

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



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

том 23
1 2013

Содержание

| | |
|---|----|
| <i>PANFILOV A.S., GRECHNEV G.E., LOGOSHA A.V., ZHURAVLEVA I.P.</i> Pressure effect on magnetic properties of gadolinium in paramagnetic state | 5 |
| <i>ХЕЙФЕЦ О.Л., ПИНИГИНА К.С., ТЕБЕНЬКОВ А.В., ФИЛИПОВ А.Л., ШАКИРОВ Э.Ф., МЕЛЬНИКОВА Н.В., БАБУШКИН А.Н.</i> Влияние высоких давлений и магнитных полей на электрические свойства халькогенидов $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ($x = 0.5, 0.9$) | 13 |
| <i>РАССОЛОВ С.Г., ТКАЧ В.И., МАКСИМОВ В.В., КОВАЛЕНКО О.В., МОИСЕЕВА Т.Н., ПОПОВ В.В.</i> Зарождение нанокристаллов Al в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ при нагреве с постоянной скоростью | 18 |
| <i>ПРОХОРОВ А.А.</i> Основное состояние иона Gd^{3+} в монокристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ | 30 |
| <i>БОЙЧЕНКО В.А., ДЬЯЧЕНКО А.И., КРИВОРУЧКО В.Н., ТАРЕНКОВ В.Ю.</i> Туннельный эффект в контактах MgB_2/LCMO : подавление зоны проводимости манганита при температуре порядка температуры Кюри | 37 |

| | |
|---|-----|
| <i>УТЯШЕВ Ф.З.</i> Кинематика течения и структурообразование металла при интенсивной пластической деформации | 45 |
| <i>ХАЙМОВИЧ П.А.</i> От гидроэкструзии к барокриодеформированию | 56 |
| <i>ЛАПТЕВ А.В., ТОЛОЧИН А.И., ОКУНЬ И.Ю.</i> Влияние температуры и давления прессования на свойства твердого сплава WC с 25 mass% Co | 68 |
| <i>ЭФРОС Б.М., ДЕРЯГИН А.И., ЭФРОС Н.Б., САГАРАДЗЕ В.В., СТЕФАНОВИЧ Л.И., ВАРЮХИН В.Н.</i> Образование наноразмерных кластеров в ГЦК-сплавах при интенсивной пластической деформации | 82 |
| <i>АБРОСИМОВА Г.Е., АРОНИН А.С., ШИРНИНА Д.П.</i> Изменение структуры металлического стекла $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ при термообработке и деформации | 90 |
| <i>КОРЖОВ В.П., КАРПОВ М.И., ПРОХОРОВ Д.В.</i> Многослойная структура и высокотемпературная прочность жаропрочных материалов на основе соединений ниобия с алюминием и кремнием, полученных из композитов Nb–Al и Nb–Si | 99 |
| <i>ДАНИЛЕНКО Н.И., ПОДРЕЗОВ Ю.Н., ЩИГОЛЕВ В.В.</i> Исследование границ раздела многокомпонентных материалов с применением аналитической электронной микроскопии | 108 |
| <i>ПРОКОФЬЕВА О.В., ВОЗНЯК Ю.В., ПРИЛЕПО Д.В.</i> Особенности пластического течения металлических и полимерных материалов при интенсивной пластической деформации методом плоской винтовой экструзии | 116 |

Contents

| | |
|---|----|
| <i>PANFILOV A.S., GRECHNEV G.E., LOGOSHA A.V., ZHURAVLEVA I.P.</i> Pressure effect on magnetic properties of gadolinium in paramagnetic state | 5 |
| <i>KHEIFETS O.L., PINIGINA K.S., TEBENKOV A.V., FILIPPOV A.L., SHAKIROV E.F., MELNIKOVA N.V., BABUSHKIN A.N.</i> Effects of high pressures and magnetic fields on electric properties of the (PbSe) _x (AgAsSe ₂) _{1-x} ($x = 0.5, 0.9$) chalcogenides | 13 |
| <i>RASSOLOV S.G., TKATCH V.I., MAKSIMOV V.V., KOVALENKO O.V., MOISEEVA T.N., POPOV V.V.</i> Nucleation of Al nanocrystals in the amorphous Al ₈₇ Ni ₈ Y ₅ alloy at constant rate heating | 18 |
| <i>PROKHOROV A.A.</i> Ground state of the Gd ⁺ ion in the TmAl ₃ (BO ₃) ₄ sin- gle crystal | 30 |
| <i>BOICHENKO V.A., D'YACHENKO A.I., KRIVORUCHKO V.N., TA- RENKOV V.Yu.</i> Tunneling effect in the MgB ₂ /LCMO junction: sup- pression of the conduction band of a manganite at $T \rightarrow T_C$ | 37 |

| | |
|---|-----|
| <i>UTYASCHEV F.Z.</i> Kinematics of flow and structure formation of a metal under severe plastic deformation | 45 |
| <i>KHAIMOVICH P.A.</i> From hydroextrusion to barocryodeformation | 56 |
| <i>LAPTEV A.V., TOLOCHIN A.I., OCUN I.Yu.</i> The effect of the temperature and compacting pressure on the properties of WC–25 mass% Co hard alloy | 68 |
| <i>EFROS B.M., DERYAGIN A.I., EFROS N.B., SAGARADZE V.V., STEFANOVICH L.I., VARYUKHIN V.N.</i> Formation of nanoscale clusters in FCC alloys under severe plastic deformation | 82 |
| <i>ABROSIMOVA G.E., ARONIN A.S., SHIRNINA D.P.</i> Structure change in the Al ₈₈ Ni ₂ Y ₁₀ metal glass at thermal treatment and deformation | 90 |
| <i>KORZHOV V.P., KARPOV M.I., PROCHOROV D.V.</i> Multilayer structures and high-temperature strength of refractory materials based on niobium compounds with aluminum and silicon obtained from Nb–Al- and Nb–Si-composites | 99 |
| <i>DANYLENKO M., PODREZOV Yu., SCHYGOLEV V.</i> Studying of interfaces in multicomponent materials with the using of analytical electron microscopy | 108 |
| <i>PROKOF'EVA O., VOZNYAK Yu.V., PRILEPO D.</i> Peculiarities of plastic flow of metallic and polymeric materials under severe plastic deformation by planar twist extrusion | 116 |

PACS: 71.20.Eh, 75.10.Lp, 75.30.Cr, 75.50.Cc, 75.80.+q

A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, A.V. Logosha, I.P. Zhuravleva

PRESSURE EFFECT ON MAGNETIC PROPERTIES OF GADOLINIUM IN PARAMAGNETIC STATE

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

Received September 25, 2012

Проведены измерения парамагнитной восприимчивости Gd в интервале температур 295–365 K в условиях гидростатического сжатия до 0.16 GPa, что позволило получить значения парамагнитной температуры Кюри Θ и ее производной по давлению. Основываясь на результатах расчетов электронной структуры с использованием теории функционала плотности, было исследовано поведение Θ под давлением в рамках теории среднего поля. С этой целью были вычислены эффективная восприимчивость зонных d-электронов и соответствующие обменные интегралы как функции параметров решетки.

Ключевые слова: гадолиний, электронная структура, магнитная восприимчивость, температура Кюри, высокое давление

Було виміряно парамагнітну сприйнятливість Gd в інтервалі температур 295–365 K в умовах гідростатичного тиску до 0.16 GPa, що дозволило отримати значення парамагнітної температури Кюрі Θ та її похідної за тиском. На основі результатів розрахунків електронної структури з використанням теорії функціонала густини було досліджено поведінку Θ під тиском у рамках теорії середнього поля. З цією метою були обчислені ефективна сприйнятливість зонних d-станів і відповідні обмінні інтеграли як функції параметрів ґратки.

Ключові слова: гадоліній, електронна структура, магнітна сприйнятливість, температура Кюрі, високий тиск

1. Introduction

Among the heavy rare earth metals, Gd is the only metal which undergoes a paramagnetic–ferromagnetic transition at the highest magnetic ordering temperature $T_C \approx 293$ K and remains ferromagnetic (FM) down to liquid helium temperature [1,2]. The half-filled 4f shell of Gd ($S = 7/2$, $L = 0$) provides a localized spin-only magnetic moment. Therefore gadolinium is often considered as a model system, where the localized 4f spin moments are inserted in a sea of the itinerant electrons. It is believed that 4f moments of Gd are ordered in a FM ground state by means of Ruderman-Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY)-type exchange interaction [1].

A number of experiments have been performed to study the pressure effect on the Curie temperature of Gd (see, for example, [4] and references therein). With increasing pressure, the crystal structure of Gd changes in the order HCP \rightarrow Sm-type \rightarrow DHCP \rightarrow FCC and the first HCP \rightarrow Sm-type transition occurs at about 2.5 GPa [5]. For pressures below the structural transitions, the Curie temperature of Gd was found to decrease monotonically with increasing pressure at the rate within the range of $dT_C/dP = -(10.6-17.2)$ K/GPa [4]. In all cases the value of dT_C/dP was estimated from the pressure-induced shift of peculiarities in the temperature dependences of various properties at the transition point (resistivity, magnetization, *ac* susceptibility, etc.). The methods were of different accuracy, which caused the considerable scatter of the experimental data. Another possible source of errors is a deviation from the hydrostatic conditions. The crucial role of stress homogeneity has been revealed in studies of the uniaxial pressure effects on T_C . These effects appeared to be strongly anisotropic and more pronounced with the stress applied along the *c*-axis [6,7]. This correlates with the anisotropic nature of the spontaneous magnetostriction resulted from the thermal expansion data for Gd in FM state [2].

In this report we are focused on refinement of the experimental dependence of T_C on pressure using pure hydrostatic (gaseous) conditions. Unlike previously used methods, we employed a new procedure, based on the measurement of pressure effect on the *dc* magnetic susceptibility of Gd in the paramagnetic (PM) state at the temperatures above T_C . Also we attempted to describe the pressure effects on magnetism of Gd within a simple mean-field approach, which is based on *ab initio* electronic structure calculations.

2. Experimental

In this study we used the polycrystalline Gd sample of 99.9% purity. The temperature dependence of its magnetic susceptibility χ was measured by a Faraday method between 295 and 365 K in magnetic field $H = 0.1$ T, and a Curie–Weiss behavior

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1)$$

has been revealed at $T \geq 320$ K (solid line in Fig. 1). The corresponding values of the paramagnetic Curie temperature and effective magnetic moment were evaluated to be $\Theta \simeq 295$ K and $\mu_{\text{eff}} = 8.18 \pm 0.1 \mu_B$ in agreement with literature data.

The $\chi(P)$ measurements were performed under helium gas pressure P up to 0.16 GPa at fixed temperatures, $T = 325.5, 333.5$ and 352.1 K, by a levitation-type magnetometer [8,9], using the spherical sample of about 1 mm in diameter. The relative errors of magnetic measurements under pressure did not exceed 0.1% for the employed magnetic fields close to $H \sim 0.1$ T. The field was produced by a non-superconducting solenoid with geometrical parameters similar to those of the superconducting coil used originally in Refs. [8,9]. The experimental $\chi(P)$ dependencies are presented in Fig. 2 and found to be linear, yielding the pressure derivatives $d\ln\chi/dP$, which are listed in Table 1.

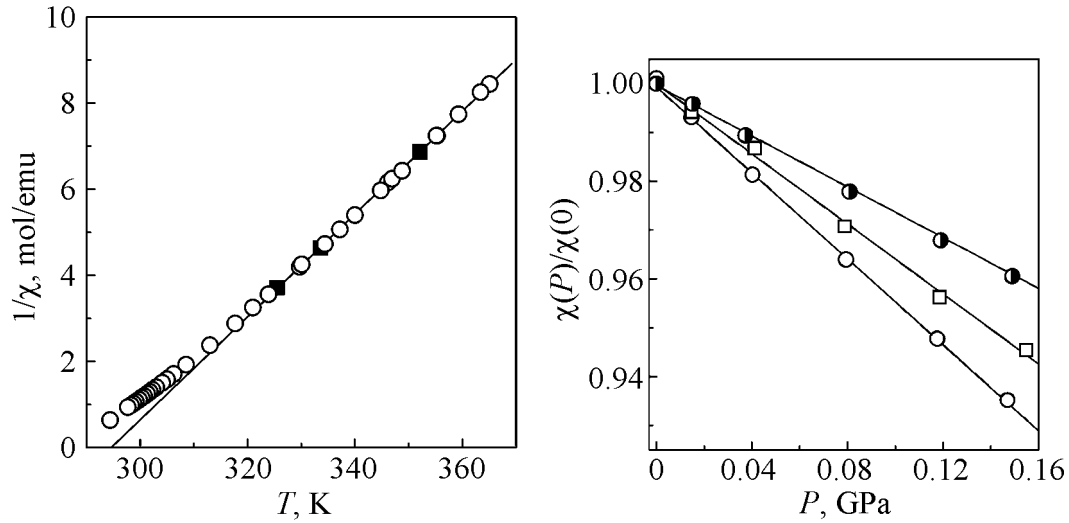


Fig. 1. Temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility for Gd, measured by the Faraday method (\circ). The data obtained with the levitation method at ambient pressure are represented by black squares. The Curie–Weiss fit is indicated by the solid line

Fig. 2. Pressure dependencies of the magnetic susceptibility of Gd normalized to its value at $P = 0$ at different temperatures, K: \circ – 325.5, \square – 333.5, \bullet – 352.1

Table 1

Magnetic susceptibility χ and its pressure derivative $d\ln\chi/dP$ for Gd at different temperatures

| T , K | χ , 10^{-3} emu/mole | $d\ln\chi/dP$, 10^{-2} GPa $^{-1}$ |
|---------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 325.5 | 269.1 | -47.5 ± 1.5 |
| 333.5 | 215.7 | -38.5 ± 1.5 |
| 352.1 | 145.5 | -28.0 ± 1.5 |

Based on the Curie–Weiss behavior of $\chi(T)$, the $d\ln\chi/dP$ is assumed to be predominantly governed by the pressure dependence of the paramagnetic Curie temperature Θ :

$$\frac{d\ln\chi}{dP} = \frac{d\ln C}{dP} + \frac{1}{(T - \Theta)} \frac{d\Theta}{dP} \approx \frac{\chi}{C} \frac{d\Theta}{dP} \quad (2)$$

where the Curie constant C is close to that of free Gd^{3+} ion value and expected to be pressure independent. According to Eq. (2), the value of pressure derivative of Θ was evaluated from a slope of the linear approximation of the $d\ln\chi/dP$ vs χ dependence in Fig. 3. The derivative was found to be $d\Theta/dP = -14.9 \pm 0.3$ K/GPa, which is in excellent agreement with the most reliable data for polycrystalline sample of Gd from Ref. [10], $dT_C/dP = -14.8 \pm 0.2$ K/GPa. Using the experimental bulk modulus value $B = 39 \pm 1$ GPa for Gd [11], one obtains the corresponding volume derivative, $d\ln\Theta/d\ln V = 1.97 \pm 0.08$.

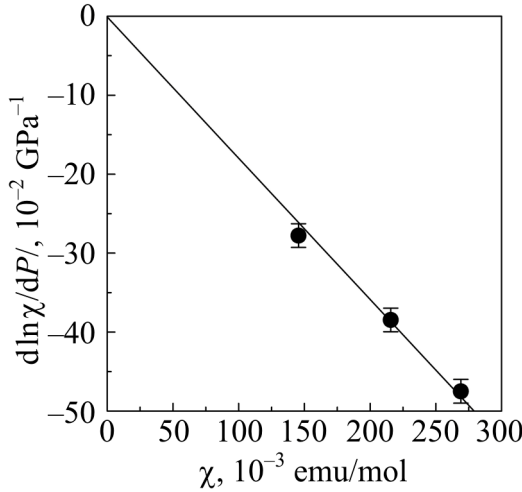


Fig. 3. Dependence of the pressure derivative $d \ln \chi / dP$ for Gd on the corresponding magnetic susceptibility at different temperatures

3. Computational details and results

In order to analyze the experimental data on the pressure effects, the volume-dependent electronic structures and magnetic properties of Gd were calculated *ab initio*. For these calculations we employed a full-potential relativistic linear muffin-tin orbital method (FP-LMTO, code RSPT [12–14]), and also the LMTO method in atomic sphere approximation (LMTO-ASA code, see Refs. [15,16]. The local spin density approximation (LSDA) of Ref. [17] was employed. In the FP-LMTO calculations the basis set for Gd included $6s$, $6p$, $5d$, and $5p$ orbitals, with the $5p$ orbitals treated as pseudo-valence states. In both FP-LMTO and LMTO-ASA approaches, the $4f$ states were treated fully relativistically as spin polarized open core states, which contribute to the total spin density, but do not hybridize with conduction electrons. The use of this approach was justified by successful description of the FM ground state and the Fermi surface of HCP Gd [18,19].

In the framework of a simple mean-field theory (see Refs. [15,16,20] and references therein), the Curie temperature of the rare-earth metal can be described by a functional relation of the form:

$$k_B T_C \propto \chi_d^{\text{eff}} J_{4f5d}^2 (g_J - 1)^2 J(J+1). \quad (3)$$

Here χ_d^{eff} is the effective d -band spin susceptibility, g_J is the Lande factor, J_{4f5d} is the local $4f$ - $5d$ exchange integral:

$$J_{4f5d} = \int g(p(r)) \phi_{4f}(r)^2 \phi_{5d}(r)^2 dr, \quad (4)$$

where $\phi_{4f}(r)$ and $\phi_{5d}(r)$ are the partial wave functions, and $g(p(r))$ is a functional of the electronic density [17]. In this work we used Eq. (3) in order to determine whether the simple mean-field theory is relevant to describe experimental data on the pressure effects on T_C in Gd. In order to evaluate the effective d -band susceptibility entering Eq. (3), we carried on *ab initio* calculations of the exchange enhanced spin susceptibility for Gd in the PM state. Within a modified FP-LMTO

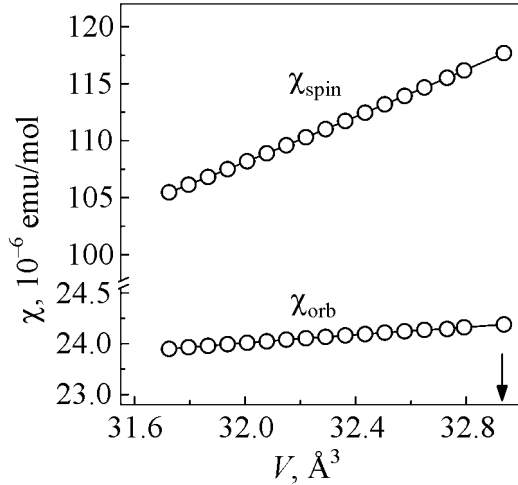


Fig. 4. Calculated dependencies of the main contributions to the magnetic susceptibility of Gd on the atomic volume. Arrow marks the experimental value of volume at ambient pressure

method [13], the effect of external magnetic field H was taken into account by means of the Zeeman operator $H(2\hat{s} + \hat{l})$ included in the FP-LMTO Hamiltonian.

The self-consistent calculations of the field-induced spin and orbital magnetic moments were carried out in an external magnetic field of 10 T. That allowed determining of the corresponding contributions χ_{spin} and χ_{orb} to the paramagnetic susceptibility. These calculations were performed for a number of lattice parameters a close to the experimental one. This provided the behavior of χ_{spin} and χ_{orb} in Gd for varying atomic volumes at the fixed experimental HCP lattice parameters ratio, $c/a = 1.59$.

The results of calculations are shown in Fig. 4. It should be noted that the calculated total paramagnetic susceptibility of Gd, $\chi = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}} \approx 142 \cdot 10^{-6}$ emu/mole, corresponding to the experimental lattice parameters at ambient pressure, is consistent with the experimental room temperature values of χ for related series of metallic Y, La and Lu which amount (in the same units) to 190, 100 and 180, respectively [21].

Based on the calculated dependence $\chi_{\text{spin}}(V)$ for PM Gd, the pressure derivative of χ_{spin} was evaluated and compiled in Table 2. In order to convert the calculated volume derivative into the pressure one, we used the experimental bulk modulus value for Gd ($B = 39$ GPa [11]).

For calculation of the pressure dependence of the local J_{4f5d} exchange integral (4) of Gd, we employed the atomic sphere approximation (LMTO-ASA) within the open core approach for 4f states of Gd, in line with Refs. [15,16]. The calculated J_{4f5d} is about $7 \cdot 10^{-3}$ Ry, and its pressure derivative is also listed in Table 2.

Table 2

Pressure derivatives of magnetic parameters for Gd

| Derivative, 10^{-2} GPa $^{-1}$ |
|--|
| Calculated |
| $d\ln\chi_{\text{spin}}/dP = -7.3$ |
| $d\ln J_{4f5d}/dP = 1.3$ |
| $d\ln T_C/dP = -4.7$ |
| Experimental |
| $d\ln\Theta/dP = -5.05 \pm 0.10$ (present work) |
| $d\ln T_C/dP = -4.78 \pm 0.07$ (single crystal) [10] |
| $d\ln T_C/dP = -5.05 \pm 0.07$ (polycrystal) [10] |

Note. Calculations are done for the PM state.

4. Discussion

According to Eq. (3), the pressure dependence of the Curie temperature of Gd can be represented as:

$$\frac{d\ln T_C}{dP} = 2 \frac{d\ln J_{4f5d}}{dP} + \frac{d\ln \chi_{\text{spin}}}{dP}. \quad (5)$$

By substituting in Eq. (3) the calculated pressure derivatives of J_{4f5d} and χ_{spin} from Table 2, we obtained theoretical estimations of $d\ln T_C/dP$, which are also given in Table 2. The estimated value $d\ln T_C/dP = -4.7 \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ is in agreement with the present experimental value $d\ln \Theta/dP = -(5.05 \pm 0.10) \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$, as well as with the literature data (see Table 2). This supports the validity of the functional relation (3). The agreement also points to a predominant participation of the itinerant $5d$ -electrons in the indirect exchange interaction for Gd. Therefore, the magnetic ordering and peculiar magnetic properties of Gd can be hardly explained within the simple RKKY coupling scheme.

The obtained pressure derivative for the paramagnetic Curie temperature of Gd can be used for evaluation of a spontaneous volume change due to magnetic ordering, $\Delta V/V \equiv \omega_m(T)$, which is related to the squared molar magnetic moment $M^2(T)$ (see Ref. [22] and references therein):

$$\omega_m(T) = \frac{c}{B} M^2(T). \quad (6)$$

Here B is the bulk modulus, and c is the magnetoelastic coupling constant. The latter can be determined for PM Gd within the phenomenological relation [22]:

$$\frac{c}{B} = -\frac{1}{2V\chi} \frac{d\ln \chi}{dP}, \quad (7)$$

where χ and V are the molar susceptibility and volume, respectively. From Eq. (2) it follows:

$$\frac{1}{\chi} \frac{d\ln \chi}{dP} = \frac{1}{C} \frac{d\Theta}{dP}. \quad (8)$$

By using the experimental values of $d\Theta/dP = -14.9 \text{ K/GPa}$, the Curie constant $C = 8.36 \text{ K} \cdot \text{emu/mole}$ and $V = 19.9 \text{ cm}^3$, one estimates c/B value to be equal

$$\frac{c}{B} = -\frac{1}{2VC} \frac{d\Theta}{dP} = (4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-12} (\text{emu/mole})^{-2}. \quad (9)$$

The substitution of the evaluated c/B value and the experimental molar magnetic moment of Gd at $T \rightarrow 0$, $M(0) \approx 4.2 \cdot 10^4 \text{ emu/mole}$ ($7.63 \mu_B$ per Gd atom [3]), in Eq. (6) yields the volume change under magnetic transition to be $\omega_m(0) \sim 0.8\%$. This estimate reasonably agrees with the experimental value $\omega_m(0) \sim 0.5\%$, which resulted from the thermal expansion measurements for Gd [2]. It can be noted, that our *ab initio* calculations of the difference between equilibrium atomic volu-

mes for FM and PM states of Gd ($(V_{\text{FM}} - V_{\text{PM}})/V_{\text{FM}} \approx 0.7\%$) also provided a qualitative agreement with the experimental value of magnetovolume effect.

5. Summary

Measurements of the pressure effect on magnetic susceptibility of Gd in its PM state provided a new experimental method to study the pressure dependence of the Curie temperature. The *ab initio* calculated spin susceptibility and exchange integral were employed to analyze pressure dependence of magnetic properties of Gd within the mean-field approach (3). By this way the reasonable description of the observed uniform pressure effect on T_C was obtained, indicating the decisive role of 5*d*-electrons in the indirect exchange interaction.

However, the mean-field approach (3) leads to overestimated values of T_C . This disagreement is probably related to the assumption that only non-magnetic spin-degenerate states are present above T_C . Also spin fluctuations are obviously of a substantial significance in determining the magnetic properties of heavy rare-earth systems with ferromagnetic ordering.

The magnetovolume effect studies can be applied in future investigations as a useful tool for identification in magnetic systems of the hierarchies of exchange interactions and effects of the magnetic moments disorder. The recent theoretical approaches, using a Monte Carlo simulation [19], seem promising, but require further exploration to shed light on the nature of magnetism and its pressure dependence in the rare-earth systems.

1. J. Jensen, A.R. Mackintosh, Rare Earth Magnetism, Clarendon, Oxford (1991).
2. A. Lindbaum, M. Rotter, in: Handbook of Magnetic Materials, K.H.J. Buschow (Ed.), Elsevier, Amsterdam (2002), vol.14, chap. 5, p. 3.
3. L. Roeland, G.J. Cock, F.A. Muller, A.C. Moleman, K.A. McEwen, R.G. Jordan, D.W. Jones, J. Phys. F: Met. Phys. **5**, L233 (1975).
4. D.D. Jackson, V. Malba, S.T. Weir, Phys. Rev. **B71**, 184416 (2005).
5. D.B. McMahan, A.L. Stevens, Phys. Rev. **139**, A682 (1965).
6. H. Bartholin, D. Bloch, Phys. Rev. **188**, 845 (1969).
7. H. Bartholin, J. Beille, D. Bloch, P. Boutron, J.L. Feron, J. Appl. Phys. **42**, 1679 (1971).
8. A.S. Panfilov, Yu.Ya. Pushkar', Physics and Technics of High Pressures **8**, № 3, 5 (1998) (in Russian).
9. A.S. Panfilov, Yu.Ya. Pushkar', Low Temp. Phys. **28**, 789 (2002).
10. H. Bartholin, D. Bloch, J. Appl. Phys. **39**, 889 (1968).
11. T.E. Scott, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths-Metals, K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Eds.), Elsevier, Amsterdam (1978), vol. 1, chap. 8, p. 591.
12. J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, A. Grechnev, Full-Potential Electronic Structure Method, Springer, Berlin, (2010).
13. G.E. Grechnev, R. Ahuja, O. Eriksson, Phys. Rev. **B68**, 64414 (2003).
14. G.E. Grechnev, Low Temp. Phys. **35**, 638 (2009).

15. *L. Severin, T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson*, Phys. Rev. **B48**, 13547 (1993).
16. *K.H.J. Buschow, G.E. Grechnev, A. Hjelm, Y. Kasamatsu, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev*, J. Alloys Compd. **244**, 113 (1996).
17. *U. von Barth, L. Hedin*, J. Phys. **C5**, 1629 (1972).
18. *A.C. Jenkins, W.M. Temmerman, R. Ahuja, O. Eriksson, B. Johansson, J. Wills*, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 10441 (2000).
19. *S. Khmelevskiy, T. Khmelevska, A.V. Ruban, P. Mohn*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 326218 (2007).
20. *M. Richter*, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 1017 (1998).
21. *F.H. Spedding, J.J. Croat*, J. Chem. Phys. **59**, 2451 (1973).
22. *T.F.M. Kortekaas, J.J.M. Franse*, J. Phys. F: Met. Phys. **6**, 1161 (1976).

A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, A.V. Logosha, I.P. Zhuravleva

PRESSURE EFFECT ON MAGNETIC PROPERTIES OF GADOLINIUM IN PARAMAGNETIC STATE

Gadolinium is usually considered as a model system, where the half-filled 4*f* shell provides localized spin-only magnetic moments, which are widely believed to be ordered by means of RKKY type exchange interaction. However, among the heavy rare earth metals, Gd is the only metal which is ferromagnetic down to the liquid helium temperature, and this is not described by the RKKY theory. It is also surprising, that in HCP Gd the easy axis of low temperature magnetization is directed at an angle about 20° from the *c*-axis, exhibiting the preferred orientation of the magnetization. With increasing pressure, the crystal structure of Gd changes in the order HCP-(Sm-type)-DHCP-FCC. Therefore, further detailed experimental and theoretical studies of high pressure effects on magnetic properties and phase transitions in gadolinium (and other rare earths) are required to shed more light on mechanisms of magnetic ordering and electronic structure transformations, the nature and extent of which are not clear.

In this report we are mostly focused on refinement of the experimental dependence of the magnetic transition temperature T_C on pressure under pure hydrostatic (gaseous) conditions. Unlike previously used methods, we employed a new procedure, based on the measurement of pressure effect on the dc magnetic susceptibility of Gd in the paramagnetic state at temperatures above T_C . The dc paramagnetic susceptibility of Gd was measured in the temperature range of 295–365 K and under hydrostatic pressure up to 0.16 GPa, yielding values of the paramagnetic Curie temperature Θ and its pressure derivative. Also we explored a possibility to describe pressure effects on magnetism of Gd within simple mean-field approaches, which are based on *ab initio* electronic structure calculations. Based on the results of electronic structure calculations within the density functional theory, the experimental behavior of Θ under pressure was described in the framework of mean-field like approach.

Keywords: gadolinium, electronic structure, magnetic susceptibility, Curie temperature, high pressure

PACS: 62.50.+p, 72.20.-i

О.Л. Хейфец, К.С. Пинигина, А.В. Тебеньков, А.Л. Филиппов,
Э.Ф. Шакиров, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ
НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ
(PbSe)_x(AgAsSe₂)_{1-x} ($x = 0.5, 0.9$)

Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620000, Россия

Статья поступила в редакцию 3 октября 2012 года

В рамках поиска материалов, сочетающих ионную проводимость с сегнетоэлектрическими свойствами, были синтезированы халькогениды (PbSe)_x(AgAsSe₂)_{1-x} ($x = 0.5, 0.9$). Проведены исследования их электрических свойств в области частот до 200 кГц при давлениях до 48 GPa и магнитных полях до 1 Т с применением метода импедансной спектроскопии. Определены области существенных изменений электрических свойств.

Ключевые слова: высокие давления, сегнетоэлектрики, магнитное поле, импедансная спектроскопия

У рамках пошуку матеріалів, які поєднують іонну провідність з сегнетоелектричними властивостями, було синтезовано халькогеніди (PbSe)_x(AgAsSe₂)_{1-x} ($x = 0.5, 0.9$). Проведено дослідження їхніх електричних властивостей в області частот до 200 кГц при тисках до 48 GPa і магнітних полях до 1 Т із застосуванням методу імпедансної спектроскопії. Визначено області суттєвих змін електричних властивостей.

Ключові слова: високі тиски, сегнетоелектрики, магнітне поле, імпедансна спектроскопія

Одним из направлений исследований на кафедре физики низких температур ИЕН УрФУ является изучение свойств многокомпонентных халькогенидов в условиях экстремальных воздействий на вещество. Среди большого числа исследованных материалов [1–10] особый интерес представляют соединения в системе Ag–Pb–As–Se, в которых при нормальном давлении были обнаружены сегнетоэлектрические свойства [5,8–10]. Изучение свойств сегнетоэлектрических материалов в широких диапазонах давлений позволяет выявить изменения кристаллической решетки и электронной структуры, открывает возможности создавать на их основе датчики физических параметров.

Данная работа посвящена исследованию электрических свойств образцов $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ с $x = 0.5, 0.9$ при давлениях до 48 ГПа в области частот 1–200 кГц и при магнитных полях от 0.1 до 1 Т. Испытания проведены при температуре 300 К.

По данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные материалы представляют собой смесь двух фаз – PbSe и AgAsSe₂.

Для генерации давлений до 48 ГПа использовали камеру высокого давления с наковальнями типа «закругленный конус–плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо» [11]. Электрические свойства образцов исследовали с помощью измерителя-анализатора импеданса RLC-2010. При измерениях на постоянном токе сопротивление определяли по падению напряжения на образце. Обнаружено, что при нормальном давлении образцы проявляют сегнетоэлектрические свойства.

Были исследованы барические зависимости относительного изменения сопротивления при нагружении и снятии нагружения для образцов $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ с $x = 0.5$ и 0.9. Заметно резкое убывание сопротивления в области давлений 24–26 ГПа для $x = 0.5$ и 14–16 ГПа для $x = 0.9$ как при нагружении, так и при снятии нагружения с образцов (рис. 1). Сопротивление при нагружении больше, чем при снятии нагружения.

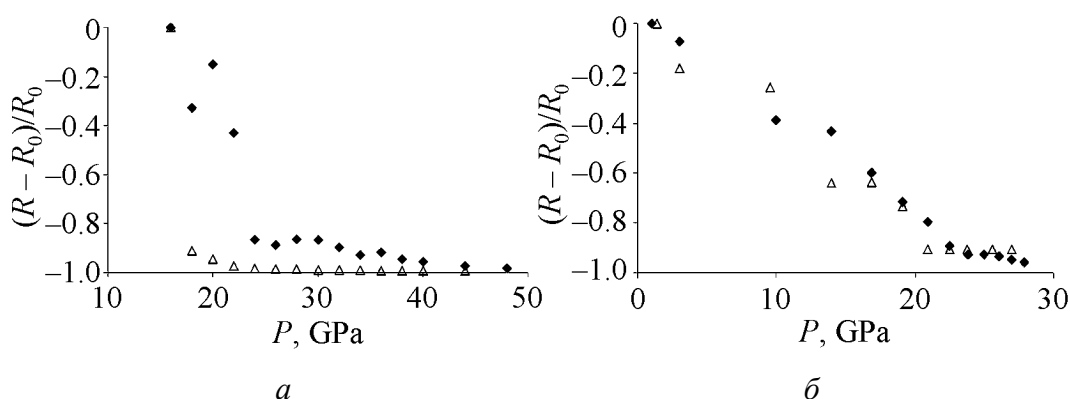


Рис. 1. Барические зависимости относительного изменения сопротивления $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ с $x = 0.5$ (а) и $x = 0.9$ (б) при постоянном токе: \blacklozenge – при нагружении, \triangle – при снятии нагрузки

Измерения на постоянном токе проводили в условиях приложения магнитного поля и при его отсутствии. Было установлено, что поведение сопротивления и в магнитном поле, и при его отсутствии аналогично (рис. 2, образец с $x = 0.9$). Сопротивление резко падает в области давлений 16–18 ГПа. Для образца с $x = 0.5$ зависимости сопротивления от давления имеют аналогичный вид, однако резкое падение сопротивления происходит только в областях давлений 22–26 ГПа. При разных давлениях сопротивление обоих образцов в поле меняется слабо (см., напр., рис. 3), что говорит о том, что магнитное поле практически не оказывает заметного влияния на образцы.

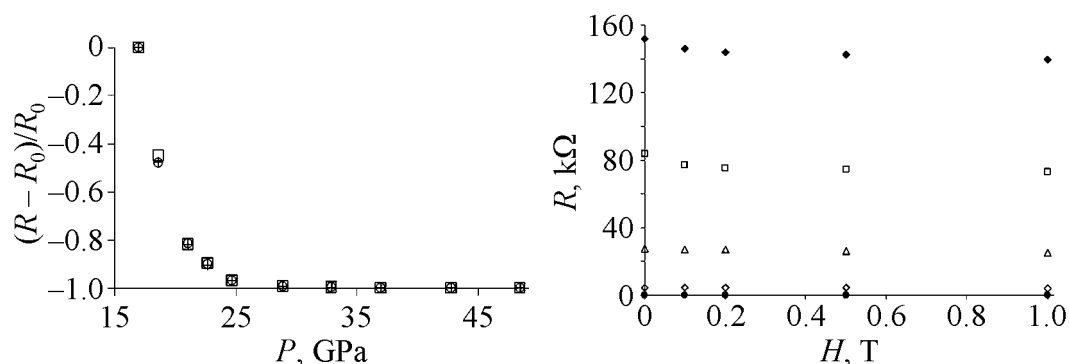


Рис. 2. Барические зависимости относительного изменения сопротивления $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ($x = 0.9$) в разных магнитных полях H , Т: \square – 0, \circ – 0.5, $+$ – 1

Рис. 3. Зависимости сопротивления $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ($x = 0.9$) от величины магнитного поля при разных давлениях P , GPa: \blacklozenge – 17, \square – 18.6, \triangle – 21.1, \diamond – 24.7, \bullet – 37

Такое поведение сопротивления может быть связано с существованием в образцах фазового перехода. Последний может быть обусловлен изменениями в структуре или в электронной подсистеме.

Был детально исследован импеданс образцов в областях давлений, где предположительно существуют фазовые переходы. Измерения проведены в отсутствие магнитного поля и в магнитных полях от 0.1 до 1 Т при нагружении образца. Измерены и проанализированы годографы импеданса в областях частот 1–200 кГц и магнитных полей 0.1–1 Т.

Из анализа годографов импеданса было обнаружено, что мнимая и действительная части импеданса убывают с ростом давления для составов как с $x = 0.5$, так и с $x = 0.9$. В областях давлений 22–24 и 16–18 GPa наблюдаются изменения на низкочастотной части годографов для $x = 0.5$ и 0.9 соответственно.

Барические зависимости относительного изменения сопротивления образца с $x = 0.5$ в разных магнитных полях приведены на рис. 4. Видно, что в некоторых областях давлений наблюдаются изменения в поведении сопротивления (наличие минимума и максимума на кривой). Аналогичное поведение обнаружено на зависимостях мнимой части импеданса и тангенса угла диэлектрических потерь. Изменения наблюдаются в тех же областях, где, по данным исследований при постоянном токе, происходит резкое изменение сопротивления. Такое поведение электрических характеристик в магнитном поле обычно связано с возникающим в этой области фазовым переходом.

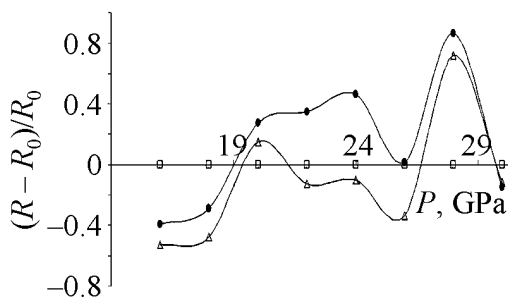


Рис. 4. Барические зависимости относительного изменения сопротивления $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ($x = 0.5$) в разных магнитных полях H , Т: \square – 0, \blacksquare – 0.5, \triangle – 1; частота 200 кГц

На существование фазового перехода указывает также изменение времени релаксации (определялось из зависимостей сопротивления от времени при измерениях при постоянном токе) в областях давлений 22–26 и 14–18 ГПа в $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ для $x = 0.5$ и 0.9 соответственно.

Было проведено сравнение областей существенных изменений электрических свойств изученных материалов с другими образцами из системы $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ (таблица).

Таблица

Области давлений ΔP , при которых наблюдаются существенные изменения электрических свойств образцов в системе $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$

| Величина x | ΔP , ГПа |
|-------------------------------|------------------|
| 0.5 (однофазный образец) [10] | 1.5–2, 31–32 |
| 0.5 | 24–26 |
| 0.7 [8] | 22–26 |
| 0.8 [9] | 18–22 |
| 0.9 | 16–18 |

В результате исследований были сделаны выводы: в соединениях $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ с $x = 0.5$ и 0.9 существуют фазовые переходы при давлениях соответственно 24–26 и 16–18 ГПа.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

1. E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, L.L. Nugaeva, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, Solid State Ionics **146**, 415 (2002).
2. О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, О.А. Шабашова, А.Н. Бабушкин, АЭЭ **5**, 56 (2007); там же, с. 40.
3. О.Л. Хейфец, Э.Ф. Шакиров, Н.В. Мельникова, А.Л. Филиппов, Л.Л. Нугаева, Физика и техника полупроводников **46**, 996 (2012).
4. О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, А.Л. Филиппов, Э.Ф. Шакиров, А.Н. Бабушкин, Л.Л. Нугаева, ФТТ **54**, 1466 (2012).
5. О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева, ЖТФ **77**, 90 (2007).
6. О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, О.А. Шабашова, Н.В. Мельникова, ФНТ **33**, 374 (2007).
7. О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова и др., Изв. РАН. Сер. физ. **76**, 400 (2012); там же, с. 437.
8. О.Л. Хейфец, А.В. Тебеньков, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, Сборник трудов симпозиума «Свойства веществ при высоких давлениях и температурах. Физика, геология, механика, химия», Ростов-на-Дону (2011), с. 220.
9. О.Л. Хейфец, А.В. Тебеньков, А.Л. Филиппов, Э.Ф. Шакиров, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, ФТВД **21**, № 2, 14 (2011).

10. O.L. Kheifets, N.V. Melnikova, L.A. Saipulaeva, A.G. Alibekov, A.Yu. Mollaev, A.N. Babushkin, G.V. Tikhomirova, High Pressure Research **29**, 261 (2009).
11. F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun, High Temperatures–High Pressures **6**, 499 (1974).

O.L. Kheifets, K.S. Pinigina, A.V. Tebenkov, A.L. Filippov, E.F. Shakirov, N.V. Melnikova, A.N. Babushkin

EFFECTS OF HIGH PRESSURES AND MAGNETIC FIELDS ON ELECTRIC PROPERTIES OF THE $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ($x = 0.5, 0.9$) CHALCOGENIDES

One of the areas of research at the department of low-temperature physics of IEN UrFU is the study of properties of multi-component chalcogenides under extreme exposures. This article is devoted to the effect of high pressure on the electrical properties of the $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ($x = 0.5, 0.9$) samples, which are ferroelectrics at normal pressure. Tests were carried out at the temperature of 300 K, pressures up to 48 GPa, the frequencies of 1–200 kHz, magnetic fields up to 1 T.

According to the X-ray structural analysis, the synthesized materials are mixtures of two phases, i.e. PbSe and AgAsSe₂. For generation of pressures up to 48 GPa, high-pressure chamber was used with anvils of the «rounded cone–plane» made of polycrystalline diamond «carbonado». Electrical properties of the samples were studied by means of measuring impedance-analyzer RLC-2010.

The studies identified regions of significant changes in the electrical properties of materials under high pressure, possible related to the existence of phase transitions in the samples.

Comparisons were made of the regions of significant changes of the electrical properties of the materials studied with other samples from the system $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$.

As a result, the following conclusions are made:

In compounds $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ($x = 0.5, 0.9$), there exist phase transitions at pressures of 24–26 GPa for $x = 0.5$ and 16–18 GPa for $x = 0.9$, respectively. As compared with the single phase AgGeAsSe₃ sample, the region of the phase transition is shifted to lower pressures (for $(\text{PbSe})_{0.5}(\text{AgAsSe}_2)_{0.5}$). The increase in the share of PbSe phase reduces the pressure of the existence of the phase transition.

Keywords: high pressure, ferroelectrics, magnetic field, impedance spectroscopy

Fig. 1. Baric dependences of the relative change of resistance of $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ with $x = 0.5$ (a) and $x = 0.9$ (b) on dc : ♦ – under loading, Δ – after unloading

Fig. 2. Baric dependences of the relative change of resistance of $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ($x = 0.9$) at varied magnetic field H , T: □ – 0, ○ – 0.5, + – 1

Fig. 3. Magnetic field dependences of resistance of $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ($x = 0.9$) at varied pressure P , GPa: ♦ – 17, □ – 18.6, Δ – 21.1, ◇ – 24.7, • – 37

Fig. 4. Baric dependences of the relative change of resistance of $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ($x = 0.5$) at varied magnetic field H , T: □ – 0, ■ – 0.5, Δ – 1; frequency 200 kHz

PACS: 61.85.Rx, 61.46.Hk, 68.55.A, 81.10.Aj

С.Г. Рассолов, В.И. Ткач, В.В. Максимов, О.В. Коваленко,
Т.Н. Моисеева, В.В. Попов

ЗАРОЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ Al В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Al_{87}Ni_8Y_5$ ПРИ НАГРЕВЕ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ

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

Статья поступила в редакцию 6 декабря 2012 года

Методами рентгенографического анализа, резистометрии и измерения микротвердости исследован процесс формирования нанокompозитной структуры в аморфном сплаве $Al_{87}Ni_8Y_5$ при нагреве со скоростью 5 K/min. Из сопоставления экспериментально измеренных изменений среднего размера нанокристаллов и их объемной доли установлено, что при повышении температуры нагрева скорость зарождения нанокристаллов Al изменяется по кривой с максимумом. Показано, что наблюдаемые изменения скорости зарождения могут быть удовлетворительно описаны в рамках классической модели гомогенного зарождения с учетом снижения термодинамической движущей силы превращения, обусловленного обогащением остаточной аморфной матрицы легирующими элементами. Установлено, что инициация процесса зарождения в ходе предварительного нагрева приводит к увеличению (на ~ 9.5%) микротвердости образцов с нанокompозитной структурой.

Ключевые слова: аморфные сплавы, нанокристаллизация, скорость зарождения, диффузионно-контролируемый рост, термодинамическая движущая сила, микротвердость

За методами рентгенографічного аналізу, резистометрії та вимірювання мікротвердості досліджено процес формування нанокompозитної структури в аморфному сплаві $Al_{87}Ni_8Y_5$ при нагріванні зі швидкістю 5 K/min. Із зіставлення експериментально виміряних змін середнього розміру нанокристалів і їхньої об'ємної частки встановлено, що при підвищенні температури нагрівання швидкість зародження нанокристалів Al змінюється по кривій з максимумом. Показано, що зміни швидкості зародження, які спостерігаються, можуть бути задовільно описані в рамках класичної моделі гомогенного зародження з урахуванням зниження термодинамічної рушійної сили перетворення, що обумовлено збагаченням залишкової аморфної матриці легуючими елементами. Встановлено, що ініціація процесу зародження в процесі попереднього нагріву призводить до збільшення (на ~ 9.5%) мікротвердості зразків з нанокompозитною структурою.

Ключові слова: аморфні сплави, нанокристалізація, швидкість зародження, дифузійно-контрольований ріст, термодинамічна рушійна сила, мікротвердість

1. Введение

Высокий уровень физических свойств (магнитно-мягких в сплавах на основе Fe [1] и прочностных в сплавах на основе Al [2]) материалов с аморфно-кристаллическими нанокомпозитными структурами, представляющими собой распределенные в аморфной матрице нанокристаллы с размерами от 5 до 30 nm и объемной плотностью 10^{21} – 10^{24} m⁻³, вызвал большой интерес к исследованиям процессов их формирования. Основным способ получения нанофазных композитов – частичная кристаллизация аморфных прекурсоров, которая позволяет контролировать структурные параметры (размеры нанокристаллов и их объемную долю) и, следовательно, физические свойства аморфно-кристаллических структур.

Очевидно, что необходимыми условиями формирования нанокомпозитных структур являются высокие скорости зарождения и низкие скорости роста кристаллических фаз. Анализ, проведенный Кестером [3], показал, что наибольшей склонностью к образованию нанофазных композитов обладают металлические стекла, кристаллизующиеся по так называемому первичному механизму, в процессе которого в аморфной матрице образуются кристаллы с составом, отличающимся от состава матрицы. Рост кристаллитов по этому механизму происходит с вытеснением атомов нерастворимых компонентов в матрицу, в результате чего вокруг каждого растущего кристаллита образуется оболочка, обогащенная легирующими элементами (диффузионная зона). Формирование диффузионных зон затрудняет поступление атомов базового элемента к поверхности кристаллитов, вследствие чего скорость их роста, контролируемая объемной диффузией, является снижающейся функцией времени [4].

Проведенный в [4] анализ диффузионно-контролируемого роста относится к случаю свободно растущего кристалла, однако в случае высокой плотности растущих кристаллитов контакт их диффузионных зон («мягкое» столкновение [5]) приводит к дополнительному снижению скорости роста вплоть до нулевого значения [6]. Формирование диффузионных зон вокруг нанокристаллов Al в процессе кристаллизации аморфных сплавов на основе Al [7,8] наблюдалось экспериментально, и к настоящему времени разработан ряд аналитических и численных теоретических моделей, описывающих процесс диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов в условиях «мягкого» столкновения [5,9,10].

В то же самое время механизмы процесса формирования высокой объемной плотности нанокристаллов в аморфной матрице остаются до настоящего времени дискуссионными. В частности, ряд исследователей считают, что в процессе закалки расплава формируются зародыши нанокристаллов [9], наличие которых в структуре аморфных фаз подтверждено экспериментально [11]. Однако анализ структурных изменений показал, что в процессе формирования нанокомпозитной структуры плотность нанокристаллов возрастает, причем наиболее интенсивно – на начальных стадиях [8,11,12], что однозначно свидетельствует о наличии нестационарного процесса зарождения в аморфной фазе. Исходя из анализа распределения нанокристаллов по размерам, авторы работы [13] сделали вывод, что зарождение происходит по гетерогенно-

му механизму, а его высокая скорость на начальных этапах обусловлена наличием в аморфной фазе обогащенных Al кластеров, на которых формируются зародыши. Действительно, такого рода концентрационные флуктуации наблюдались в структуре ряда аморфных сплавов (например, $\text{Al}_{89}\text{Ni}_6\text{La}_5$ [8] и $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ [12]). Однако если в первом из этих сплавов плотность обогащенных Al областей была такой же, как и нанокристаллов в нанокompозитной структуре ($\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$), то во втором она была существенно выше и составляла $10^{24} - 10^{25} \text{ м}^{-3}$, т.е. центром зарождения должен быть 1 из 1000 кластеров.

Очевидно, что непосредственная информация о характере процесса зарождения может быть получена из оценок скорости этого процесса, однако число таких исследований для нанокристаллизации весьма ограничено. В частности, в работе [14] было установлено, что в изотермических условиях скорость зарождения нанокристаллов Al в аморфном сплаве $\text{Al}_{82}\text{Sm}_8$ снижается практически экспоненциально со временем отжига, а при непрерывном нагреве частота зародышеобразования нанокристаллов $\alpha\text{-FeCo}$ в металлических стеклах CoFeMnNbB изменяется в зависимости от температуры по кривой с максимумом [15]. Однако в работах [14,15] не обсуждалась физическая природа наблюдаемых изменений скорости зарождения, и ее оценки были сделаны только по изменениям доли закристаллизованного объема без учета роста (что противоречит выводам ряда работ (напр., [9,16]) о доминирующем вкладе процесса роста в кинетику нанокристаллизации).

Исходя из сказанного, в настоящей работе была поставлена задача – оценить скорость зарождения нанокристаллов Al в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ по совокупности изменений доли закристаллизованного объема и размеров нанокристаллов. Выбор объекта исследования обусловлен относительно высокой склонностью этого сплава к аморфизации, наибольшим приростом микротвердости в процессе нанокристаллизации [17] и наличием значений эффективного коэффициента диффузии, контролирующего нанокристаллизацию [18]. Анализ проводили для условий непрерывного нагрева, что позволило избежать неопределенностей в нахождении структурных параметров нанофазных композитов, связанных с их изменениями в процессе прогрева образцов до температур изотермических выдержек.

2. Материалы и методы исследования

Слиток массой 50 g сплава номинального состава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ готовили дуговой плавкой в атмосфере чистого Ar из химически чистых элементов (Al – 99.99 wt%, Y – 99.5 wt% и Ni – 99.96 wt%). Образцы с аморфной структурой получали в форме лент толщиной $50 \pm 3 \text{ мкм}$ методом спиннингования расплава в атмосфере He [17].

Структурные изменения, происходящие в аморфных лентах, подвергнутых нагреву до различных температур, изучали рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3М в Co K_α -излучении ($\lambda = 0.179 \text{ нм}$). На дифракционных картинах нанофазных композитов в угловом диапазоне аморфного гало

выделяли вклады от остаточной аморфной матрицы и нанокристаллов Al, по отношению площадей которых (A_a и A_{cr} соответственно) оценивали долю кристаллической фазы $X = A_{cr}/(A_{cr} + A_a)$ [19]. Размеры нанокристаллов L оценивали по полуширине линий (111) и (200) по соотношению $L = \lambda/B\cos\theta$ [20], а их объемную плотность рассчитывали из выражения $N = 6X/(\pi L^3)$.

О кинетике нанокристаллизации при скорости нагрева 5 K/min судили по изменениям электросопротивления R (стандартный четырехзондовый потенциометрический метод на постоянном токе) с автоматической регистрацией в компьютере значений падения напряжения, измеренных при двух направлениях тока. Кинетическую кривую $X(T)$ строили путем нормализации значений $R(T)$ на долю нанокристаллов, измеренную в образце, нагретом до температуры завершения процесса нанокристаллизации.

Микротвердость образцов измеряли с помощью стандартного прибора ПМТ-3 (нагрузка 0.29 N, время выдержки 10 s) с погрешностью $\pm 1.5\%$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследованные в работе быстроохлажденные ленты сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$ были пластичными и по данным рентгенографического анализа (вставка на рис. 1) имели аморфную структуру. Согласно результатам резистометрического анализа переход аморфной фазы в равновесное кристаллическое состояние при нагреве со скоростью 5 K/min начинается при температуре $T_{ons} = 484$ K и происходит в три четко выраженные стадии (рис. 1), на первой из которых в диапазоне температур 484–570 K формируется нанокompозитная структура. Расшифровка дифрактограммы образца, подвергнутого нагреву до 570 K (вставка на рис. 1), показала, что средние размеры нанокристаллов Al составляют 17 ± 1 nm, их относительная доля – 0.48, а объемная плотность – $1.87 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. При более высоких температурах в остаточной аморфной матрице происходят процессы формирования равновесных интерметаллических соединений и рост нанокристаллов Al [17].

Исследования структуры образцов, нагретых до различных температур в диапазоне 484–570 K, показали, что при повышении температуры нагрева средние размеры нанокристаллов Al изменяются по кривой с насыщением (рис. 2), что наблюдалось и в других аморфных сплавах на основе Al [6,16]. В то же самое время, как видно из рис. 2, в интервале температур 550–570 K, в котором скорость роста нанокристаллов становится равной нулю, доля кристаллической фазы X продолжает увеличиваться. Это означает, что кинетика завершающего этапа нанокристаллизации аморфного сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$ контролируется процессом зарождения и, как было показано в работе [14], для случая $L = \text{const}$ скорость зарождения может быть приближенно оценена по изменениям $X(t)$, как

$$I(t) \approx \frac{3}{4\pi} \frac{1}{(L/2)^3} \frac{dX}{dt}. \quad (1)$$

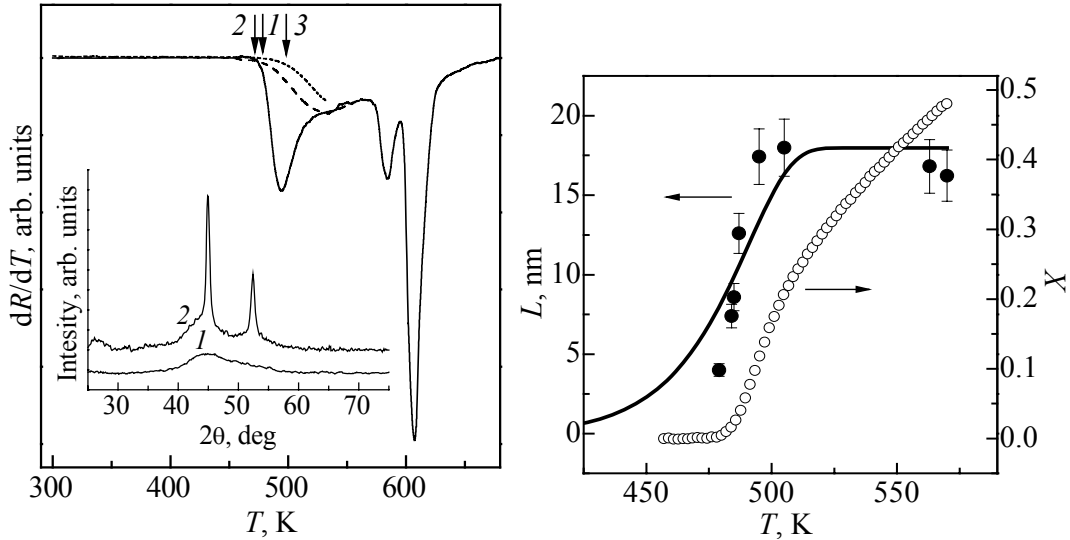


Рис. 1. Изменения производной электросопротивления в процессе нагрева со скоростью 5 K/min аморфных лент сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ в исходном состоянии (—) и подвернутых предварительному нагреву до температур 484 (---) и 518 K (····). Нумерованными стрелками отмечены температуры начала кристаллизации соответствующих образцов. На вставке: дифрактограммы лент в исходном состоянии (1) и после нагрева до 570 K (2)

Рис. 2. Изменения средних размеров нанокристаллов Al (●) и доли превращенного объема (○) в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ в процессе нагрева со скоростью 5 K/min. Сплошная линия – зависимость $L(T)$, рассчитанная по соотношению (3)

Несложно показать, что для случая нагрева с постоянной скоростью ($q_+ = dT/dt$) и учета вклада роста нанокристаллов в долю превращенного объема соотношение (1) преобразуется к виду

$$I(T) \approx \frac{3}{4\pi} \frac{q_+}{r_H^3(T)} \frac{dX}{dT}, \quad (2)$$

где $r_H = L/2$ – радиус нанокристалла. В принципе, представленные на рис. 2 экспериментальные данные позволяют оценить значения скорости зарождения в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ при непрерывном нагреве, однако лишь для температур, при которых были измерены значения $L(T)$. Для более подробного анализа зависимости $I(T)$ экспериментально измеренная зависимость $L(T)$ была аппроксимирована соотношением

$$r_H(T) \approx \sqrt{2/3} \lambda_H r_S \left\{ 1 - \exp \left[-3\lambda_H D(T) t_{\text{eff}}(T) / r_S^2 \right] \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

которое, как было показано в работе [16], корректно описывает динамику изменения размеров нанокристаллов Al в аморфном сплаве AlNiCoGdYTb при непрерывном нагреве. Здесь $2r_S = 6/(\pi N^{1/3})$ – среднее расстояние между нанокристаллами, определенное в конце процесса нанокристаллизации; $D(T)$ – коэффициент диффузии, контролирующий рост нанокристаллов; $t_{\text{eff}}(T) =$

$= T^2/(Qq_+)$ – эффективное время термически активируемого неизотермического процесса; Q – энергия активации диффузии; $\lambda_H = [(C_I - C_M)/(C_I - C_P)]^{1/3}$ – параметр, зависящий от суммарной концентрации легирующих элементов в нанокристалле C_P , в аморфной матрице на границе растущего кристаллита C_I и вдали от нее C_M . С учетом того, что для сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ $C_M = 0.13$, а растущие нанокристаллы свободны от легирующих элементов ($C_P = 0$) и что $C_I = 2C_M - C_P$ [16], значение параметра λ составило 0.794.

Значения коэффициента диффузии рассчитывали непосредственно по эмпирическому уравнению $D(T) = 1.1 \cdot 10^{-3} \exp(-18320/T) \text{ м}^2/\text{с}$, установленному для исследуемого сплава в работе [18], а значение энергии активации из этого соотношения использовали для расчета $t_{\text{eff}}(T)$. Как видно из рис. 2, рассчитанная по уравнению (3) кривая $L(t)$ достаточно корректно описывает характер экспериментально определенных изменений среднего размера нанокристаллов Al. В свою очередь, подстановка расчетных значений $r_H(T)$ и результатов численного дифференцирования кривой $X(T)$ в соотношение (2) позволила оценить значения скорости зарождения нанокристаллов Al в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ при нагреве со скоростью 5 K/min, показанные точками на рис. 3. Следует отметить, что погрешность значений $I(T)$ обусловлена прежде всего наличием шума на экспериментальной кривой $X(T)$, содержащей более 20000 точек.

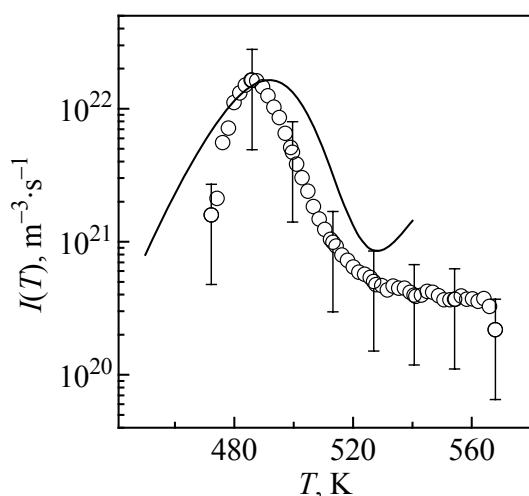


Рис. 3. Изменения скорости зарождения нанокристаллов Al в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ в процессе нагрева со скоростью 5 K/min, оцененные по экспериментальным данным (\circ) и рассчитанные по соотношению (4) (---)

Как видно из данных, приведенных на рис. 3, при повышении температуры нагрева скорость зарождения нанокристаллов Al возрастает, достигает максимальных значений порядка $1.6 \cdot 10^{22} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ в диапазоне температур 488–491 K, а к завершению процесса нанокристаллизации снижается до значений $\sim 10^{20} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Отметим, что характер изменений $I(T)$ (рис. 3) качественно согласуется с оценками скорости зарождения нанокристаллов α -Fe в аморфных сплавах CoFeMnNbB [15], а максимальное значение близко к оценке I_{max} ($\sim 10^{21} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) нанокристаллов Al на начальных стадиях кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ [12], сделанной по данным струк-

турных исследований. Снижение скорости зарождения в процессе нанокристаллизации авторы цитируемых работ качественно связывают с обеднением матрицы элементами, необходимыми для формирования новых зародышей [15], или с исчерпанием обогащенных Al наномасштабных областей, сформированных в процессе закалки из расплава [12].

В то же время, как предполагается в ряде работ (напр., [11,21]), причиной снижения скорости кристаллизации на завершающей стадии формирования нанокompозитной структуры может служить уменьшение термодинамической движущей силы превращения ΔG , обусловленное повышением концентрации легирующих элементов в остаточной аморфной матрице. Ввиду того, что для процесса нанокристаллизации по механизму зарождения и диффузионно-контролируемого роста величина ΔG определяет прежде всего значение скорости зарождения, в настоящей работе сделана попытка учесть влияние изменений разности термодинамических потенциалов аморфной фазы и кристаллического Al на изменения $I(T)$ при нагреве с постоянной скоростью.

Анализ проводили с использованием классического уравнения для скорости гомогенного зарождения в виде [22]:

$$I(C_M, T) = \frac{N_0}{a_0^2} D(T) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT\Delta G_C^2(C_M, T)}\right), \quad (4)$$

где N_0 – число атомов в единице объема; a_0 – расстояние диффузионного прыжка, равное среднему атомному диаметру; $D(T)$ – коэффициент диффузии на границе раздела; σ – удельная свободная энергия границы зародыш–аморфная фаза; V_m – молярный объем материнской фазы; k – постоянная Больцмана.

Для описания изменений термодинамической движущей силы зарождения Al, обусловленных изменением состава остаточной аморфной матрицы, в настоящей работе было использовано соотношение, полученное в рамках модели регулярных растворов в [23]:

$$\Delta G_C(C_M, T) = (T_m - T) \{ \Delta S(T) + R \ln[1 - C_M(T)] \}, \quad (5)$$

где T_m – температура плавления, R – универсальная газовая постоянная, $\Delta S(T)$ – скачок энтропии при кристаллизации. С учетом того, что процесс зарождения происходит при глубоких переохлаждениях, величину $\Delta S(T)$ можно представить как [24]:

$$\Delta S(T) = 2\Delta H_m T / [T_m (T_m + T)], \quad (6)$$

где ΔH_m – теплота плавления при T_m . В свою очередь, для описания кинетики изменения состава аморфной матрицы, обусловленного формированием нанокристаллов чистого Al, было использовано уравнение из работы [10], модифицированное для условий непрерывного нагрева [16]:

$$C_M(T) = C_I - (C_I - C_M^0) \exp(-3\lambda_H D t_{\text{eff}} / r_S^2). \quad (7)$$

Для расчетов изменений $I(T)$ по комбинации соотношений (4)–(7) были использованы параметры чистого Al ($a_0 = 2.86 \cdot 10^{-10}$ м, $T_m = 933.5$ К, $\Delta H_m = 10784$ Дж/моль, $N_0 = 6.02 \cdot 10^{28}$ м⁻³, $V_m = 1.062 \cdot 10^{-5}$ м³/моль) [25] и значения $C_M^0 = 0.13$, $C_I = 0.26$ и $r_S = 9.85$ нм. Изменения $D(T)$ рассчитывали с помощью приведенного выше уравнения, характеризующего рост нанокристаллов, как это сделано в работе [13], а значение удельной свободной энергии границы раздела зародыш–аморфная фаза было взято в качестве свободного параметра. Расчеты показали, что величина $I(C_M, T)$, вычисленная по соотношению (4) для скорости нагрева 5 К/мин, при температуре 484 К имеет максимум, высота которого существенно зависит от значения σ . В частности, приведенная на рис. 3 кривая $I(C_M, T)$ была рассчитана при значении $\sigma = 0.0765$ Дж/м², которое ниже, чем 0.108 Дж/м² для зародыша Al в контакте с собственным расплавом при температуре плавления [26], но несколько выше оценок (0.07 и 0.076 Дж/м²), приведенных в работах [27] и [6] для нанокристаллов Al, зарождающихся в аморфных сплавах Al₈₈Y₇Fe₅ и Al₈₈Ni₄Y₈ соответственно.

Как видно из рис. 3, расчетная кривая $I(C_M, T)$ в температурном диапазоне максимума хорошо воспроизводит оценки скорости зарождения, сделанные по экспериментальным данным. Это означает, что установленное в ряде аморфных сплавов на основе Al снижение скорости зарождения в процессе нанокристаллизации может быть интерпретировано в рамках формализма классической модели зародышеобразования путем учета снижения термодинамической движущей силы. Наблюдаемые на рис. 3 различия между расчетными и экспериментальными оценками (подъем расчетной кривой при температурах выше 530 К) могут быть связаны как с приближенным (упрощенным) характером модели и значений использованных параметров, так и с погрешностями измерений $L(T)$ и $X(T)$, что указывает на необходимость дальнейших исследований.

Представлялось интересным изучить влияние немоного характера скорости зарождения нанокристаллов Al на термическую устойчивость аморфной фазы, структуру и микротвердость нанофазных композитов. С этой целью была приготовлена серия образцов, подвергнутых двойной термической обработке, которая заключалась в нагреве исходных ленточных образцов со скоростью 5 К/мин до различных температур в диапазоне 400–570 К с последующим быстрым охлаждением на воздухе и повторным нагревом до температуры завершения процесса нанокристаллизации в исходном образце (570 К). Исследования показали, что предварительный нагрев приводит к изменению как температуры начала кристаллизации, так и кинетики этого процесса (см. рис. 1). Оценки значений T_{ons} при повторном нагреве показали (рис. 4), что термическая устойчивость аморфной фазы в термообработанных образцах

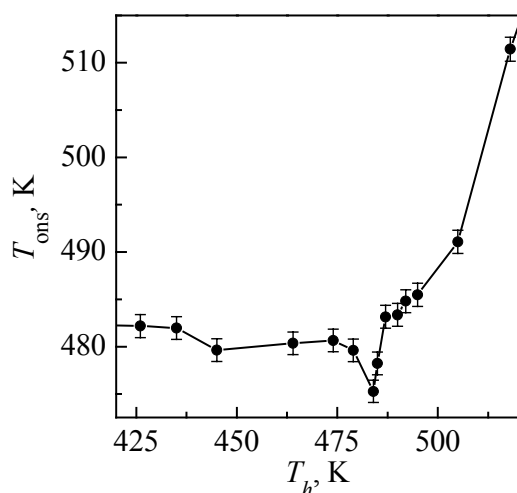


Рис. 4. Влияние температуры предварительного нагрева T_h на температуру начала кристаллизации T_{ons} аморфных лент сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$

ростом в свежеприготовленных лентах к контролируемому росту имеющих в системе зародышей, которые успевают образоваться при нагреве в область температур с высокими значениями $I(T)$. Аналогичное явление (снижение T_{ons} , обусловленное повышением концентрации закалочных зародышей и изменением механизма кристаллизации) наблюдалось в лентах различной толщины аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ [28], однако в стеклах на основе Al до настоящего времени не обнаруживалось.

Выше отмечалось, что процесс нанокристаллизации приводит к значительному возрастанию микротвердости H_μ (от 3480 до 5210 МПа в образце, нагретом до температуры завершения первой стадии превращения), значения которой резко снижаются (кривая 1 на рис. 5) при формировании в структуре образцов относительно крупных кристаллов интерметаллических соединений [17]. Как показали эксперименты, предварительный нагрев образцов приводит к дополнительному немоному упрочнению нанокомпозитной структуры, формирующейся при нагреве до 570 К (повышению H_μ до 5700 МПа, что соответствует пределу текучести ~ 1900 МПа [29]) (рис. 5, кривая 2). Из сопоставления характера кривой 1 на рис. 5 с кинетической кривой нанокристаллизации $X(T)$ (см. рис. 2) следует, что возрастание H_μ главным образом обусловлено увеличением относительной доли нанокристаллов Al. Действительно, анализ дифрактограммы образца, подвергнутого предварительному нагреву до 484 К, в котором достигается наибольшее значение микротвердости, показал, что дополнительная термообработка не влияет на средние размеры нанокристаллов Al (17 ± 1 nm), но приводит к увеличению их доли (от 0.48 до 0.55) и соответственно объемной плотности (от $1.87 \cdot 10^{23}$ до $2.14 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$) по сравнению с образцом, однократно нагретым до 570 К. Из приведенных результатов следует, что предварительный нагрев в область

изменяется немононо — незначительно снижается в образцах, нагретых до температур 478–486 К, а затем непрерывно возрастает при повышении температуры предварительного нагрева. Причиной возрастания T_{ons} термообработанных образцов, которое наблюдалось в целом ряде аморфных сплавов на основе Al [21], является обогащение остаточной аморфной фазы легирующими элементами. Что касается снижения T_{ons} (максимум на 9 К в образце, нагретом до 487 К), то этот эффект, вероятнее всего, обусловлен изменением механизма нанокристаллизации от контролируемого зарождением и

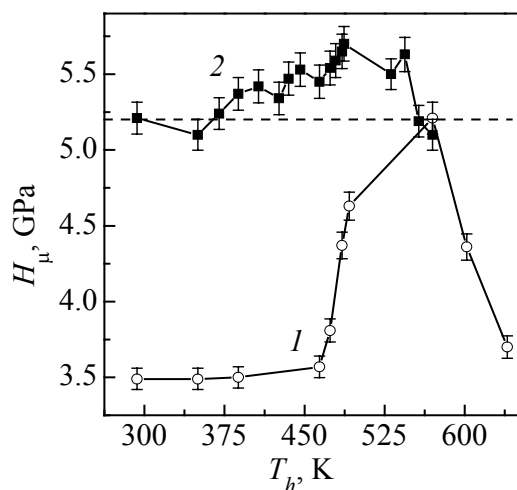


Рис. 5. Изменения микротвердости образцов аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, нагретых со скоростью 5 K/min до различных температур (\circ), и образцов, подвергнутых предварительному нагреву до различных температур, с последующим нагревом до 570 K (\blacksquare)

температур максимума $I(T)$ инициирует преимущественно процесс зарождения, а не роста, в результате чего в нанокompозитной структуре, формирующейся при повторном нагреве, суммарное количество нанокристаллов Al увеличивается. В свою очередь, это означает, что предварительная термическая обработка аморфных сплавов, склонных к нанокристаллизации, может использоваться в качестве дополнительного метода модификации структуры нанофазных композитов и их физических свойств.

4. Выводы

1. Путем сопоставления экспериментально измеренных изменений средних размеров нанокристаллов и доли закристаллизованного объема в образцах аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ в процессе нагрева со скоростью 5 K/min установлено, что при повышении температуры скорость зарождения нанокристаллов Al возрастает до максимального значения $1.6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ в диапазоне температур 488–491 K, а к завершению процесса нанокристаллизации (570 K) снижается примерно на порядок величины.

2. Показано, что экспериментально определенные изменения скоростей зарождения нанокристаллов Al удовлетворительно описываются в рамках классического уравнения для скорости гомогенного зарождения с учетом снижения движущей силы кристаллизации, обусловленного обогащением остаточной аморфной матрицы легирующими элементами.

3. Установлено, что предварительный нагрев образцов до температур, соответствующих максимуму скорости зарождения, приводит к снижению температуры начала кристаллизации при повторном нагреве на 9 K и увеличению микротвердости нанокompозитной структуры от 5210 до 5700 МПа, что обусловлено повышением объемной плотности нанокристаллов Al от $1.87 \cdot 10^{23}$ до $2.14 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума НАН Украины в рамках программы «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (проект 23-12-Н).

1. M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, Prog. Mater. Sci. **44**, 291 (1999).
2. A. Inoue, Prog. Mater. Sci. **43**, 365 (1998).
3. U. Koster, J. Meinhardt, H. Alves, Mater. Sci. Forum **179–181**, 533 (1995).
4. C. Zener, J. Appl. Phys. **20**, 950 (1949).
5. M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell, Prog. Mater. Sci. **47**, 559 (2002).
6. X.Y. Jiang, Z.C. Zhong, A.L. Greer, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 789 (1997).
7. K. Hono, Y. Zhang, A.P. Tsai, A. Inoue, T. Sakurai, Scr. Metall. Mater. **32**, 191 (1995).
8. B. Radiguet, D. Blavette, N. Wanderka, J. Banhart, K.L. Sahoo, Appl. Phys. Lett. **92**, 103216 (2008).
9. D.R. Allen, J.C. Foley, J.H. Perepezko, Acta Mater. **46**, 431 (1998).
10. V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov, J. Non-Cryst. Solids **351**, 1658 (2005).
11. H. Nitsche, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, J. Non-Cryst. Solids **351**, 3760 (2005).
12. K.K. Sahu, N.A. Mauro, L. Longstreich-Spoor, D. Saha, Z. Nussinov, M.K. Miller, K.F. Kelton, Acta Mater. **58**, 4199 (2010).
13. J.H. Perepezko, S.D. Imhoff, R.J. Hebert, J. Alloys Comp. **495**, 360 (2010).
14. J. Antonowicz, J. Non-Cryst. Solids **351**, 2383 (2005).
15. J.S. Blazquez, M. Millan, C.F. Conde, A. Conde, J. Alloys Comp. **505**, 91 (2010).
16. S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, V.V. Maksimov, K.A. Svyrydova, I.V. Zhi-kharev, Phys. Stat. Sol. **C7**, 1340 (2010).
17. В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, В.В. Попов, В.В. Максимов, Е.С. Сегуда, Металлофиз. новейшие технол. **33**, 663 (2011).
18. V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.K. Nosenko, V.V. Maksimov, T.N. Moiseeva, K.A. Svyrydova, J. Non-Cryst. Solids **358**, 2727 (2012).
19. P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski, Scripta Mater. **48**, 1537 (2003).
20. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Рассторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
21. J.H. Perepezko, R.J. Hebert, W.S. Tong, J. Hamann, H.R. Rozner, G. Wilde, Mater. Trans. **44**, 1982 (2003).
22. M.-H. Zuercher, D.G. Morris, J. Mater. Sci. **25**, 4717 (1990).
23. C.V. Thompson, F. Spaepen, Acta Metall. **31**, 2021 (1983).
24. C.V. Thompson, F. Spaepen, Acta Metall. **22**, 1855 (1979).
25. Свойства элементов. Справочник, Г.В. Самсонов (ред.), Металлургия, Москва (1976), ч. 1.
26. K.F. Kelton, in: Solid State Phys.: Advances in Research and Application, H. Ehrenreich, D. Turnbull (eds.), Academic Press, New York, **45**, 75 (1991).
27. K.F. Kelton, T.K. Croat, A.K. Gangopadhyay, L.-Q. Xing, A.L. Greer, M. Weyland, X. Li, K. Rajan, J. Non-Cryst. Solids **317**, 71 (2003).
28. A.L. Greer, Acta Metall. **30**, 171 (1982).
29. O.N. Senkov, S.V. Senkova, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mater. Sci. Eng. **A393**, 12 (2005).

NUCLEATION OF Al NANOCRYSTALS IN THE AMORPHOUS $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ ALLOY AT CONSTANT RATE HEATING

The process of formation of a nanocomposite structure in the amorphous $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ alloy at constant heating rate of 5 K/min was studied by X-ray diffraction and measurements of electrical resistance and microhardness changes. By comparison of the experimentally measured changes of the average sizes of nanocrystals and their volume fraction, it was established that the nucleation rate of Al nanocrystals increased with temperature up to about $1.6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ in the range of 488–491 K and then decreased by about an order of magnitude at the final stage of nanocrystallization (570 K). It was shown that the observed behavior of the nucleation rate can be satisfactorily described within the classical model of homogeneous nucleation accounting lowering of the thermodynamic driving force of transformation due to the enrichment of the residual amorphous matrix with the alloying elements. It was found that preliminary heating of the samples up to temperatures corresponding to the nucleation rate maximum resulted in lowering of the onset crystallization temperature by about 9 K and enhancement of microhardness of the nanocomposite structure from 5210 to 5700 MPa that was caused by increment of the volume density of Al nanocrystals from $1.87 \cdot 10^{23}$ to $2.14 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

Keywords: amorphous alloys, nanocrystallization, rate of nucleation, diffusion-limited growth, thermodynamic driving force, microhardness

Fig. 1. Variations of the derivative of electrical resistance at heating with the rate of 5 K/min of the amorphous $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ ribbons in the as-cast state (—) and after preliminary heating up to 484 K (---) and to 518 K (····). The numbered arrows mark the onset crystallization temperatures of the corresponding samples. Inset: X-ray diffraction patterns of the ribbons in the as-cast state (1) and after heating up to 570 K (2)

Fig. 2. Changes of the average grain size of Al nanocrystals (●) and the transformed volume fraction (○) in the amorphous $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ alloy during heating with a rate of 5 K/min. The solid line is the $L(T)$ dependence calculated from Eq. (3)

Fig. 3. Changes of the nucleation rate of Al nanocrystals in amorphous $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ alloy during heating with the rate of 5 K/min estimated from the experimental data (○) and calculated from Eq. (4) (---)

Fig. 4. Effect of preliminary heating temperature T_h on the onset crystallization temperature T_{ons} in the amorphous $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ ribbons

Fig. 5. Variations of microhardness of the amorphous $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ as-cast samples heated up with the rate of 5 K/min to different temperatures (○) and those of the samples subjected to preliminary heating up to various temperatures and succeeding heating up to 570 K (■)

PACS: 62.50.+p, 62.65.+k, 64.10.+h, 64.70.Kb

А.А. Прохоров

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНА Gd^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛЕ $TmAl_3(BO_3)_4$

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

Статья поступила в редакцию 22 февраля 2012 года

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучено основное состояние примесных ионов Gd^{3+} в монокристалле $TmAl_3(BO_3)_4$. Установлено, что Gd^{3+} замещает ион трехвалентного тулия. Определены параметры спинового гамильтониана ($g_z = 1.986 \pm 0.002$; $g_x = g_y = 1.989 \pm 0.002$; $b_2^0 = (431 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $b_4^0 = (-13 \pm 0.08) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $b_6^0 = (0.4 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). Показано, что увеличение температуры приводит к уменьшению расщепления основного состояния.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, бораты, редкоземельные ионы

Методом электронного парамагнитного резонансу (ЕПР) вивчено основний стан домішкових іонів Gd^{3+} в монокристалі $TmAl_3(BO_3)_4$. Встановлено, що Gd^{3+} заміщує іон тривалентного тулію. Визначено параметри спінового гамільтоніана тригональної симетрії ($g_z = 1.986 \pm 0.002$; $g_x = g_y = 1.989 \pm 0.002$; $b_2^0 = (431 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $b_4^0 = (-13 \pm 0.08) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $b_6^0 = (0.4 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). Показано, що збільшення температури призводить до зменшення розщеплення основного стану.

Ключові слова: електронний парамагнітний резонанс, борати, рідкоземельні іони

1. Введение

Бораты с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$ (где R – редкоземельные ионы или иттрий, а M – трехвалентные ионы Al, Fe, Ga, Sc, Cr) привлекают внимание исследователей ввиду их хороших люминесцентных и нелинейных оптических свойств. Способность кристаллов вмещать большую концентрацию примесных ионов в сочетании с отличными физическими и химическими свойствами придает этим боратам важное значение как перспективной среде для твердотельных лазеров. Интерес к небольшим лазерам с накачкой светодиодами в зелено-голубой спектральной области поддерживает исследования новых твердотельных лазерных систем, основанных на нелинейных кристаллах [1–3].

Возможность вводить в кристаллы редкоземельные ионы и ионы группы железа делает эти кристаллы привлекательными с точки зрения магнетизма, по-

сколькx взаимодействие двух магнитных подсистем приводит к появлению ряда особенностей. Так, взаимодействие между ионами железа в квазиодномерных цепочках $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ приводит к антиферромагнитному упорядочению при 37 К, а взаимодействие с редкоземельной подсистемой – к спин-переориентационному переходу при 10 К [4,5]. При давлениях 25 и 43 ГПа обнаружены два электронных перехода [6]. В некоторых кристаллах наблюдается магнетоэлектрический эффект, что позволяет отнести их к разряду мультиферроиков [7,8].

Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованиям кристаллов данного семейства, имеющих сведения о спектрах ЭПР, а следовательно, и об основном состоянии примесных парамагнитных ионов весьма мало. Спектр ЭПР иона Cr^{3+} наблюдался в работах [9,10]. Известно исследование спектра ЭПР иона Ti^{3+} [11], занимающего, как и Cr^{3+} , позицию Al^{3+} . В статье [12] изучен спектр иона марганца. Из редкоземельного ряда ионов ЭПР наблюдали на ионах Ce^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} [13] и Gd^{3+} [14,16].

Целью настоящей работы было исследование спектра ЭПР иона Gd^{3+} , внедренного в качестве примеси в кристалл $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$, в широком интервале температур.

2. Кристаллическая структура и детали эксперимента

Кристаллы семейства боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуются в структуре хантита $\text{CaMg}_3(\text{BO}_3)_4$ с пространственной группой $R32$. Параметры гексагональной ячейки исследуемого $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ составляют: $a = b = 9.27166(7)$, $c = 7.21394(7)$, углы $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (предоставлены доктором Р. Мини-каевым, ИФПАН, Варшава). Кристаллическая структура $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показана на рис. 1.

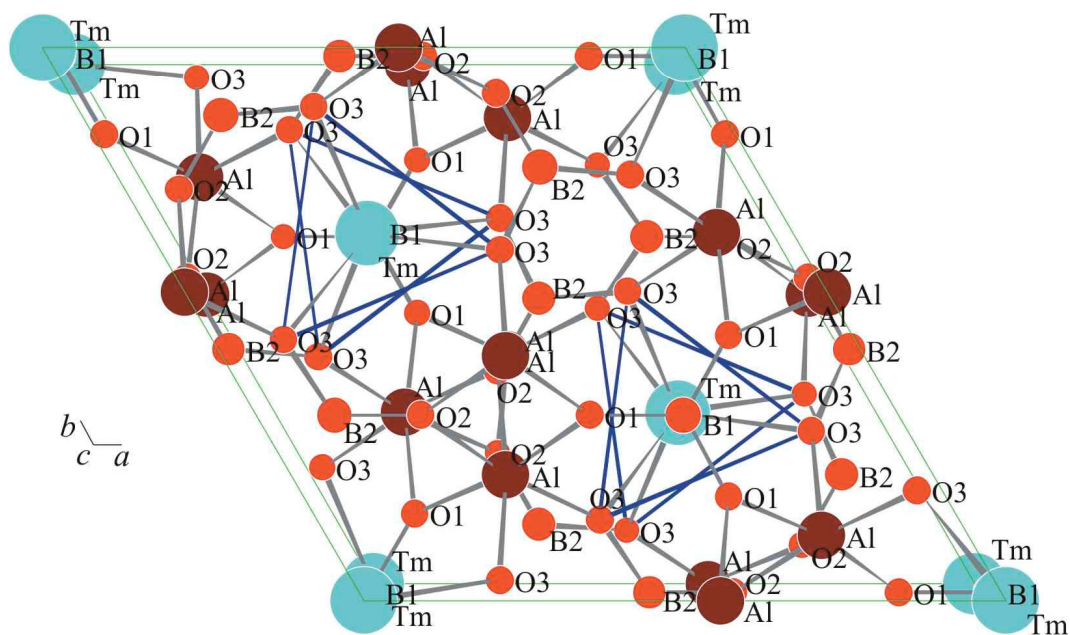


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Кристаллы $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с примесью 0.2% Gd^{3+} были получены в результате спонтанной кристаллизации из раствора-расплава по методике, описанной в работе [16]. В качестве растворителя использовали молибдат калия $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. В растворитель добавляли предварительно синтезированный борат алюминия $\text{Tm}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ (или B_2O_3) $\rightarrow \text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в количестве 30%, а в полученную смесь – избыточное (10%) количество B_2O_3 и соответствующую добавку Gd_2O_3 . Рост осуществляли путем охлаждения раствора от 1150 до 900°C со скоростью 2 deg/h.

Получены прозрачные, хорошо ограненные кристаллы с размерами 2–3 mm. Редкоземельный ион находится в окружении шести ионов кислорода, расположенных в углах шестигранной призмы. Основаниями призмы являются правильные треугольники, развернутые друг относительно друга на небольшой угол (рис. 1). Узел, в котором находится редкоземельный ион, имеет симметрию D_3 [16].

3. Тонкая структура спектра ЭПР

Ион трехвалентного гадолиния имеет наполовину заполненную электронную оболочку с конфигурацией $4f^7$. Основной мультиплет $^8S_{7/2}$ характеризуется отсутствием орбитального момента $L = 0$ при величине спинового момента $S = 7/2$. Восьмикратно вырожденный уровень свободного иона трехвалентного гадолиния расщепляется на четыре крамеровских дублета в кристаллическом поле тулий-алюминиевого бората. Спектр ЭПР состоит из семи линий поглощения, обязанных своим происхождением как внутри-, так и междублетным переходам.

На рис. 2 показан общий вид спектра в ориентации, когда внешнее магнитное поле параллельно оси C_3 кристалла при двух характерных температурах. При $T = 3.8$ К в спектре наблюдаются дополнительные линии, вызванные неконтролируемыми примесями.

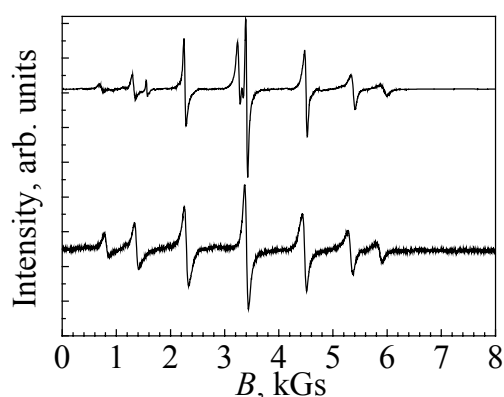


Рис. 2. Спектр ЭПР (первая производная) иона Gd^{3+} в монокристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при температурах, К: 1 – 3.8, 2 – 290. $B \parallel C_3$

Угловая зависимость спектра ЭПР при 40 К показана на рис. 3. Кристалл вращался в магнитном поле от направления $B \parallel C_3$ (0 на оси ординат) к направлению $B \perp C_3$ (90° на оси ординат). При вращении кристалла в плоскости, перпендикулярной оси C_3 , положение линий оставалось неизменным. Как было установлено в работе [16], примесный ион Gd^{3+} замещает ион основной решетки в узле с симметрией D_3 , поэтому для описания спектра ЭПР взят спиновый гамильтониан тригональной симметрии:

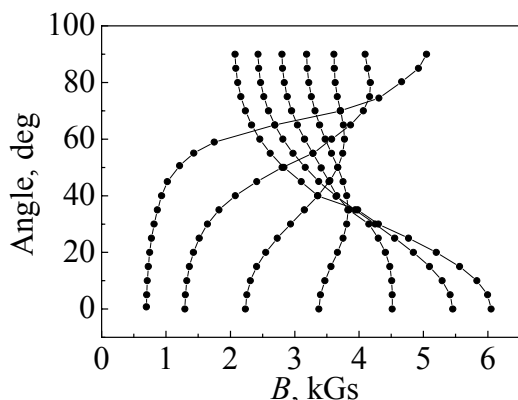


Рис. 3. Угловая зависимость спектра поглощения Gd^{3+} при $T = 40$ К

$$H = \beta \mathbf{B} g \hat{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^3 O_4^3) + \frac{1}{1260} (b_6^0 O_6^0 + b_6^3 O_6^3 + b_6^6 O_6^6), \quad (1)$$

где β – магнетон Бора, \mathbf{B} – вектор магнитной индукции, \hat{S} – оператор электронного спина, O_n^m – спиновые операторы Стивенса [15], b_n^m – определяемые параметры. Измерения спектра в различных ориентациях подтверждают правильность выбранного гамильтониана и дают основание утверждать, что так же, как в кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$, ион Gd^{3+} замещает редкоземельный ион хозяйской решетки.

Обработка экспериментальных данных, полученных при $T = 290$ К, и расчет параметров спинового гамильтониана при помощи программы EasySpin [17] дают такие результаты: $g_z = 1.986 \pm 0.002$; $g_x = g_y = 1.989 \pm 0.002$; $b_2^0 = (431 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $b_4^0 = (-13 \pm 0.08) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$; $b_6^0 = (0.4 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Отсюда следует, что g -фактор практически изотропный, а начальное расщепление спектра определяют три параметра: b_2^0 , b_4^0 и b_6^0 , т.е. спектр очень близок к чисто аксиальному. Параметры b_4^3 , b_6^3 , b_6^6 значимо не улучшают результат, поэтому при описании спектра можно ограничиться только аксиальными членами спинового гамильтониана. Так же, как в изоморфных кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$ [14,16], параметр b_2^0 положительный.

Знаки параметров b_4^0 и b_6^0 однозначно определяются знаком параметра b_2^0 , который получен путем сравнения спектров при комнатной и гелиевой температурах (см. рис. 2). Интенсивность низкополевой линии при низкой температуре меньше интенсивности высокополевой линии, следовательно, параметр b_2^0 , определяющий расщепление мультиплета, положительный.

4. Экспериментальные зависимости параметров от температуры

При понижении температуры наблюдается изменение расщепления спектра. На рис. 4,а показана зависимость параметра $b_2^0 = [(449.0 \pm 0.21) \cdot 10^{-4} - (0.062 \pm 0.001) \cdot 10^{-4} \cdot T] \text{ cm}^{-1}$ от температуры. Ее можно представить в виде

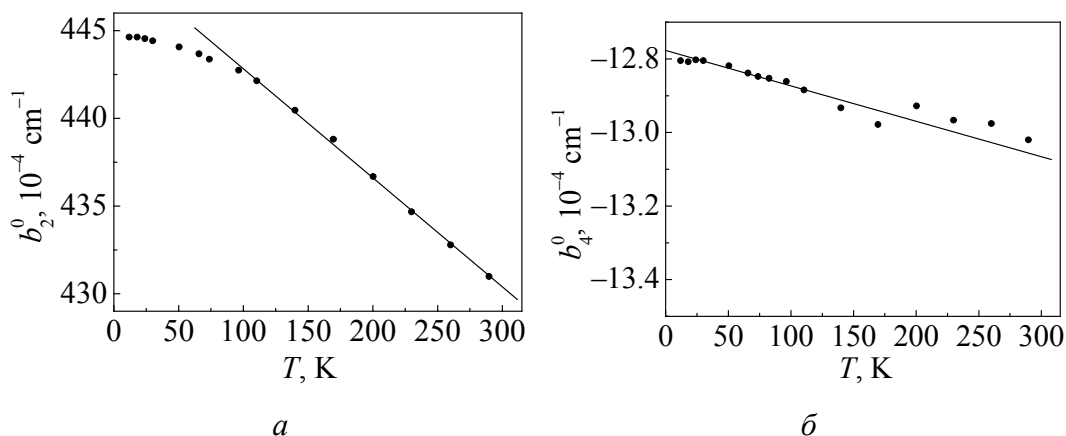


Рис. 4. Температурная зависимость параметров спинового гамильтониана b_2^0 (а) и b_4^0 (б)

двух областей: линейной при температуре выше 100 К и переходной между независимой от температуры низкотемпературной областью и линейной частью зависимости. Следует отметить отсутствие скачка на температурной зависимости, который наблюдался в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [14]. На рис. 4,б приведена зависимость от температуры параметра $b_4^0 = [(-12.82 \pm 0.03) \cdot 10^{-4} - (6.62 \pm 1.42) \cdot 10^{-8} \cdot T] \text{ cm}^{-1}$, который изменяется линейно в пределах ошибки измерений.

Расщепление энергетических уровней ионов в S -состоянии обусловлено рядом вкладов. Один из них статический, который выявляется при низкой температуре, когда колебания решетки практически не оказывают влияние на расположение энергетических уровней; другой, вызванный колебаниями решетки, проявляется при более высокой температуре. Вклады, связанные с колебаниями решетки, могут быть разделены на две части. Первая связана с тепловым расширением (сжатием) решетки, вызванным ангармонизмом колебаний, а вторая – это так называемый фононный вклад.

Сравнение спектра ЭПР иона Gd^{3+} в $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с измеренными ранее спектрами Gd^{3+} в изоморфных кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [14,16] показало, что, несмотря на значительное расхождение величин параметров b_2^0 и b_4^0 , их температурные зависимости аналогичны. Это дает основание предположить, что в исследуемом кристалле так же, как в изоморфных $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, температурная зависимость параметров спинового гамильтониана имеет одинаковую природу, а именно определяется тепловым расширением кристалла. Для более обоснованного вывода о температурном изменении спектра требуется детальное теоретическое рассмотрение, для которого необходимы отсутствующие в настоящее время данные о фононном спектре кристалла, упругих свойствах и др.

Таким образом, проведенные измерения позволили определить параметры спектра ЭПР иона Gd^{3+} , знаки параметров, а следовательно, и порядок

расположения энергетических уровней. Самым нижним по энергии является дублет $\pm 1/2$, далее следуют дублеты $\pm 3/2$, $\pm 5/2$, $\pm 7/2$. Соотношение параметров спинового гамильтониана свидетельствует о том, что спектр очень близок к чисто аксиальному, а примесный ион Gd^{3+} замещает в кристалле ион трехвалентного тулия. Температурное изменение спектра предположительно обусловлено тепловым расширением кристалла.

В заключение автор выражает благодарность Л.Ф. Черныш за выращивание монокристаллов, А.Д. Прохорову – за полезное обсуждение результатов, В.П. Дьяконову и Г. Шимчак – за предоставленную возможность измерений спектра при низких температурах, Р. Миникаеву – за предоставленные данные о кристаллической структуре.

1. *D. Jaque*, *Adv. Mater.* **10**, 10 (1998).
2. *P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, and J.A. Piper*, *Optics Commun.* **174**, 467 (2000).
3. *P.A. Burns, J.M. Dawes, P. Dekker, and J.A. Paper*, *Optics Commun.* **207**, 315 (2002).
4. *A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, and S.A. Kharlamova*, *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 542 (2003).
5. *S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, L.S. Lyubutin, and A.G. Gavriluk*, *JETP* **101**, 1098 (2005).
6. *A.G. Gavriluk, S.A. Kharlamova, L.S. Lyubutin, I.A. Troyan, S.G. Ovchinnikov, A.M. Potseuiko, M.I. Eremiet, and R. Boehler*, *JETP Lett.* **80**, 426 (2004).
7. *A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, and E.A. Popova*, *JETP Lett.* **81**, 272 (2005).
8. *A.H. Васильев, Е.А. Попова*, *ФНТ* **32**, 968 (2006).
9. *В.А. Ацаркин, В.Б. Кравченко, И.Г. Матвеева*, *ФТТ* **9**, 3353 (1967).
10. *J-P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, and M. Honda*, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 539 (2003).
11. *G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, and T. Yosida*, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1649 (1997).
12. *А. Воротынов, Г. Петраковский, Я. Шиян, Л. Безматерных, В. Темеров, А. Бовина, П. Алешкевич*, *ФТТ* **49**, 446 (2007).
13. *A. Waterich, P. Aleshkevich, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, T. Beregi, and L. Kovacs*, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 3323 (2003).
14. *A.D. Prokhorov, I.M. Krygin, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, and H. Szymczak*, *Phys. Stat. Sol.* **A206**, 2617 (2009).
15. *С.А. Альтицлер, Б.М. Козырев*, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972).
16. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1546 (2011).
17. *S. Stoll, A. Schweiger, J. Magn. Reson.* **178**, 42 (2006).

A.A. Prokhorov

GROUND STATE OF THE Gd^{3+} ION IN THE $TmAl_3(BO_3)_4$ SINGLE CRYSTAL

Borates with the common formula $RM_3(BO_3)_4$ where R are rare-earth ions or yttrium, M are Al, Fe, Ga, Cr draw attention of researchers because of high luminescent and non-linear optical properties. Possible doping of the crystals by rare-earth ions and ions of iron group makes them interesting from the viewpoint of magnetism, because interaction of two magnetic subsystems results in a number of peculiarities. Despite a great number of papers dealing with study of this series of crystals, the available data about electron spin resonance (ESR) spectrum and the related ground state of doping paramagnetic ions are insufficient. For the rare-earth group, only ESR of Ce^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} , Gd^{3+} were observed.

The aim of the present paper was studying of ESR spectrum of the interstitial Gd^{3+} ion in the $TmAl_3(BO_3)_4$ crystal in a wide temperature range.

The ground state of impurity ions of Gd^{3+} in the $TmAl_3(BO_3)_4$ single crystal was investigated by ESR method. It was found that Gd^{3+} substitutes the ion of trivalent thulium. The parameters of spin Hamiltonian were estimated ($g_z = 1.986 \pm 0.002$, $g_x = g_y = 1.989 \pm 0.002$; $b_2^0 = (431 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $b_4^0 = (-13 \pm 0.08) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $b_6^0 = (0.4 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). The ratio of spin Hamiltonian parameters demonstrates that the spectrum is very close to merely axial one. The increase in the temperature results in reduction of ground state splitting. Temperature evolution of the spectrum is determined by heat expansion of the crystal.

Keywords: electron spin resonance, borates, rare-earth ions

Fig. 1. Crystal structure of $TmAl_3(BO_3)_4$

Fig. 2. ESR spectrum (the first derivative) of the Gd^{3+} ion in a single crystal of $TmAl_3(BO_3)_4$ at temperatures, K: 1 – 3.8, 2 – 290. $B \parallel C_3$

Fig. 3. The angular dependence of the absorption spectrum of Gd^{3+} at $T = 40 \text{ K}$

Fig. 4. Temperature dependence of the spin Hamiltonian parameters b_2^0 (a) and b_4^0 (b)

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

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

ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ В КОНТАКТАХ MgB_2/LCMO :
ПОДАВЛЕНИЕ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ МАНГАНИТА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОРЯДКА ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ

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

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2012 года

Методом туннельной спектроскопии исследовано влияние температуры на энергетический спектр манганита $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO). Туннельные контакты MgB_2/LCMO приготовлены на частично обескислороженном тонком ($d \leq 50 \text{ \AA}$) поверхностном слое кристаллов манганита с локальной температурой Кюри $T_C^ \approx 150 \text{ K}$, меньшей объемной температуры Кюри ($T_C = 250 \text{ K}$) LCMO. Это позволило проследить за температурным изменением электронного спектра манганита вплоть до температуры перехода металл–диэлектрик при сохранении металлической проводимости обкладок туннельного контакта MgB_2/LCMO . В результате обнаружено резкое подавление (коллапс) состояний зоны e_g^\uparrow манганита при температуре перехода металл–диэлектрик. Сравнение с данными оптической спектроскопии показывает, что причина явления в том, что электроны проводимости LCMO, выпадающие из когерентной зонной динамики при $T \approx T_C$, локализуются, образуя ковалентные связи с ионами кислорода в диапазоне энергий от -2 до -8 eV , т.е. существенно ниже уровня Ферми.*

Ключевые слова: манганиты, эффект колоссального магнитного сопротивления, зонная структура, туннельный эффект

Методом тунельної спектроскопії досліджено вплив температури на енергетичний спектр манганіту $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO). Тунельні контакти MgB_2/LCMO були приготовлені на частково обескисневому тонкому ($d \leq 50 \text{ \AA}$) поверхневому шарі кристалів манганіту з локальною температурою Кюрі $T_C^ \approx 150 \text{ K}$, меншою за об'ємну температуру Кюрі ($T_C = 250 \text{ K}$) LCMO. Це дозволило простежити за температурною зміною електронного спектра манганіту включно до температури переходу метал–діелектрик при збереженні металевої провідності обкладок тунельного контакту MgB_2/LCMO . В результаті виявлено різке подавлення (коллапс) станів зони e_g^\uparrow манганіту при температурі переходу метал–діелектрик. Порівняння з даними оптичної спектроскопії показує, що причина явища в тому,*

що електрони провідності LCMO, що випадають з когерентної зонної динаміки при $T \approx T_C$, локалізуються, утворюючи ковалентні зв'язки з іонами кисню в діапазоні енергій від -2 до -8 eV, тобто істотно нижче рівня Фермі.

Ключові слова: манганіти, ефект колосального магнітного опору, зонна структура, тунельний ефект

Введение

Манганиты относятся к наиболее востребованным и хорошо изученным сильнокоррелированным системам [1–3]. Их зонная структура обычно анализируется в рамках модели двойного обмена, которая не может количественно воспроизвести наблюдаемые колоссальные изменения в проводимости при переходе через T_C [1,2,4,5]. Наиболее известный подход к решению проблемы был предложен в работе [5], где развита идея, что магнитный беспорядок в парамагнитной фазе (при $T > T_C$), приводящий к сравнительно небольшой локализации носителей, запускает процесс образования локализованных носителей (поляронов) за счет сильного электрон-фононного взаимодействия с участием эффекта Яна–Теллера. Конструктивно эта идея была реализована группой Dagotto (см. работы [6–8] и приведенные там ссылки).

Для экспериментального анализа зонных спектров манганитов широко используется туннельная методика [9–12]. Эффекты зонной структуры хорошо проявляются в туннельной проводимости сильнокоррелированных систем вопреки известному [13] «сокращению Харрисона». Дело в том, что при туннелировании в манганиты, которые также являются сильнокоррелированными металлами [3,4], «голый» электрон «одевается» соответствующими виртуальными возбуждениями. Однако «сокращение Харрисона» [13] относится только к «голому» электронному состоянию, и поэтому в данной ситуации особенности зонной структуры в туннельной проводимости сохраняются. Согласно данным туннельной спектроскопии [9–12] и расчетам в технике LDA и LDA+U [14–16] зона проводимости манганита представлена состояниями e_g^\uparrow со спином «вверх», «хвосты» кислородных состояний $O_{2p}^{\uparrow\downarrow}$ не достигают уровня Ферми, на который не выходят также состояния t_{2g}^\uparrow со спином «вниз». Иными словами, с позиции туннельного эксперимента [11,12] манганиты лантана LCMO являются зонными половинными металлами.

В настоящей работе методом туннельной спектроскопии показано, что даже чрезвычайно трудоемкие расчеты [6–8], ограниченные модифицированной (по [4,5]) схемой двойного обмена, не вскрывают подлинный характер изменения зонной структуры манганитов в окрестности температуры Кюри T_C . Эксперимент показал, что при переходе через точку T_C зона проводимости e_g^\uparrow полностью подавляется, что объясняет колоссальное изменение проводимости манганита в этой температурной области. Этот результат согласуется с данными ARPES [17] и результатами оптических экспериментов [18,19].

Методика и результаты эксперимента

Туннельные контакты приготавливали с помощью техники скользящего касания металлического электрода поверхности кристалла LCMO. В качестве электрода использовали сверхпроводник MgB_2 ($T_C = 37$ К). В соответствии с принципами электронной туннельной спектроскопии [13] туннельный характер протекания тока в контактах MgB_2/LCMO подтверждается наблюдением энергетической щели $\Delta \approx 7$ meV сверхпроводника MgB_2 (рис. 1).

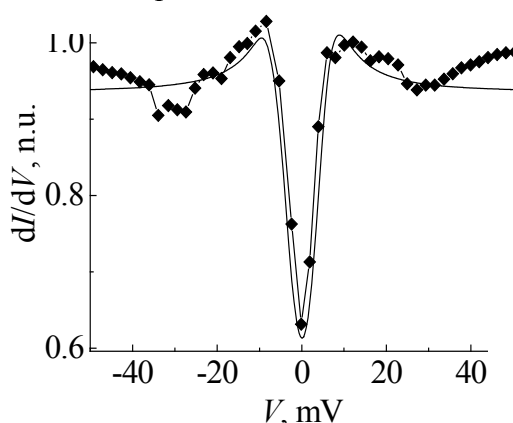


Рис. 1. Энергетическая щель MgB_2 в спектре контакта MgB_2/LCMO : — — расчет, \blacklozenge — эксперимент

Для приготовления образцов с крупными микрокристаллами LCMO керамический порошок $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, полученный по стандартной технологии, прессовали в виде пластинок размерами $0.1 \times 1 \times 10$ mm под давлением $P \sim 20$ kbar. Пластины отжигали при температуре $T = 1300^\circ\text{C}$ в течение 4 h, а затем — при $T = 1250^\circ\text{C}$ еще в течение 2 h. В результате в пластинках возникала структура из хорошо сформированных микрокристаллов LCMO с размерами 10–15 μm . Согласно рентгеновскому анализу полученные образцы были однофазными с параметрами решетки, соответствующими литературным данным [1,2].

Измерения транспортных характеристик манганита проводили по стандартной четырехзондовой схеме. Токовые и потенциальные контакты на пластинках LCMO приготавливали нанесением серебряной пасты с последующим нагревом до 450°C , обеспечивающим диффузию серебра в поверхностный слой образца. Такие контакты имели переходное сопротивление $R_{\square} \sim 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Колоссальный магниторезистивный эффект (относительное изменение $\delta R/R(H)$ сопротивления $R(H)$ пластин в магнитном поле H) при температуре жидкого азота и $H = 300$ Oe составлял всего 0.3%, что указывает на несущественный вклад контактов между гранулами в проводимость образцов.

Особенностью данной работы является то, что туннельные контакты MgB_2/LCMO (сопротивлением $\sim 10 \Omega$) приготавливали не на очищенной поверхности кристалла LCMO, а на частично обескислороженном тонком ($d \leq 50$ Å) поверхностном слое кристалла, который имел локальную температуру $T_C^* \approx 150$ К, много меньшую T_C объема кристалла. В результате температурная зависимость проводимости $G(V = 0)$ контакта характеризовалась двумя осо-

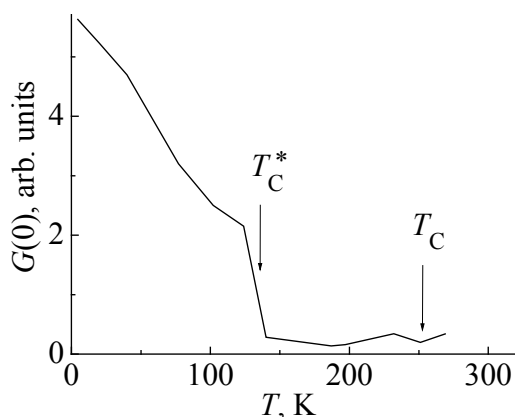


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости $G(V=0)$ контакта MgB_2/LCMO

бенностями – резким изменением при $T = T_C^*$ и существенно более слабым при $T = T_C$ (рис. 2).

В представляющей интерес окрестности температуры перехода металл–диэлектрик поверхностного слоя манганита ($T \sim 150$ K) объем кристалла манганита (с температурой перехода 250 K) оставался в металлической фазе, что обеспечивало подвод приложенного электрического потенциала V непосредственно к контакту MgB_2 –диэлектрик–поверхностный слой LCMO.

Это позволило при повышении температуры детально проследить за изменением зонной структуры манганита LCMO при переходе через точку T_C^* (рис. 3). Отметим, что температура $T_C^* = 150$ K близка к температуре Кюри пленок LCMO, которые исследовались в работе [9] методом сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Но высокий уровень шума, характерный для сканирующих микроскопов (сопротивление которых $\sim 10^5 \Omega$), а также дрожание острия микроскопа не позволили авторам [9,10] измерить проводимость контактов с достаточной точностью, чтобы обнаружить эффект подавления плотности состояний e_g^\uparrow при переходе через температуру Кюри. Фактически измерялись характеристики, усредненные по записям и по площади контакта, при этом с изменением температуры удалось наблюдать изменение величины псевдощели (подавления плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми) [9]. Наличие псевдощели характерно для многих сильнокоррелированных металлических систем [3]. Наблюдение такой псевдощели (рис. 4), как и сверхпроводящей энергетической щели MgB_2 ,

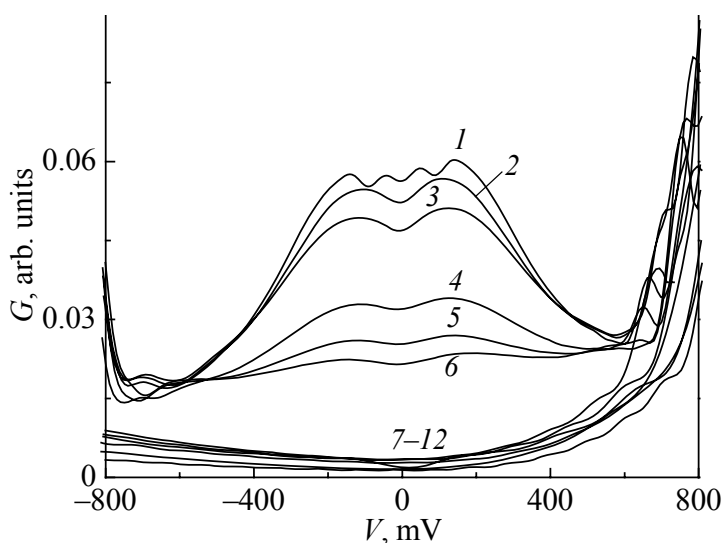


Рис. 3. Зависимость проводимости $G(V) = dI/dV$ контакта MgB_2/LCMO при температурах $T = 4.5$ (1), 20 (2), 40 (3), 77 (4), 102 (5), 124 (6), 140, 187, 197, 232, 251, 269 (7–12) K

свидетельствует о туннельном характере прохождения тока. Согласно рис. 4,б псевдощель в LCMO можно аппроксимировать зависимостью $G(V) = G_0(1 + |V/\Delta_{PG}|^\gamma)$, где параметры $\gamma = 0.7$ и $\Delta_{PG} \approx 140$ meV, что соответствует данным, приведенным в работе [20].

Обсуждение результатов

Сравнение измеренной проводимости туннельных контактов MgB_2/LCMO со спектром СТМ [9] показано на вставке рис. 4,а. Как видим, для разных спектроскопических методик наблюдается хорошее соответствие ширины спектра e_g^\uparrow -зоны, но в отличие от данных СТМ высокая чувствительность «классической» туннельной спектроскопии [13] и стабильность контактов при изменении температуры позволили детально проследить за изменением зонной структуры манганита при прохождении через T_C^* (см. рис. 3). При переходе поверхностного слоя манганита в «диэлектрическую» фазу ($T \approx T_C^*$) наблюдается коллапс e_g^\uparrow -зоны в полосе энергий $-0.6 < eV < 0.6$ eV (рис. 4). Иными словами, при $T \approx T_C^*$ манганит из состояния «половинного металла»

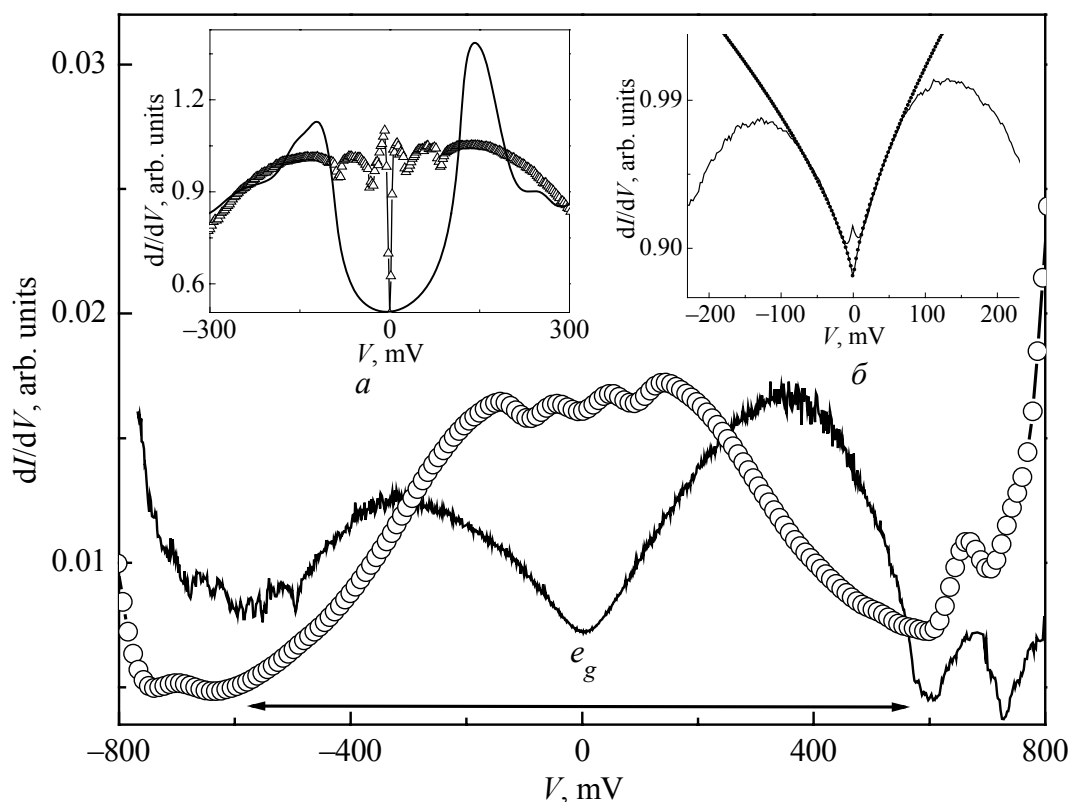


Рис. 4. Сравнение туннельных спектров контактов MgB_2/LCMO (—○—) и Ag/LCMO [11] (—). На вставках: а — туннельный спектр MgB_2/LCMO (—△—) и данные СТМ [9] (—); б — псевдощель в спектре контакта MgB_2/LCMO при $T = 28$ К (пояснения в тексте)

переходит в «диэлектрическое» состояние скачком (рис. 4,а). Полученный результат согласуется с данными фотоэмиссионной спектроскопии [17,21], но противоречит недавним квантовомеханическим расчетам в рамках обобщенной модели двойного обмена [6–8]. В частности, эксперимент (см. рис. 1) демонстрирует нарушение «правила сумм» для плотности e_g^{\uparrow} -состояний квазичастиц $N(\epsilon) \propto G_{eV=\epsilon}$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} N(\epsilon) d\epsilon = \text{const},$$

которое соблюдалось в расчетах [6–8] (реально эти расчеты ограничивались окрестностью уровня Ферми в полосе $\pm 2t$, где t – матричный элемент перескока в гамильтониане двойного обмена, $2t \sim 1$ eV [1–3]). Согласно данным ARPES и оптической спектроскопии [17,18] нарушение «правила сумм» обусловлено передачей при $T \rightarrow T_C$ значительной доли спектрального веса зонных e_g^{\uparrow} -состояний на квантовые состояния манганита, расположенные глубоко под уровнем Ферми, чего обычная схема двойного обмена [5–7] не учитывает. В соответствии с расчетами в схеме LDA [14–16] электроны проводимости LCMO, выпадающие из зонной динамики, при $T > T_C^*$ могут локализоваться, образуя ковалентные связи с ионами кислорода в районе энергий от -2 до -8 eV, т.е. существенно ниже диапазона, охватываемого в модели двойного обмена.

Выводы

Таким образом, обнаруженный коллапс зоны проводимости манганита при переходе через температуру Кюри (см. рис. 3) показывает, что в эффекте колоссального магнитного сопротивления задействован значительно больший диапазон энергий, чем это принято в стандартной модели двойного обмена [1,2] и даже ее модифицированной схеме [6–8], которая учитывает также антиферромагнитный обмен и решеточные эффекты Яна–Теллера [5]. Отсюда следует, что резкое увеличение сопротивления манганитов при $T \approx T_C$ объясняется не столько двойным обменом, участием в процессе ян-теллеровских искажений и (или) упорядочением зарядового типа [1,6–8], сколько эффектами сильных электронных корреляций [3]. В результате при $T \geq T_C$ реализуется передача состояний от уровня Ферми на глубину до 10 eV, где размещаются состояния электрона, ковалентно связанного с кислородом [2,14,15,17–19].

1. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
2. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
3. Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов, Электронная структура соединений с сильными корреляциями, Ижевский институт компьютерных исследований, Москва–Ижевск (2008).

4. В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников, И.А. Некрасов, З.В. Пчелкина, ЖЭТФ **139**, 983 (2011).
5. A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
6. Rong Yu, S. Dong, C. Şen, G. Alvarez, E. Dagotto, Phys. Rev. **B77**, 214434 (2008).
7. C. Şen, G. Alvarez, E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **105**, 097203 (2010).
8. C. Şen, S. Liang, E. Dagotto, cond.-mat 1109.1797.pdf (2012).
9. S. Seiro, Y. Fasano, I. Maggio-Aprile, E. Koller, O. Kuffer, Ø. Fisher, Phys. Rev. **B77**, 020407 (2008).
10. S. Seiro, Y. Fasano, I. Maggio-Aprile, E. Koller, R. Lortz, Ø. Fisher, Phys. Rev. **B80**, 100404 (2009).
11. В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, В.Ю. Таренков, ФТВД **16**, № 4, 115 (2006).
12. В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков, ФТВД **22**, № 2, 54 (2012).
13. Е.Л. Вольф, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
14. S. Satpathy, Z.S. Popović, F.R. Vukajlović, Phys. Rev. Lett. **76**, 960 (1996).
15. W.E. Pickett, D.J. Singh, Phys. Rev. **B53**, 1146 (1996).
16. Chunlan Ma, Zhongqin Yang, S. Picozzi, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 7717 (2006).
17. A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, M. Lippma, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Phys. Rev. **B76**, 201103 (2007).
18. A. Rusydi, R. Rauer, G. Neuber, M. Bastjan, I. Mahns, S. Müller, P. Saichu, B. Schulz, S.G. Singer, A.I. Lichtenstein, D. Qi, X. Gao, X. Yu, A.T.S. Wee, G. Stryganyuk, K. Dörr, G.A. Sawatzky, S.L. Cooper, and M. Rübhausen, Phys. Rev. **B78**, 125110 (2008).
19. M. Aziz Majidi, Haibin Su, Yuan Ping Feng, M. Rübhausen, A. Rusydi, Phys. Rev. **B84**, 075136 (2011).
20. J. Mitra, A.K. Raychaudhuri, Ya.M. Mukovskii, D. Shulyatev, Phys. Rev. **B68**, 134428 (2003).
21. J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan, Nature (London) **392**, 794 (1998).

V.A. Boichenko, A.I. D'yachenko, V.N. Krivoruchko, V.Yu. Tarenkov

TUNNELING EFFECT IN THE MgB_2/LCMO JUNCTION: SUPPRESSION OF THE CONDUCTION BAND OF A MANGANITE AT $T \rightarrow T_C$

The effect of temperature on energy spectrum of the $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganite (LCMO) was investigated using tunneling spectroscopy. Tunnel junctions of MgB_2/LCMO were prepared on partially deoxygenated ($d \leq 50$ Å) thin surface layer of manganite crystals with Curie temperature $T_C^* \approx 150$ K, that was lower of the temperature $T_C = 250$ K of the bulk LCMO. This allowed monitoring the temperature change of the electronic spectrum of the manganite up to the temperature of the metal–insulator transition, while retaining metallic conductivity of the facings of the MgB_2/LCMO tunnel junction. As a result, sharp suppression (collapse) of states of e_g^\uparrow band manganite at the metal–insulator transition temperature was observed. Comparison with the optical spec-

troscopy data shows that the cause of the phenomenon is that the conduction electrons of LCMO, falling out of the coherent dynamics of the band at $T \approx T_C$, are localized and form covalent bonds with the oxygen ions in the energy range from -2 to -8 eV, i.e. substantially below the Fermi level. Therefore, the effect of colossal magnetic resistance involved much wider energy range than that in the standard double-exchange model, which also takes into account the antiferromagnetic exchange and lattice Jan–Teller effects. It follows that the sharp increase in the resistance of the manganites at $T \approx T_C$ reflects not only double exchange, participation in the Jan–Teller distortion, charge ordering but mostly the effects of strong electron correlations.

Keywords: manganites, effect of colossal magnetic resistance, band structure, tunnel effect

Fig. 1. MgB_2 energy gap in the spectrum of MgB_2/LCMO junction: — – calculation, $-\blacklozenge-$ – experiment

Fig. 2. Temperature dependence of the conductance $G(V=0)$ of MgB_2/LCMO junction

Fig. 3. Dependence of the conductance $G(V) = dI/dV$ of the MgB_2/LCMO junction at $T = 4.5, 20, 40, 77, 102, 124, 140, 187, 197, 232, 251, 269$ K

Fig. 4. Comparison of the tunneling spectra of MgB_2/LCMO junction ($-\circ-$) and Ag/LCMO [11] ($-$). The insets: a – tunneling spectrum of MgB_2/LCMO ($-\triangle-$) and STM data [9] ($-$); b – pseudogap in the spectrum of MgB_2/LCMO junction at $T = 28$ K

PACS: 61.46.–w

Ф.З. Утяшев

КИНЕМАТИКА ТЕЧЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛА ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 30 января 2013 года

На примере равноканального углового прессования (РКУП) рассмотрено влияние кинематики течения металла при интенсивной пластической деформации (ИПД) на величину деформации и особенности структурных изменений. Показана роль сдвиговой и поворотной деформаций в формировании ультрамелкозернистых структур, определен вклад этих составляющих в общую деформацию.

Ключевые слова: материальная точка, траектория и степень деформации, поворотная (ротационная) и сдвиговая составляющие деформации, немонотонная (меняющая направление вытяжки) деформация, дисторсия, полосовые структуры, микрополосы

На прикладі рівноканального кутового пресування розглянуто вплив кінематики плинності металу при інтенсивній пластичній деформації (ІПД) на величину деформації та особливості структурних змін. Показано роль зсувної та поворотної деформацій у формуванні ультрадрібнозернистих структур і визначено вклад цих складових у загальну деформацію.

Ключові слова: матеріальна точка, траєкторія і ступінь деформації, поворотна (ротатійна) і зсувна складові деформації, немонотонна (яка змінює напрям витягнення) деформация, дисторсія, смугові структури, мікросмуги

Введение

Для получения ультрамелкозернистых и, в частности, нанокристаллических объемных материалов, включая металлы, применяют методы ИПД [1]. Такая деформация соответствует общеупотребительному толкованию слова «интенсивность» [2] – не только как напряженного, усиленного процесса, но и высокопроизводительного процесса формирования мелких зерен в металлах (несмотря на то, что эти методы осуществляют с небольшими скоростями деформирования). Высокие скорости деформирования неприемлемы для измельчения зерен в металлах, поскольку возникающее в этом случае интенсивное тепловыделение в зонах локализации деформации [3] приводит к за-

метному росту зерен и, более того, может стать причиной оплавления границ зерен и разрушения образцов [4]. Сравнительно небольшие скорости деформирования важны для прохождения релаксационных процессов и повышения пластических свойств металлов при ИПД [5].

Эффективность деформационного измельчения зерен методами ИПД обусловлена их кинематическими особенностями, влияющими на необходимые для наноструктурирования металлов величины и моды деформации. Следует отметить, что работ, посвященных изучению влияния механики обработки металлов давлением (ОМД) на происходящие в них структурные изменения, мало. Недостаточное освещение связи между деформированным и структурным состояниями металла является причиной недооценки роли различных составляющих деформации в методах ИПД. В статье на примере РКУП показана роль сдвиговой и поворотной составляющих деформации в структурообразовании и выполнена оценка их вклада в степень деформации образца.

Кинематика и деформированное состояние

В механике сплошной среды [6] скорость движения материальной точки, заданной радиус-вектором \mathbf{R} , можно определить как

$$\mathbf{V} = \frac{d\mathbf{R}}{dt} = \frac{d\mathbf{R}}{dL} \frac{dL}{dt} = \boldsymbol{\tau} \frac{dL}{dt} = \boldsymbol{\tau} |V|, \quad (1)$$

где $\boldsymbol{\tau}$ – единичный вектор, направленный по касательной к траектории движения; L – длина траектории движения; t – время деформации; $|V|$ – модуль скорости движения материальной точки.

Степень деформации материальной точки при ее движении за время t от начала до окончания процесса определяется как

$$e = \int_0^t \frac{V}{L} dt = \int_0^t \frac{dL}{L}. \quad (2)$$

Вычислим степень деформации материальной точки, перемещающейся по линиям, которые обычно рассматривают как траекторию движения при РКУП.

Вариант 1. Допустим, что при РКУП согласно [7] реализуется простой сдвиг и траектория представляет собой ломаную линию, состоящую из двух прямых отрезков, стыкующихся на биссектрисе угла пересечения каналов (рис. 1).

Направление поля скоростей течения любой материальной точки, например \mathbf{V}_1 , до пересечения с биссектрисой совпадает с осью входного канала, а после пересечения с биссектрисой скорость \mathbf{V}_2 направлена по оси выходного канала. Из условия несжимаемости металла и совместности деформации справедливо равенство модулей скоростей $|V_1| = |V_2|$ и наличие скачка скорости $\Delta \mathbf{V}$ на биссектрисе:

$$\Delta \mathbf{V} = \mathbf{V}_1 + \mathbf{V}_2. \quad (3)$$

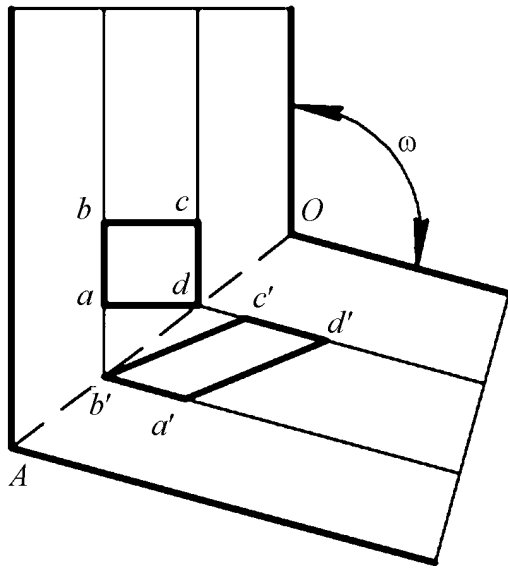


Рис. 1. Схема деформации при РКУП по варианту 1. Материальная точка до сдвига показана в виде квадрата $abcd$, а после сдвига – в виде параллелограмма $a'b'c'd'$

Как и любая геометрическая линия, биссектриса не имеет толщины ($\delta = 0$). Поэтому скачкообразное изменение скорости деформирования на ней независимо приводит к неограниченному росту скорости деформации $\xi = e/dt$:

$$\xi = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\delta} \rightarrow \infty. \quad (4)$$

Соответственно сингулярный рост должен быть присущ всем термомеханическим параметрам процесса, зависящим от скорости деформации, например температуре. Отметим, что никакие структурные и/или фазовые превращения, характерные для столь существенного роста температуры металла в очаге деформации, в экспериментах по РКУП не отмечается.

Очевидно, что вычисление степени деформации для рассматриваемого варианта по формуле $e = \xi dt$ связано с разрешением неопределенности вида $\infty \cdot 0$. Поэтому воспользуемся известной формулой, приведенной в работе [7], в которой степень деформации при простом сдвиге определяется в зависимости от угла пересечения каналов ω :

$$e = 2 \operatorname{ctg}(0.5\omega) / \sqrt{3}.$$

Для $\omega = 90^\circ$ получим $e = 1.15$. Близкие значения степеней деформации дают и другие известные формулы, приведенные, например, в [1,5] для РКУП в предположении о реализации в этом методе схемы простого сдвига.

Вариант 2. Допустим, что очаг деформации охватывает область OAB (рис. 2). Перемещению металла в очаге деформации препятствуют: реактивная составляющая силы нижней части канала, силы трения стенок и противодействие, оказываемое предыдущей заготовкой. В результате часть металла отрывается от заготовки, образуя застойную зону. В качестве материальной точки, как и в первом варианте, выделим элемент « $abcd$ », а в качестве траектории возьмем линию тока – дугу окружности, центр которой совпадает с вершиной внутреннего угла пересечения каналов ω . Длина траектории $L = \omega R$, где R – радиус дуги. Скорость материальной точки определится в виде $V = dL/dt = \dot{\omega} R$, а скорость деформации

$$e = \int_0^t \frac{V}{L} dt = \int_{\omega_0}^{\omega_f} \frac{d\omega}{\omega} = \ln \omega_f - \ln \omega_0. \quad (5)$$

Рис. 3. Схема деформации при РКУП по варианту 3. Поле скоростей материальной точки M в очаге деформации $ABCD$: DMB – эвольвента, $OM = \mathbf{R}_v$ – радиус-вектор, $OD = ON = R$ – параметр эвольвенты (радиус круга, вокруг которого изгибается заготовка), R_e – радиус кривизны эвольвенты

Вариант 3. В работах [5,8,9] рассмотрен более развитый очаг деформации при РКУП, учитывающий, что острая вершина внутреннего угла в оснастке под действием сравнительно небольшого давления прессования сминается, образуется галтель с радиусом R (рис. 3). Металл в очаге деформации $ABCD$ перемещается вокруг центра O с окружной (тангенциальной) скоростью V_ϕ , задаваемой скоростью движения пуансона $V_p = V_\phi$.

48

Натуральное уравнение эвольвенты, определяющее ее длину от начала в точке D до текущего положения точки M , можно определить рядом соотношений: $L = R\alpha^2/2 = R_e\alpha/2 = R_v\varphi$, где R – радиус круга (или галтели), вокруг которого изгибается заготовка; R_e – радиус кривизны эвольвенты, направленный от точки на эвольвенте по касательной к радиусу круга; R_v – модуль радиус-вектора от центра круга до текущей точки M на эвольвенте; φ – угол поворота радиус-вектора эвольвенты; α – угол поворота радиуса круга. Отметим, что между указанными радиусами имеет место соотношение: $R_v^2 = R^2 + R_e^2$.

Скорость перемещения материальной точки по эвольвенте определится как $V = dL/dt = d(\varphi R_v)/dt = R_v d\varphi/dt + \varphi dR_v/dt$, а степень деформации – как

$$e = \int_0^t \frac{V}{L} dt = \int_{\varphi_0}^{\varphi_f} \frac{d\varphi}{\varphi} + \int_R^{R_v} \frac{dR_v}{R_v} = \ln \frac{\varphi_f}{\varphi_0} + \ln \frac{R_v}{R}. \quad (6)$$

Для первого интеграла пределы изменения углов примем такими же, как в варианте 1. Для второго интеграла нижний предел, очевидно, равен R , а верхний предел $R_v = R\sqrt{1+\alpha^2}$, в котором угол α связан с углом φ соотношением: $\varphi = \alpha^2 / 2\sqrt{1+\alpha^2}$. Для $\varphi = \pi/2 \approx 1.57$ получим $R_v \approx 3.4R$. Подставляя числовые значения в формулу (6), получаем $e \approx 1.7$.

Анализ решений по трем вариантам рассмотрим ниже. Здесь лишь отметим, что в третьем варианте накопленная степень деформации определена с учетом вкладов поворотной (первый интеграл) и сдвиговой, формоизменяющей (второй интеграл) составляющих деформации.

Учет сдвига между микрополосами. В рассмотренных вариантах расчета во внимание не была принята следующая важная особенность течения кристаллического материала при развитых деформациях, влияющая на ее величину. Известно, что все кристаллические материалы при некоторой величине пластической деформации ($e \geq 0.2-0.3$) начинают фрагментироваться [11], или, другими словами, образовывать полосовую структуру, в частности микрополосы [12,13]. Между микрополосами возникают сдвиги и, как следствие, большеугловые границы. К сдвигам приводят скачки поворотной компоненты деформации. Причина возникновения таких скачков [5] связана с тем, что материальные точки так же, как и атомы в кристаллической решетке, расположенные на разных радиусах в очаге деформации, из условия совместности течения должны перемещаться в окружном направлении с одинаковой скоростью, равной скорости пуансона: $V_p = V_0 = \dot{\omega}R$. Следовательно, угловая скорость вращения указанных частиц должна быть переменной величиной. Однако ни между соседними атомами, расположенными с точностью до малых упругих деформаций на расстоянии параметра кристаллической решетки, ни между материальными точками в сплошном теле расхождение и возникновение пустот по определению сущности пластиче-

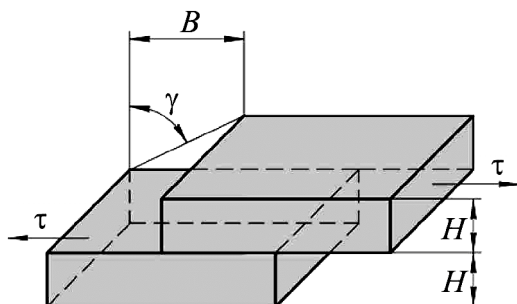


Рис. 4. Схема к определению деформации вследствие сдвига между микрополосами

Каждая микрополоса и каждая частица в ней поворачиваются на дуге радиусом R_i с одной и той же угловой скоростью $\dot{\omega}_i$, такой, что $V = \dot{\omega}_i R_i = V_p$. При этом между микрополосами возникают скачки угловых скоростей $\Delta\dot{\omega}$ и соответствующие повороты – углы разориентировки на границах полос, равные $\theta = \Delta\dot{\omega} t$ (где t – время перемещения микрополосы в очаге деформации). Эти скачки вызывают между полосами пластические мезосдвиги. Определим в первом приближении деформацию, обусловленную этими сдвигами, следующим образом. Пусть на рис. 4 изображены два фрагмента соседних микрополос каждая толщиной H .

Между полосами вследствие разрыва тангенциальной скорости деформации возникает смещение на величину B . На мезоуровне абсолютное смещение между полосами будет небольшим, поэтому небольшим будет и угол сдвига γ :

$$\gamma \approx \operatorname{tg} \gamma = \frac{B}{H}. \quad (7)$$

К полосообразованию, как известно, приводит перемещение диполей дисклинаций (в объеме – петель дисклинаций). При этом абсолютную величину сдвига, вызванного перемещением диполя дисклинации, согласно [11] можно определить как

$$B = N\mathbf{b} = N(\mathbf{\Omega}l), \quad (8)$$

где $N = \theta/\Omega$ – число диполей; \mathbf{b} – вектор Бюргерса супердислокации, обусловленный перемещением одного диполя дисклинаций; $\mathbf{\Omega}$ – вектор Франка дисклинации; $l = H$ – расстояние между частичными дисклинациями диполя.

Степень деформации при сдвиге по границе двух микрополос в результате прохождения N диполей вычислим по выражению

$$e_g = \frac{g}{\sqrt{3}} = \frac{N(\mathbf{\Omega}l)}{\sqrt{3}H} = \frac{\theta}{\sqrt{3}}. \quad (9)$$

Угол разориентировки границ полос $\theta = 30\text{--}50^\circ$ [14,15]. Для среднего значения $\theta_{av} = 45^\circ$ получим $e = 0.45$.

ской деформации недопустимы в принципе. Поэтому эти частицы не могут поворачиваться в очаге деформации с собственной угловой скоростью, отличной от угловой скорости соседних частиц.

Противоречие между движением частиц металла, задаваемым инструментом в канале, и указанным ограничением в их относительных перемещениях разрешается путем разбиения металла на микрополосы.

В итоге суммарная деформация полосы определится путем сложения составляющих внутри и на границе полосы:

$$e_{av} = e + e_g = 1.7 + 0.45 = 2.15. \quad (10)$$

Таким образом, для случая однопроходного РКУП заготовки в ортогональных каналах степень деформации в каждой микрополосе, включая одну границу, составит $e \approx 2.15$. Поскольку течение металла заготовки диаметром от нескольких единиц до десятков миллиметров в очаге деформации разбивается на большое множество (10^5 раз) микрополос [5], имеющих поперечный размер по порядку величины 0.1 мкм , то можно принять, что полученная величина представляет собой среднее значение степени деформации заготовки при РКУП.

Отметим, что этот результат почти в два раза больше значения, которое получается при расчете для рассмотренного случая РКУП (в оснастке с ортогональными каналами) по известной формуле: $e = 2 \operatorname{ctg}(0.5\omega) / 2\sqrt{3} \approx 1.15$ или по ее вариациям [5].

Обсуждение результатов

Результаты расчета степени деформации заготовки при РКУП заметно отличаются от значений, приводимых во многих работах, посвященных этому методу. Поэтому полученные результаты нуждаются в обосновании корректности использованной методики оценки деформированного состояния по сравнению с традиционно применяемой в ОМД практикой.

В механике сплошных сред (МСС) деформированное состояние материальной точки, как известно, описывается тензором деформации. В общем случае этот тензор не симметричен и учитывает линейные, угловые и поворотные компоненты искажения (дисторсии) металла при деформации. В теории ОМД, построенной на базе МСС с рядом допущений, традиционно во внимание принимают лишь симметричный тензор деформации, хотя кристаллическая решетка металлов при пластической деформации искажается не симметрично, и это искажение должно описываться тензором дисторсии, который можно представить в виде симметричного тензора деформации и антисимметричного тензора поворота. Игнорирование тензора поворота в практике ОМД обусловлено тем, что во многих процессах обработки металлов давлением (прокатка, волочение и др.) повороты малы и практически не влияют на формоизменение заготовки.

Однако при больших ($e \sim 1$) и немонотонных деформациях, т.е. осуществляемых с изменением направления вытяжки заготовки, которые характерны для методов ИПД, поворотную моду необходимо учитывать. Роль поворота можно продемонстрировать на примере известных геометрических образов деформации. Образом симметричного тензора деформации является эллипс, а образом антисимметричного тензора поворота – аксиальный вектор поворота, пронизывающий этот эллипс. Если деформация монотонная,

то вектор поворота мал и его не учитывают. Оси эллипса в этом случае практически не изменяют своего положения в пространстве, заготовка вытягивается в направлении, совпадающем с большим диаметром эллипса. Этот случай соответствует, например, процессу волочения проволоки. Если же вектор поворота большой, деформация немонотонная, тогда эллипс непрерывно изменяет не только форму, но и направление своих осей в соответствии с изменением направления вытяжки заготовки. При этом возможна ситуация, при которой в результате большой деформации форма эллипса приобретает форму, близкую к равноосной сферообразной, и тогда форма и размеры образца в целом изменяются незначительно в сопоставлении с исходным состоянием. Так, например, происходит в случае РКУП и при всесторонней ковке.

Кроме косвенного влияния на формоизменение образца, поворот приводит к формированию границ. Если сферическую область в кристалле умозрительно повернуть вокруг ее центра, то кристалл разделится возникшей границей на две части. Хотя в реальности чистых поворотов не происходит, но, как показано в работах [14–16], они возникают из условия совместности пластической деформации, сопровождают формоизменяющую деформацию и являются ее аккомодационным механизмом [11,17], обеспечивающим дополнительную релаксацию избыточных напряжений.

О степени деформации. На практике деформированное состояние металла в ОМД удобно оценивать не тензорами, а более простой инвариантной скалярной величиной – истинной степенью деформации. В методах ИПД, предназначенных для формирования мелких равноосных зерен, важно учитывать поворотную составляющую деформации. Повторно отметим, что такая деформация ответственна за угловые разориентировки границ и получение зерен с равноосной формой. Собственно наличие значительного вклада поворотной деформации в общую деформацию и отличает методы ИПД от методов большой монотонной деформации, например от прокатки, при которой формируется микрополосовая структура. Соответственно после ИПД металлы приобретают более изотропный и повышенный уровень механических свойств, чем после монотонного деформирования, приводящего к формированию анизотропной микрополосовой структуры.

О вариантах расчета степени деформации. Оценка степени деформации по вариантам 1 и 2 неверна из-за неправильного выбора траекторий движения материальных частиц. Так, в варианте 1 вследствие того, что очаг деформации был принят вырожденным до поперечного размера линии – биссектрисы угла пересечения каналов, траектория движения сузилась до размеров точки на биссектрисе. Направление скорости течения металла в этой точке изменяется скачком, что приводит к абсурдной бесконечно большой величине мгновенной скорости деформации. В варианте 2 в качестве траектории движения взята линия тока. Известно [6], что линия тока

при больших деформациях (нестационарных процессах) не совпадает с траекторией движения. Метод РКУП – это метод, в котором заготовки деформируют с большой степенью, и поэтому он относится к нестационарному процессу, приводящему к существенному изменению свойств материала. В качестве траектории в варианте 3 использована физически обоснованная траектория движения материальных точек, согласующаяся с концепцией Ж. Лагранжа. Движение материальной точки по такой траектории учитывает все составляющие деформации (линейные, угловые и поворотные) посредством изменения длины радиус-вектора, угла его расположения и кривизны траектории деформации по мере ее очерчивания (годографа) концом радиус-вектора.

О величине степени деформации. В отношении оценки степени деформации, полученной по варианту 3, важным остается вопрос о соответствии между рассчитанной величиной степени деформации и величиной степени измельчения структуры в объемных заготовках. Поскольку общепризнанной методики расчета степени деформации при РКУП и размеров формируемой структуры, соответствующей этой степени, не существует, то поставленный вопрос можно оценить лишь в первом приближении на базе сопоставления результатов известных экспериментов по большим деформациям. В работе [17] показано, что холодное волочение армко-железа со степенью деформации $e = 2-3$ вызывает образование микрополос-фрагментов с поперечными размерами $0.1-0.3 \text{ }\mu\text{m}$. К таким же по порядку величинам поперечных размеров микрополос приводит холодная прокатка никеля со степенью деформации $3-4$ [18]. Аналогичные размеры микрополос дает и однопроходное равноканальное угловое прессование алюминиевой заготовки в оснастке с ортогональными каналами [19].

При прокатке и волочении направление вытяжки заготовки не меняется, т.е. поворотную моду можно не учитывать. Поэтому для этих методов справедлива единая формула оценки степени деформации – в виде значения натурального логарифма от степени вытяжки заготовки (отношения конечной длины заготовки к исходной длине). Это значение степени деформации (в пределах $e = 2-4$) можно принять за реперную «точку отсчета», которая необходима и достаточна для формирования микрополос. Полученная нами оценка степени деформации с учетом поворотной моды в варианте 3 совпадает с нижним значением степени деформации, необходимой и достаточной для образования микрополос. Что касается больших значений деформации при РКУП, то они обусловлены необходимостью обеспечения многочисленных пересечений микрополос путем изменения ориентации образцов в проходах, что, собственно, и приводит к формированию в них равноосных зерен со средним диаметром, совпадающим с толщиной микрополос. Следует заметить, что при этом дробление микрополос на более тонкие полосы не происходит, поскольку для этого необходимо, как показано в [8,9], уменьшать размеры очага деформации.

Выводы

В работе рассмотрена роль сдвиговой и поворотной составляющих деформации при ИПД. На примере РКУП приведена методика расчета накопленной деформации с учетом поворотной составляющей. Показано, что активно применяемая в немонокотных методах ИПД поворотная деформация и сдвиги между микрополосами обеспечивают значительное приращение деформации металла в проходах, что и является их отличительной особенностью.

1. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Объемные наноструктурные металлические материалы: структура и свойства, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
2. *С.И. Ожегов, Н.Ю. Шведова*, Толковый словарь русского языка, ООО ИТИ «Технология», Москва (2006).
3. *Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб*, Металлы № 2, 57 (2004).
4. *В.З. Бенгус, Е.Д. Табачникова, С.Н. Смирнов, К. Чах, Й. Мишукф, Д.В. Гундеров, В.В. Столяров, Р.З. Валиев*, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 1263 (2005).
5. *Ф.З. Утяшев*, Современные методы интенсивной пластической деформации, РИК, УГАТУ, Уфа (2008).
6. *Л.И. Седов*, Механика сплошных сред, Наука, Москва (1976), т. 1.
7. *В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев*, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука і тэхніка, Минск (1994).
8. *Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб*, Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением № 11, 13 (2008).
9. *Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб*, ФММ **104**, 605 (2007).
10. *Ж. Фридель*, Дислокации, Мир, Москва (1967) [J. Friedel, Dislocation, Pergamon, Oxford (1964)].
11. *В.В. Рыбин*, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
12. *Рекристаллизация металлических материалов*, Ф. Хесснер (ред.), Металлургия, Москва (1982).
13. *И.И. Новиков*, Теория термической обработки металлов, Металлургия, Москва (1986).
14. *Ф.З. Утяшев*, Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением № 5, 25 (2011); там же, № 6, 33 (2011); там же, № 7, 31 (2011).
15. *F.Z. Utyashev*, Mater. Sci. Forum **667–669**, 45 (2011).
16. *P. de Vut*, Континуальная теория дисклиниаций, Мир, Москва (1977).
17. *В.В. Рыбин*, Вопросы материаловедения № 1(29), 11 (2002).
18. *D.A. Hughes, N. Hansen*, Acta Mater. **48**, 2985 (2000).
19. *A.P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, G.I. Raab, T.R. McNelley*, Influence of processing parameters texture and microstructure in ECAP'ed aluminum, Ultrafine Grained Material IV, TMS (2006), p. 113.

F.Z. Utyashev

KINEMATICS OF FLOW AND STRUCTURE FORMATION OF A METAL UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Methods of severe plastic deformation are applied to processing of ultrafine-grained, in particular, nanocrystalline bulk materials

The efficiency of strain mechanical refinement provided by such methods is attributed to their kinematic features affecting value and modes of deformation important for nanocrystalline materials. The equal-angular channel pressing was considered in order to estimate the role of shear and rotation deformation components of structure transformation and their contribution to the strain value of the samples.

Three versions of evaluation are used to calculate the strain value of a mass point (particle) during its movement along specified strain paths. In the first version, a strain path is selected according to M. Segal and corresponds to the scheme of simple shear. In the second version, it is in the form of current flow in a strongly curved (bent) deformation core. In the third version, physically substantiated path of mass transfer has been selected in accordance with G. Lagrange concept. According to G. Freidel, an involute curve occurs in a bent zone of such a path.

It has been shown that in the case of the first version, there occurs a singular strain rate growth that prevents evaluation of accumulated strain in situ in a mass point at its movement along the strain path. Moreover, such conception does not agree with experiments since after ECAP, no features of structure and phase transformation typical to deformations performed at high strain rates and values are observed in metals. The strain value was evaluated using well known equations derived by comparing geometric characteristics of the initial mass point sample with the transformed mass point image after shear deformation. The value of the accumulated strain in the mass point made by the second version is half of that in the first case.

The value of the accumulated strain calculated by the third version is higher than in the first case by almost twice. In this case, the contribution of both rotation and shear strain components were taken into account as well as interfragment shear contribution.

The analysis of strain values of ECAP calculated by the mentioned three versions allows concluding that the most plausible strain value is determined by the third version. In this case the strain path agreed with notions of continuous systems relating large deformations. Moreover, the kinematics of mass point flow by the third version correlates with the transformation of structure resulting in formation of microbands and the role of linear crystal lattice defects in deformation and structure formation (in particular, disclinations responsible for rotation strain component and the accumulation of angular misorientations of forming areas of disorientation).

Keywords: mass point, strain path and value, rotation and shear strain component, non-monotonic deformation, distortion, banded structures, microbands

Fig. 1. Deformation scheme at ECAP by the variant 1. The material point before the shift is labeled as $abcd$ square, and that after the shift is labeled as $a'b'c'd'$ parallelogram

Fig. 2. Deformation scheme at ECAP by variant 2. Hatched area is the stagnation zone

Fig. 3. Deformation scheme at ECAP by variant 3. The field velocity of material point M in deformation region $ABCD$: DMB – evolvent, $OM = \mathbf{R}_v$ – radius vector, $OD = ON - R$ – evolvent parameter (radius of the circle around which the billet is bend), R_e – curvature of the evolvent

Fig. 4. Scheme of deformation caused by shift between microstripes

PACS: 62.20.Fe, 81.40.-z

П.А. Хаймович

ОТ ГИДРОЭКСТРУЗИИ К БАРОКРИОДЕФОРМИРОВАНИЮ

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2012 года

Рассмотрены особенности условий деформирования металлов при гидроэкструзии (ГЭ) и барокриодеформировании (БКД), роль этих условий в формировании структуры и характере свойств, приобретаемых в результате такого деформирования. Показано, что для достижения высоких эксплуатационных характеристик при деформировании металлов важным является выполнение одновременно обоих условий – наличия сил всестороннего сжатия и проведения деформирования при криогенных температурах.

Ключевые слова: гидроэкструзия, всестороннее сжатие, барокриодеформирование, криогенные температуры, металлы, прочность, пластичность

Розглянуто особливості умов деформування металів при гідроекструзії (ГЕ) і барокріодеформуванні (БКД), роль цих умов у формуванні структури і характері властивостей, придбаних в результаті такого деформування. Показано, що для досягнення високих характеристик металів при їх деформуванні важливим є наявність обох умов – сил всебічного стиснення і проведення деформування за криогенних температурах.

Ключові слова: гідроекструзія, всебічне стиснення, барокріодеформування, криогенні температури, метали, міцність, пластичність

Обычно ГЭ рассматривается как один из распространенных видов деформирования материалов, в первую очередь металлов и сплавов, с целью изменения их свойств или формы. Так, например, в Большом Российском энциклопедическом словаре гидроэкструзия определяется как «обработка металлов давлением, при которой заготовка, помещенная в замкнутый контейнер, выдавливается через канал матрицы воздействием на нее жидкости высокого давления». В действительности не совсем правильно считать ГЭ просто одним из вариантов деформирования. Продавливание материала через матрицу, происходящее при ГЭ, может осуществляться и без наличия промежуточной передающей давление среды, что подтверждается многовековой историей. Главная особенность ГЭ состоит в том, что она характеризуется особыми условиями деформирования – а именно до начала деформирования

заготовка подвергается всестороннему сжатию. По схеме, приведенной на рис. 1, *а*, уровень гидростатического давления, достигаемого до начала пропрессовывания заготовки, однозначно определяется пределом текучести ее материала. Пока он не будет достигнут в зоне контакта с матрицей, заготовка продавливаться через матрицу не начнет. Такая схема успешно используется в практике, в производстве. Родоначальником ее был П. Бриджмен [1], в СССР эти работы были продолжены В.Ф. Верещагиным с сотрудниками, а затем ведущей организацией в области гидроэкструзии стал ДонФТИ, где поиски новых форм применения гидроэкструзии продолжают по сей день [2–4]. Особые условия деформирования, имеющие место при ГЭ, приводят к формированию таких структур, которые иным образом не реализуемы [5]. При ГЭ достаточно пластичных материалов не только исключается появление микронесплошностей в результате деформирования, но, более того, имеет место залечивание имеющихся в металле микротрещин, пор и т.п. [6].

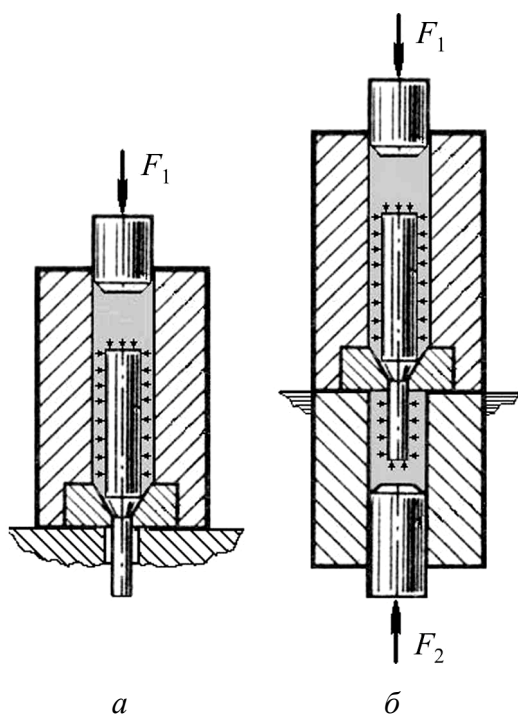


Рис. 1. Схемы гидроэкструзии: *а* – общий случай гидроэкструзии, *б* – частный случай гидроэкструзии

Гидроэкструзия обеспечивает высокую однородность приобретаемых металлом высоких физико-механических характеристик по объему экструдата и устойчивость получаемых свойств, но, как и другие самые современные технологии, имеет определенные границы применимости. Одно из серьезных ограничений – невозможность реализации ГЭ при пониженных или криогенных температурах, т.е. тогда, когда применяемые в качестве среды, передающей давление, жидкости, затвердевая, перестают выполнять эту функцию. В то же время начавшиеся еще в первой трети прошлого века работы по исследованию свойств металлов, претерпевших деформирование при криогенных температурах, показали высокую эффективность пониже-

ния температуры деформирования. В металле при этом формируются структуры высокой дисперсности, что приводит, в частности, к таким уровням упрочнения металла, которые в случае деформирования при комнатной или повышенных температурах не достижимы [7–9]. При криогенных температурах осуществляют прокатку, ковку, волочение и др. В последнее время деформирование в условиях низких температур иногда стали называть общим термином *криодеформирование* [10]. По аналогии естественно было бы деформирование в условиях действия сил всестороннего (гидростатического) сжатия (что, в частности, имеет место при ГЭ) называть *бародеформированием* (рис. 2).

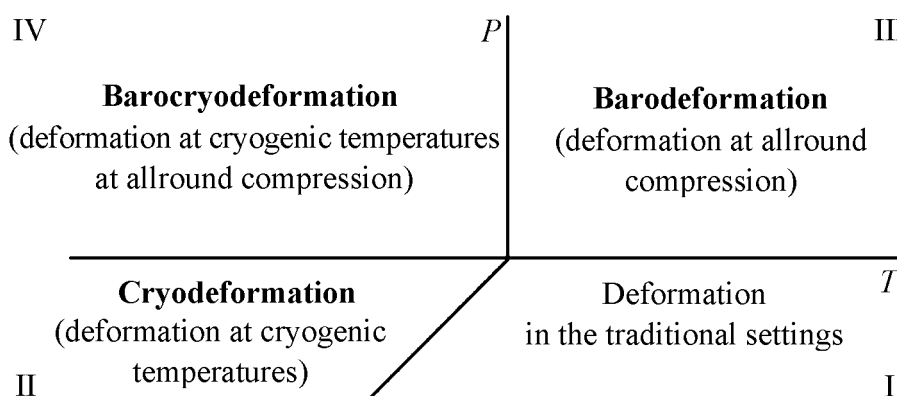


Рис. 2. Различные условия деформирования материалов

Естественное желание объединить преимущества деформирования в условиях всестороннего сжатия с тем выигрышем в упрочнении, который дает понижение температуры деформирования в область криогенной, привело к разработке методов и устройств, позволяющих реализовать *барокриодеформирование*. Сюда можно отнести и кручение под давлением при криогенных температурах [11], и сжатие в обойме [12]. Но наиболее полно, конечно же, преимущества деформирования при низких температурах в условиях всестороннего сжатия реализуются при низкотемпературной квазигидроэкструзии [13]. Именно она сегодня нередко именуется барокриодеформированием. Фактически это аналог гидроэкструзии, но в качестве передающей давление среды применяется не жидкость, а твердое тело, пластичность которого при низких температурах много выше пластичности экструдированного металла или сплава [14]. В канале цилиндра высокого давления, содержащем предназначенную для выдавливания заготовку, при этом создаются, естественно, не чисто гидростатические, а квазигидростатические условия, потому первоначально этот метод и был назван низкотемпературной квазигидроэкструзией. Реализация этого вида деформирования потребовала разработки и создания специализированных устройств, а затем, для упрощения, – низкотемпературных приставок к промышленным прессам [15–17].

В сравнении с низкотемпературными прокаткой, волочением и другими обработками, где к деформируемому объекту не прикладываются силы все-

стороннего сжатия, преимущества БКД обнаруживаются как в том, что в приобретающем высокие уровни упрочнения металле отсутствует склонность к хрупкому разрушению, так и в повышенной термоустойчивости созданных структур, достигнутых свойств, что определяется совокупностью условий деформирования и параметров последеформационного отогрева [18]. При этом могут наблюдаться такие изменения свойств и структуры материала, которые в других условиях деформирования нереализуемы, что иллюстрирует, например, электронная микроскопия поликристаллической меди, подвергнутой прокатке (рис. 3) [19] и квазигидроэкструзии (рис. 4) [20]. В случае квазигидроэкструзии, в отличие от прокатки, с понижением температуры деформирования в меди обнаруживается формирование упорядоченной, регулярной структуры, тем более дисперсной, чем ниже температура экструдирования (рис. 4, в–д).

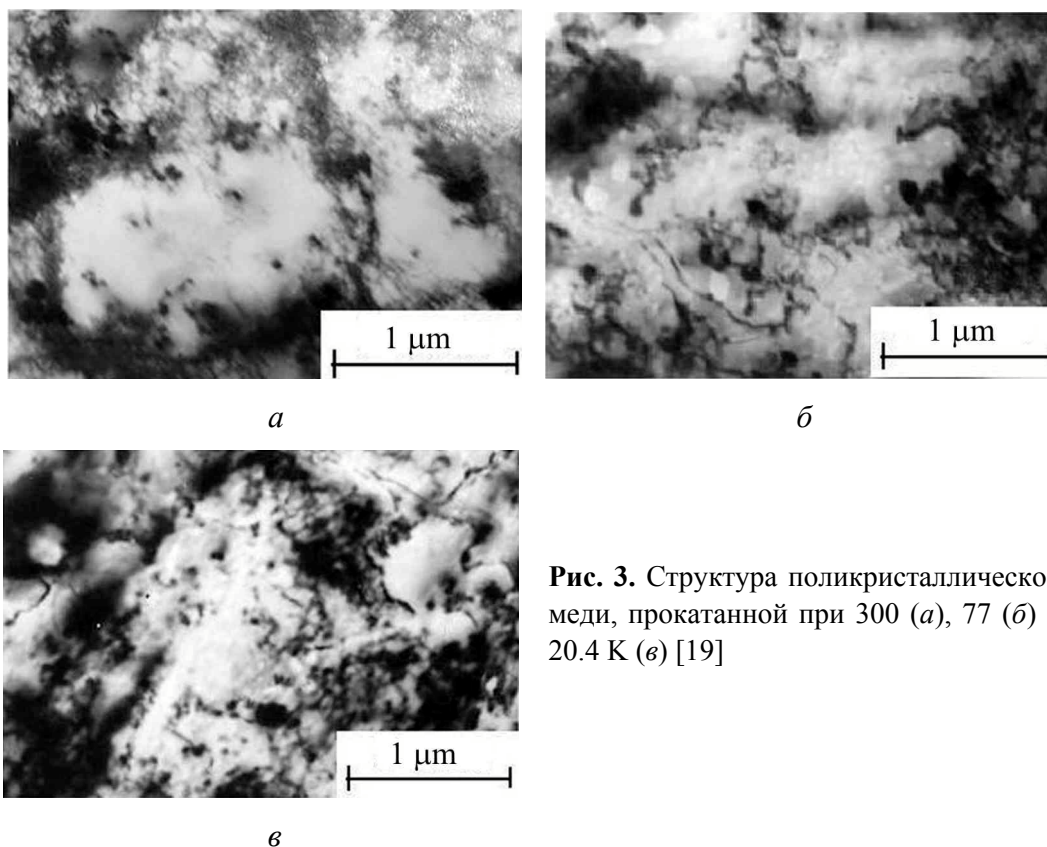


Рис. 3. Структура поликристаллической меди, прокатанной при 300 (*a*), 77 (*б*) и 20.4 К (*в*) [19]

Высокоугловые развороты при наличии всестороннего сжатия затруднены. В противном случае потребовалась бы дополнительная работа против внешних сил, обеспечивающих всестороннее сжатие экструдированного тела. Пластическая деформация кристаллитов металла в этих условиях идет с незначительной разориентацией близко расположенных слоев с чередующимся при этом знаком разориентации, что подтверждается микродифракционными исследованиями. Наблюдаемая дефектная структура представляет собой дислокационные стенки чередующегося знака, равноотстоящие друг от

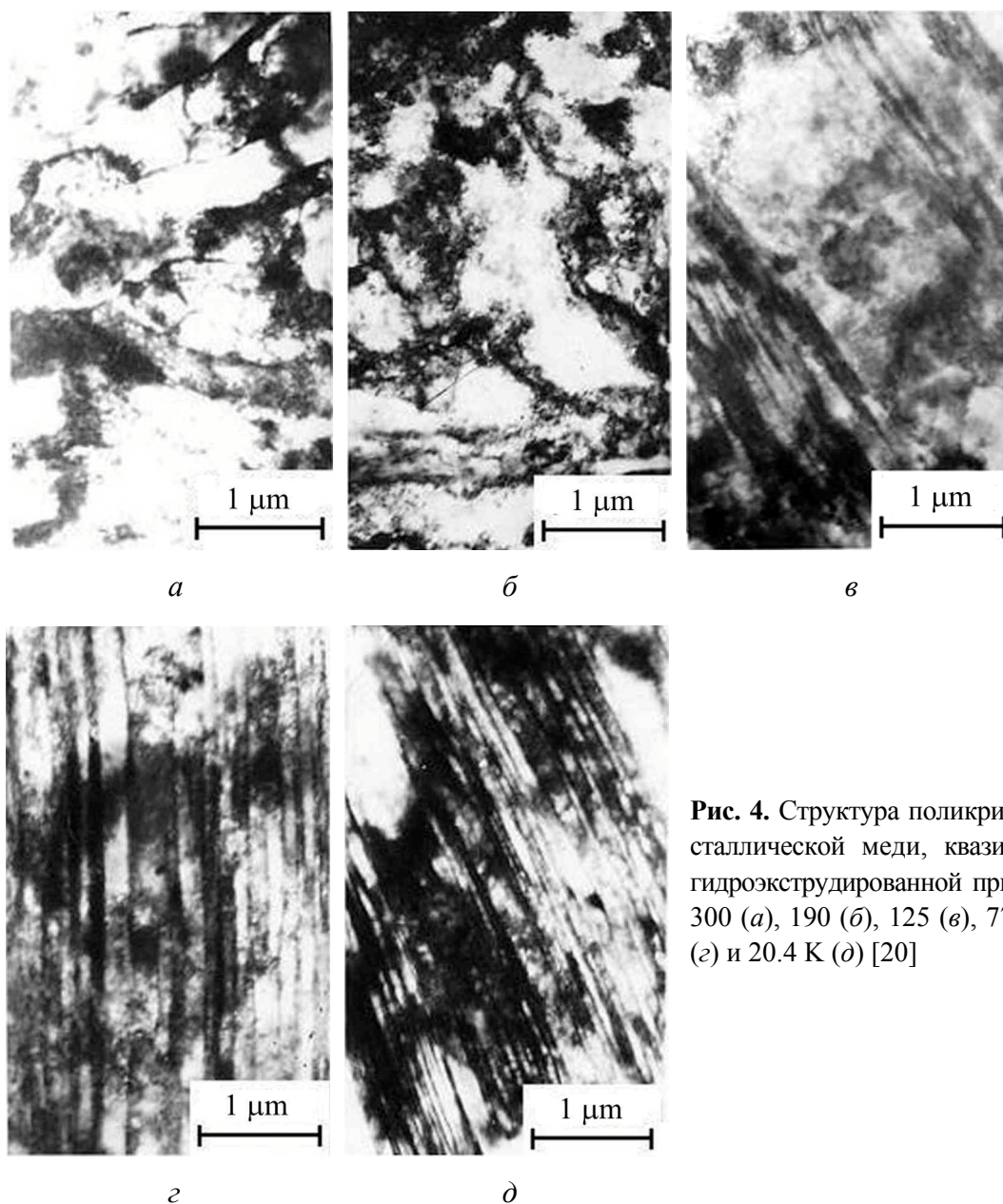


Рис. 4. Структура поликристаллической меди, квази-гидроэкструдированной при 300 (*a*), 190 (*б*), 125 (*в*), 77 (*г*) и 20.4 К (*д*) [20]

друга, характеризующиеся регулярным, периодическим расположением [20]. Фактор понижения температуры экструдирования важен потому, что при этом подавляются процессы динамического возврата, что предопределяет накопление в материале максимально возможной концентрации дефектов, приводящее при дальнейшем отеплении до комнатной температуры к образованию слоистой, регулярной, стабильной структуры.

Термическая устойчивость механических характеристик квазигидроэкструдированной при низких температурах меди несколько выше, чем после низкотемпературной прокатки. Обращает на себя внимание необычный характер пластической деформации при испытаниях на растяжение образцов, полученных из меди, экструдированной при 77 и 20.4 К. Они упруго дефор-

мируются до напряжений в 700–720 МПа, после чего напряжение лавинообразно сбрасывается до 450–480 МПа, и дальнейшая пластическая деформация происходит в образовавшейся шейке, причем разрыв происходит при напряжениях до 500 МПа. Парадоксальная ситуация, заключающаяся в том, что предел текучести металла значительно превосходит предел прочности, имеет свое объяснение.

Способностью упруго деформироваться вплоть до упомянутых выше 700–720 МПа обладает сформировавшаяся при низкотемпературной квазигидроэкструзии описанная выше регулярная структура (рис. 4, *з, д*). Но при достижении предела текучести, как показали электронно-микроскопические исследования, в наиболее слабом месте образца происходит лавинообразная перестройка регулярной структуры в ячеистую, не способную выдерживать столь большие напряжения, как регулярная. В этой ячеистой структуре и протекает вся дальнейшая деформация вплоть до разрушения (рис. 5) [21].

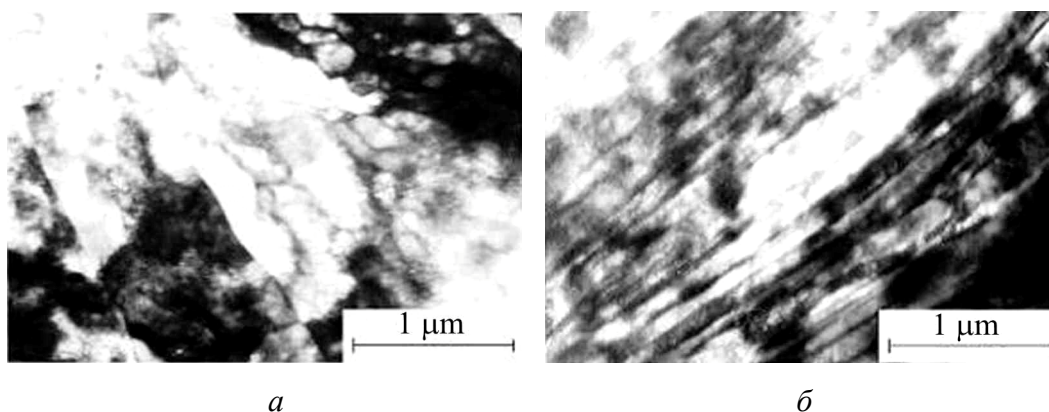


Рис. 5. Структура поликристаллической меди, квазигидроэкструдированной при 77 К на 60% и подвергнутой растяжению при 300 К до образования шейки: *а* – в зоне шейки, *б* – вдали от шейки [21]

На возможность существования таких регулярных структур уже обращалось внимание [22]; высказывалось также предположение, что особенности дислокационного строения и взаимного расположения субграниц могут служить структурной причиной термической и механической устойчивости таких объектов.

Пластическое деформирование при криогенных температурах в условиях всестороннего сжатия оказалось эффективным методом повышения физико-механических характеристик не только таких пластичных металлов, как медь, но и широкого круга конструкционных материалов, в том числе с ограниченным запасом пластичности. Большой цикл работ, выполненных на стали X18H10T, показал ее способность упруго деформироваться вплоть до напряжений 1.8–2.0 ГПа без склонности к хрупкому разрушению после БКД (путем низкотемпературной квазигидроэкструзии) и специальных термообработок [23]. При этом наблюдался практически полный переход исходного аустенита в высокодисперсный мартенсит. Этот экспериментальный факт

потребовал специального исследования, поскольку известно, что наличие сил всестороннего сжатия тормозит γ – α -переход, протекающий с некоторым увеличением объема. Как оказалось, переход в основном имеет место тогда, когда заготовка уже прошла фильеру, т.е. вышла из камеры высокого давления, но еще пребывает при криогенной температуре [24].

Не менее важным оказалось и то, что имеет место и высокая термоустойчивость свойств деформированной таким образом стали, упруго деформирующейся при 500°C до напряжений 1.5–1.6 GPa [25].

Высокая дисперсность дефектной структуры, формирующейся при БКД, оказалась важной предпосылкой и для повышения характеристик стали X18H10T в аустенитном состоянии. Так, в процессе проведения обратного α – γ -перехода в специальных условиях удалось в 4–5 раз (с 0.2–0.22 до 1.0–1.1 GPa) поднять предел текучести стали в аустенитном состоянии при сохранении высокой пластичности [26].

Примером применения низкотемпературного деформирования для повышения свойств материала в области высоких температур может служить осуществление БКД при 77 К сплава PE-16 (Нимоник), предназначенного для изделий, работающих при высоких (до 750°C) температурах. БКД позволило значительно повысить прочностные характеристики (особенно предел текучести), измеренные при комнатной температуре, и сохранить более чем полуторакратный рост предела текучести в области предельных температур эксплуатации этого сплава [27].

Эффективность описанной схемы БКД как способа повышения физико-механических характеристик обнаружилась на многих металлах и сплавах, однако применение этой схемы для обработки низкопластичных материалов встретило трудности. Экструдированные заготовки теряют сплошность, растрескиваются при выходе из матрицы. Выход подсказали приемы классической гидроэкструзии, имеющей в своем арсенале такую форму воздействия, как гидроэкструзия с противодавлением [28].

Зависимости предельной пластичности от давления для низкопластичных материалов характеризуются так называемым порогом пластичности, т.е. таким уровнем прилагаемых к деформируемому телу сил всестороннего сжатия, при превышении которого материал обнаруживает пластичность, тем большую, чем выше приложенное давление (рис. 6) [29]. Такие условия можно реализовать, применив схему, представленную на рис. 1,б. Продавливание заготовки через матрицу осуществляется за счет разницы давлений в рабочем цилиндре и присоединяемой к нему камере противодавления. Чем более высокий уровень давления мы изначально обеспечим в этой камере, тем при более высоком давлении в рабочем цилиндре начнется продавливание заготовки через матрицу. Иными словами, появляется возможность переместиться по шкале давлений вправо, преодолеть пороговое значение давления (см. рис. 6), выше которого материал начинает обнаруживать пластичность. Применение этого подхода в случае БКД, т.е. при криогенных температурах, где в качестве рабочей среды используется твердое тело,

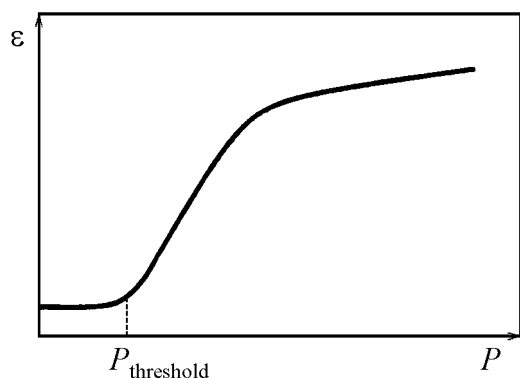


Рис. 6. Зависимость предельной пластичности ε при разрыве в условиях всестороннего давления P

потребовало новых технических решений, но оказалось вполне реализуемым [30]. Такую схему осуществления БКД, позволившую задавать в достаточно широких пределах стартовое давление, при котором начинался процесс экструдирования, можно рассматривать как *общий случай БКД* (в отличие от деформирования по схеме, показанной на рис. 1,а, где стартовое давление начала экструдирования однозначно определяется пределом текучести материала деформируемой заготовки). Схему, изображенную на рис. 1,а, называют *частным случаем БКД*. Эффективность применения общего случая БКД для низкопластичных металлов иллюстрируют рис. 7 и 8 [31].

Одним из преимуществ применения общего случая БКД является то, что он может благотворно влиять и на материалы с достаточным запасом пластичности, но относительно низким уровнем прочности. Сталь X18H10T, подвергнутая БКД с противодавлением всего на 10–15% ($e \sim 0.15$), обнаружила такой уровень упрочнения, который не достигался при БКД в отсутствие

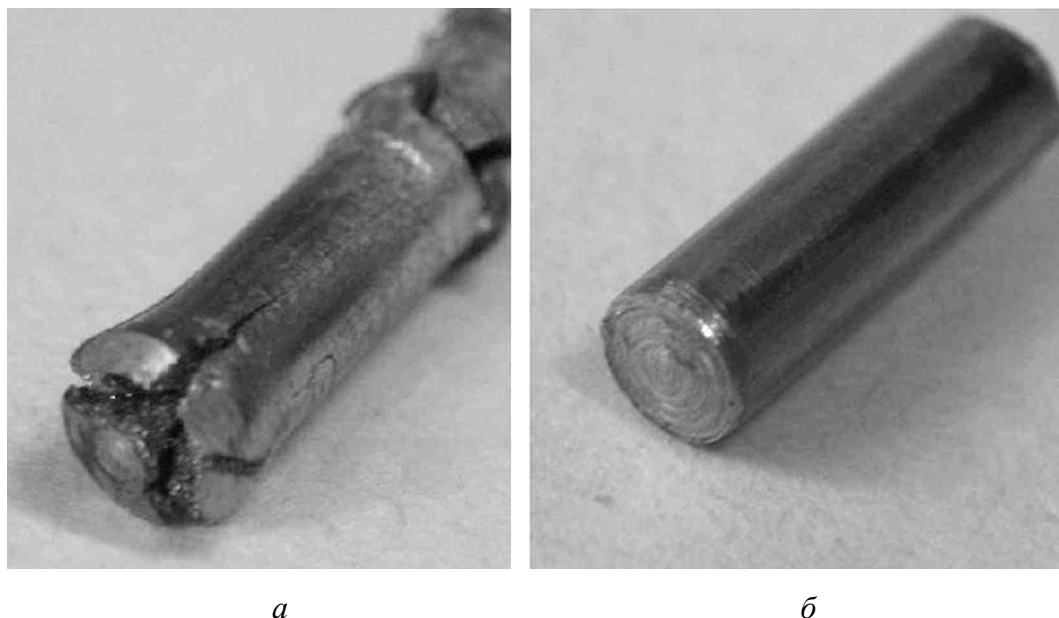


Рис. 7. Барокриодеформирование пальцевой стали ст50 при 77 К: а – частный случай, упрочнение 10–15%; б – общий случай (противодавление ~ 3 kbar), упрочнение 50–70% при отсутствии нарушений сплошности

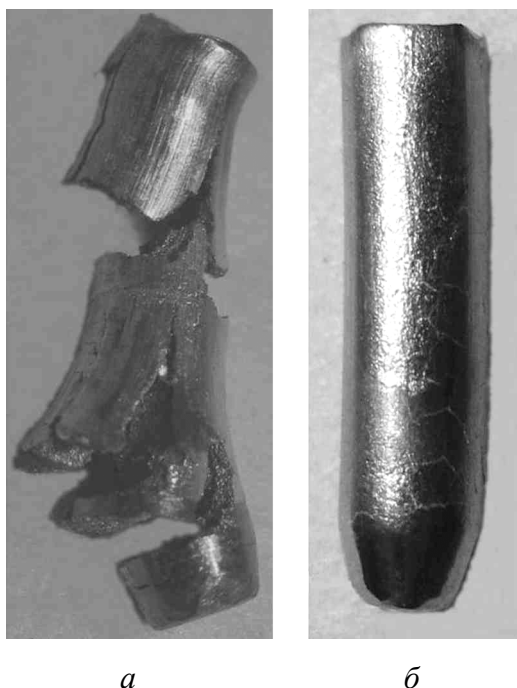


Рис. 8. Барокриодеформирование гафния при 77 К: *а* – частный случай, *б* – общий случай (противодавление ~ 6 kbar)

противодавления во всем доступном диапазоне степеней деформации. Имея в исходном состоянии предел текучести менее 250 МПа, в результате деформирования с применением общего случая БКД сталь оказалась способной непосредственно после БКД упруго деформироваться вплоть до напряжений 1.6–1.7 GPa, а после специальной термообработки предел текучести этой стали достиг 2.4–2.5 GPa, (причем без склонности к хрупкому разрушению), поперечное сужение в шейке при разрыве достигало 80–90% (температура испытания – комнатная) [30]. Электронно-микроскопические исследования показали, что и в этом случае, несмотря на столь небольшую деформацию при БКД, в стали имел место практически полный γ – α -переход, а размер фрагментов структуры составлял 0.09–0.15 μm при их разориентации 6–8° и выше [32].

Заключение

Осуществление деформирования металлов и сплавов в условиях всестороннего сжатия (примером чего в первую очередь являются гидроэкструзия и различные ее модернизированные виды) позволило добиться повышения их физико-механических характеристик и расширить круг материалов, чьи свойства, даже при низкой пластичности этих объектов, возможно существенно повышать пластическим деформированием. Но, как следует из изложенного выше, важнейшим фактором, способным повлиять на структуру и приобретаемые свойства, формирующиеся при гидроэкструдировании, является реализация деформирования при криогенных температурах, т.е. всестороннее сжатие и криогенная температура деформирования должны наличествовать одновременно. Помимо дополнительного прироста прочностных

характеристик важным результатом оказывается возможность понижением температуры деформирования металлов повышать их термоустойчивость. На некоторых металлах БКД приводит к формированию регулярных дефектных структур, определяющих специфические упругопластические характеристики. Обнаружилась и возможность получать в стали при общем случае БКД (БКД с противодавлением) при весьма малых деформациях ($\epsilon \sim 0.15$) ультрамелкодисперсную структуру, обеспечивающую соответственно высокие механические характеристики. Изложенное выше позволяет считать разумным расширение и углубление исследований в этом направлении.

1. П. Бриджмен, Исследования больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во иностр. лит., Москва (1955).
2. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
3. Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Н.Г. Кисель, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, Э.А. Медведская, Тезисы 10-й Международной конференции «Высокие давления – 2008. Фундаментальные и прикладные аспекты», 16–20 сентября 2008 г., Судак, с. 104.
4. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Теория и практика гидроэкструзии, Наукова думка, Киев (2007).
5. Е.Д. Мартынов, В.И. Трефилов, С.А. Фирстов, ДАН СССР **176**, 1276 (1967).
6. Д.К. Булычев, Б.И. Береснев, М.Г. Гайдуков, Е.Д. Мартынов, К.П. Родионов, Ю.Н. Рябинин, ФММ **18**, 437 (1964).
7. И.А. Гиндин, М.Б. Лазарева, В.П. Лебедев, Я.Д. Стародубов, В.М. Мацевитый, В.И. Хоткевич, ФММ **24**, 347 (1967).
8. Р.И. Гарбер, И.А. Гиндин, УФН **70**, 57 (1960).
9. И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, В.К. Аксенов, Металлофизика **2**, № 2, 49 (1980).
10. И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, ФНТ **37**, 1307 (2011).
11. Т.М. Гапонцева, В.П. Пилюгин, М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чашухина, А.М. Пацелов, Материалы XX Петербургских Чтений по проблемам прочности, 10–12 апреля 2012 г., СПб, с. 257–259.
12. Н.А. Кругликов, Б.И. Каменецкий, А.М. Власова, А.Ю. Волков, Материалы XIX Петербургских Чтений по проблемам прочности, СПб (2009), с. 226–228.
13. Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, Проблемы прочности № 10, 116 (1975).
14. П.А. Хаймович, в кн.: Перспективные материалы, ТГУ, МИСиС (2009), т. 3, с. 363–406.
15. В.У. Асанов, И.А. Гиндин, С.Ф. Кравченко, Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, С.Я. Чеканов, В.П. Яшин, А.с. СССР № 846304 (1978).
16. В.У. Асанов, П.А. Хаймович, А.с. СССР № 1026883 (1981).
17. В.У. Асанов, А.В. Мац, П.А. Хаймович, А.с. СССР № 1080292 (1982).
18. А.В. Мац, П.А. Хаймович, ФТВД **19**, № 1, 69 (2009).
19. И.А. Гиндин, М.Б. Лазарева, В.П. Лебедев, Я.Д. Стародубов, ФММ **23**, 138 (1967).

20. И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, М.П. Старолат, П.А. Хаймович, ФММ **40**, 403 (1975).
21. И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, М.П. Старолат, П.А. Хаймович, ФММ **48**, 1004 (1979).
22. В.А. Лихачев, В.В. Рыбин, ФТТ **18**, 163 (1976).
23. И.М. Неклюдов, В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, Патент Украины № 66649 (2006).
24. П.А. Хаймович, В.С. Хмелевская, И.А. Антошина, Е.Г. Замлер, Материалы V Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 17–21 ноября 2008 г., Черноголовка, с. 37.
25. П.А. Хаймович, Материалы XVII Петербургских Чтений по проблемам прочности, 10–12 апреля 2007 г., СПб, с. 139.
26. П.А. Хаймович, Патент Украины № 79726 (2007).
27. В.С. Оковит, П.А. Хаймович, Материалы 47 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 1–5 июля 2008 г., Н. Новгород, с. 98–99.
28. Л.В. Прозоров, А.А. Костава, В.Д. Ревтов, Прессование металлов жидкостью высокого давления, Машиностроение, Москва (1972).
29. Б.И. Береснев, Е.В. Трушин, Процесс гидроэкструзии, Наука, Москва (1976).
30. П.А. Хаймович, Патент Украины № 75155 (2006).
31. П.А. Хаймович, Материалы 53 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 2–5 октября 2012 г., Витебск.
32. П.А. Хаймович, Материалы XLVI Международной конференция «Актуальные проблемы прочности», 15–17 октября 2007 г., Витебск, с. 46.

P.A. Khaimovich

FROM HYDROEXTRUSION TO BAROCRYODEFORMATION

A distinctive feature of hydroextrusion, which is widely used today to improve the properties and deformation of metals and alloys, is that prior to deformation, the material is subjected to uniform compression, at which the subsequent deformation occurs. Both traditional hydroextrusion and new extrusion-based methods of metal processing can not be used at cryogenic temperatures. At the same time, at deep cooling, when processes of dynamic recovery are depressed, we can expect maximum possible concentration of defects and related high density of interfaces. In the present work, schemes similar to hydroextrusion are described, where the deformable object is also compressed prior to beginning of deformation, but these conditions are realized at cryogenic temperatures. The presented results of such exposure of some metals and alloys indicate the possibility of increase in their thermal stability by lowering of the temperature of deformation. Ultra-fine structure, which provides high mechanical properties, can be obtained at low degrees of deformation. The defect structures of high regularity were obtained, which are not observed in other types of deformation. The conclusion on the expediency of expanding the researches in this direction has been made.

Keywords: hydroextrusion, uniform, compression, barocryodeformation, cryogenic temperatures, metals, strength, ductility

Fig. 1. Schemes of hydroextrusion: *a* – general case of hydroextrusion, *б* – special case of hydroextrusion

Fig. 2. Different conditions of material deformation

Fig. 3. The structure of polycrystalline copper rolled at 300 (*a*), 77 (*б*) and 20.4 K (*в*) [19]

Fig. 4. The structure of polycrystalline copper, deformed by quasihydroextrusion at 300 (*a*), 190 (*б*), 125 (*в*), 77 (*г*) and 20.4 K (*д*) [20]

Fig. 5. The structure of polycrystalline copper, deformed by quasihydroextrusion at 77 K to 60% and then deformed by tension at room temperature until a neck [21]: *a* – in the neck zone, *б* – far from the neck

Fig. 6. Dependence of the limiting plasticity at break ϵ under hydrostatic pressure P

Fig. 7. Barocryodeformation of steel st50 at 77 K: *a* – special case, hardening 10–15%; *б* – general case (backpressure ~ 3 kbar), hardening 50–70% without discontinuities

Fig. 8. Barocryodeformation of Hf at 77 K: *a* – special case; *б* – general case (backpressure ~ 6 kbar)

PACS: 81.20.Ev, 81.40.Vw, 81.70.-q

А.В. Лаптев, А.И. Толочин, И.Ю. Окунь

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ТВЕРДОГО СПЛАВА WC с 25 mass% Co

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина

Статья поступила в редакцию 22 мая 2012 года

Исследовано влияние температуры и давления прессования на плотность, структуру и механические свойства твердого сплава WC с 25 mass% Co. Порошковые заготовки уплотняли методом ударного горячего прессования в вакууме при температурах 1190–1370 °C при разном давлении от 320 до 1280 МПа. Установлено, что в области твердофазного спекания возможно получение практически беспористых образцов сплава WC–25 mass% Co. Обнаружено наличие оптимального давления прессования (640 МПа), при котором образцы обладали максимальным уровнем механических свойств.

Ключевые слова: ударное прессование, твердый сплав, механические свойства

Досліджено вплив температури й тиску пресування на густину, структуру й механічні властивості твердого сплаву WC з 25 mass% Co. Порошкові заготовки ущільнювали методом ударного гарячого пресування у вакуумі при температурах 1190–1370 °C при різному тиску від 320 до 1280 МПа. Встановлено, що в області твердофазного спікання можливе отримання практично безпористих зразків сплаву WC–25 mass% Co. Виявлено наявність оптимального тиску пресування (640 МПа), при якому зразки мають максимальний рівень механічних властивостей.

Ключові слова: ударне пресування, твердий сплав, механічні властивості

Введение

Высококобальтовые твердые сплавы WC–Co используются в качестве инструментальных материалов в наиболее тяжелых условиях эксплуатации, а именно при горячей штамповке труднодеформируемых тугоплавких металлов и жаропрочных сплавов, при холодной объемной штамповке изделий из шарикоподшипниковых сталей, при высадке метизов [1–3]. В связи с дефицитностью и дороговизной исходных компонентов таких сплавов и отсутствием достойной замены их другими материалами актуальны исследования

по изучению путей повышения качества данных сплавов. Одним из таких направлений является создание сплавов с определенной или заданной геометрической структурой. В частности, для повышения прочности и твердости при сохранении относительно высокой трещиностойкости требуется получение сплавов с более мелкими, равномерно распределенными и не контактирующими между собой карбидными частицами [4,5]. Такие требования могут быть в определенной степени выполнены при использовании метода ударного горячего прессования с высоким уровнем энергии, который позволяет получать практически плотные образцы при пониженных температурах [6,7].

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности улучшения качества высококобальтового ударопрочного твердого сплава WC–25 mass% Co за счет сохранения мелкозернистой структуры при снижении температуры уплотнения порошковых заготовок.

Методика эксперимента

Для исследования была использована стандартная мелкозернистая твердосплавная смесь порошков карбида вольфрама и кобальта с содержанием последнего в количестве 25 mass% (37 vol.%). Размер частиц карбида вольфрама в исходной смеси составлял 0.7–1.0 μm . Из этой смеси при комнатной температуре прессовали брикеты в виде цилиндрических дисков, которые затем нагревали и уплотняли в вакууме не ниже 0.013 Pa. При уплотнении брикетов варьировали температуру уплотнения и энергию или максимальное давление прессования. Для температуры были выбраны уровни 1190, 1240, 1290, 1330 и 1370°C, для давления – 320, 640, 960 и 1280 МПа при длительности изотермической выдержки 10 min перед уплотнением. Консолидацию брикета проводили на установке ударного прессования, где время процесса уплотнения составляло $(1.75\text{--}2)\cdot 10^{-3}$ s (рис. 1). Для сравнения проводили также свободное спекание брикетов при таких же температурах, но с длительностью изотермической выдержки 20 min.

Спрессованные и спеченные заготовки разрезали на прямоугольные штабики и определяли физико-механические свойства: плотность – гидростатическим методом; удельное электросопротивление – методом падения напряжения на образце и эталонном сопротивлении; предел прочности при изгибе и ударную вязкость – на образцах с размерами 5 × 5 × 35 mm с шириной между опорами 30 mm; трещиностойкость – на образцах с размерами 2.5 × 5 × 25 mm с расстоянием между опорами 20 mm, где трещину вводили электроискровым способом латунной проволокой диаметром 0.1 mm; твердость – пирамидой Виккерса при нагрузке 300 N. Микроструктуру и поверхность разрушения образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе Superprob 733.

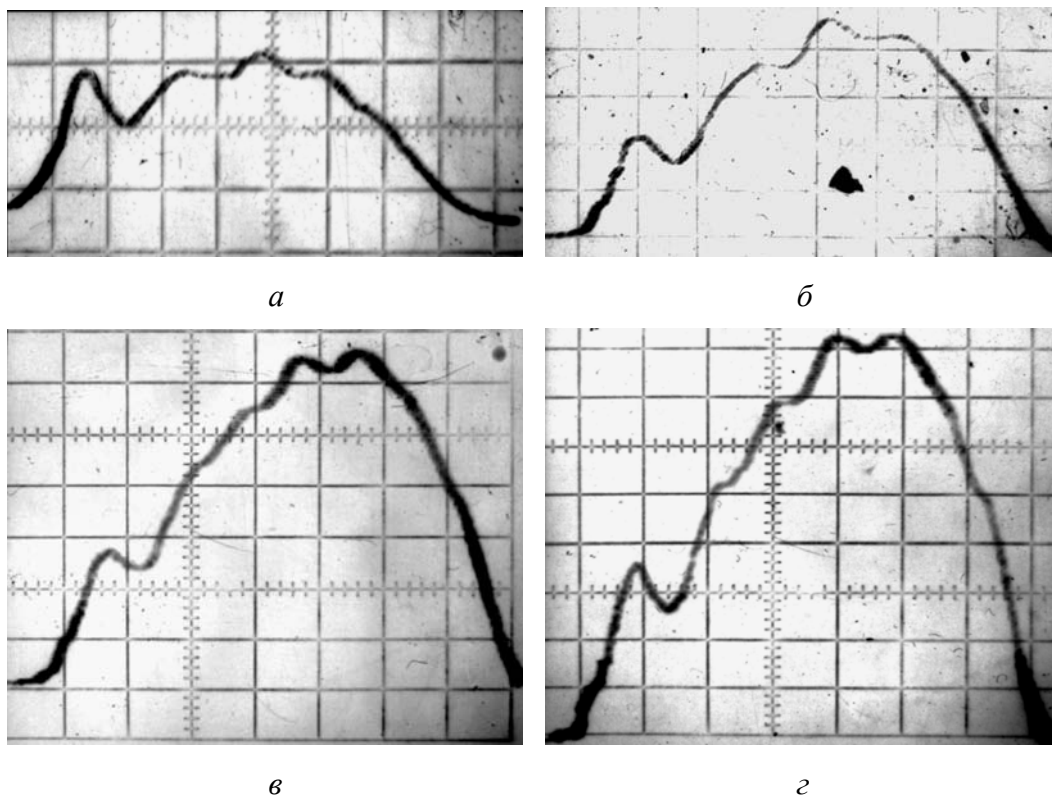


Рис. 1. Зависимость усилия от времени при ударном уплотнении с разной энергией порошковых брикетов твердого сплава WC–25 mass% Co: *а* – максимальное усилие 400 kN, *б* – 800 kN, *в* – 1200 kN, *г* – 1600 kN. Одно деление по оси ординат 200 kN, по оси абсцисс – $2.5 \cdot 10^{-4}$ s

Результаты исследований и их обсуждение

Одним из наиболее важных показателей качества материалов, полученных методами порошковой металлургии, является уровень остаточной пористости, поскольку эта характеристика оказывает отрицательное влияние практически на все свойства материала. Особенно «чувствительны» к пористости хрупкие материалы, к которым можно отнести даже твердые сплавы с высоким содержанием кобальта, такие как WC–25 mass% Co (BK25). Исследование уплотнения данного сплава нестандартным методом в широком интервале температур показало, что беспористые образцы можно получить либо при свободном спекании их при температуре 1370°C, т.е. в присутствии жидкой фазы, либо при уплотнении в твердой фазе, но с приложением высокого давления (рис. 2,*а*). Если рассматривать результаты уплотнения более детально, то из рис. 2,*а* следует, что в области температуры появления жидкой фазы (1290°C) и при короткой изотермической выдержке ударное прессование с давлением выше 960 МПа позволяет получить беспористый материал. При прессовании с давлением 640 и 320 МПа образцы имеют остаточную пористость соответственно 1 и 3%. Свободноспеченные образцы исследуемого твердого сплава при температуре 1290°C показали пористость на уровне 7.5%.

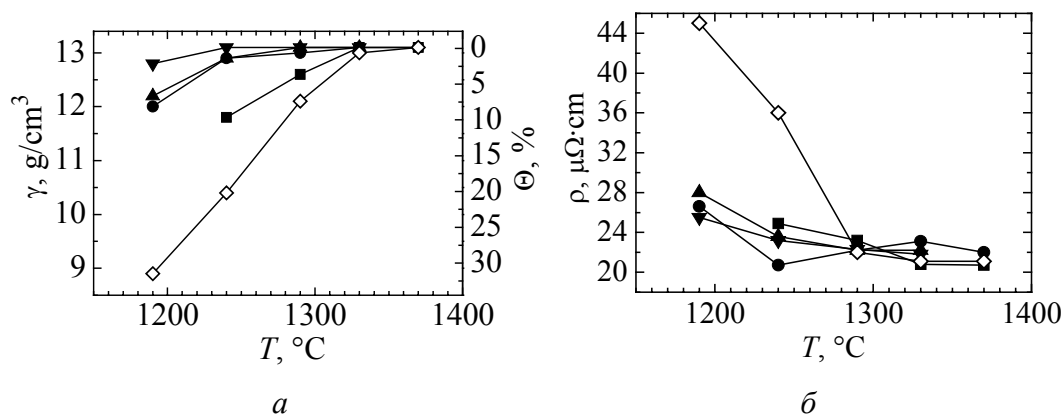


Рис. 2. Зависимость плотности (а) и удельного электросопротивления (б) твердого сплава WC–25 mass% Co от температуры, метода и давления уплотнения, МПа: ■ – 320, ● – 640, ▲ – 960, ▼ – 1290, ◇ – свободное спекание

При дальнейшем снижении температуры уплотнения происходит увеличение пористости композита WC–25 mass% Co. При этом образцы, подвергнутые прессованию давлением выше 640 МПа, имеют пористость около 2.5% при температуре уплотнения 1240°C и около 7% при температуре 1190°C, у спеченного же твердого сплава при этих температурах пористость на уровне 20 и 30% соответственно (рис. 2,а). Увеличение давления прессования твердого сплава позволяет снизить температуру уплотнения для получения практически беспористых образцов.

Из представленных на рис. 2,а зависимостей видно, что для обеспечения высокой плотности материала при консолидации его в твердой фазе необходимо прилагать к образцу давление не ниже 640 МПа.

Кроме определения плотности после уплотнения гетерофазных материалов в твердой фазе интерес вызывает также оценка качества межфазных и однофазных (карбидных) границ или же качество межчастичного взаимодействия. О качестве границ в первом приближении можно судить по величине удельного электросопротивления образцов. Уменьшение температуры уплотнения сплава WC–25 mass% Co с 1370 до 1190°C приводит к увеличению удельного электросопротивления с 21 до 27 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (рис. 2,б). Это свидетельствует, вероятно, о некотором ухудшении качества межчастичных границ в образцах. Необходимо заметить, что повышение давления прессования на всем диапазоне температур практически не повлияло на величину удельного электросопротивления.

В отличие от электросопротивления горячепрессованных образцов, электросопротивление спеченных образцов резко возрастает с переходом в твердофазную область уплотнения, что объясняется увеличением пористости сплава и ухудшением качества границ. Обращает на себя внимание электросопротивление спеченных при 1290°C образцов, которые имеют пористость 7.5% и электросопротивление на уровне спрессованных беспористых образцов – 22 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

Данное явление, вероятно, можно объяснить тем, что спекание при указанной температуре обеспечивает образование достаточно качественных межфазных границ в материале, а также формирование более развитого каркаса из карбида вольфрама, обладающего большей электропроводностью, чем связка. Действительно, из анализа геометрических параметров структуры и, в частности, степени контакта карбидных частиц (смежности $C_{WC/WC}$) спеченных образцов следует, что при спекании в области температур 1290°C образцы обладают повышенной смежностью, т.е. более разветвленным или более жестким карбидным каркасом (табл. 1). Применение же давления при уплотнении образцов твердого сплава позволяет получать материал с более низкой смежностью карбидных частиц.

Таблица 1

Стереологические характеристики твердого сплава WC–25 mass% Co после уплотнения свободным спеканием и ударным прессованием с давлением 640 МПа при разных температурах

| Параметр | Температура и способ уплотнения | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------------------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| | 1190°C | 1240°C | | 1290°C | | 1330°C | | 1370°C | |
| | прессование | прессование | спекание | прессование | спекание | прессование | спекание | прессование | спекание |
| V_V^{WC} | 0.603 | 0.610 | 0.616 | 0.619 | 0.627 | 0.632 | 0.626 | 0.646 | 0.631 |
| $L_{WC}, \mu m$ | 0.891 | 0.936 | 0.913 | 0.961 | 1.060 | 1.086 | 1.247 | 1.649 | 1.575 |
| $L_{Co}, \mu m$ | 0.639 | 0.650 | 0.627 | 0.642 | 0.704 | 0.688 | 0.836 | 0.986 | 1.035 |
| $C_{WC/WC}$ | 0.166 | 0.161 | 0.190 | 0.160 | 0.211 | 0.163 | 0.215 | 0.171 | 0.217 |

Примечание. V_V^{WC} – объемная доля карбидной фазы, L_{WC} – длина средней хорды частиц карбида вольфрама, L_{Co} – средняя толщина кобальтовой прослойки, $C_{WC/WC}$ – степень контакта (смежность) карбидной фазы.

Исследование микроструктуры образцов сплава WC–25 mass% Co показало, что с ростом температуры их уплотнения (как при спекании, так и при ударном прессовании) происходит укрупнение карбидных частиц (табл. 1, рис. 3 и 4). Обращает на себя внимание тот факт, что укрупнение карбидных частиц в присутствии жидкой фазы более значительное (практически в два раза), чем в твердофазной области спекания. Структура исследуемого композита, полученного в твердой фазе, характеризуется неравномерностью распределения фаз, т.е. наличием скоплений карбидных частиц и связки (рис. 4,а,б). При наличии жидкой фазы во время спекания (1370°C) наблюдается ее перераспределение и образование структуры с относительно равномерным распределением карбидных частиц и кобальтовой связки (рис. 4,в).

При анализе влияния давления прессования на структуру образцов важно отметить, что неравномерное распределение компонентов в исходной порошковой смеси не удастся исправить в случае твердофазного уплотнения даже при давлении 1280 МПа. Кроме того, изменение давления прессования

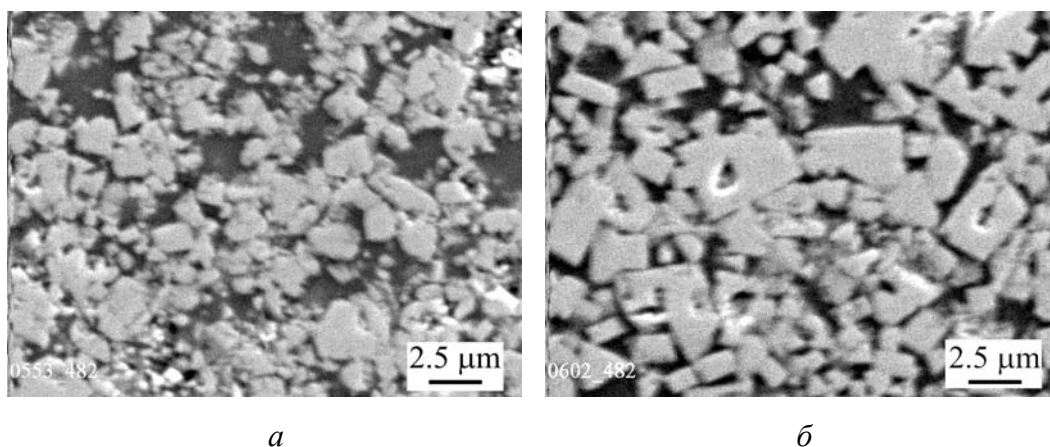


Рис. 3. Структура образцов сплава WC–25 mass% Co, уплотненного свободным спеканием при разных температурах T , °C: *a* – 1240, *б* – 1330

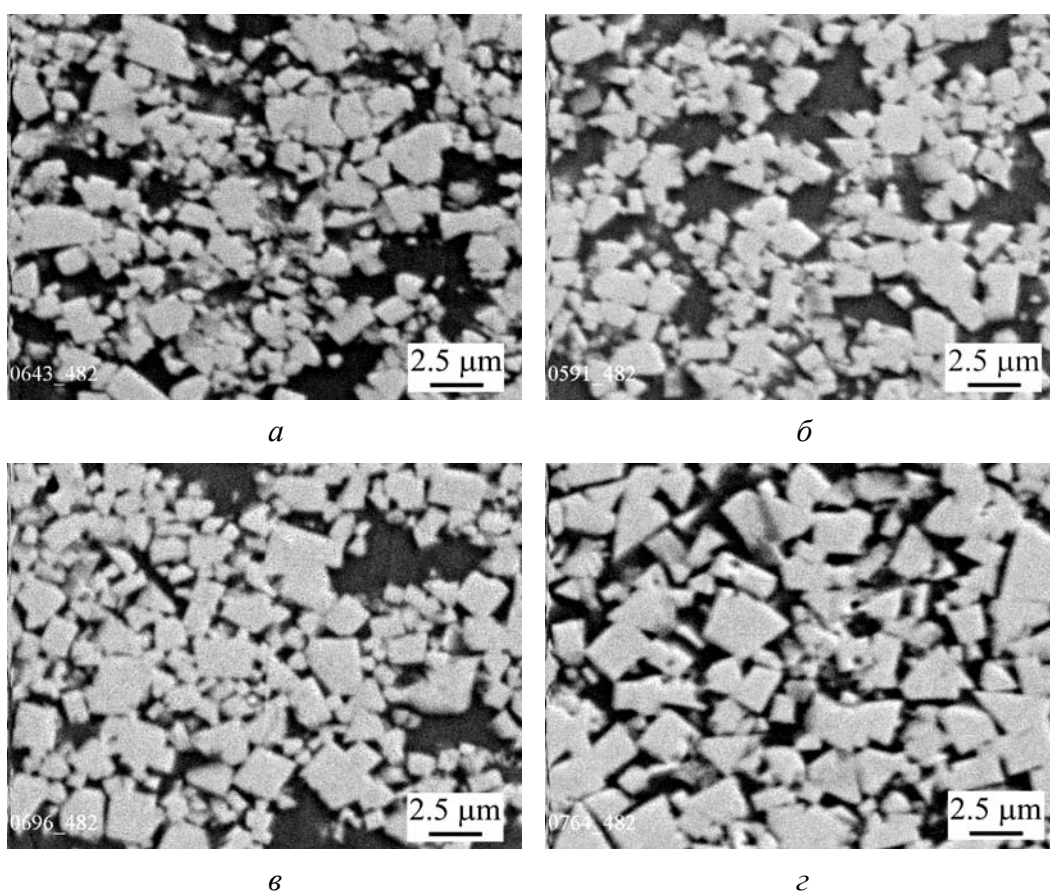


Рис. 4. Структура образцов сплава WC–25 mass% Co, уплотненного ударным прессованием с максимальным давлением 640 МПа при температурах T , °C: *a* – 1240, *б* – 1290, *в* – 1330, *г* – 1370

практически не оказывает влияния на размер карбидных частиц, т.е. не приводит к измельчению структуры (табл. 2, рис. 5). В то же время высокий уровень давления прессования твердосплавных образцов позволяет снизить

степень контакта карбидных частиц или смежность в композите. Необходимо также отметить, что заметное уменьшение смежности наблюдается при давлении прессования 640 МПа, а дальнейшее повышение давления уплотнения до 960 и 1280 МПа не оказывает влияния на изменение смежности в структуре материала.

Таблица 2

Стереологические характеристики твердого сплава WC–25 mass% Co, полученного при температуре 1290°C ударным прессованием с разным уровнем давления

| Параметр | Давление прессования, МПа | | | |
|-----------------|---------------------------|-------|-------|-------|
| | 320 | 640 | 960 | 1280 |
| V_V^{WC} | 0.602 | 0.611 | 0.639 | 0.647 |
| $L_{WC}, \mu m$ | 0.972 | 0.961 | 0.986 | 0.950 |
| $L_{Co}, \mu m$ | 0.705 | 0.664 | 0.602 | 0.651 |
| $C_{WC/WC}$ | 0.183 | 0.161 | 0.154 | 0.153 |

Примечание. Обозначения как в табл. 1.

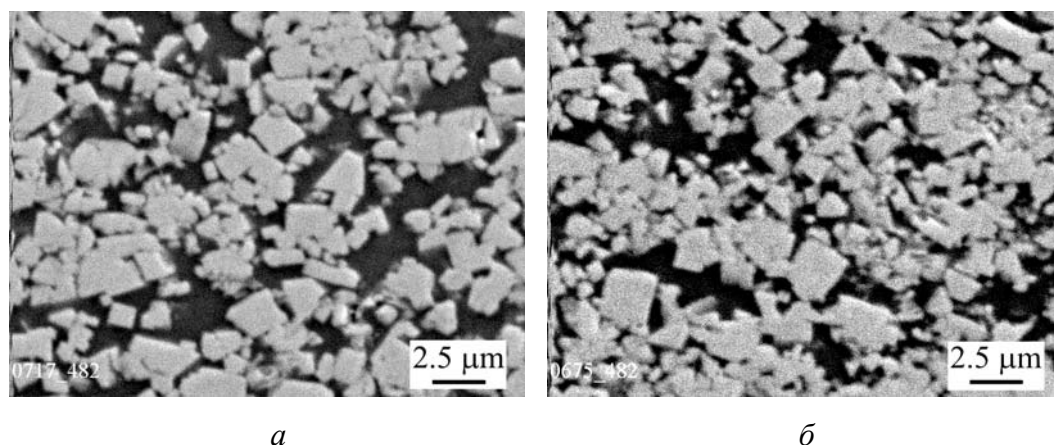


Рис. 5. Структура образцов сплава WC–25 mass% Co, уплотненного ударным прессованием с приложением давления 320 МПа (*a*) и 960 МПа (*б*) при температуре 1290°C

Изменения в структуре материала приводят и к изменению его механических свойств. Для материалов, работающих в условиях ударно-циклического нагружения, одним из основных критериев качества сплава является предел прочности при изгибе. Увеличение температуры уплотнения, которое сопровождается уменьшением пористости в образцах, приводит к росту прочности при изгибе независимо от способа уплотнения (рис. 6,*a*). Заметный вклад в повышение прочности образцов при изгибе, полученных прессованием в твердой фазе, оказывает уровень давления прессования. Увеличение максимального давления прессования приводит, как правило, к повышению прочности при изгибе (рис. 6,*a*).

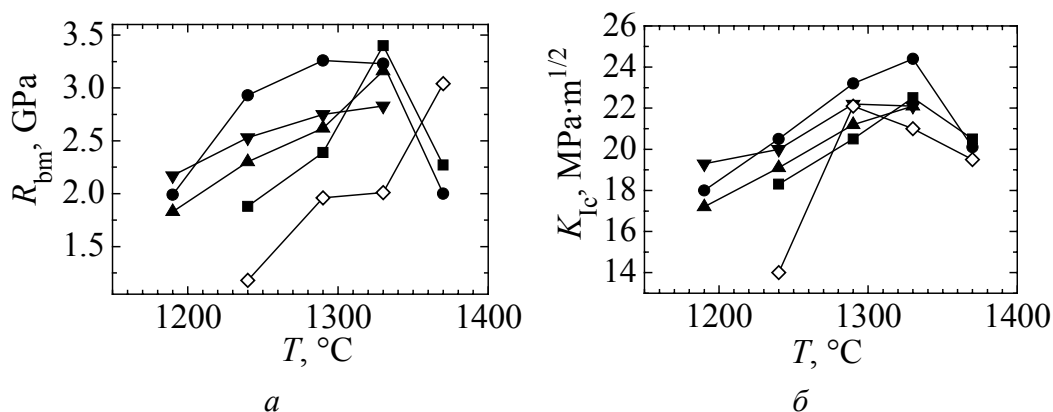


Рис. 6. Зависимость предела прочности при изгибе (а) и трещиностойкости (б) твердого сплава WC–25 mass% Co от температуры, способа уплотнения и давления P , МПа: ■ – 320, ● – 640, ▲ – 960, ▼ – 1280, ◇ – свободное спекание

На образцах, полученных свободным спеканием, максимальное значение прочности при изгибе на уровне 3000 МПа достигается в случае спекания при температуре 1370 °С. При этом структура образцов наиболее равномерна и, по-видимому, без крупных дефектов. Снижение температуры спекания до 1330 °С привело и к уменьшению изгибной прочности образцов до уровня 2000 МПа, что, возможно, связано с повышенным уровнем пористости. Применение же давления при уплотнении позволяет получать образцы твердого сплава WC–25 mass% Co с высокой плотностью при пониженных температурах и, следовательно, с высокой прочностью (рис. 6,а).

Изменение уровня давления прессования также оказывает влияние на прочность при изгибе. Наиболее оптимальным оказалось давление прессования 640 МПа, при котором были получены образцы с прочностью 3250 МПа при температуре уплотнения 1290 °С и прочностью 2900 МПа при температуре 1240 °С.

Увеличение давления прессования при аналогичных температурах приводит к понижению прочности при изгибе. Учитывая, что смежность образцов, спрессованных при давлениях 960 и 1280 МПа, уменьшается незначительно по сравнению со смежностью образцов, спрессованных при давлении 640 МПа, можно предположить, что высокие давления (960 МПа и выше) способны наряду с их уплотнением вызывать появление дефектов в их структуре. В частности, в карбидном каркасе могут появляться микротрещины, которые приводят к падению прочности образцов (рис. 7). Однако при температуре 1330 °С, когда уже присутствует жидкая фаза, образцы, спрессованные при разном давлении (3100–3300 МПа), показывают близкие значения прочности при изгибе, кроме образцов, спрессованных при максимальном давлении 1280 МПа. Дальнейшее повышение температуры горячего прессования приводит к получению образцов с более низкой прочностью при изгибе, что может быть связано с вытеснением некоторого количества связки, т.е. с ростом объемной доли карбидной фазы (см. табл. 1), и увеличением степени контакта (смежности) карбидной фазы.

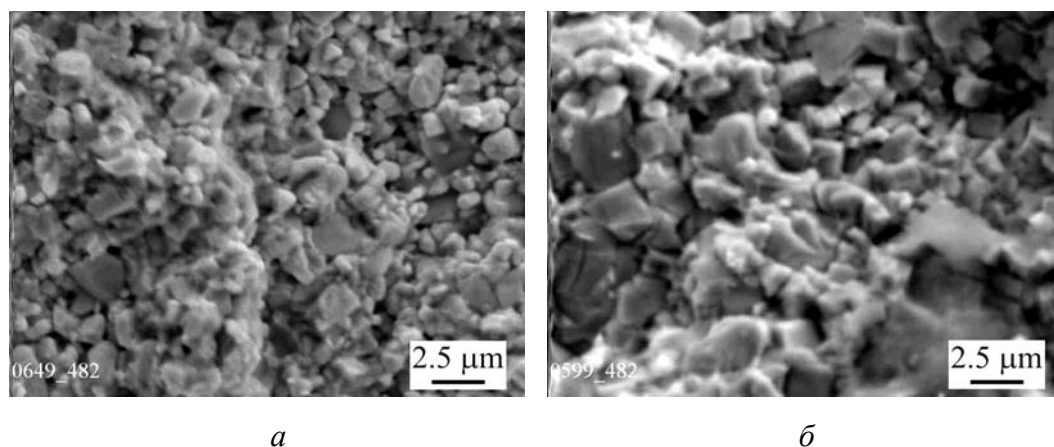


Рис. 7. Поверхность разрушения образцов сплава WC–25 mass% Co, уплотненного ударным прессованием с приложением давления 640 МПа при температурах T , °C: *a* – 1190, *б* – 1290

Другой важной механической характеристикой, особенно для хрупких материалов, является трещиностойкость. Как и в предыдущем случае, при повышении температуры ударного прессования происходит практически монотонный рост трещиностойкости, что связано с увеличением толщины кобальтовой прослойки вследствие роста карбидных частиц (см. рис. 6,б). С повышением давления уплотнения твердого сплава трещиностойкость образцов увеличивается независимо от температуры прессования. Но образцы, полученные при давлении прессования 640 МПа, имеют более высокие значения трещиностойкости по сравнению с образцами, спрессованными при других давлениях. Наибольший уровень трещиностойкости достигнут при уплотнении образцов в области температур 1290–1330 °C независимо от способа уплотнения.

Несмотря на то, что при свободном спекании с повышением температуры уплотнения происходит увеличение толщины кобальтовой прослойки, трещиностойкость сплава снижается с появлением жидкой фазы. Этот факт пока трудно объяснить, но, возможно, он связан с тем, что с появлением жидкой фазы происходит образование в структуре разветвленного и более хрупкого карбидного каркаса. Кроме того, увеличение размера карбидных частиц приводит к росту вероятности их разрушения. По данным работы [8], карбидные частицы размером 1.5–2 μm способны транскристаллитно разрушаться из-за относительно низкой собственной трещиностойкости. (Средний размер карбидных частиц d_{WC} больше длины средней хорды L_{WC} , определяемой на плоском сечении образцов. Можно принять, что $d_{\text{WC}} = 1.68L_{\text{WC}}$ [9].) Падение трещиностойкости образцов, спрессованных при температуре 1370 °C, может быть также вызвано вытеснением кобальта из образца при уплотнении под высоким давлением и образованием при этом микротрещин внутри образца (рис. 7).

Перегиб на кривой зависимости трещиностойкости от температуры уплотнения может свидетельствовать о проявлении другого механизма разрушения материала или же об изменении размера критического дефекта структуры, инициирующего разрушение. Наличие данных по трещиностойкости образцов и их прочности при изгибе позволяет оценить размер a_c условного критического дефекта структуры. Для расчета использовали формулу, предложенную в работе [10]:

$$a_c = \frac{1}{1.21\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{R_{bm}} \right)^2.$$

Результаты расчета этой величины показаны на рис. 8, где видно, что спрессованные при пониженных температурах образцы имеют меньшие по размеру дефекты, чем размеры дефектов образцов, спеченных при таких же температурах: 12–18 μm против 30–36 μm . При этом можно отметить, что при прессовании давлением 640 МПа и выше в интервале температур 1240–1330°C структура образцов характеризуется практически неизменным размером критического дефекта структуры, в то время как свободноспеченные образцы и спрессованные при давлении 320 МПа имеют большие по размеру дефекты. Это, по-видимому, связано с тем, что для спеченных и спрессованных при давлении 320 МПа образцов при температурах твердофазного спекания характерно наличие остаточной пористости. Понижение пористости образцов при повышении температуры спекания закономерно приводит к уменьшению размера критического дефекта структуры. Например, на образцах, свободноспеченных в присутствии жидкой фазы при температуре 1370°C, размер критического дефекта структуры составляет 10.5 μm (рис. 8).

Отдельно необходимо остановиться на температуре уплотнения 1370°C, когда наблюдаются резкий рост размера критического дефекта структуры для спрессованных образцов и резкое уменьшение этого параметра для свободноспеченных образцов сплава WC–25 mass% Co. Последнее может быть связано с формированием наиболее равномерной структуры, в которой отсутствуют скопления карбидных частиц и кобальтовой фазы в виде «озер», инициирующие разрушение. Увеличение же размера критического дефекта на спрессованных образцах, вероятно, связано с некоторым вытеснением

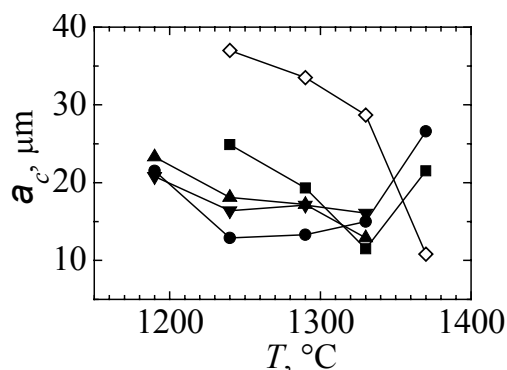


Рис. 8. Зависимость размера условного критического дефекта структуры a_c образцов сплава WC–25 mass% Co от температуры, способа уплотнения и давления P , МПа: ■ – 320, ● – 640, ▲ – 960, ▼ – 1280, ◇ – свободное спекание

расплавленного кобальта из образца и появлением микроразрушений в карбидном каркасе. Температура 1330°C также относится к области жидкофазного спекания, но при изотермической выдержке 10 min перед прессованием образцов, очевидно, не происходят полное расплавление связки и вытеснение кобальта из образца.

Практический интерес вызывают результаты измерения твердости различных образцов исследуемого сплава (рис. 9,а). Как видно из рисунка, зависимости твердости сплава WC–25 mass% Co от температуры уплотнения характеризуются слабовыраженным максимумом. Наибольшую твердость показали образцы, спрессованные при температурах 1290 и 1330°C. Она соответствует достаточно высокому уровню для аналогичных сплавов и составляет 10.5 GPa. Снижение твердости на образцах, полученных при более высоких температурах, связано, скорее всего, с укрупнением структуры композита, а на образцах, спрессованных при низких температурах, – с наличием пористости и некоторым ухудшением качества границ в материале. Повышение давления уплотнения твердого сплава в области низких температур приводит к увеличению твердости образцов. При росте температуры ударного прессования и появлении жидкой фазы наблюдается некоторое уменьшение твердости образцов, спрессованных при более высоких давлениях,

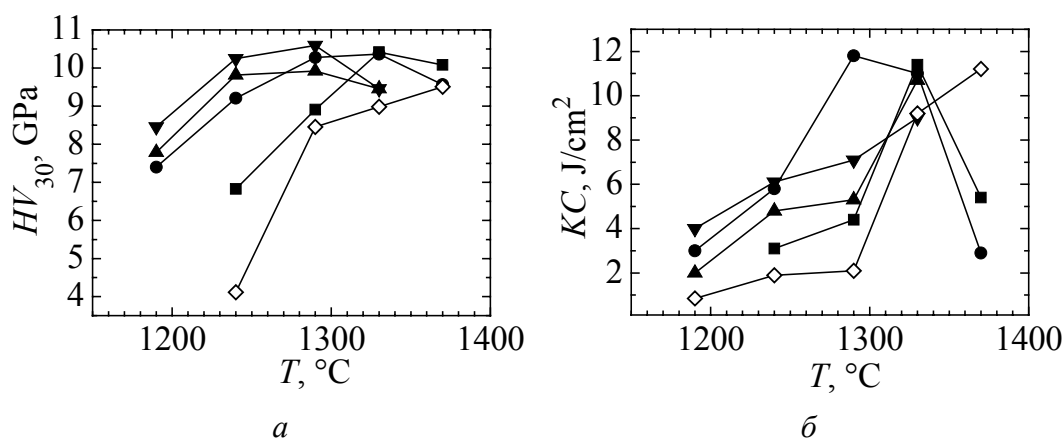


Рис. 9. Зависимость твердости (а) и ударной вязкости (б) твердого сплава WC–25 mass% Co от температуры, способа уплотнения и давления P , МПа: ■ – 320, ● – 640, ▲ – 960, ▼ – 1280, ◇ – свободное спекание

что может быть связано с образованием микроразрушений в их структуре. Максимальная твердость на свободноспеченных образцах достигается в случае их спекания при температуре 1370°C и составляет 9.5 GPa. Образцы, спеченные при более низких температурах, обладают и более низкой твердостью. Резкое падение твердости наблюдается на образцах, спеченных в твердой фазе ($< 1300^\circ\text{C}$) и имеющих повышенную пористость.

Еще одной важной характеристикой для инструментальных материалов, работающих в условиях ударно-циклического нагружения, является ударная вязкость. Анализ зависимости ударной вязкости от температуры уплотнения

показал, что с ростом температуры ударного прессования происходит увеличение значений данной характеристики (рис. 9,б). Причем давление уплотнения 640 МПа также является оптимальным, так как образцы, уплотненные при температуре 1290°C с указанным давлением, показали максимальный уровень ударной вязкости, который соответствует 12 J/cm². Следует обратить внимание и на резкое увеличение ударной вязкости при консолидации твердого сплава в жидкой фазе (1330°C), что особенно заметно для свободноспеченных образцов. Спекание твердосплавных образцов при температуре 1370°C позволяет достичь уровня ударной вязкости 11 J/cm², что соответствует значению ударной вязкости образцов, спрессованных при более низкой (1330°C) температуре. Прессование исследуемого сплава при температуре 1370°C приводит к резкому падению ударной вязкости, что может быть вызвано теми же причинами, о которых говорилось при анализе изгибной прочности образцов, т.е. возможным вытеснением кобальта и образованием микротрещин в образце.

Таким образом, проведенные исследования влияния режимов (температуры и давления) ударного прессования на механические свойства твердого сплава с содержанием связки 25 mass% показали эффективность метода, заключающегося в возможности получения высокопрочных образцов при пониженных температурах, включая и твердофазную область.

Выводы

1. На сплавах с высоким (25 mass% или 37 vol.%) содержанием кобальта практически плотное состояние может быть достигнуто прессованием в твердой фазе. Однако высокая плотность и высокое качество границ в образцах не являются достаточным условием обеспечения высокого уровня механических свойств. Для реализации, например, высокой прочности при изгибе оптимальной должна быть геометрическая структура сплава. В частности, необходимо обеспечивать более равномерное распределение кобальтовой фазы.

2. Наиболее высокие механические свойства сплава достигаются при разных температурах в зависимости от технологии уплотнения. Ударное прессование позволяет снизить температуру уплотнения почти на 100°C при обеспечении высокого качества сплава. В некоторых случаях применение очень высоких давлений прессования не является целесообразным.

3. Стандартные порошковые смеси с высоким содержанием кобальта характеризуются наличием больших скоплений кобальтовой фазы, которые невозможно перераспределить между карбидными частицами даже при уплотнении под высоким давлением. Поэтому активация спекания давлением является условием необходимым, но не достаточным для обеспечения высокого уровня механических свойств образцов. Эффективность метода ударного прессования может быть существенно повышена при условии подготовки порошковых смесей с наиболее равномерным распределением твердой и пластичной фаз.

1. В.С. Рыжееванов, А.Н. Блинков, А.Н. Семенов, К.А. Шиканов, Производство твердых сплавов. Сб. науч. трудов, Металлургия, Москва (1982), с. 89.
2. А.В. Абрамов, Т.А. Лившиц, А.Н. Блинков, А.Д. Канаев, Исследование свойств твердых сплавов и вопросы их применения. Сб. науч. трудов, Металлургия, Москва (1989), с. 79.
3. В.Д. Середин, Т.А. Лившиц, Исследование свойств твердых сплавов и вопросы их применения. Сб. науч. трудов, Металлургия, Москва (1989), с. 83.
4. K. Jia, T.E. Fisher, B. Gallois, Nanostructured Materials **10**, 875 (1998).
5. G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. Van Den Berg *et al.*, Proc. of 15th International Plansee Seminar **2**, 782 (2001).
6. A.I. Tolochin, A.V. Laptev, V.V. Kovyliayev, Proc. of 16th International Plansee Seminar. Powder Metallurgical High Performance Materials, 607 (2005).
7. A.V. Laptev, S.S. Ponomarev, L.F. Ochkas, J. Adv. Mater. **33**, № 3, 42 (2001).
8. Г.С. Креймер, Прочность твердых сплавов, Металлургия, Москва (1971).
9. К.С. Чернявский, Стереология в металловедении, Металлургия, Москва (1977).
10. J.L. Chermant, F. Osterstok, J. Mater. Sci. **11**, 1939 (1976).

A.V. Laptev, A.I. Tolochin, I Yu. Ocun

THE EFFECT OF THE TEMPERATURE AND COMPACTING PRESSURE ON THE PROPERTIES OF WC–25 MASS% CO HARD ALLOY

The effect of temperature and compacting pressure upon density, structure and mechanical properties of a hard alloy of WC–25 mass% Co is investigated. A standard powder mix with a size of carbide particles of 0.7–1.0 microns was tested, previously condensed without plasticizer at the room temperature and pressure of 100 MPa. The obtained powder billets were compacted by the method of impact hot pressing in vacuum at temperatures of 1190, 1240, 1290, 1330 and 1370°C. The isothermal holding before consolidation at specified temperatures was 10 min. Consolidation at each temperature was carried out with different energy. Thus the maximum compacting pressure corresponded to the values of 640, 960 and 1280 MPa, but for temperatures 1290, 1330 and 1370°C the pressure of 320 MPa was applied. For comparison, the samples were sintered at specified temperatures and with isothermal holding of 20 min. The samples obtained at different temperatures and pressure, were tested with respect to the density, specific electrical resistivity, quantitative characteristics of structure, and also transverse rupture strength (TRS), fracture toughness, Vickers hardness, impact strength. It was established that the method of impact hot pressing in vacuum allows obtaining almost pore-free samples of an alloy of WC–25% Co at rather low temperatures, i.e. in solid-phase area of sintering where traditional hard alloys possess high porosity. Thus specific resistivity of the samples condensed in a solid phase, was the same in size, as resistance of samples after liquid-phase sintering. The change of the densification temperature of samples at impact pressing provides extreme character of the change of mechanical properties. The maximum values of various properties are reached at consolidation the region of temperature of 1290°C. At the lower consolidation temperatures, the samples have non-uniform structure and lowered properties even in the case of high density and low specific resistivity. At higher consolidation temperatures, the lowered characteristics of strength and fracture toughness are caused probably by some replacement of the melted cobalt from a sample and formation of microdestructions in a carbide skeleton. When using high level

of compacting pressure at the impact consolidation, there is a decrease in mechanical properties of the samples, probably, because of the increased defectiveness of a carbide skeleton. Therefore there are optimum parameters of impact consolidation at which the samples have the best complex of properties. In particular, at the temperature of 1290°C and the maximum pressing pressure of 640 MPa, the samples have transverse rupture strength 3000–3400 MPa, Vickers hardness – 10–10.5 GPa, fracture toughness – 20–24 MPa·m^{1/2} and the impact strength – 6–11 J/cm².

Keywords: impact pressing, hard alloy, mechanical properties

Fig. 1. Impact time dependence of the pressing effort at impact consolidation with different energy of powder briquettes of the WC–25 mass% Co hard alloy: *a* – maximum effort is 400 kN, *б* – 800 kN, *в* – 1200 kN, *г* – 1600 kN. One cell on an axis of ordinate is 200 kN, on an axis of abscissae – 2.5·10^{–4} s

Fig. 2. Dependence of the density (*a*) and electrical resistivity (*б*) of the WC–25 mass% Co hard alloy on the temperature, the method and pressure of consolidation *P*, MPa: ■ – 320, ● – 640, ▲ – 960, ▼ – 1280, ◇ – conventional sintering

Fig. 3. The structure of the WC–25 mass% Co samples obtained by conventional sintering at different temperatures *T*, °C: *a* – 1240, *б* – 1330

Fig. 4. The structure of the WC–25 mass% Co samples obtained by impact hot pressing with the maximum pressure of 640 MPa at the temperatures *T*, °C: *a* – 1240, *б* – 1290, *в* – 1330, *г* – 1370

Fig. 5. The structure of the WC–25 mass% Co samples obtained by impact hot pressing at the temperature of 1290°C and the pressures 320 MPa (*a*) and 960 MPa (*б*)

Fig. 6. Dependence of the transverse rupture strength (*a*) and fracture toughness (*б*) of the WC–25 mass% Co samples on the temperature, method and pressure of consolidation *P*, MPa: ■ – 320, ● – 640, ▲ – 960, ▼ – 1280, ◇ – conventional sintering

Fig. 7. The fracture surface of the WC–25 mass% Co samples obtained by impact pressing with the pressure of 640 MPa at temperatures *T*, °C: *a* – 1190, *б* – 1290

Fig. 8. Dependence of the dimension of conditional critical defect of the structure *a_c* of the WC–25 mass% Co samples on the temperature, method and pressure of consolidation *P*, MPa: ■ – 320, ● – 640, ▲ – 960, ▼ – 1280, ◇ – conventional sintering

Fig. 9. Dependence of the hardness (*a*) and impact strength (*б*) of the WC–25 mass% Co samples on the temperature, method and pressure of consolidation *P*, MPa: ■ – 320, ● – 640, ▲ – 960, ▼ – 1280, ◇ – conventional sintering

PACS: 81.40.Rs, 66.30.-h, 81.40.-z

Б.М. Эфрос¹, А.И. Дерягин², Н.Б. Эфрос¹, В.В. Сагарадзе²,
Л.И. Стефанович¹, В.Н. Варюхин¹

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ В ГЦК-СПЛАВАХ 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

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2012 года

Обнаружен процесс атомного расслоения в хромоникелевых ГЦК-сплавах при интенсивной пластической деформации (ИПД). Интенсивность увеличения концентрации Ni в кластерах с размером более ~ 2 нм составляет ~ 2.5% на единицу логарифмической деформации, доля кластеров с составом, отличным от состава матрицы более, чем на 5%, при деформации доходит до 10% объема.

Ключевые слова: ГЦК-сплавы, интенсивная пластическая деформация, расслоение, ферромагнитные кластеры

Виявлено процес атомного розшиарування у хромонікелевих ГЦК-сплавах при інтенсивній пластичній деформації (ІПД). Інтенсивність збільшення концентрації Ni в кластерах із розміром більше ~ 2 нм складає ~ 2.5% на одиницю логарифмічної деформації, частка кластерів зі складом, відмінним від складу матриці більше, ніж на 5%, при деформації доходить до 10% об'єму.

Ключові слова: ГЦК-сплави, інтенсивна пластична деформація, розшиарування, ферромагнітні кластери

Известно, что ИПД, как и радиационное воздействие, порождает большое количество точечных дефектов. Движение их на стоки (дислокации, границы зерен, субзерен и фаз) может индуцировать «расслоение» γ -твердого раствора. Заранее не ясно, пойдет ли такой процесс при деформации, поскольку движение дислокаций, в отличие от точечных дефектов, приводит не к расслоению, а, напротив, к выравниванию состава ГЦК-сплавов.

Для обнаружения подобного явления магнитными методами был выбран ГЦК-сплав $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$, парамагнитный при комнатной температуре, а при охлаждении ниже $T_C \approx -80^\circ\text{C}$ переходящий из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

Влияние ИПД на магнитные свойства сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ показано на рис. 1. Малые и средние степени деформации (до $\varepsilon = 50\text{--}75\%$ обжатия прокаткой) практически сохраняют прямо пропорциональную зависимость удельной намагниченности от магнитного поля $\sigma(H)$. При логарифмических степенях деформации $e > 1.6$ ($\varepsilon = 80\%$) зависимость $\sigma(H)$ становится нелинейной, наблюдается изгиб кривых намагничивания в малых полях, причем гистерезис и остаточная намагниченность отсутствуют. Кроме того, наблюдается ускорение роста намагниченности с деформацией более 80%, что отчетливо представлено изгибом на кривой (рис. 1, б) в точке $e = 1.6$ ($\varepsilon = 80\%$). Такое поведение характерно для парамагнетика с локально возникшими ферромагнитными областями малых размеров. Дальнейшее увеличение деформации путем сдвига под давлением вызывает еще больший рост удельной намагниченности (рис. 1, б). Интенсивность роста намагниченности в начале деформации сдвигом под давлением сохраняется такой же, как и при деформации прокаткой с $e > 1.6$ ($\varepsilon > 80\%$). Однако при $e = 8.8$ рост удельной намагниченности прекращается, и зависимость $\sigma(e)$ выходит на уровень насыщения вплоть до максимальной деформации $e = 9.5$.

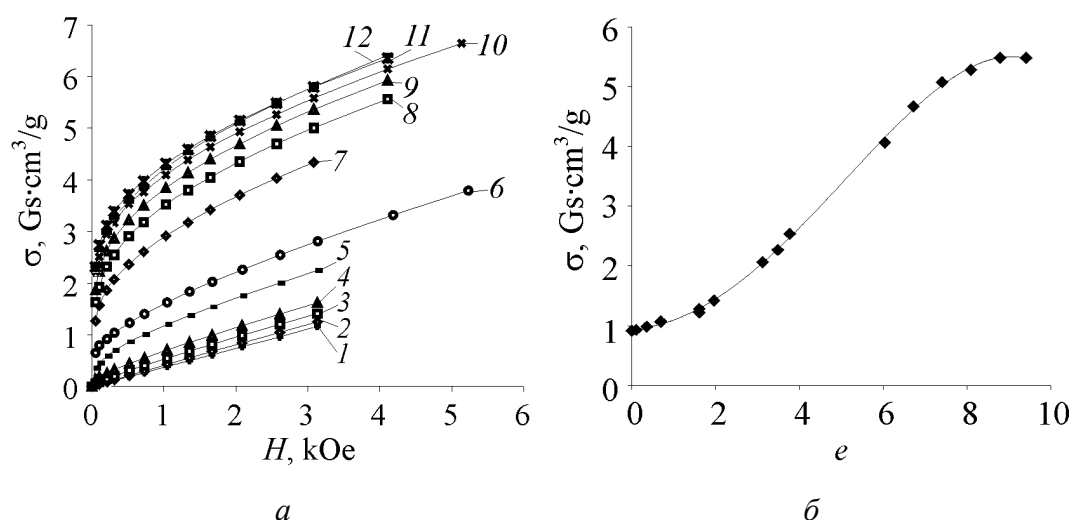


Рис. 1. Зависимость удельной намагниченности σ сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ при температуре 24°C : а – от величины магнитного поля H после различной холодной деформации e : 1 – 0, 2 – 0.7, 3 – 1.6, 4 – 2.0, 5 – 3.1, 6 – 3.8, 7 – 6.0, 8 – 6.7, 9 – 7.4, 10 – 8.1, 11 – 8.8, 12 – 9.4; б – от степени холодной деформации e ($H = 2.6$ kOe)

Измерение температурной зависимости удельной намагниченности в процессе нагрева в магнитном поле образцов, предварительно охлажденных до -196°C в этом же поле, показало [1], что пластическая деформация увеличивает намагниченность в области температур, близких к T_C , и практически не изменяет ее в области низких температур.

При нагреве до 200°C и охлаждении до комнатной температуры образцов с различной деформацией изменение магнитных свойств практически

обратимо. По спрямлению кривых $\sigma(H)$ с повышением температуры для сильнодеформированных ($e > 8$) образцов можно заключить, что наибольшая температура Кюри ферромагнитных кластерных образований порядка 160°C . Из зависимости $\sigma(T)$ в поле $H = 2.6 \text{ kOe}$ для образцов, деформированных до различных степеней пластической деформации [2] (аналогичной графику на рис. 2), можно заключить, что с повышением степени деформации происходит не только увеличение количества ферромагнитных кластеров (пропорциональный подъем кривых по вертикали), но и их температуры Кюри T_C (сдвиг кривых в высокотемпературную область). Однако, начиная со степеней деформации $e = 8.8$ и выше, кривые $\sigma(T)$ практически совпадают (для этих образцов зависимость $\sigma(e)$ достигает насыщения, рис. 1,б). Таким образом, при $e > 8.8$ температура Кюри и количество ферромагнитных кластеров деформационного происхождения в сплаве $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ не изменяются.

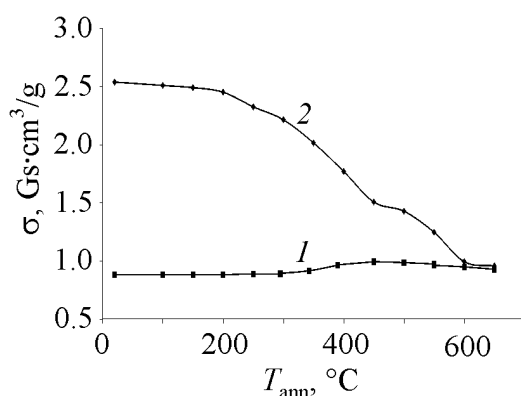


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности σ недеформированного (1) и деформированного при $e = 1.6$ ($\epsilon = 97.7\%$) (2) образцов сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ в магнитном поле $H = 2.6 \text{ kOe}$ при температуре 24°C от температуры последовательного 30-минутного отжига через 50°C

Нелинейная зависимость $\sigma(H)$ в малых полях и повышение удельной намагниченности при холодной деформации возможны в менее стабильных аустенитных Cr–Ni-сталях в результате появления ферромагнитного мартенсита деформации. Однако образующийся мартенсит деформации имеет гистерезисную зависимость $\sigma(H)$ и обладает большой коэрцитивной силой ($H_c \sim 100 \text{ Oe}$) [1]. В отличие от нее нелинейная зависимость $\sigma(H)$ для сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ является безгистерезисной, характерной для дисперсных ферромагнитных образований с суперпарамагнитным поведением. Кроме того, наибольшая температура Кюри ферромагнитных образований деформационного происхождения не превышает 160°C , что гораздо ниже, чем T_C ОЦК-мартенсита Fe–Cr–Ni-сплавов ($T_C > 600^\circ\text{C}$).

Исследована устойчивость к отжигу возникших ферромагнитных образований (рис. 2) [1]. При отжиге до 200°C намагниченность при 24°C изменяется мало. В районе температур $250\text{--}550^\circ\text{C}$ необратимое устранение повышенной намагниченности происходит наиболее интенсивно. Окончательное восстановление магнитных свойств до свойств недеформированного состояния происходит с выравниванием состава деформированного ГЦК-сплава и имеет место при 600°C . Такой же отжиг закаленного недеформированного

сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ при 100–650°C практически не изменяет его намагниченности, измеряемой при 24°C.

Обсуждение полученных результатов [1] приводит к выводу, что объяснить наблюдаемое изменение магнитных свойств можно только перераспределением атомного состава, которое инициируется большим количеством деформационных вакансий и междоузлий. Влияние точечных дефектов радиационного происхождения на перераспределение легирующих элементов в никелевых и хромоникелевых ГЦК-сплавах известно. Причины подобного влияния состоят в том, что образованные в результате радиационного воздействия или сильной пластической деформации точечные дефекты движутся к стокам (границам зерен и фрагментов, дислокациям). Междоузельные атомы с разными радиусами имеют различную подвижность, что вызывает обогащение стоков более «подвижными элементами». С другой стороны, от стоков навстречу потокам вакансий возникает противоток легирующих элементов, мигрирующих с различными скоростями. Результирующий эффект заключается в обогащении или обеднении никелем, хромом, железом областей стоков точечных дефектов – границ зерен и деформационных фрагментов.

Для анализа направления расслоения исследовано также влияние деформации на магнитные свойства сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$ (предполагалось, что тип расслоения существенно не изменится при увеличении содержания никеля на 10%) [2]. Недеформированный сплав переходит в парамагнитное состояние при $T_C \sim 100^\circ\text{C}$. Из кривых $\sigma(H)$ для образцов, подвергнутых интенсивной пластической деформации, можно заключить, что переход в парамагнитное состояние происходит при $T_C \sim 200^\circ\text{C}$, что на 100°C выше, чем для недеформированного образца. При нагреве до 200°C и возврате к комнатной температуре изменение магнитных свойств почти обратимо. Заметной коэрцитивной силы или остаточной намагниченности не обнаружено ни в деформированном, ни в исходном состояниях ($H_c < 10$ Ое). Таким образом, с увеличением степени деформации в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$, как и в $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$, наблюдается возникновение кластеров с повышенной температурой Кюри. Наглядно это проявляется на зависимостях $\sigma(T)$ в фиксированном магнитном поле $H = 2.6$ кОе для образцов с различной деформацией (рис. 3). По мере роста деформации кривые $\sigma(T)$ сдвигаются в область более высоких температур. Однако при деформации сдвигом под давлением ($e \geq 6.5$) кривые $\sigma(T)$ практически совпадают, и температура Кюри ферромагнитных кластеров деформационного происхождения, а также их количество перестают увеличиваться. Это значение критической степени деформации заметно ниже, чем в сплаве $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ ($e = 8.8$).

Проведен анализ возможного расслоения при деформации с использованием диаграммы изолиний температуры Кюри Fe–Ni–Cr-сплавов [2]. Из 12 вариантов только один отвечает наблюдаемому изменению магнитных свойств. Этот случай соответствует образованию в приграничной области

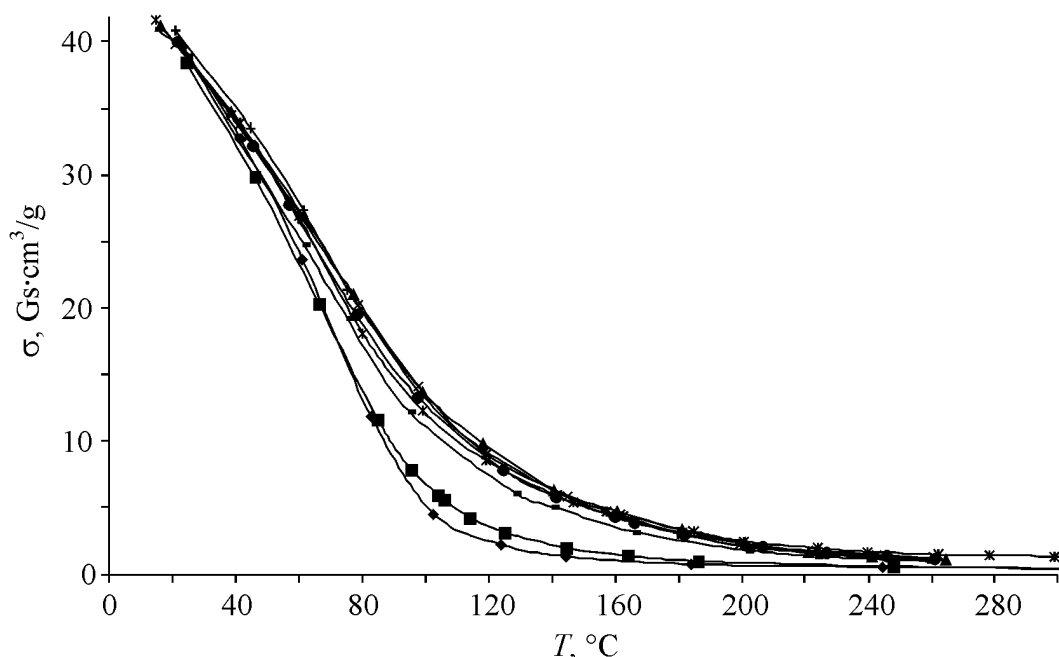


Рис. 3. Зависимость удельной намагнитченности σ сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$ в магнитном поле $H = 2.6$ kOe от температуры после интенсивной пластической деформации e : —◆— 0, —■— 3.1, —■— 5.8, —△— 6.5, —×— 7.2, —*— 7.9, —●— 8.8, —|— 9.2

мелких кластеров измененного состава с обогащением по никелю и соответствующим обеднением по железу, хром же практически не перераспределяется. По рассмотренному изменению состава кластеров и увеличению намагнитченности сплава рассчитаны интенсивность повышения концентрации Ni и обеднения Fe в кластерах ($\sim 2.5\%$ на единицу логарифмической деформации e) и относительный объем кластеров (с отклонением состава от матрицы более 5%), который доходит до 10% при сильной деформации ($e \sim 8$).

В работе [4] на основе численного решения уравнений диффузии, учитывающих рождение и поглощение точечных дефектов в процессе сильной пластической деформации, построены профили концентраций компонент сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ вблизи границы зерна. Показано, что границы зерен сильно обогащаются никелем и одновременно обедняются железом и хромом. Ширина зоны, обогащенной Ni, порядка 1–2 nm при повышении концентрации Ni в ней в среднем в полтора-два раза.

Для описания изменения магнитных свойств при расслоении сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ предложена модель суперпарамагнетика с распределением частиц по величине магнитного момента [3]:

$$n(\mu)d\mu = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \mu < \mu_0 \\ \frac{\alpha}{\mu^{c+2}} d\mu & \mu \geq \mu_0, \text{ где } \mu_0 = \frac{kT}{H_{\max}} \end{array} \right\} \quad (1)$$

(H_{\max} – максимальное магнитное поле в измерениях зависимости $\sigma(H)$), приводящая при фиксированной температуре T к зависимости намагниченности от магнитного поля вида

$$\sigma(H) = aH + bH^c \quad (2)$$

(здесь a , b и c – параметры, зависящие от температуры измерения, степени деформации и температуры отжига, но не от магнитного поля). Такая зависимость описывает экспериментальные кривые $\sigma(H)$ в пределах погрешности измерений (0.5–1.5%), что в 3–5 раз лучше (по отклонению), чем модель суперпарамагнетика (три параметра) с одинаковыми ферромагнитными частицами. Предложенная модель согласуется с экспериментом (критерий χ^2) во всех диапазонах исследованных деформаций ($e = 0$ –9.5), температур измерения ($T = 20$ –200°C) и отжига ($T_{\text{ann}} = 100$ –650°C).

С учетом параметров a , b и c рассчитаны удельная восприимчивость матрицы, число кластеров в единице объема, средний магнитный момент кластеров, намагниченность насыщения образца и приведены их зависимости от деформации, температур измерения и отжига [3]. По поведению параметров предложенной модели для сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ можно заключить:

- при комнатной температуре образование мелких ферромагнитных кластеров начинается при $e \geq 0.8$. Пороговая деформация $e = 0.8$ и ускорение роста намагниченности при $e \geq 1.6$ обусловлены достижением (сначала в части, а потом и в большинстве кластеров) состава с температурой Кюри выше комнатной;

- образующиеся кластеры неоднородны по составу: крупные состоят из более мелких, объединенных (в магнитном смысле) перемычками. Вклад перемычек в намагниченность значительно меньше кластерного, их температура Кюри не превышает 80°C, температура устраняющего их отжига около 350°C.

По значениям магнитного момента и среднему составу оценены размеры ферромагнитных кластеров. Например, для кластеров с $\mu \geq 1.5 \cdot 10^3 \mu_B$ (μ_B – магнетон Бора) деформация $e = 9.5$ приводит к среднему значению магнитного момента $\mu_{\text{av}} = 1 \cdot 10^4 \mu_B$ при комнатной температуре, что соответствует для сферической формы диаметру 8.4 nm и числу кластеров $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Выводы

1. Обнаружено, что ИПД при комнатной температуре приводит к атомно-му расслоению твердых ГЦК-растворов – сплавов $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$ – с образованием кластеров с повышенной температурой Кюри. Устранение концентрационной микронеоднородности, индуцированной холодной деформацией, в сплаве $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ начинается в процессе отжига при $T_C \approx 200^\circ\text{C}$. Окончательное выравнивание состава происходит вследствие рекристаллизации γ -фазы при 600°C.

2. Наблюдаемое изменение магнитных свойств в сильнодеформированных сплавах $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$ позволяет заключить, что расслоение при деформации происходит в основном путем обогащения атомами Ni приграничных областей зерен за счет замещения атомов Fe, которые уходят в тело зерна, перераспределение Cr при этом незначительно. Интенсивность увеличения концентрации Ni (и соответствующего обеднения Fe) в кластерах с размером более ~ 1.5 nm составляет $\sim 2.5\%$ на единицу логарифмической деформации. Доля ферромагнитных при комнатной температуре кластеров при деформации $e > 8$ доходит до 10% объема.

3. Для описания изменения магнитных свойств при расслоении сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ предложена модель суперпарамагнетика с распределением частиц по величине магнитного момента, приводящая при фиксированной температуре к зависимости намагниченности от магнитного поля вида $\sigma(H) = aH + bH^c$. Эта область в диапазоне магнитного поля $H = 0.2\text{--}3$ kOe описывает экспериментальные кривые $\sigma(H)$ в пределах погрешности измерений (0.5–1.5%) во всех диапазонах исследованных деформаций ($e = 0\text{--}9.5$), температур измерения ($T = 20\text{--}200^\circ\text{C}$) и отжига ($T_{\text{ann}} = 100\text{--}650^\circ\text{C}$).

1. В.А. Завалишин, А.И. Дерягин, В.В. Сагарадзе, ФММ **75**, № 2, 90 (1993).
2. А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, ФММ **89**, № 6, 82 (2000).
3. В.А. Завалишин, А.И. Дерягин, В.В. Сагарадзе, ФММ **92**, № 1, 51 (2001).
4. А.Р. Кузнецов, С.А. Стариков, В.В. Сагарадзе, И.А. Степанов, В.А. Печенкин, М. Гирзиг, ФММ **98**, № 3, 65 (2004).

В.М. Efros, A.I. Deryagin, N.B. Efros, V.V. Sagaradze, L.I. Stefanovich, V.N. Varyukhin

FORMATION OF NANOSCALE CLUSTERS IN FCC ALLOYS UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

It is well known that severe plastic deformation as well as radiation generates a great number of point defects. Motion of point defects toward sinks (dislocations, grain and subgrain boundaries of grains, interfaces) can induce «stratification» of γ -solid solution. It is not clear beforehand, if this process occurs in the course of deformation because dislocation motion results in equalization of alloy composition, not in stratification, contrary to point defects.

Thereby, the aim of the present work was investigation of redistribution of doping elements and possible stratification in the Fe–Ni–Cr based fcc alloys under severe plastic deformation (SPD).

To detect this phenomenon by magnetic methods, we selected the compositions of the tested alloys with explicit composition dependence of magnetic properties, particularly. This choice allowed analysis of deformation redistribution of doping elements with using the data about evolution of T_C and other magnetic characteristics in the course of SPD.

The following results were obtained in the work. Process of atom stratification of the $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ and $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$ (mass%) alloys under SPD at room temperature was found. Particularly, it was demonstrated that the intensity of increase in nickel concentration and related iron depletion in clusters of the size more than ~ 10 nm is about 2.5% per unit of logarithmic deformation. In the course of SPD, the part of clusters with the composition differing from the matrix by more than 5% reaches 10% of the volume.

Keywords: fcc alloys, severe plastic deformation, stratification, ferromagnetic clusters

Fig. 1. Specific magnetization σ of the $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ alloy at 24°C: *a* – vs magnetic field magnitude H after varied cold deformation e : 1 – 0, 2 – 0.7, 3 – 1.6, 4 – 2.0, 5 – 3.1, 6 – 3.8, 7 – 6.0, 8 – 6.7, 9 – 7.4, 10 – 8.1, 11 – 8.8, 12 – 9.4; *b* – vs cold deformation degree e ($H = 2.6$ kOe)

Fig. 2. Specific magnetization σ of non-deformed (—■—) and deformed at $e = 1.6$ ($\varepsilon = 97.7\%$) (—◆—) samples of the $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ alloy in magnetic field $H = 2.6$ kOe at 24°C vs the temperature of successive anneal in 50°C for 30 minutes

Fig. 3. Temperature dependence of specific magnetization σ of the $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ alloy in magnetic field $H = 2.6$ kOe after severe plastic deformation e : —◆— – 0, —■— – 3.1, —■— – 5.8, —△— – 6.5, —×— – 7.2, —*— – 7.9, —●— – 8.8, —|— – 9.2

PACS: 61.43.Dq, 61.46.+w, 61.46.-w

Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Д.П. Ширнина

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ДЕФОРМАЦИИ

Институт физики твердого тела РАН

ул. Академика Осипьяна, 2, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Статья поступила в редакцию 17 января 2013 года

Методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии исследована эволюция структуры металлического стекла $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ при деформации и изотермическом отжиге. Показано, что процесс кристаллизации сопровождается изменениями в структуре аморфной фазы: фазовым расслоением и образованием аморфных областей разного состава с разным ближним порядком. Установлено, что при пластической деформации образование нанокристаллов наблюдается уже при комнатной температуре. Доля нанокристаллической фазы увеличивается при последующей термообработке. Сформированная наноструктура является достаточно стабильной и сохраняется при температуре 150 °C в течение 500 h.

Ключевые слова: аморфный сплав, кристаллизация, нанокристаллы, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенография

Методами рентгенографії та просвічувальної електронної мікроскопії досліджено еволюцію структури металічного скла $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ при деформації та ізотермічному відпалі. Показано, що процес кристалізації супроводжується змінами в структурі аморфної фази: фазовим розшаруванням й утворенням аморфних областей різного складу з різним ближнім порядком. Встановлено, що при пластичній деформації утворення нанокристалів спостерігається вже при кімнатній температурі. Доля нанокристалічної фази збільшується при наступній термообробці. Сформована наноструктура є достатньо стабільною і зберігається при температурі 150 °C протягом 500 h.

Ключові слова: аморфний сплав, кристалізація, нанокристали, просвічувальна електронна мікроскопія, рентгенографія

Введение

Металлические стекла и частично-закристаллизованные аморфные сплавы на основе алюминия в последние годы широко исследуются [1–11]. Интерес к этим материалам обусловлен как их некристаллической структурой, так и хорошими прочностными характеристиками при малом удельном весе. Наиболее широко исследуемой группой таких стекол являются сплавы систем алюминий–переходный металл–редкоземельный металл.

Металлические стекла обычно получают скоростной закалкой расплава на быстро вращающееся колесо, а частично-кристаллические – последующей термообработкой металлических стекол. Структура последних представляет собой аморфную матрицу, в которой распределены нанокристаллы с размером, обычно не превышающим 25 nm. Высокие прочностные характеристики (предел текучести до 1.6 GPa) делают этот материал весьма привлекательным для практического использования. Формирование наноструктуры зависит от ряда параметров и, несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию этих материалов, много вопросов остаются до настоящего времени открытыми. К ним относятся особенности формирования нанокристаллов при термообработке и деформации, однородность распределения нанокристаллов при разных типах обработки, стабильность формирующейся структуры, ее изменение при разного рода воздействиях. Поэтому несомненный интерес вызывает выяснение условий формирования наноструктуры в материалах указанной группы. Целью настоящей работы являлось исследование эволюции структуры металлических стекол $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ при нагреве и деформации.

Методика эксперимента

Металлическое стекло $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ было получено в виде ленты методом скоростной закалки расплава по одновалковой схеме. Скорость охлаждения расплава была 10^6 deg/s, ширина полученных лент составляла 5 mm, а толщина – около 40 μm .

Образцы подвергали нагревам с постоянной скоростью и изотермическим отжигам, а также пластической деформации. Нагрев с постоянной скоростью 20 K/min проводили в дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC-7. Деформацию осуществляли методом многократной прокатки на четырехвалковом лабораторном стане VEB Schwermaschinenbau. Величина деформации (обжатие) изменялась от 10 до 30%.

Рентгеноструктурные исследования исходных и деформированных образцов выполняли на рентгеновском дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием Cu и Co K_α -излучения. При обработке полученных спектров использовали специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и др.

Изучение микроструктуры осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100CX при ускоряющем напряжении 100 kV. Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили ионным утонением.

Результаты эксперимента и обсуждение

После закалки образцы имели аморфную структуру. Калориметрические и рентгеноструктурные исследования показали, что фазовые превращения от исходного аморфного состояния до образования равновесных кристаллических

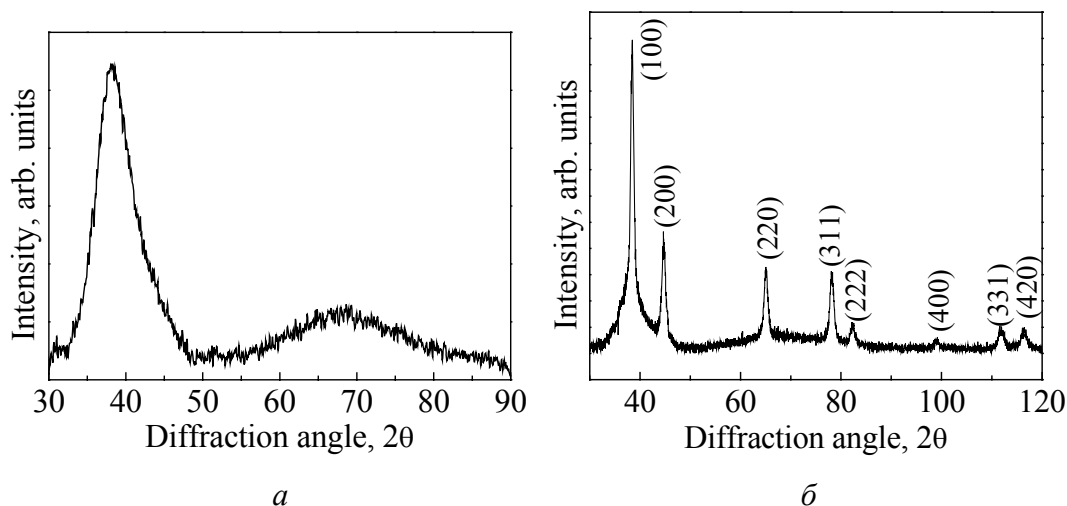


Рис. 1. Рентгенограмма исходного аморфного сплава (*а*) и сплава после окончания первой стадии кристаллизации (*б*)

фаз проходят в 4 стадии, основное внимание при исследовании было уделено начальной стадии кристаллизации, при которой образуется нанокристаллическая структура. Кристаллизация сплава при нагреве со скоростью 20 K/min начиналась при температуре 182°C с выделения кристаллов алюминия, завершение первой стадии кристаллизации наступало при температуре около 250°C. На рис. 1,*а,б* показаны рентгенограммы соответственно исходного образца (снята с использованием медного излучения) и образца после окончания первой стадии кристаллизации. На рис. 1,*б* присутствуют дифракционные отражения, соответствующие нанокристаллам алюминия, и диффузная часть, обусловленная оставшейся аморфной фазой.

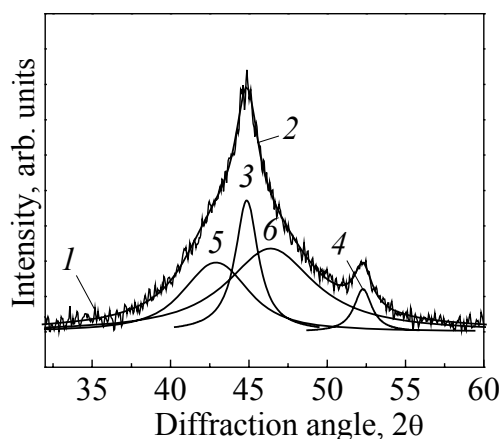


Рис. 2. Участок рентгенограммы, соответствующий области первого диффузного гало: 1 – экспериментальная кривая; 2 – суммарная огибающая; 3, 4 – отражения от нанокристаллов алюминия; 5, 6 – отражения от аморфной фазы

Для более подробного анализа изменений структуры исследования проводили также с использованием более мягкого, кобальтового, излучения. Начальная часть спектра показана на рис. 2, из которого видно, что аморфная часть образца претерпела значительные изменения. Диффузная часть спектра после термообработки представляет собой суперпозицию, как минимум, двух гало (кривые 5 и 6) с разным угловым положением, что свидетельствует о присутствии в структуре двух аморфных фаз. Эти фазы характеризуются разным радиусом первой координационной сферы (разным расстоянием между ближайшими соседями в

структуре), что фактически свидетельствует об их разном химическом составе [8,12,13]. Очевидно, что аморфная фаза с большим радиусом координационной сферы (кривая 5) должна быть обогащена иттрием (наиболее крупный атом из присутствующих в сплаве).

Таким образом, при термообработке аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ его структура изменяется: на рентгенограммах появляется дополнительный диффузный максимум со стороны меньших углов, что свидетельствует о появлении аморфных областей с большим по сравнению с исходной аморфной фазой радиусом первой координационной сферы. При этом основной максимум немного смещается в область больших углов. Это означает, что в процессе выделения нанокристаллов алюминия аморфная фаза не просто меняет свой состав (как и должно быть при первичной кристаллизации), но в ней происходят более сложные процессы, приводящие к образованию нескольких (как минимум, двух) новых аморфных фаз. При увеличении температуры или длительности термообработки доля нанокристаллической фазы растет. Подобные изменения формы диффузного гало наблюдались и ранее на сплавах этой же системы, но другого состава, что связывалось с изменением стабильности аморфной фазы при изменении ее состава (за счет выделения нанокристаллов алюминия и, следовательно, уменьшения его концентрации) [15–17].

В случае пластической деформации нанокристаллы образуются уже при комнатной температуре. На рис. 3 показана рентгенограмма образца после деформации на 10%. Видно, что помимо диффузных максимумов на рентгенограмме присутствуют слабые отражения, соответствующие выделениям кристаллов Al. При увеличении степени деформации до 30% доля нанокристаллической фазы немного возрастает.

Более значительные изменения структуры наблюдаются после изотермического отжига деформированных образцов. На рис. 4 представлены рентгенограммы образца после изотермического отжига при 150°C в течение 1, 4, 16, 330 и 500 h. Видно, что при такой термообработке структура образцов принципиально не меняется, а доля нанокристаллической фазы растет. Наиболее заметные изменения структуры происходят на начальных стадиях отжига – при длительности отжига от 1 до 60 h, затем с увеличением времени структура практически не меняется.

Сформированная структура оказывается стабильной и не претерпевает заметных изменений в достаточно широком температурном интервале. На рис. 5 показаны рентгенограммы образца после отжигов при температурах 150, 200 и 280°C в течение 1 h. После отжига при 285°C помимо кристаллических пиков, отвечающих алюминию (помечены стрелками), на дифрактограмме появляются отражения, соответствующие кристаллам ранее не известной метастабильной кристаллической фазы (помечены звездочками на рис. 6). При дальнейшем повышении температуры до 310°C доля этой фазы увеличивается, однако на следующих стадиях кристаллизации эта фаза распадается,

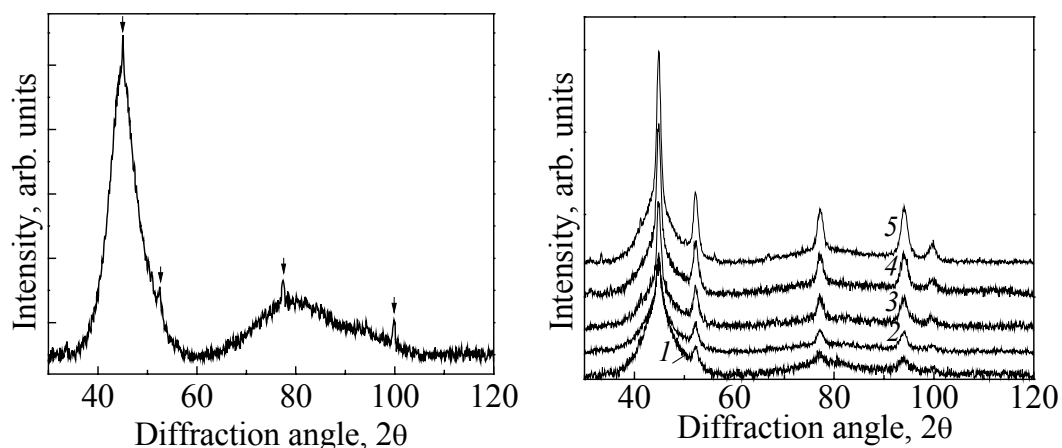


Рис. 3. Рентгенограмма образца после деформации на 10%

Рис. 4. Рентгенограммы образца после отжига при 150°C в течение 1 (1), 4 (2), 16 (3), 330 (4) и 500 (5) h

и после окончания последней стадии кристаллизации образцы являются трехфазными и содержат кристаллы Al, Al_3Ni , Al_3Y . Размер выделений равновесных фаз заметно больше (50 nm и более), и он растет при увеличении продолжительности отжига. Анализ имеющихся на рентгенограмме отражений (рис. 6) показал, что структура метастабильной фазы может быть описана орторомбической решеткой с параметрами $a = 4.88 \text{ \AA}$, $b = 5.52 \text{ \AA}$, $c = 10.25 \text{ \AA}$. Следует отметить, что наиболее интенсивная линия метастабильной фазы располагается слева от линии (111), практически на месте второго диффузного гало (см. рис. 3, кривая 5). Это указывает на близость состава метастабильной фазы составу аморфной фазы, отвечающей этому гало, однако в рамках данной работы химический состав метастабильной фазы не определяли.

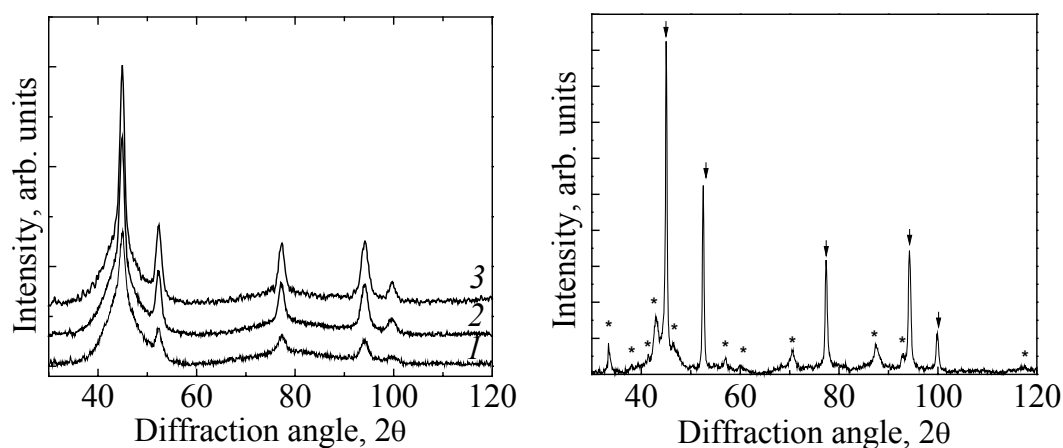


Рис. 5. Рентгенограммы образца после часового отжига при 150 (1), 200 (2) и 280°C (3)

Рис. 6. Рентгенограммы образца после отжига при 285°C в течение 1 h

По данным просвечивающей электронной микроскопии были построены распределения по размерам нанокристаллов алюминия для разной продолжительности отжига (рис. 7). Ввиду сложностей, связанных с наблюдением самых мелких кристаллов, их доля может быть занижена. Из рисунка видно, что с увеличением времени отжига средний размер кристаллов растет, количество маленьких кристаллов уменьшается, распределения сдвигаются в область больших размеров. Распределения при больших временах выдержки

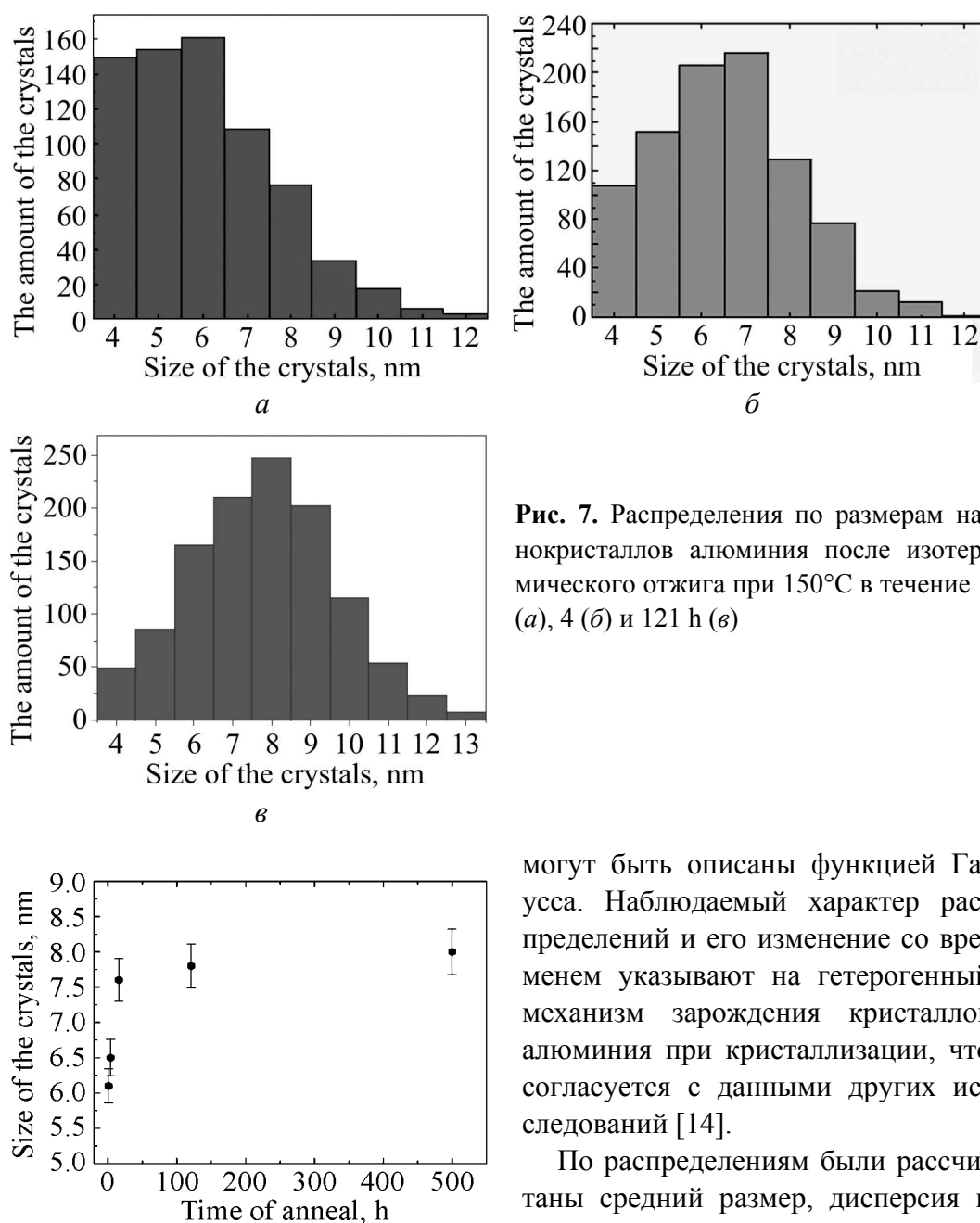


Рис. 8. Зависимость среднего размера кристаллов алюминия от времени изотермического отжига при 150°C

Рис. 7. Распределения по размерам нанокристаллов алюминия после изотермического отжига при 150°C в течение 1 (a), 4 (б) и 121 h (в)

могут быть описаны функцией Гаусса. Наблюдаемый характер распределений и его изменение со временем указывают на гетерогенный механизм зарождения кристаллов алюминия при кристаллизации, что согласуется с данными других исследований [14].

По распределениям были рассчитаны средний размер, дисперсия и среднеквадратичное отклонение для каждого времени отжига. Полученные данные представлены в табли-

це. Зависимость размера кристаллов от времени отжига приведена также на рис. 8. Как увеличение доли кристаллической фазы, так и рост размеров нанокристаллов наиболее быстро происходят на начальных стадиях превращения, т.е. структура изменяется при отжиге длительностью до ~ 30 h, после чего она практически не меняется.

Таблица

Изменение средних размеров кристаллов и ширины распределения по размерам при изотермическом отжиге при 150°C

| Время отжига, h | Количество кристаллов | Средний размер, nm | Дисперсия, nm ² | Среднеквадратичное отклонение, nm |
|-----------------|-----------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 713 | 6.1 | 0.129 | 0.360 |
| 4 | 926 | 6.5 | 0.132 | 0.364 |
| 16 | 1291 | 7.6 | 0.050 | 0.218 |
| 121 | 1160 | 7.8 | 0.075 | 0.275 |
| 500 | 1167 | 8.0 | 0.073 | 0.269 |

Выводы

Таким образом, в работе было установлено, что при термообработке металлического стекла $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ формирование нанокристаллов алюминия сопровождается фазовым расслоением аморфной матрицы – образованием аморфных областей разного состава с разным ближним порядком. В случае пластической деформации нанокристаллы образуются уже при комнатной температуре, в то время как расслоение аморфной фазы выражено существенно слабее, что, очевидно, связано с меньшей скоростью диффузионного массопереноса при комнатной температуре. Что касается последующей эволюции нанокристаллической структуры необходимо отметить следующее:

- образование нанокристаллов при нагреве происходит только при достижении температуры $\sim 180^\circ\text{C}$, последующий отжиг приводит к увеличению доли нанокристаллической фазы до $\sim 25\%$;
- при пластической деформации нанокристаллы образуются уже при комнатной температуре, и в этом отношении деформация представляет собой другой (по сравнению с нагревом) способ введения энергии в систему;
- доля нанокристаллов, формирующихся в процессе пластической деформации, заметно меньше, их образование происходит преимущественно в области полос сдвига (полос локализации пластической деформации);
- дополнительный отжиг деформированных образцов приводит к увеличению доли нанокристаллической фазы, и после отжига при 150°C в течение ~ 30 h количество нанокристаллической фазы в деформированных и недеформированных образцах становится практически одинаковым.

Полученные результаты показывают, что деформация металлических стекол, как и термообработка, может приводить к формированию нанокристаллической структуры. Этот результат важен для сплавов, например, на основе

железа (Fe–B, Fe–Si–B), в которых при обычной термообработке наноструктура не образуется, а введение дополнительных элементов, таких как Nb и Cu, способствующих формированию нанокристаллической структуры (сплавы типа Finemet), приводит к катастрофическому ухудшению магнитных свойств (в частности, к уменьшению намагниченности насыщения).

На основании анализа распределений нанокристаллов по размерам и их изменений со временем отжига сделан вывод, что зарождение нанокристаллов происходит по гетерогенному механизму. Установлено, что сформированная наноструктура сохраняется без изменения при температуре 150°C в течение 500 h. При повышении температуры и распаде нанокристаллической структуры обнаружено образование ранее не известной метастабильной кристаллической фазы и определена ее структура.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00537 и 13-02-00232).

1. *D.V. Louzguine, A. Inoue, J. Non-Cryst. Solids* **311**, 281 (2002).
2. *Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, ФТТ* **44**, 961 (2002).
3. *K. Saksl, P. J  v  ri, H. Franz, J.Z. Jiang, J. Appl. Phys.* **97**, 113507 (2005).
4. *D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, J. Nanoscience and Nanotechnology* **5**, 999 (2005).
5. *K. Saksl, P. Jovari, H. Franz, Q.S. Zeng, J.F. Liu, and J.Z. Jiang, J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 7579 (2006).
6. *R. Bacewicz, J. Antonowicz, Scripta Mater.* **54**, 1187 (2006).
7. *W. Zalewski, J. Antonowicz, R. Bacewicz, J. Alloys Comp.* **468**, 40 (2009).
8. *Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, ФТТ* **50**, 154 (2008).
9. *V.V. Popov, V.I. Tkach, S.G. Rassolov, A.S. Aronin, J. Non-Cryst. Solids* **356**, 1344 (2010).
10. *Г. Абросимова, А. Аронин, О. Баркалов, Д. Матвеев, О. Рыбченко, В. Маслов, В. Ткач, ФТТ* **53**, 215 (2011).
11. *V.I. Tkach, S.G. Rassolov, V.V. Popov, V.V. Maksimov, V.V. Maslov, V.K. Nosenko, A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, O.G. Rybchenko, J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1628 (2011).
12. *Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Е.Ю. Игнатъева, ФТТ* **48**, 523 (2006).
13. *А.Ф. Скрышевский, Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, Высшая школа, Москва* (1980).
14. *J.C. Foley, D.R. Allen, and J.H. Perepechko, Scripta Mater.* **35**, 655 (1996).
15. *Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, ФТТ* **51**, 1665 (2009).
16. *U. K  ster, U. Herold, in: Glassy Metals I: Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization, H.-J. G  ntherodt, H. Beck (eds.), Springer-Verlag, NY* (1982).
17. *J.C. Oh, T. Ohkubo, Y.C. Kim, E. Fleury, K. Hono, Scripta Mater.* **23**, 165 (2005).

G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, D.P. Shirnina

STRUCTURE CHANGE IN THE $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ METAL GLASS AT THERMAL TREATMENT AND DEFORMATION

Structure change of the $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ metal glass at heating and plastic deformation by rolling was studied. It was found that the first stage of crystallization occurring by the primary reaction is followed by the changes in amorphous phase that result in formation of amorphous regions with different types of short range order and the composition that is characterized by different radius of the first coordination spheres. When the first stage of crystallization has been finished, the structure consists of aluminium nanocrystals and inhomogeneous amorphous phase.

In the case of plastic deformation, formation of nanocrystals occurs even at room temperature. The increase in the part of nanocrystal phase in the course of deformation is insignificant; at isothermal annealing at 150°C , the part of nanocrystal phase increases significantly when the anneal lasts ~ 100 h, after that, this parameter is changed slightly. The formed nanostructure is quite stable and retains for 500 hours at the temperature of 150°C .

Size distributions of aluminium nanocrystals have been drawn for varied duration of the isothermal anneal. It was demonstrated that size distribution became narrower when anneal duration increased, whereas the average size of nanocrystals increased insignificantly (from 6 to 8 nm). Basing on the analysis of size distributions of nanocrystals, and their changes related to the anneal duration, we concluded that nucleation of nanocrystals obeys heterogeneous mechanism.

When the anneal temperature increases, formation of previously unknown metastable crystal phase occurs. The structure of the new phase can be described by the orthorhombic lattice with the parameters $a = 4.88 \text{ \AA}$, $b = 5.52 \text{ \AA}$, $c = 10.25 \text{ \AA}$.

Keywords: amorphous alloys, crystallization, nanocrystals, transmitting electron microscopy, roentgenography

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the initial amorphous alloy (a) and that of the alloy after the end of the first crystallization stage (\bar{o})

Fig. 2. The region of the X-ray diffraction pattern corresponding to the area of the first diffusion halo: 1 – experimental curve; 2 – total envelope curve; 3, 4 – reflections from aluminum nanocrystals; 5, 6 – reflections from the amorphous phase

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the sample after deformation by 10%

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the sample after anneal at 150°C for 1 (1), 4 (2), 16 (3), 330 (4) and 500 (5) h

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the sample after the anneal for 1 h at 150°C (1), 200°C (2) and 280°C (3)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the sample after the anneal at 285°C for 1 h

Fig. 7. Size distributions of aluminum nanocrystals after isothermal anneal at 150°C for 1 (a), 4 (\bar{o}) and 121 h (e)

Fig. 8. The average size of aluminum crystals vs the duration of isothermal anneal at 150°C

PACS: 62.20.Fe

В.П. Коржов, М.И. Карпов, Д.В. Прохоров

МНОГОСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ
ПРОЧНОСТЬ ЖАРОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ С АЛЮМИНИЕМ И КРЕМНИЕМ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОМПОЗИТОВ Nb–Al И Nb–Si

Институт физики твердого тела РАН
ул. Институтская, 2, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Статья поступила в редакцию 5 ноября 2012 года

Представлены экспериментальные результаты по разработке новых жаропрочных композитных материалов на основе интерметаллических соединений ниобия с алюминием и кремнием. Слоистая структура композита из интерметаллидов и ниобия получена методом диффузионной сварки (ДС) под давлением многослойных плоских пакетов из тонких Nb- и Al-фольг с Si-покрытием.

Ключевые слова: жаропрочные материалы, слоистые композиты, диффузионная сварка, пакетная прокатка, интерметаллическое соединение, прочность при изгибе

Представлено експериментальні результати з розробки нових жароміцних композитних матеріалів на основі інтерметалічних сполук ніобію з алюмінієм і кремнієм. Шарувату структуру композиту з інтерметалідів і ніобію отримано методом дифузійного зварювання (ДЗ) під тиском багатошарових плоских пакетів з тонких Nb- і Al-фольг з Si-покриттям.

Ключові слова: жароміцні матеріали, шаруваті композити, дифузійне зварювання, пакетна прокатка, інтерметалічна сполука, міцність при вигині

Одно из применений сплавов Nb–Al и Nb–Si связывается с использованием их в качестве жаропрочных материалов, способных заменить сплавы Ni–Al. В работе впервые опробована технология создания слоистого материала, состоящего из чередующихся слоев жаропрочного, но хрупкого по своей природе интерметаллического соединения ниобия с алюминием или кремнием и относительно пластичного Nb-твердого раствора. Температуры плавления сплавов Nb–Al в области β (Nb₃Al)-фазы и сплавов Nb–Si в области Nb₃Si превышают 1900°C.

Ранее предлагаемая технология была успешно использована для получения слоистых материалов на основе системы Ni–Al [1–3]. Диффузионным способом были получены массивные слоистые композиты с интерметаллидами Ni₃Al, NiAl и твердым раствором Al в никеле. Однако эти работы не

имели продолжения. Дело в том, что современные сплавы на основе упрочняющей фазы Ni_3Al уже исчерпали свои возможности из-за относительно низкой ($\sim 1400^\circ C$) температуры плавления.

Несмотря на то, что диффузионный метод достаточно доступен и прост в исполнении, нам не известны случаи его использования для получения жаропрочных материалов на основе интерметаллических соединений тугоплавких металлов, аналогичных ниобию.

1. Получение материала

Система Nb–Al. На первом этапе из пакетов, содержащих ~ 50 Nb-фольг толщиной $40\text{ }\mu m$, чередующихся с Al-фольгами толщиной $10\text{ }\mu m$, с помощью ДС под давлением получали многослойные композитные образцы Nb–Al. Расчетное отношение $Nb:Al = 4$. На диаграмме состояния Nb–Al это соответствовало однофазной области $\beta-Nb_3Al$ в предположении, что ниобий и алюминий в процессе взаимной диффузии расходовались полностью.

Для получения композитов Nb–Al с толщинами слоев обоих компонентов меньше $1\text{ }\mu m$ ДС совмещали с ранее разработанным методом пакетной прокатки (ПП) [4,5]. С целью придания алюминию прочности и улучшения совместной деформации его с ниобием в технологии «ПП + ДС» при сборке пакетов использовали не чистый алюминий, а его сплав с 2 wt\% Si . В 1-м цикле прокаткой на вакуумном прокатном стане и последующей прокаткой при комнатной температуре пакета, собранного из Nb- и AlSi-фольг, получали многослойную Nb–AlSi-ленту. Уже во 2-м или даже 3-м цикле из фольг этой ленты собирали пакет для ДС.

Например, для получения композитов Nb–AlSi, представленных в данной работе (далее обозначены 12NbAl1 и 12NbAl2), в 1-м цикле пакет собирали из 16 Nb-фольг толщиной 0.3 mm и 15 фольг из сплава Al–Si толщиной 0.05 mm . Сварка пакета происходила в процессе прокатки на вакуумном стане с нагревом при $450^\circ C$ и прокатки при комнатной температуре до 0.3 mm . Из отрезков этой ленты собирали 2-й пакет и цикл повторяли. И только в 3-м цикле уже многослойный пакет, содержащий в общей сложности 3072 Nb-слоя с расчетной толщиной 876 nm , 2880 AlSi-слоев – 146 nm и 180 AlSi-слоев – $2.7\text{ }\mu m$, подвергали ДС. Расчетное отношение $Nb:AlSi = 3$. Это соответствовало двухфазной области $\beta-Nb_3Al + \sigma-Nb_2Al$ диаграммы Nb–Al.

Система Nb–Si. Для получения композитов Nb–Si пакет собирали из Nb-фольг толщиной $20\text{ }\mu m$ с одно- или двусторонним Si-покрытием. Методом, подобным способу трафаретной печати, на фольгу сначала наносили суспензию Si-порошка размером частиц $1\text{--}3\text{ }\mu m$ в полиэтиленгликоле. Последний выпаривали при $\sim 250^\circ C$ на воздухе, и на поверхности фольги оставалось прочно удерживающееся на ней Si-покрытие. Его толщина зависела от консистенции суспензии и количества актов ее нанесения. В исследуемых здесь плоских композитах Nb–Si толщина одностороннего покрытия колебалась в пределах $35\text{--}50\text{ }\mu m$.

После ДС композиты Nb–Al, изготовленные методами ДС и «ПП + ДС», и композиты Nb–Si представляли собой массивные пластины размерами $\sim 35 \times 40$ mm и толщиной 2.5–3.5 mm. Наружные Nb-фольги сознательно брали большей толщины, чем внутренние: 0.1 mm – для Nb–Al и 0.2 mm – для Nb–Si. Поэтому при ДС они «не прорастали интерметаллидом насквозь» и служили своего рода консолидирующими обкладками получаемых пластин материала.

2. Композитные материалы системы Nb–Al

Метод ДС. Первый этап ДС при температуре ниже температуры плавления алюминия предпринимали, чтобы исключить его вытекание при более высоких температурах, связав его в соединение $NbAl_3$. После 1500°C (рис. 1, I, II, a) микроструктура композита уже представляла собой чередование слоев соединения Nb_2Al (которые, по данным локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), содержали ~ 35 at.% Al) толщиной 20–25 μm и слоев твердого раствора на основе ниобия $Nb(Al)$ (~ 10 at.% Al) толщиной ~ 10 μm ,

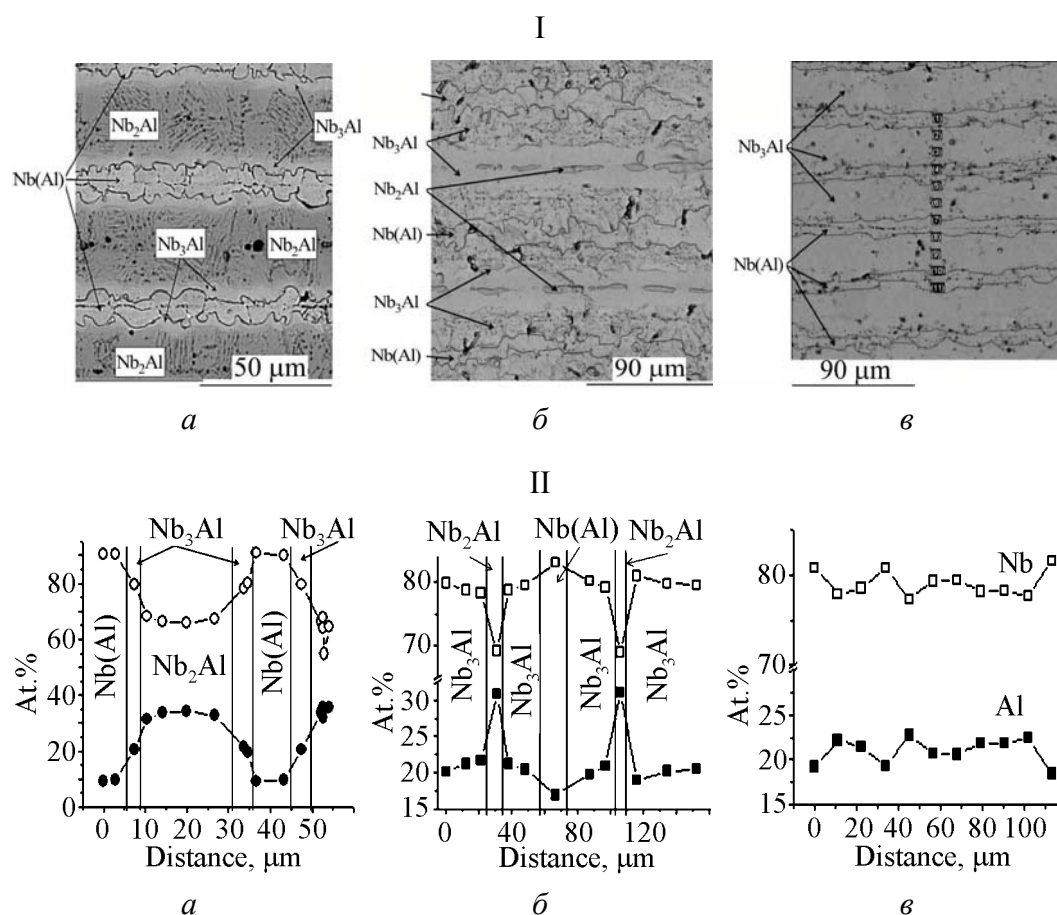


Рис. 1. Микроструктура (I) и результаты ЛРСА (II) многослойных композитов Nb–Al после ДС: а – 550°C/1 h + 1500°C/30 min, ~ 6 МПа; б – 550°C/1 h + 1700°C/30 min, ~ 12 МПа; в – 550°C/1 h + 1700°C/30 min, ~ 6 МПа

с обеих сторон которого располагались слои интерметаллического соединения Nb_3Al (20–22 at.% Al) толщиной по $\sim 5 \mu\text{m}$.

Повышение температуры ДС до 1700°C (рис. 1, I, II, б) вызывало существенное изменение микроструктуры композита. Большой объем образца теперь занимали слои интерметаллического соединения Nb_3Al (20–22 at.% Al) толщиной $\sim 40 \mu\text{m}$, которые чередовались со слоями твердого раствора на основе ниобия $\text{Nb}(\text{Al})$ (~ 17 at.% Al) толщиной $\sim 6 \mu\text{m}$. Остатки фазы Nb_2Al наблюдались в виде вытянутых островков внутри слоев Nb_3Al .

Следующий композит (рис. 1, I, II, в) отличался от предыдущего только давлением при ДС, равным ~ 6 МПа. Почти весь объем пластины стали занимать слои соединения Nb_3Al (21–23 at.% Al). Кроме них в структуре заметно присутствие тонких ($\sim 4 \mu\text{m}$) слоев, которые на данном этапе исследования можно отнести к Nb-твердому раствору $\text{Nb}(\text{Al})$. Содержание алюминия в них изменяется от 17 до 20–21 at.%.

Заметное изменение слоистой структуры с уменьшением давления в 2 раза можно объяснить следующим. Было замечено, что при ДС алюминий частично выдавливался из пакета. Это вызывало отклонение соотношения Nb:Al от расчетного в сторону $\text{Nb}(\text{Al})$. Следовательно, чем меньше давление, тем меньше в структуре композита твердого раствора Al в ниобии и тем ближе он по содержанию алюминия к фазе Nb_3Al .

На рис. 2, а представлена многослойная структура последнего композитного образца при относительно небольшом увеличении. Наше внимание привлекла поперечная трещина, пересекающая все внутренние слои композита и «гасящаяся» в его наружных слоях твердого Nb-раствора. Так как шлиф готовили из образца, уже прошедшего испытания на изгиб (фрагмент структуры снят вблизи места разрушения), мы предполагаем, что трещина образовалась при испытаниях.

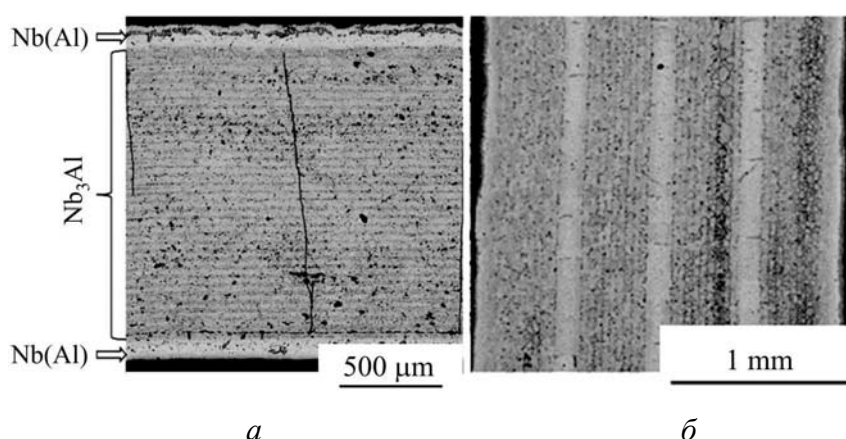


Рис. 2. Структура поперечного сечения многослойных композитов Nb–Al двух конструкций после диффузионной сварки при 1700°C в течение 30 min под давлением ~ 6 МПа

Этот факт подсказал конструкцию композита, препятствующую свободному прохождению трещины через весь объем материала. На рис. 2,б приведена многослойная структура из 4 мультислоев Nb_3Al , разделенных искусственно проложенными прослойками почти чистого ниобия. В таком композите трещина, возникшая в одном из жаропрочных, но хрупких мультислоев, не должна распространяться по всему сечению материала. Каждый мультислой в композите собран из 10 Nb- и 9 Al-фольг толщиной соответственно 40 и 10 μm , толщина Nb-прослоек – 90 μm . Сборку и ДС такого пакета проводили за один раз.

По классическим правилам взаимной диффузии образование интерметаллических фаз в системе Nb–Al должно происходить в последовательности от интерметаллида с бóльшим содержанием Al к интерметаллиду с меньшим его содержанием: $\text{NbAl}_3 \rightarrow \text{Nb}_2\text{Al} \rightarrow \text{Nb}_3\text{Al}$. В случае ограниченных источников Nb и Al (причем источник Al ограничен в большей степени – $\text{Nb}:\text{Al} = 4$) законченной картиной диффузии будет структура с интерметаллидом, содержащим меньшее количество алюминия. Нами давно установлено, что NbAl_3 легко и быстро образовывался при температурах много меньше 1000°C, а при 1500°C и выше полностью расходовался. Процесс взаимной диффузии происходит тем полнее, чем больше время выдержки, и идет тем быстрее, чем выше температура. Поэтому при повышении температуры ДС от 1500 до 1700°C эволюция многослойной структуры от $\text{Nb}_2\text{Al} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}(\text{Al})$ к $\text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}(\text{Al})$ представляется закономерной.

Метод «ПП + ДС». Характерная микроструктура материала в поперечном сечении, параллельном направлению прокатки, показана на рис. 3,а. При относительно небольшом увеличении хорошо видны чередующиеся светлые и темные слои с сильно отличающимися толщинами по длине. Светлые слои – это результат преобразования ниобия, темные – то, что до ДС было сплавом Al–Si. Оба слоя местами утончались настолько, что разрывались и превращались в вытянутые островки, приводя к тому, что отдельные слои ниобия

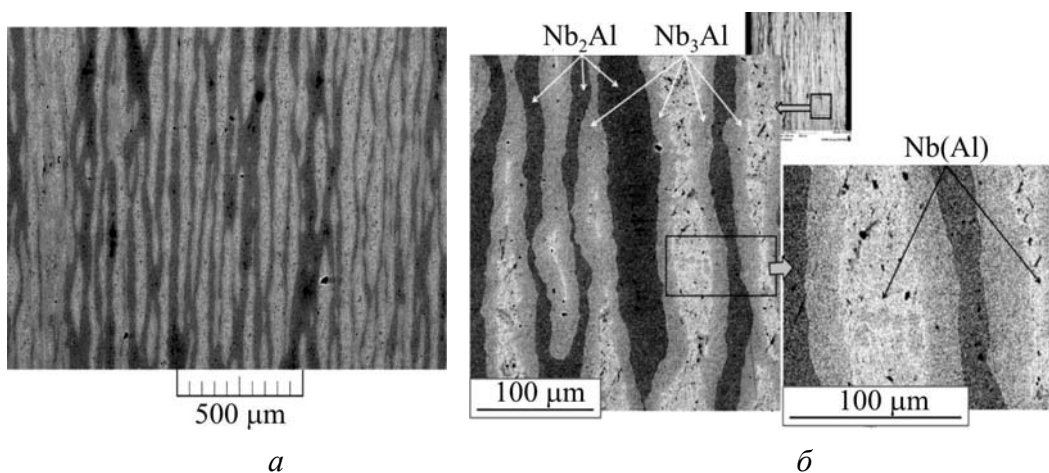


Рис. 3. Общий вид структуры композита в сечении, параллельном направлению прокатки, (а) и микроструктура с результатами ЛРСА (б)

или сплава Al–Si соединялись со слоями, себе подобными. Такой процесс имел место на всех этапах деформации. Этим объясняется несоответствие расчетной толщины слоев и толщины, измеренной экспериментально.

При большем увеличении (рис. 3,б) по световому контрасту можно различить три фазы. По данным ЛРСА, они идентифицировались как твердый раствор на основе ниобия Nb(Al) – наиболее светлая фаза, Nb₂Al – фаза темного цвета и Nb₃Al – фаза серого цвета. Присутствие большого количества интерметаллического соединения Nb₂Al объясняется небольшим временем высокотемпературной выдержки.

Кремний, первоначально находившийся в сплаве Al–Si, в процессе ДС распределялся по всему объему многослойного материала, однако, по данным ЛРСА, значения его концентрации находились на фоновом уровне. Но даже фоновая концентрация кремния в Nb₃Al-фазе (0.10–0.15 wt% (0.32–0.51 at.%)) была больше, чем в Nb₂Al и Nb(Al) (~ 0.06 wt% (0.18 at.%)). При таких содержаниях Si в исследуемом объекте достоверный предел определения его концентрации составляет 0.16 wt%.

Прочность на изгиб. Кратковременную прочность рассчитывали при испытаниях на 3-точечный изгиб образцов длиной 28 mm в температурном интервале 1150–1350°C. Нагрев и испытания производили в вакууме. Образцы вырезали из пластин таким образом, чтобы их длина соответствовала направлению прокатки фольг, из которых собирали пакет. Направление приложения нагрузки было параллельно плоскости слоев. Результаты испытаний представлены на рис. 4.

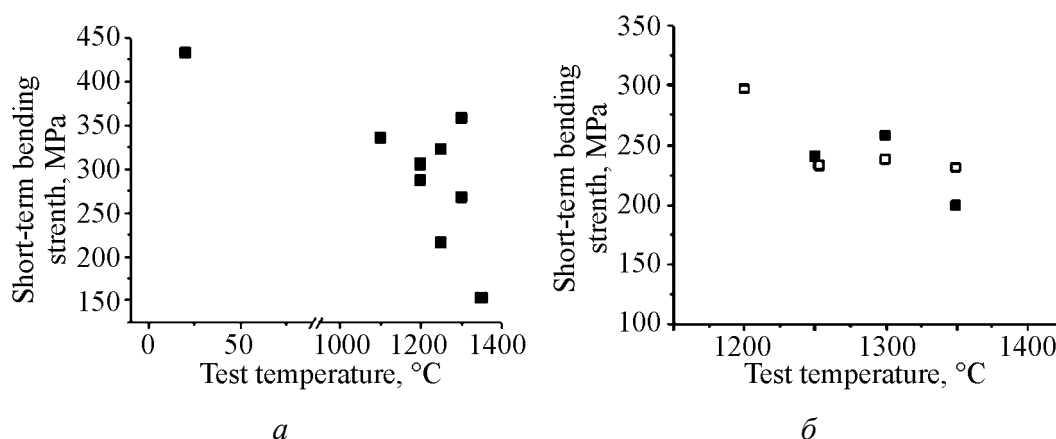


Рис. 4. Зависимости кратковременной прочности при изгибе от температуры испытания: *а* – композит (см. рис. 1,в и 3,а), полученный методом ДС (1700°C, 30 min, 6 МПа); *б* – многослойные пластины 12NbAl1 (■) и 12NbAl2 (□), полученные при одинаковых условиях методом «ПП + ДС» (1700°C, 15 min, 3–5 МПа)

Видно, что независимо от метода получения материала при температурах от 1200 до 1350°C численные значения кратковременной прочности изменялись в диапазоне 200–360 МПа (рис. 4). При комнатной температуре ее величина равнялась ~ 430 МПа.

3. Композитные материалы системы Nb–Si

После ДС: 850–900°C/3 h/~ 50 МПа + 1700°C/15–30 min/~ 6 МПа бóльшая часть внутреннего объема образца состояла из интерметаллического соединения Nb₅Si₃ (рис. 5). Строчки темного цвета – это пустоты, образовавшиеся там, где находилась интерметаллидная фаза NbSi₂, богатая кремнием, которая, в силу своей непрочности, выкрошилась в процессе приготовления шлифа. Небольшие участки, где она еще сохранилась, обнаруживаются при большом увеличении. Редкие прерывающиеся светлые слои – это твердый раствор Si в Nb. Замечено, что на участках, где рядом с ним находился интерметаллид Nb₅Si₃, пустоты отсутствовали. Понятно, что необходимо исключить фазу NbSi₂, для чего отношение Nb:Si требуется сделать таким, чтобы оно соответствовало диаграмме состояния в области эвтектоида Nb₅Si₃ + Nb(Si), а не в области Nb₅Si₃ + NbSi₂.

Кратковременная прочность в температурном интервале 1350–1400°C равнялась 175–300 МПа (рис. 6). При 1400°C получено значение 230 МПа.

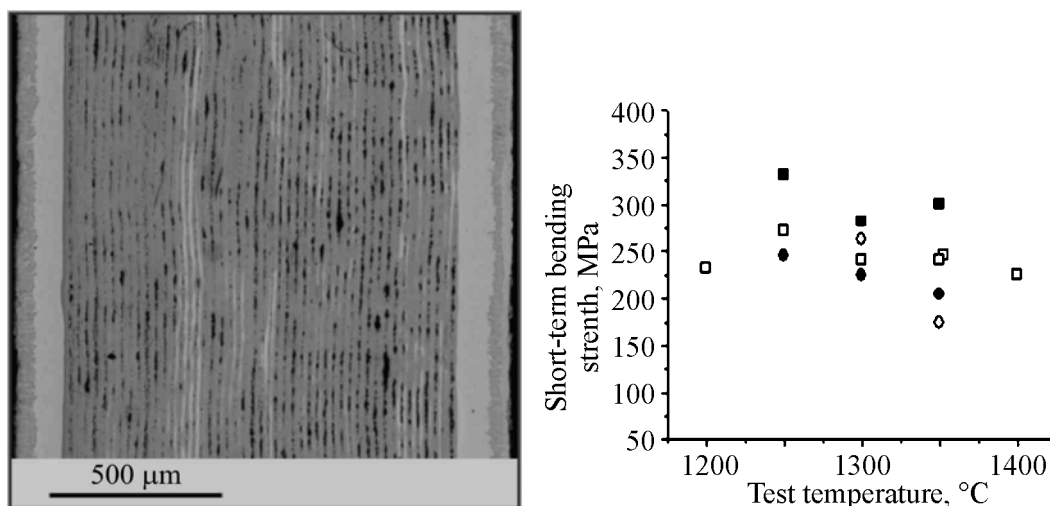


Рис. 5. Макроструктура многослойного композита Nb–Si после ДС

Рис. 6. Зависимости кратковременной прочности при 3-точечном изгибе от температуры испытания образцов многослойных композитов 12NbSi₂ (□), 12NbSi₃ (■), 12NbSi₆ (◆) и 12NbSi₇ (◇), полученных методом ДС пакетов из Nb-фольг с односторонним Si-покрытием средней толщиной 35–50 μm при одинаковых условиях

Выводы

1. Методом ДС под давлением получены массивные образцы толщиной 2–4 mm, состоящие в основном из большого количества слоев прочного интерметаллического соединения Nb₃Al или Nb₅Si₃. В качестве относительно пластичной композитной составляющей, призванной обеспечить материалу трещиностойкость при комнатной температуре, выступали наружные слои твердого раствора ниобия толщиной 100–200 μm, а также внутренние слои микронной толщины, чередующиеся со слоями из интерметаллидов.

2. Первые изгибные испытания при температурах до 1400°C показали, что материал с подобной структурой способен обладать прочностью 200–300 МПа. Предложенный технологический подход дает обнадеживающие перспективы для получения жаропрочного материала на основе сплавов ниобия с Al и Si, способных работать при температурах 1300°C и выше.

1. М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, Деформация и разрушение материалов № 12, 36 (2010).
2. В.П. Коржов, М.И. Карпов, ФТВД **21**, № 2, 92 (2011).
3. В.П. Коржов, М.И. Карпов, В.М. Куйко, ФТВД **20**, № 4, 101 (2010).
4. М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.М. Куйко, Д.В. Прохоров, А.Н. Толстун, Влияние термообработки под давлением на структуру слоистых композитов Ni/Al. Перспективные материалы, спец. вып. № 13, 704 (2011).
5. В.П. Коржов, В.М. Куйко, М.И. Карпов, Материаловедение № 12, 34 (2011).

V.P. Korzhov, M.I. Karpov, D.V. Prochorov

MULTILAYER STRUCTURES AND HIGH-TEMPERATURE STRENGTH OF REFRACTORY MATERIALS BASED ON NIOBIUM COMPOUNDS WITH ALUMINUM AND SILICON OBTAINED FROM Nb–Al- AND Nb–Si-COMPOSITES

Diffusion method for production of multi-layer artificial heat-resistant materials with the structure consisting of alternating layers of intermetallic compound of niobium with aluminum or silicon and solid solutions based on niobium [Nb(Al) or Nb(Si)] was proposed. Layers of high-strength, but brittle in nature, intermetallic are able to give the material strength at high temperatures, and the layers of the solid solution provide crack resistance under normal conditions. This layered structure was obtained by heat and pressure treatment of packages of thin Nb and Al foils or packages of Nb foils with one- or double-sided Si coating. The desired structure was formed as a result of inter-diffusion between niobium and aluminum or silicon. In fact, diffusion welding (DW) of the package occurred with the formation of layers of heat-resistant compounds of Nb₃Al or Nb₅Si₃. Welding temperature was ~ 1700°C, the time was as little as 30 min, and the pressure was from 6 to 12 MPa. Welding was performed in vacuum. The package was placed between two punches of high-resistant graphite. In the case of Nb–Al packages, DW was combined with the method of packet rolling (PR), so the welding was applied to layered niobium-aluminum foils, originally containing thinner (of the order of hundreds of nanometers) layers of Nb and Al. For more effective quenching of cracks, the material composed by intermetallic multilayers, located between the layers of almost pure niobium with the thickness of ~ 90 µm was obtained. Composites of Nb–Al produced by the DW and «PR + DW» and composites of Nb–Si in the end are massive plates of size ~35 × 40 mm² and of 2.5–3.5 mm thick. The formation of chemical compounds in the Nb–Al-composites occurred in the sequence from the intermetallic compound with higher content of Al to intermetallic compounds with lower content – NbAl₃ → Nb₂Al → Nb₃Al. With limited sources of Nb and Al, the completed result of diffusion was the structure with intermetallic compounds containing less aluminum. It was found that NbAl₃ was

easily and quickly formed at temperatures below 1000°C, and at >1500°C it was completely consumed. Process of mutual diffusion was the more complete, the more exposure time, and the faster, the higher the temperature. Therefore, the evolution of the multilayer structure from Nb₂Al + Nb₃Al + Nb(Al) to Nb₃Al + Nb(Al) at DW temperature increasing from 1500 to 1700°C seemed regular. Bending tests at temperatures up to 1400°C showed that the material with such a structure can have the strength of 200–300 MPa at 1200–1350°C. The proposed technological approach provides promising prospects for heat-resistant material on the basis of niobium alloys with Al and Si, able to operate at 1300°C and higher.

Keywords: refractory materials, layered composites, diffusion welding, package rolling, intermetallic compound, bending strength

Fig. 1. Microstructure (I) and the results of local X-ray analysis (II) of multi-layer Nb–Al composite after DW: *a* – 550°C/1 h + 1500°C/30 min, ~ 6 MPa; *б* – 550°C/1 h + 1700°C/30 min, ~ 12 MPa; *в* – 550°C/1 h + 1700°C/30 min, ~ 6 MPa

Fig. 2. The cross-section structure of multilayer composites Nb–Al of two constructions after diffusion welding at 1700°C for 30 min under pressure of ~6 MPa

Fig. 3. General view of the structure of the composite in a section parallel to the rolling direction (*a*) and the microstructure with the results of local X-ray analysis (*b*)

Fig. 4. Test temperature dependences of short-term bending strength: *a* – a composite obtained by DW, Fig. 1, *в* and 3, *a*, (1700°C, 30 min, 6 MPa); *б* – multilayer plates produced under the same conditions by the method of «PR + DW» (12NbAl1 (■) and 12NbAl2 (□))

Fig. 5. Macrostructure of multilayer composite Nb–Si after DW

Fig. 6. Test temperature dependences of short-term strength in the 3-point bending tests of multi-layered composites (12NbSi2 (□), 12NbSi3 (■), 12NbSi6 (◆) and 12NbSi7 (◇) – obtained by DC of packages of Nb-foils with one-sided Si-coating of average thickness in the range of 35–50 μm, under the same conditions

PACS: 61.72.Ss, 61.72.Mm, 81.20.Jr, 83.70.Dk

Н.И. Даниленко¹, Ю.Н. Подрезов¹, В.В. Щиголев²

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина

²Донецкий юридический институт
ул. Засядько, 13, г. Донецк, 83054, Украина

Статья поступила в редакцию 24 декабря 2012 года

Применение аналитической электронной микроскопии позволяет более точно определить структуру и химический состав межфазных границ. На образцах слоистого композиционного материала Cu–Nb, полученного методом вакуумной прокатки, и сплавов Ni–Mo и Fe–Cr, полученных методом порошковой металлургии, проведен анализ распределения элементов в зоне контакта.

Ключевые слова: аналитическая электронная микроскопия, зона контакта, Cu–Nb, Ni–Mo, Fe–Cr

Застосування аналітичної електронної мікроскопії дозволяє точніше визначити структуру та хімічний склад міжфазних границь. На зразках шарового композиційного матеріалу Cu–Nb, отриманого методом вакуумної прокатки, і сплавів Ni–Mo і Fe–Cr, отриманих методом порошкової металургії, проведено аналіз розподілу елементів у зоні контакту.

Ключові слова: аналітична електронна мікроскопія, зона контакту, Cu–Nb, Ni–Mo, Fe–Cr

Методы пластической деформации широко используются для создания гетерокомпонентных композитов. Для понимания механизма взаимодействия между разнородными элементами необходим прецизионный анализ распределения элементов в области, примыкающей к границе раздела между разнородными элементами. Традиционно для этого используется рентгеновский микроанализ массивных образцов (например, шлифов). Согласно [1–3] анализ химической неоднородности в зоне контакта двух элементов может давать существенное завышение толщины переходного слоя, поскольку под воздействием электронов находится объем больше $1\text{ }\mu\text{m}^3$. Более точные результаты микроанализа можно получить при исследовании тонких фольг

толщиной до 100 nm. В этом случае при диаметре электронного пучка 0.5–1.5 nm удастся повысить локальность количественного рентгеновского микроанализа до нескольких нанометров.

Цель работы – изучение влияния структурной и химической микронеоднородностей в зоне контакта при горячей прокатке биметаллов и высокотемпературной деформации порошковой системы, состоящей из разнородных порошков.

Горячую прокатку в вакууме осуществляли по методике, разработанной в Харьковском физико-техническом институте НАН Украины [4]. Исходный образец, состоящий из набора слоев St. steel–Cu–Nb–Ti, прокатывали до суммарной деформации 27–30% при температуре 950°C на прокатном стане ДУО-170 в вакууме $p = 10^{-2}$ – 10^{-3} Pa [4]. Исследовали влияние структурной и химической микронеоднородностей в зоне контакта медь–ниобий на процессы контактообразования. Для этого из сваренного пакета на электроискровом станке отрезали пластину толщиной 0.3 mm, из которой изготавливали образцы для электронно-микроскопических исследований. Утонение образца «*cross-section*» с двух сторон осуществляли ионным травлением по границе раздела Cu–Nb твердофазного соединения.

Анализ распределения компонентов по границе раздела производили с помощью аналитического комплекса – микроскопа JEM-2100F с рентгеновским микроанализатором INCA-EDS. Дополнительно были вырезаны образцы $2.5 \times 5 \times 35$ mm для испытания на изгиб таким образом, что граница раздела биметаллов располагалась перпендикулярно длинной оси образца. В границу раздела биметаллов вводили электроискровую трещину.

На рис. 1 представлена структура границы раздела биметаллического композита Cu–Nb, полученная методом темнопольной электронной микроскопии. Анализ структур свидетельствует о том, что граница раздела выглядит как узкая область с особым контрастом. Обращает на себя внимание, что область, в которой происходит соединение меди и ниобия, составляет несколько нанометров, в то время как в работе [5] отмечено, что ширина этой зоны составляет примерно 3 μm (рис. 2). Поэтому нами были дополнительно выполнены прецизионные исследования химической микронеоднородности вблизи границы раздела на образце «*cross-section*» методом аналитической просвечивающей электронной микроскопии.

Применение современных методов аналитической электронной микроскопии позволяет строить профиль распределения элементов вдоль какого-либо направления с шагом в несколько нанометров. На рис. 3,а представлена характерная структура с указанием точек, в которых производили локальный рентгеновский микроанализ. Как правило, направление, вдоль которого изучали распределение элементов, было перпендикулярно границе раздела биметалла.

На рис. 3,б показано изменение концентрации Cu и Nb в области границы раздела. Видно, что при малом (5–10 nm) шаге между точками толщина

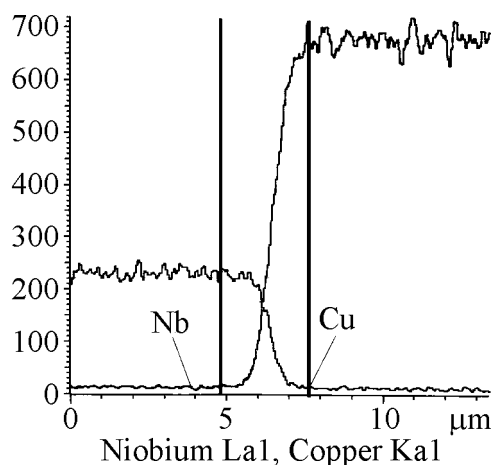
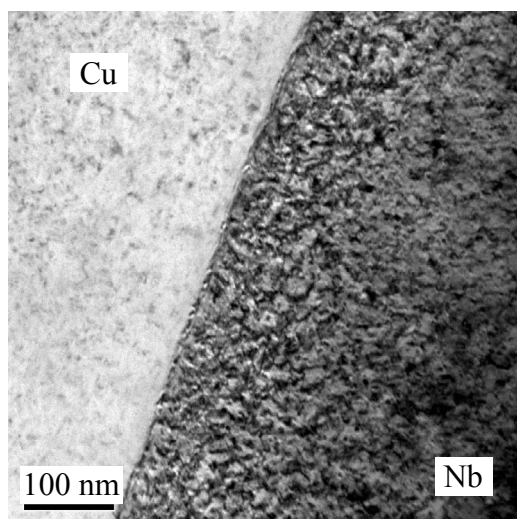


Рис. 1. Структура границы раздела медь–ниобий

Рис. 2. Распределение ниобия (кривая 1) и меди (кривая 2) вблизи границы раздела [5]

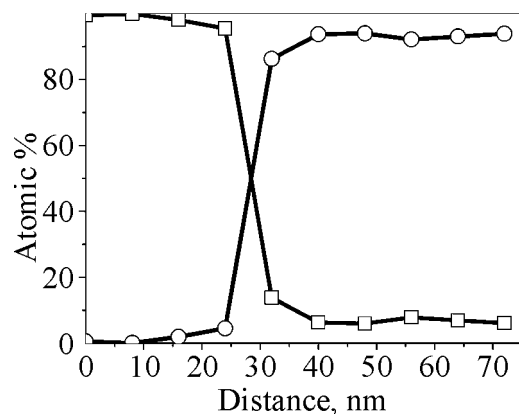
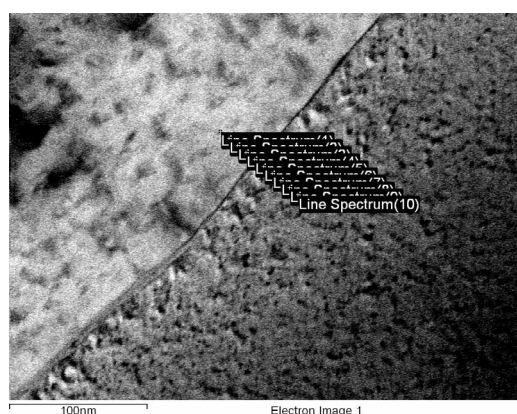


Рис. 3. Граница раздела медь–ниобий: *а* – структура границы; *б* – распределение меди (—□—) и ниобия (—○—)

переходной области имеет размеры $\sim 3\text{--}5\text{ nm}$. Применение электронной микроскопии высокого разрешения и метода фурье-обработки изображения (FFT) границы раздела между Cu и Nb (рис. 4) [5] позволяет утверждать, что процесс взаимного проникновения элементов происходит на глубину нескольких межатомных расстояний. По-видимому, такой вывод достаточно логичен, поскольку время нахождения образца в активной зоне деформации достаточно мало и степень деформации невелика (30%). Однако даже таких тонких слоев достаточно для создания физического контакта, где связи между разнородными элементами настолько сильны, что их прочность практически не уступает прочности однокомпонентных связей. Для проверки этого утверждения нами были проведены испытания на изгиб образца с трещиной, введенной в плоскость контакта. В данном случае

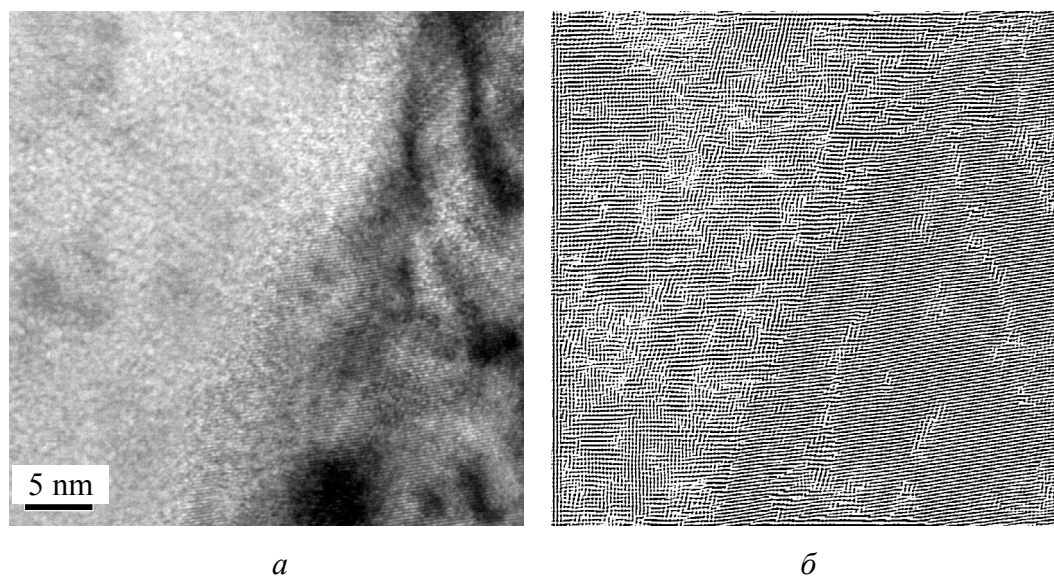


Рис. 4. Структура зоны контакта медь–ниобий: *а* – прямое разрешение границы; *б* – изображение после FFT

использовали классическое представление из теории межкристаллитного разрушения, согласно которому при наличии границы раздела трещина распространяется в направлении, требующем минимальных затрат для разрыва межатомных связей. Как видно из фрактографического анализа (рис. 5), трещина, введенная в границу раздела, не распространяется вдоль этой плоскости, а предпочитает вскрывать более слабый структурный элемент (в данном случае – медь).

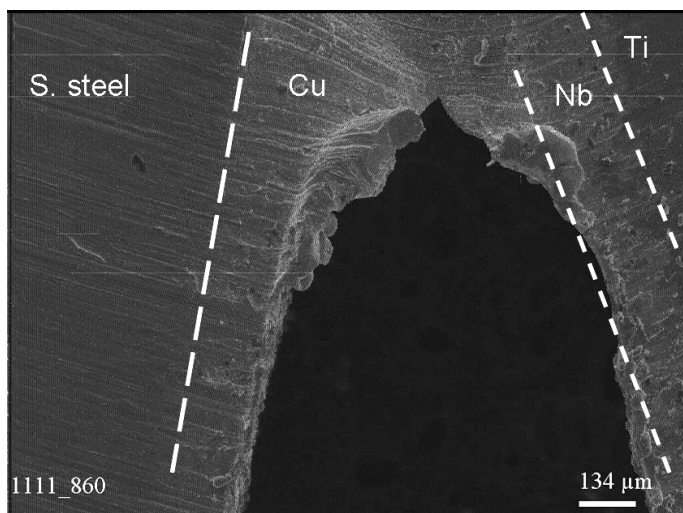


Рис. 5. Разрушение образца с трещиной в плоскости контакта медь–ниобий

Задача об анализе распределения элементов на границе раздела в порошковых двухкомпонентных системах возникла в связи с необходимостью исследовать явление активации сплавообразования в процессе горячей деформации, обнаруженное авторами работ [6,7]. На примере системы Ni–Mo ими впервые была продемонстрирована аномально-высокая диффузия в порош-

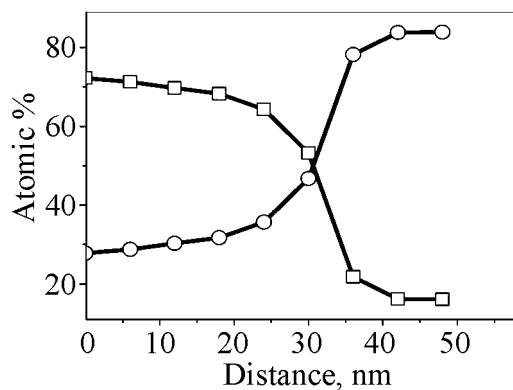
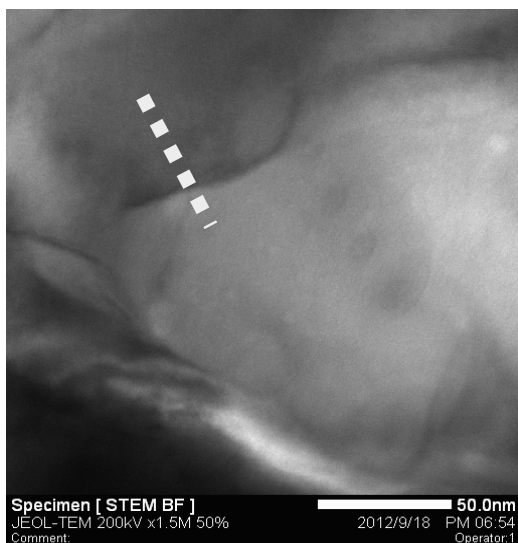
ковых композитах. Образцы, состоящие из смеси разнородных порошков, в результате высокотемпературной деформации за очень короткое время превращались в однородный твердый раствор.

В наших экспериментах исследовались порошковые композиты 80Ni–20Mo и 50Fe–50Cr. Обе пары характеризуются односторонней диффузией, причем более тугоплавкий компонент имеет значительно большую диффузионную подвижность в легкоплавком, что особенно важно ввиду чувствительности сдвиговых напряжений к гомологической (нормированной на температуру плавления) температуре деформации. Порошки смешивали в специальном барабане, прессовали, спекали при низкой температуре, а затем экструдировали при температуре 1200°C до большой степени деформации $\epsilon \sim 2$ за короткое (доли секунды) время.

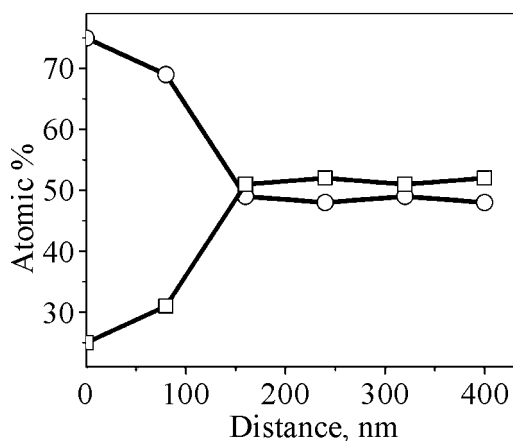
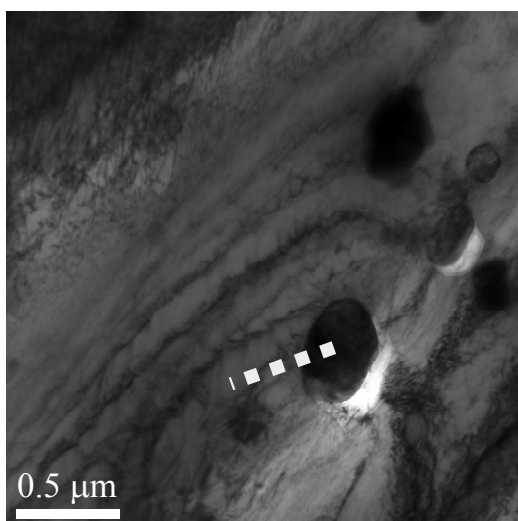
Из экструдированных прутков вырезали образцы толщиной 1 mm и диаметром 3 mm, которые механически утоняли до толщины 0.1 mm, затем проводили ионное утонение до появления отверстия. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе прямого разрешения с приставкой для прецизионного химического анализа. Химический анализ областей, примыкающих к отверстию, показал наличие недорастворившихся частиц тугоплавких элементов: Mo – в первом сплаве и Cr – во втором, а также твердого раствора – соответственно Mo в Ni и Cr в Fe. Соотношение элементов по всему исследованному сечению твердого раствора было практически неизменным: 81Ni–19Mo – для первого случая и 52Fe–48Cr – для второго. Такое распределение элементов свидетельствует о том, что атомы тугоплавкого элемента «вымываются» под действием интенсивной деформации и с большой скоростью равномерно распределяются в легкоплавком компоненте. Очевидно, что скорость растворения тугоплавкого элемента контролируется процессами, происходящими на границе раздела между порошинками, поэтому результаты прецизионного химического анализа, проведенного вблизи границ раздела композита, позволяют уточнить механизм диффузии при сплавообразовании. Эксперименты, выполненные на сплавах 80Ni–20Mo (рис. 6,I) и Fe–Cr (рис. 6,II), показали, что в обоих случаях наблюдается резкий скачок изменения концентрации в очень узкой (~ 20 nm) приграничной области. За ее пределами фиксируются, с одной стороны, практически нелегированные частицы тугоплавкого элемента (концентрация $\sim 90\%$), с другой – твердый раствор, концентрация которого практически сразу соответствует составу композита (за вычетом вклада нерастворенных частиц).

Полученные результаты говорят о том, что граница раздела между контактирующими элементами играет важнейшую роль в механизме сплавообразования под действием больших деформаций. Атомы растворяемого элемента попадают в разрыхленную область на границе раздела, подхватываются вихрем (дисклинами или турбулентным потоком) и по ротационному механизму с огромной скоростью (например, по механизму турбулентной

I



II



a

б

Рис. 6. Структура границы раздела Ni–Mo (I) и Fe–Cr (II): *a* – микроструктура; *б* – распределение элементов вблизи границы раздела: –□– – Ni, –○– – Mo, –△– – Cr, –◇– – Fe

диффузии [8]) уносятся из приграничной области в растворитель, освобождая места для следующих атомов. При этом особое значение приобретают структура границы раздела, ее размер, толщина и процессы, происходящие в области границы. По-видимому, решающим с точки зрения скорости растворения частиц является процесс перемещения атомов растворяемого элемента в разрыхленную область границы. Данный процесс идет со скоростью, определяемой параметрами диффузии этих атомов и толщиной самой границы.

Таким образом, представленные в работе примеры показывают, что прецизионные исследования границ раздела с применением аналитической электронной микроскопии позволяют не только многократно повысить локальность количественного анализа распределения элементов в околограничных областях, но и значительно продвинуться в понимании механизмов контактообразования и диффузии в гетерокомпонентных композитах.

1. *D.B. Williams, C.B. Carter*, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Plenum Press, New York (1996).
2. *D.B. Williams, J.I. Goldstein, D.E. Newbury*, X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments, Plenum Press, New York, NY (1995).
3. Дж. Голдстейн, Д. Ньюбери, П. Элчин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин, Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ, Мир, Москва (1984).
4. Б.В. Борц, Н.И. Даниленко, И.М. Неклюдов, А.А. Пархоменко, С.А. Фирстов, Металлофиз. новейшие технол. **33**, 1035 (2011).
5. Н.И. Даниленко, Ю.Н. Подрезов, Б.В. Борц, А.А. Пархоменко, А.Т. Лопата, Міжвузівський збірник «Наукові нотатки», Луцьк (2011), вип. 31, с. 119–113.
6. И.И. Иванова, А.Н. Демидик, А.А. Сотник, Порошковая металлургия № 3–4, 58 (2001).
7. И.И. Иванова, А.Н. Демидик, Порошковая металлургия № 5–6, 50 (2001).
8. Я.Е. Бейгельзимер, ФТВД **20**, № 4, 40 (2010).

M. Danylenko, Yu. Podrezov, V. Schygolev

STUDYING OF INTERFACES IN MULTICOMPONENT MATERIALS WITH THE USING OF ANALYTICAL ELECTRON MICROSCOPY

The method of analytical electronic microscopy was used for the study of interfaces between heterogeneous elements. High locality of quantitative X-ray microanalyse is achieved by the test of thin foils (thickness about 100 nm) and fine electron beam (0.5–15 nm). The transitional area thickness in the layered composite of Cu–Nb was estimated at 2.5 μm by standard X-ray microanalysis of bulk sample. Being carried out on analytical complex JEM-2100F of thin foils, the analysis shows that for a small step between the analyzed points (5–10 nm), the transitional area is $\sim 3\text{--}5$ nm. HR TEM and method of FFT of Cu–Nb interface show that the process of mutual penetration of elements takes place within of a few interplanar spacings. In powder composites of 80Ni–20Mo and 50Fe–50Cr, abnormal high diffusion was detected. Both pairs are characterized by unidirectional diffusion, and more, refractory component has considerably higher diffusive mobility than low-melt one. The results indicate that the interface between contacting elements plays a substantial role in the mechanism of alloy formation under the effect of high deformations. The results presented in paper show that precise studying of interfaces with the use of analytical electron microscopy allows not only increase in locality of the quantitative analysis of distribution of elements in near-interface areas but also considerable advance in understanding of mechanisms of contact formation and diffusion in heterocomponent composites.

Keywords: analytical electron microscopy, area of contact, Cu–Nb, Ni–Mo, Fe–Cr

Fig. 1. Structure of interphase copper-niobium boundary

Fig. 2. Distributing of elements near-boundary area [5]

Fig. 3. Interphase copper–niobium boundary: a – structure of boundary, δ – distribution of elements ($-\square-$) and ($-\circ-$)

Fig. 4. Structure of area of copper–niobium contact: a – high resolution of boundary; δ – FFT development

Fig. 5. Fracture of sample with a crack in plane of copper–niobium contact

Fig. 6. Structure of interphase boundary of Ni–Mo (I) and Fe–Cr (II): a – microstructure; δ – distribution of elements near-boundary area: $-\square-$ – Ni, $-\circ-$ – Mo, $-\triangle-$ – Cr, $-\diamond-$ – Fe

PACS: 81.40.-z

О.В. Прокофьева, Ю.В. Возняк, Д.В. Прилепо

ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ ПЛОСКОЙ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

Статья поступила в редакцию 26 ноября 2012 года

На примере алюминиевого сплава АД1 и полиамида-6 (ПА-6) рассмотрено пластическое течение металлических и полимерных материалов при интенсивной пластической деформации (ИПД), реализуемой методом плоской винтовой экструзии (ПВЭ). Показано, что эффект перетекания, обусловленный наличием «сквозной» и «сдвиговой» составляющих пластического течения материала, выражен сильнее в случае металла по сравнению с полимером. Выявлены различия в характере распределения твердости по поперечному сечению исследуемых экструдатов.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, пластическое течение, плоская винтовая экструзия, алюминиевые сплавы, полиамид-6

На прикладі алюмінієвого сплаву АД1 і поліаміду-6 розглянуто пластичний плин металевих і полімерних матеріалів при інтенсивній пластичній деформації, реалізованій плоскою гвинтовою екструзією. Показано, що ефект перетікання, обумовлений наявністю «наскрізної» й «зсувної» складових пластичного плину матеріалу, виражений сильніше в разі металу в порівнянні з полімером. Виявлено відмінності в характері розподілу твердості по поперечному перерізу досліджуваних екструдатів.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, пластичний плин, плоска гвинтова екструзія, алюмінієві сплави, поліамід-6

Введение

В настоящее время хорошо известны перспективы, которые открывают наноструктурные материалы с принципиально новым комплексом свойств в различных отраслях промышленности. Обнаружен ряд обусловленных наноструктурой аномалий электрических, магнитных и механических свойств материалов. Для формирования наноструктур разработаны многочисленные способы, среди которых свою эффективность показали методы ИПД, осно-

ванные на одновременном действии высокого давления и деформации простым сдвигом. Применение методов ИПД для обработки металлических материалов приводит к фрагментации зеренной структуры и формированию границ с высокоугловыми разориентировками [1]. В случае кристаллизующихся полимеров процессы ИПД могут обеспечивать формирование однородной, фрагментированной надмолекулярной структуры, повышение степени совершенства и толщины кристаллических ламелей, а также управляемую молекулярную ориентацию [2,3].

Свойства получаемого ИПД-материала и однородность их распределения по объему заготовки во многом определяются характеристиками пластического течения в процессе деформирования. Знание закономерностей этого течения позволит управлять формированием структуры и, как следствие, получать требуемый комплекс свойств в обрабатываемом материале.

В настоящей работе по результатам исследований проведен анализ особенностей пластического течения полимерного и металлического материалов при ИПД методом плоской винтовой экструзии.

Выбор метода обработки ИПД

Одним из известных процессов ИПД является винтовая экструзия (ВЭ) [4]. Ее недостатки, общие для большинства методов ИПД (относительно небольшие размеры обрабатываемых заготовок, дискретность процесса обработки, а в случае металлов – жесткие условия контактного трения), сведены к минимуму в модификации процесса, реализующего полунепрерывную обработку длинномерных заготовок, – плоской винтовой экструзии [5,6].

ПВЭ представляет собой продвижение заготовки через матрицу сложной формы с двумя плоскими и двумя линейчатыми поверхностями (рис. 1,а),

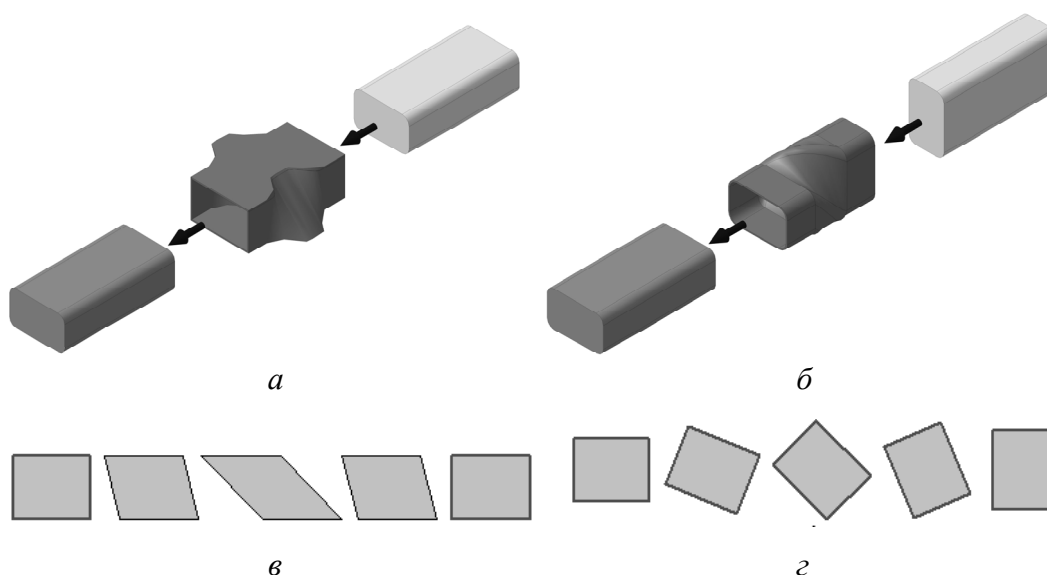


Рис. 1. Схемы процессов ПВЭ (а), ВЭ (б) и последовательные сечения каналов матриц при ПВЭ (в) и ВЭ (г)

причем подвижные плоские стенки матрицы обеспечивают прессование с активным действием сил трения. Этот метод ИПД позволяет реализовать равноканальный процесс деформирования заготовки в поперечном сечении по схеме простого сдвига и увеличить (по сравнению с ВЭ) длину обрабатываемых заготовок.

На рис. 1 для наглядности сопоставлены процессы ПВЭ и ВЭ – их схемы, последовательные сечения каналов матриц и вид деформируемых заготовок. Если для ВЭ характерны зоны интенсивной деформации на входе и выходе из винтового канала матрицы, на которые приходится «закрутка» и «раскрутка» заготовки, и между которыми она продвигается без деформации, то в случае ПВЭ эти зоны распределены по всей матрице и разделяют ее пополам. В первой половине ПВЭ-матрицы заготовка, по аналогии с «закруткой» при ВЭ, совершает наклон, обеспечивая тем самым деформацию по схеме простого сдвига, а во второй половине матрицы заготовка выпрямляется, что соответствует «раскрутке» при ВЭ.

Исследования [6,7] показали, что ВЭ и ПВЭ дают сопоставимые значения накопленной деформации с отличием лишь в характере ее распределения по сечению заготовки. Для обоих процессов характерно интенсивное перемешивание деформируемого материала на микроуровне при его отсутствии на макроуровне. При этом ПВЭ позволяет обрабатывать заготовки с большим отношением длины к поперечному размеру по сравнению с ВЭ, а применение подвижных стенок матрицы позволяет пользоваться преимуществами активного трения, снижая тем самым нагрузку на инструмент.

Таким образом, ПВЭ, обладая определенными преимуществами, сохраняет основные характеристики традиционной ВЭ, что дает возможность использовать полученные знания о ВЭ, учитывая при этом присущие ПВЭ особенности.

Методика проведения эксперимента

Экспериментальные исследования выполняли на заготовках из литого алюминиевого сплава АД1 (Al – 99.30%, Cu < 0.05, Mg < 0.05, Mn < 0.025, Fe < 0.30, Si < 0.30, Zn < 0.1, Ti < 0.15%, другие примеси < 0.7%) и кристаллизующегося полимера ПА-6. Заготовки имели размеры 25 × 40 mm в прямоугольном сечении и длину 70 mm. Деформацию ПВЭ осуществляли без противодействия при температуре 150°C и скорости движения пуансона 3.0 mm/s. В качестве смазки использовали расплав смеси солидола и воска. Рабочей средой для передачи давления от инструмента к заготовке служил мелкодисперсный графит.

Перед ПВЭ по методике, описанной в [8], в торец исходного образца на глубину 20 mm, достаточную для исключения влияния нестационарного пластического течения, были введены метки-волокна (рис. 2). Для алюминиевой заготовки использовали метки из меди, а для полиамидной – из того же полимера. После деформации нестационарный участок заготовки срезали,

ее торец шлифовали, производили сканирование и оцифровку координат расположения меток. В качестве координат положения метки использовали координаты центра тяжести фигуры, образованной контуром волокна.

Результаты и обсуждение

Полученные результаты представлены на рис. 3. Для металла можно видеть некоторое искажение виртуального прямоугольника, построенного по исходным положениям меток (рис. 3,д). В полимерной заготовке это искажение выражено в значительно меньшей степени (рис. 3,е). Численный анализ данных оцифровки фотографий показал, что среднее по сечению отклонение меток от исходного положения $\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sqrt{(x_{0i} - x_{1i})^2 + (y_{0i} - y_{1i})^2}\right)$, где $n = 9$ – количество меток в сечении, (x_0, y_0) , (x_1, y_1) – координаты меток соответственно до и после ПВЭ) для алюминия составляет 2.2, тогда как для полиамида – 1.5.

Подобное искажение в поперечном сечении заготовки характерно и для процесса ВЭ. Оно связывается с наличием так называемого перетекания – движения материальных точек внутри контура поперечного сечения [4]. Перетекание дополняет чисто винтовое течение материала и в совокупности с ним обеспечивает сохранение постоянного объема деформируемого образца. Выражение для поля скоростей течения \mathbf{V} при ВЭ имеет две составляющие:

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_1 + \mathbf{V}_2, \quad (1)$$

где \mathbf{V}_1 описывает «винтовое течение» материала, т.е. движение поперечного сечения заготовки как целого, а \mathbf{V}_2 является отклонением \mathbf{V} от \mathbf{V}_1 и связывается с перетеканием материала в поперечном сечении заготовки.

Воспользовавшись близостью процессов ВЭ и ПВЭ, полученные результаты можно объяснить на основе следующих представлений о природе перетекания. При ВЭ кинематически возможны два предельных варианта пластического течения. Первый описывается «винтовым» полем, а второй представляет собой течение вдоль оси экструзии с преодолением выступов винтовой поверхности как препятствий – «сквозное» течение. При «винтовом» течении деформация материала происходит лишь на входе и выходе из винтового участка матрицы, а внутри него заготовка движется, как винт в гайке, без деформации, испытывая лишь трение о поверхность матрицы. При «сквозном» течении деформация заготовки происходит на всем протяжении матрицы, а материальные точки движутся вдоль контактной поверхности по кратчайшим путям,

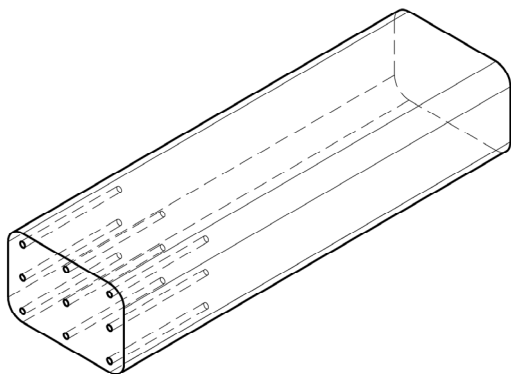


Рис. 2. Схема заготовки для эксперимента

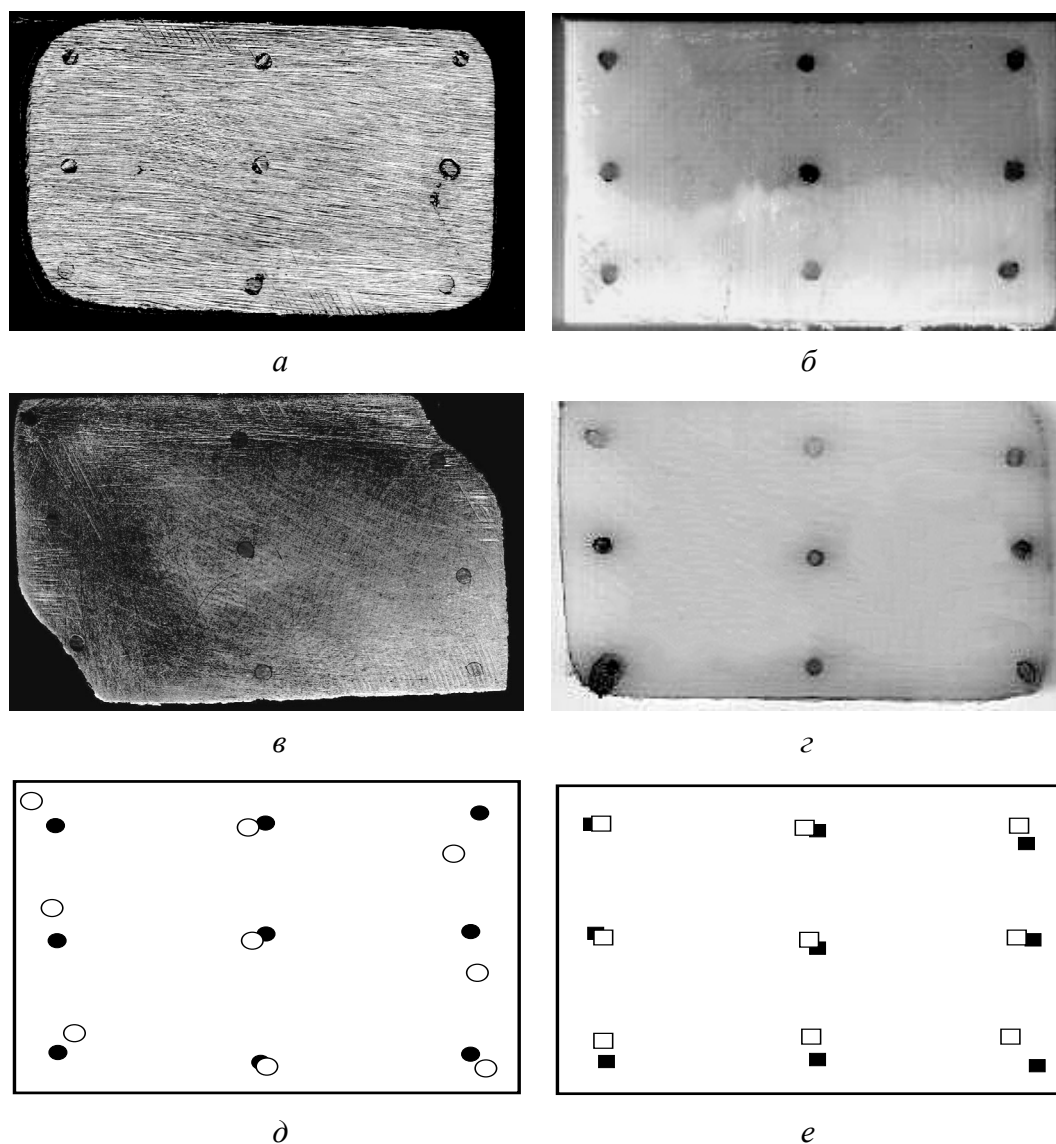


Рис. 3. Поперечные сечения алюминиевой (*а, в*) и полиамидной (*б, г*) заготовок в исходном состоянии (*а, б*) и после одного прохода ПВЭ (*в, г*); сопоставление положений меток до (сплошные маркеры) и после (пустые маркеры) ПВЭ (*д, е*)

поэтому работа сил трения меньше, чем в первом случае. Как правило, при ВЭ периферийные участки заготовки, следуя за геометрией канала винтовой матрицы, реализуют «винтовое» течение, тогда как центральная ее часть стремится пройти сквозь канал, огибая его внутренние выступы и реализуя тем самым «сквозное» течение. В результате суперпозиции этих двух течений центральная область заготовки несколько запаздывает относительно периферийных участков, и происходит упомянутое выше перетекание материала в поперечном сечении заготовки.

Аналогичная ситуация наблюдается и для процесса ПВЭ. В данном случае вместо «винтового» течения имеет место «сдвиговое», при котором периферийные точки заготовки совершают наклон, следуя за геометрией канала. При

этом для центральной части так же, как в случае ВЭ, характерно «сквозное» течение. Суперпозиция «сквозного» и «сдвигового» течений обеспечивает наблюдаемое на рис. 3,д,е перетекание в поперечном сечении заготовки.

По аналогии с ВЭ поле скоростей V при ПВЭ можно рассматривать как взвешенную сумму вышеупомянутых кинематически-возможных полей:

$$V = (1 - \lambda)V_1 + \lambda V_3, \quad (2)$$

где V_3 – составляющая поля, отвечающая за «сквозное» течение; λ – весовой коэффициент, изменяющийся в пределах от 0 до 1. В случае, когда λ принимает свои граничные значения 0 и 1, поле скоростей V вырождается соответственно в V_1 или V_3 , а для промежуточных значений λ поле V представляет собой их суперпозицию.

Из соотношений (1) и (2) можно получить выражение для скорости перетекания:

$$V_2 = \lambda(V_3 - V_1), \quad (3)$$

из которого следует, что она линейно зависит от весового коэффициента λ .

О наличии перетекания при ПВЭ косвенно свидетельствуют измерения прочностных свойств обработанных материалов. Так, для ВЭ-металлов было показано [4,9], что перетекание (благодаря составляющей «сквозного» течения) обеспечивает деформацию приосевой зоны заготовки. При ПВЭ центральная зона также имеет ненулевую деформацию, на что указывает повышение твердости обработанного алюминия в этой зоне (рис. 4). Наиболее сильно перетекание выражено на периферии металлической заготовки ввиду преобладания там «сдвигового» течения. Из сопоставления рис. 4,б и рис. 3,д видно, что областям с максимальными значениями твердости соответствуют наибольшие по сечению отклонения меток от их исходных положений.

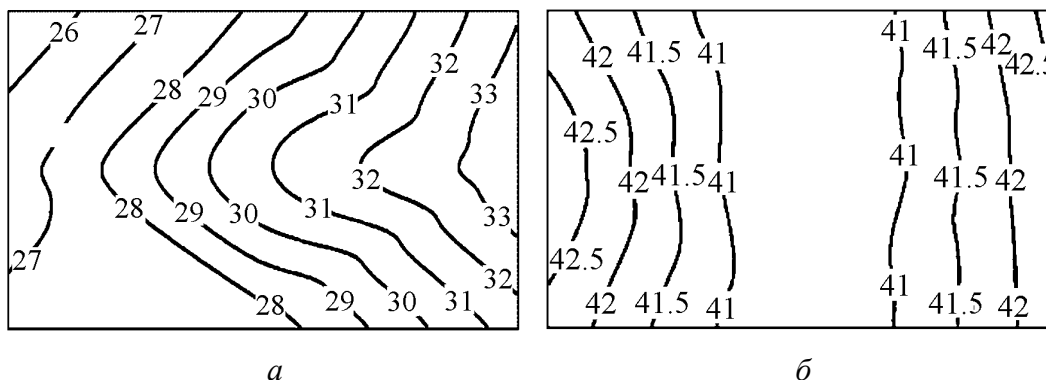


Рис. 4. Распределение твердости в алюминиевом образце: *а* – исходный литой, *б* – после одного прохода ПВЭ

Что касается полимера ПА-6, то, как было упомянуто выше, перетекание для него выражено в меньшей степени. На рис. 3,е отклонение центральной метки от ее исходного положения не многим отличается от соответствующих откло-

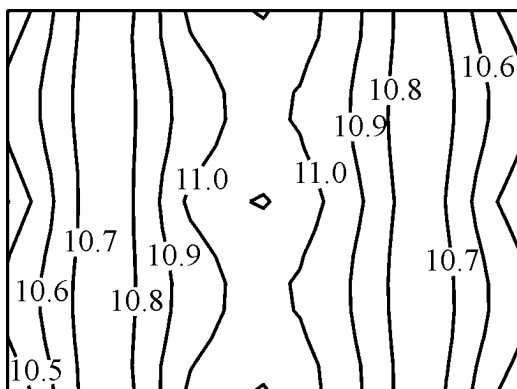


Рис. 5. Распределение твердости по поперечному сечению экструдированного ПА-6

нений остальных меток сечения. Это свидетельствует о преобладании по всему сечению полимерной заготовки одной составляющей пластического течения. Распределение прочностных свойств в сечении ПА-6 после деформирования ПВЭ имеет сходные черты с распределением в металле и характеризуется вытянутыми изолиниями твердости вдоль короткой стороны сечения, однако твердость в данном случае максимальна в центральной зоне и убывает в направлении периферии сечения (рис. 5).

Одним из факторов, влияющих на интенсивность перетекания материала в поперечном сечении при ПВЭ, является форма профиля деформирующей матрицы. По аналогии с процессом ВЭ увеличение числа и высоты препятствий при движении материальных точек по кратчайшим путям вдоль контактной поверхности матрицы снижает «сквозную» составляющую течения материала. В этом случае общее течение смещается в сторону «сдвигового» и согласно (3) интенсивность перетекания уменьшается. Этот фактор дает возможность получать различные структуры в обрабатываемых материалах.

Выводы

1. Установлено, что в процессе ПВЭ имеет место так называемое перетекание, характерное для процесса традиционной ВЭ. Оно представляет собой суперпозицию «сквозной» и «сдвиговой» составляющих течения материала.

2. На примере алюминиевого сплава АД1 и полимера ПА-6 показано, что распределение твердости по поперечному сечению деформированной заготовки для металлического и полимерного материалов имеет сходный характер – вытянутые изолинии вдоль короткой стороны сечения, однако положения максимума и минимума твердости для них противоположны. Такое отличие может быть связано с более интенсивным процессом перетекания в случае металлической заготовки по сравнению с полимерной при реализации ПВЭ.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, Академкнига, Москва (2007).
2. V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, V.A. Glasunova, T.E. Konstantinova, Polym. Eng. Sci. **52**, 1815 (2012).
3. V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, G.V. Dudarenko, J. Appl. Polym. Sci. **127**, 1377 (2013).

4. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
5. Я.Е. Бейгельзимер, Д.В. Прилепо, С.Г. Сынков, ФТВД **17**, № 2, 100 (2007).
6. Y. Beygelzimer, D. Prilepo, R. Kulagin, V. Grishaev, O. Abramova, V. Varyukhin, M. Kulakov, J. Mater. Proc. Techn. **211**, 522 (2011).
7. Я.Е. Бейгельзимер, Д.В. Прилепо, В.И. Капустин, Обработка материалов давлением **27**, № 2, 14 (2011).
8. Y. Beygelzimer, A. Reshetov, S. Synkov, O. Prokof'eva, R. Kulagin, J. Mater. Proc. Techn. **209**, 3650 (2009).
9. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, Int. J. Mater. Form. **1**, 443 (2008).

O. Prokof'eva, Yu.V. Voznyak, D. Prilepo

PECULIARITIES OF PLASTIC FLOW OF METALLIC AND POLYMERIC MATERIALS UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION BY PLANAR TWIST EXTRUSION

By the example of aluminum alloy and polyamide-6, plastic flow of metal and polymer under severe plastic deformation implemented by the planar twist extrusion (PTE) was studied. The mentioned process is of certain advantages; it retains the main features of the conventional twist extrusion. This fact allowed using the affinity of the processes during investigation. The experimental data were obtained with the use of elements of an experimental-calculation method, involving the introduction the marker-fibers to the billet. It was shown, the revealed overflow effect taking place at planar twist extrusion is caused by the presence of the «open-ended» and «shear» components of the plastic flow of material. It was found that the overflow is more strongly expressed in the case of metal compared with the polymer. It is assumed, that this feature of plastic flow can be the reason of observed differences in the hardness distribution over the cross section of investigated extrudates.

Keywords: severe plastic deformation, plastic flow, planar twist extrusion, aluminum alloy, polyamide-6

Fig. 1. Schemes of PTE (*a*), TE (*б*) and succeeding cross-sections of the channels at PTE (*в*) and TE (*г*)

Fig. 2. Scheme of the billet to be tested

Fig. 3. Cross-sections of the aluminum billet (*a*, *в*) and the polyamide billet (*б*, *г*) in the initial state (*a*, *б*) and after one pass of PTE (*в*, *г*); comparison of marker positions before (solid markers) and after PTE (blank markers) (*д*, *е*)

Fig. 4. Hardness distribution in the aluminum sample: *a* – the initial cast one, *б* – after one PTE pass

Fig. 5. Hardness distribution over the cross-section of the extruded PA-6

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 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 цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd@fti.dn.ua.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, ключевые слова, реферат, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Не допускается 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. Необходимо предоставить перевод таблиц на английский язык.

3. Формулы следует набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «exp», а не как «e» в степени.

4. Рисунки (иллюстрации) требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах 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 стра-

ницы 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 и украинском (для граждан Украины) 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. Реферат статьи (с указанием авторов и названия) объемом не более одной страницы, размером шрифта 14 п.т. через 1,5 интервала, на русском и английском языках.

8. 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):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Минаков, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

9. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка (иллюстрации) желательно выносить в подрисуночную подпись.

10. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

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 реферативным 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 2013 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.