. (см. Брюханов А.А.)	1	123
Габелков С.В., Тарасов Р.В., Миронова А.Г., Одейчук М.А. Эволюция структурной организации наноразмерного порошка магний-алюминиевой шпинели при размоле и прессовании	1	33
Галяс А.И. (см. Тарасенко Т.Н.)	4	70
Гангало А.Н. (см. Спусканюк В.З.)	1	114

Гангало А.Н. (см. Спусканюк В.З.)	4	134
Горбенко Е.Е. (см. Троицкая Е.П.)	2	15
Горбенко Е.Е. (см. Троицкая Е.П.)	3	19
Грибанов И.Ф. Вариация локальных магнитных моментов в MnAs под давлением. Магнитообъемный анализ	2	97
Гундырев В.М. (см. Добромыслов А.В.)	4	96
Гусевик П.С. (см. Башев В.Ф.)	3	37
Гуфан Ю.М. (см. Сильчева А.Г.)	1	71
Давиденко А.А. (см. Спусканюк В.З.)	1	114
Давиденко А.А. (см. Спусканюк В.З.)	4	134
Дворников Е.А. (см. Тодрис Б.М.)	3	49
Демиденко О.Ф. (см. Тарасенко Т.Н.)	4	70
Демьянов С.Е. (см. Каланда Н.А.)	2	52
Дерягин А.И. (см. Стефанович Л.И.)	4	117
Дерягин А.И., Эфрос Б.М., Завалишин В.А., Сагарадзе В.В., Эф- рос Н.Б., Кузнецов А.Р., Варюхин В.Н. Явление механоиндуциро- ванного атомного расслоения в Fe–Cr–Ni-сплавах при интенсивной пластической деформации	2	115
Дмитренко В.Ю. (см. Белошенко В.А.)	3	110
Добромыслов А.В., Талуц Н.И., Козлов Е.А., Гундырев В.М., Поносов Ю.С. Особенности фазовых превращений в кварце под действием сферически сходящихся ударных волн	4	96
Дончук А.В. (см. Алексеев А.Д.)	2	143
Дончук А.В. (см. Алексеев А.Д.)	3	150
Доценко Ф.Ф. (см. Башев В.Ф.)	3	37
Дьяченко А.И., Бойченко В.А., Таренков В.Ю. Отражение силь- ных электронных корреляций в туннельном спектре контактов с манганитами	2	91
Жихарев И.В. (см. Троицкая Е.П.)	2	15
Жихарев И.В. (см. Троицкая Е.П.)	3	19
Журавлев А.В., Крыгин И.М. Энергетические спектры линейных спиновых цепочек с магнитодипольным взаимодействием	3	7
Завалишин В.А. (см. Дерягин А.И.)	2	115
Завгородний А.А., Самойлов А.В., Вовк Р.В., Оболенский М.А., Назирова З.Ф., Петренко А.Г., Pinto Simoes V.M. Некоторые осо- бенности продольной проводимости монокристаллов $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различным содержанием празеодима	4	80
Зелинская Г.М. (см. Маслов В.В.)	2	80
Зиминова С.В. (см. Алексеев А.Д.)	3	126
Ивашук Л.И. (см. Алексеев А.Д.)	3	126
Игнатенко О.В. (см. Тарасенко Т.Н.)	4	70
Каганова И.И. (см. Коршунов А.И.)	4	109

Каланда Н.А., Демьянов С.Е., Крупа Н.Н., Петров А.В., Свито И.А. Особенности фазовых превращений в процессе роста двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$	2	52
Калугина Н.А. Взаимное влияние диффузии и фильтрации в процессе истечения метана из угольного массива	3	140
Каменев В.И. (см. Тарасенко Т.Н.)	4	70
Карпов М.И. (см. Коржов В.П.)	4	101
Кийко В.М. (см. Коржов В.П.)	4	101
Кириллов А.К. (см. Алексеев А.Д.)	2	143
Кириллов А.К. (см. Алексеев А.Д.)	3	150
Ковтун К.В. (см. Бабун А.В.)	2	133
Козлов Е.А. (см. Добромыслов А.В.)	4	96
Коржов В.П., Карпов М.И., Кийко В.М. Многослойный композит на основе никеля, армированный интерметаллидными слоями	4	101
Коршунов А.И., Смоляков А.А., Кравченко Т.Н., Каганова И.И. Влияние равноканального углового прессования на механические свойства сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$	4	109
Косинский В.В. Математическое обоснование способа повышения эффективности гидростатических установок в процессах обработки под высоким давлением различных материалов с применением суспензий и паст	3	82
Коштовный Р.И., Орел С.М. Коаксиальный проводящий композит в квазистационарном магнитном поле	2	7
Кравченко З.Ф. (см. Тарасенко Т.Н.)	4	70
Кравченко Т.Н. (см. Коршунов А.И.)	4	109
Кралюк М.А., Пашинская Е.Г., Мышляев М.М., Тищенко И.И. Формирование физико-механических свойств меди в условиях деформации волочением, совмещенной с кручением, при изменении направления вращения на противоположное	3	120
Крупа Н.Н. (см. Каланда Н.А.)	2	52
Крыгин И.М. (см. Журавлев А.В.)	3	7
Кузнецов А.Р. (см. Дерягин А.И.)	2	115
Кузнецова В.В. (см. Волошин В.А.)	1	90
Кузовой Н.В. (см. Троицкая Е.П.)	3	19
Кулагин Р.Ю. Особенности разработки технологии винтовой экструзии	3	93
Кушнерев А.И. (см. Башев В.Ф.)	3	37
Левченко Г.Г. (см. Букин Г.В.)	2	31
Левченко Г.Г. (см. Постол П.Н.)	1	133
Маковецкий Г.И. (см. Тарасенко Т.Н.)	4	70
Маслов В.В., Носенко В.К., Ткач В.И., Сегида Е.А., Зелинская Г.М., Назаренко А.А. Влияние температуры расплава на структуру, термическую устойчивость и микротвердость аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$	2	80

Маслов В.В., Ткач В.И., Носенко В.К., Рассолов С.Г., Моисеева Т.Н. Термически обусловленное охрупчивание аморфных сплавов Fe–Si–B–Cu–Nb	1	62
Миронова А.Г. (см. Габелков С.В.)	1	33
Моисеева Т.Н. (см. Маслов В.В.)	1	62
Молчанов А.Н. (см. Алексеев А.Д.)	2	143
Молчанов А.Н. (см. Алексеев А.Д.)	3	150
Мороз Т.Т. (см. Варюхин В.Н.)	1	82
Мышляев М.М. (см. Кралюк М.А.)	3	120
Назаренко А.А. (см. Маслов В.В.)	2	80
Назирова З.Ф. (см. Завгородний А.А.)	4	80
Непочатых Ю.И. (см. Белошенко В.А.)	3	110
Несова Е.В. (см. Барбашов В.И.)	2	74
Носенко В.К. (см. Маслов В.В.)	1	62
Носенко В.К. (см. Маслов В.В.)	2	80
Оболенский М.А. (см. Завгородний А.А.)	4	80
Одейчук М.А. (см. Габелков С.В.)	1	33
Орел С.М. (см. Коштовный Р.И.)	2	7
Орлов А.И., Хвостанцев Л.Г. Влияние высокого гидростатического давления на кинетические свойства индия	1	109
Пашинская Е.Г. (см. Кралюк М.А.)	3	120
Пашенко А.В. (см. Сильчева А.Г.)	1	71
Пашенко А.В. Влияние сверхстехиометрического марганца на структуру и магниторезистивные свойства манганитоперовскитов $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$	2	42
Пашенко В.П. (см. Сильчева А.Г.)	1	71
Петренко А.Г. (см. Завгородний А.А.)	4	80
Петров А.В. (см. Каланда Н.А.)	2	52
Пилипенко Е.А. (см. Троицкая Е.П.)	2	15
Подрезов Ю.Н. Структурная чувствительность параметров упрочнения	4	21
Поносов Ю.С. (см. Добромислов А.В.)	4	96
Постол П.Н., Бережная Л.В., Терехов С.А., Левченко Г.Г. Гелиевый криостат для мёссбауэровских измерений под давлением	1	133
Прокопенко В.К. (см. Сильчева А.Г.)	1	71
Рассолов С.Г. (см. Маслов В.В.)	1	62
Ревенко Ю.Ф. (см. Сильчева А.Г.)	1	71
Русаков В.Ф. (см. Стефанович Л.И.)	4	117
Рябцев С.И. (см. Башев В.Ф.)	3	37
Сагарадзе В.В. (см. Дерягин А.И.)	2	115
Саенко С.Ю. Влияние характеристик передающей порошковой среды на процесс электроконсолидации	3	70
Самойлов А.В. (см. Завгородний А.А.)	4	80

Свито И.А. (см. Каланда Н.А.)	2	52
Сегидя Е.А. (см. Маслов В.В.)	2	80
Сенникова Л.Ф. (см. Спусканюк В.З.)	1	114
Сергеев Г.А. (см. Башев В.Ф.)	3	37
Сильчева А.Г., Пашенко А.В., Пашенко В.П., Прокопенко В.К., Ревенко Ю.Ф., Шемяков А.А., Турченко В.А., Гуфан Ю.М. Структура, фазовые переходы, магнитные и транспортные свойства манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	1	71
Смоляков А.А. (см. Коршунов А.И.)	4	109
Совкова Т.С. (см. Брюханов А.А.)	1	123
Спиридонов Д.В. (см. Спусканюк В.З.)	1	114
Спиридонова И.М. (см. Филоненко Н.Ю.)	1	102
Спусканюк В.З., Гангало А.Н., Давиденко А.А. Влияние равнока- нального углового прессования на скорость деформации заготовок	4	134
Спусканюк В.З., Давиденко А.А., Гангало А.Н., Сенникова Л.Ф., Тихоновский М.А., Спиридонов Д.В. Достижение рекордного уровня свойств медной проволоки методами ИПД	1	114
Старолат М.П. (см. Бабун А.В.)	2	133
Стефанович Л.И., Терехова Ю.В., Юрченко В.М. Влияние кон- центрационной зависимости подвижности на спинодальный распад стекол	2	63
Стефанович Л.И., Юрченко В.М., Терехова Ю.В., Артемов А.Н., Эфрос Н.Б., Дерягин А.И., Варюхин В.Н., Русаков В.Ф., Эфрос Б.М. Кинетика сегрегации в хромоникелевых сталях при интенсивной пластической деформации	4	117
Стеценко С.П. (см. Бабун А.В.)	2	133
Столяров В.В. Деформационное поведение титановых сплавов при растяжении с пропусканием импульсного тока	4	126
Столяров В.В. Механические свойства и деформационное поведе- ние ультрамелкозернистых и наноструктурных сплавов	2	105
Столяров В.В. Трибологическое поведение наноструктурных и крупнозернистых металлических материалов	3	101
Талуц Н.И. (см. Добромислов А.В.)	4	96
Тарасенко Т.Н., Кравченко З.Ф., Каменев В.И., Галяс А.И., Деми- денко О.Ф., Игнатенко О.В., Маковецкий Г.И., Янушкевич К.И. Кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных порошков и пленок мультиферроика BiMnO_3 : влияние давления и замещения лантаном	4	70
Тарасов Р.В. (см. Габелков С.В.)	1	33
Таренков В.Ю. (см. Дьяченко А.И.)	2	91
Терехов С.А. (см. Букин Г.В.)	2	31
Терехов С.А. (см. Постол П.Н.)	1	133
Терехова Ю.В. (см. Стефанович Л.И.)	2	63

Терехова Ю.В. (см. Стефанович Л.И.)	4	117
Тимченко В.М. (см. Барбашов В.И.)	2	74
Тихоновский М.А. (см. Спусканюк В.З.)	1	114
Тищенко И.И. (см. Кралюк М.А.)	3	120
Ткач В.И. (см. Маслов В.В.)	1	62
Ткач В.И. (см. Маслов В.В.)	2	80
Тодрис Б.М., Дворников Е.А., Варюхин Д.В., Вальков В.И. Особенности намагничивания спиральной структуры в MnCoSi под давлением	3	49
Трачевский В.В. (см. Алексеев А.Д.)	3	126
Трембач О.В. (см. Бабун А.В.)	2	133
Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Жихарев И.В., Горбенко Е.Е., Кузовой Н.В. Отклонения от соотношения Коши в легких кристаллах инертных газов при больших давлениях	3	19
Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Жихарев И.В., Горбенко Е.Е., Пилипенко Е.А. <i>Ab initio</i> теория многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания	2	15
Троицкий Г.А. (см. Алексеев А.Д.)	2	143
Троицкий Г.А. (см. Алексеев А.Д.)	3	150
Турченко В.А. (см. Сильчева А.Г.)	1	71
Тягур И.Ю. (см. Тягур Ю.И.)	3	56
Тягур Ю.И., Тягур И.Ю. Исследования зависимостей электрического сопротивления от давления вблизи фазового перехода в сегнетоэлектрических кристаллах Sn ₂ P ₂ S ₆	3	56
Ульянова Е.В. (см. Алексеев А.Д.)	3	126
Утяшев Ф.З. Наноструктурирование металлических материалов методами интенсивной пластической деформации	1	7
Утяшев Ф.З. Условия совместности пластической деформации и предельного измельчения зерен в металлах	4	10
Федоренкова Л.И. (см. Филоненко Н.Ю.)	1	102
Филоненко Н.Ю., Федоренкова Л.И., Спиридонова И.М. Влияние деформационного воздействия на диффузию бора в среднеуглеродистом сплаве	1	102
Хвостанцев Л.Г. (см. Орлов А.И.)	1	109
Ховрич С.В. (см. Бабун А.В.)	2	133
Хохлов В.А. Влияние подложки на электрические и магнитные свойства пленок NdSrMnO ₃ -системы с дефицитом ионов марганца	1	47
Чабаненко В.В. (см. Троицкая Е.П.)	2	15
Чабаненко В.В. (см. Троицкая Е.П.)	3	19
Черкасов А.Н. (см. Белошенко В.А.)	3	110
Шаповалов В.А. Спин-волновой резонанс и его поверхностная мода в пленке манганита	1	56
Шевцова Т.Н. (см. Волошин В.А.)	1	90

Шемяков А.А. (см. Сильчева А.Г.)	1	71
Эфрос Б.М. (см. Дерягин А.И.)	2	115
Эфрос Б.М. (см. Стефанович Л.И.)	4	117
Эфрос Н.Б. (см. Дерягин А.И.)	2	115
Эфрос Н.Б. (см. Стефанович Л.И.)	4	117
Юрченко В.М. (см. Стефанович Л.И.)	2	63
Юрченко В.М. (см. Стефанович Л.И.)	4	117
Янушкевич К.И. (см. Тарасенко Т.Н.)	4	70

**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2011 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

Тематика журнала

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

**Правила оформления рукописей для авторов журнала
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 97-й версии шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете, компакт-диске либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов (на русском, украинском и английском языках);
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название (предоставляется на русском, украинском и английском языках) статьи должно быть кратким, но информативным. Не допустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «ехр», а не как «е» в степени.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском, украинском и английском языках (на отдельных страницах).

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском, украинском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

8. Подрисуночные подписи так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющий рисунок текст.

9. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные и домашние адреса и телефоны;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.

**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2010 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц | на 3 месяца – 20 |
| | на 6 месяцев – 40 |
| | на 12 месяцев – 80 |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40 |
| | на 6 месяцев – 80 |
| | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

Адрес редакции журнала:

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону 0 (62) 311–22–02.

ПЕРЕДПЛАТА – 2011

Передплату на наш журнал можна оформити через передплатне агентство «УКРІНФОРМНАУКА». Для оформлення передплати необхідно заповнити бланк-замовлення і відправити його поштою на адресу: вул. Володимирська, 54, кімн. 141, м. Київ-30, 01601, або електронною поштою: innovation@nas.gov.ua.

Під час заповнення бланку-замовлення просимо уважно заповнювати всі його пункти друкованими літерами.

Бланк-замовлення на передплату

ПЕРЕДПЛАТА – 2011	
Платник:	
Свідоцтво платника податків:	
Поштова адреса доставки:	Поштовий індекс _____
	Область, місто _____
	Вул. _____, буд. _____, кв. _____
	Тел. (з кодом міста): _____
	E-mail: _____
Отримувач:	

Журнал	Кільк. примір.	2011 рік			
		I квартал	II квартал	III квартал	IV квартал