

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



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 23  
4 2013

## Содержание

<i>ТЕРЕХОВ С.В., ЛОКТИОНОВ И.К.</i> Универсальность синергетических законов. III. Экстенсивная термодинамика и кинетика процессов .....	5
<i>ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО ВАЛ.В., ПИЛИПЕНКО Е.А., ГОРБЕНКО Е.Е.</i> Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов. 3. Упругие свойства и соотношение Коши для Kг и Хе .....	20
<i>ШАПОВАЛОВ А.П.</i> Синтез наноструктурированных сверхпроводящих материалов на основе диборида магния при высоких давлениях .....	35
<i>ТАРАСЕНКО Т.Н., КРАВЧЕНКО З.Ф., МАЗУР А.С., КАМЕНЕВ В.И., ПИСЬМЕНОВА Н.Е., ДЕМИДЕНКО О.Ф., ИГНАТЕНКО О.В., МАКОВЕЦКИЙ Г.И., ПАНАСЕВИЧ А.М., ЯНУШКЕВИЧ К.И., ТОВСТОЛЫТКИН А.И., ПОГОРЕЛЫЙ А.Н., ПОЛЕК Т.И.</i> Особенности магнитных свойств системы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ): связь с условиями синтеза под давлением .....	48

<i>СУПРУН О.М., БЛОУСОВ І.С., КАТРУША А.М., ЗАНЕВСЬКИЙ О.О.</i> Підбір матеріалу підложки для закріплення монокристалів алмазу при вимірюванні високотемпературної твердості .....	61
<i>БУЛЫК И.И., ВАРЮХИН В.Н., ТАРЕНКОВ В.Ю., БУРХОВЕЦ- КИЙ В.В., СИДОРОВ С.Л.</i> Влияние водородной обработки на микроструктуру и магнитные свойства сплава КС37 (SMCO <sub>5</sub> – ос- нова) .....	67
<i>УКОЛОВ А.И., НАДТОЧИЙ В.А., НЕЧВОЛОД Н.К.</i> Распределение дефектов в тонких полупроводниковых пластинах при низкотем- пературной деформации .....	83
<i>ВОЗНЯК А.В., ВОЗНЯК Ю.В., ПРОХОРЕНКО С.В., НОВОКШО- НОВА Л.А., ГРИНЕВ В.Г., КУВАРДИНА Е.В., ДИДЕНКО П.С., КРАШЕНИННИКОВ В.Г.</i> Равноканальная многоугловая экструзия полиолефиновых композитов .....	92
<i>ЗАВДОВЕЕВ А.В.</i> Особенности формирования структуры и свойств малоуглеродистой стали при теплой винтовой экструзии .....	100
<i>ГРИГОРОВА Т.В., ИСАЕВ Н.В., БЕРЕЗИНА А.Л., ДАВИДЕНКО А.А., СЕННИКОВА Л.Ф., СЛИВА К.И., СПУСКАНЮК В.З.</i> Влияние комбинированной деформации на низкотемпературную пластич- ность и прочность субмикроструктурной меди .....	107
<i>ЦЕХАНОВ Ю.А., ШЕЙКИН С.Е., КАРИХ Д.В., СЕРГАЧ Д.А.</i> Упроч- нение поверхностного слоя полносферических деталей при нака- тывании плоским инструментом .....	120
<i>ПОСТОЛ П.Н., ДВОРНИКОВ Е.А., ВАРЮХИН Д.В.</i> Криостат для сверхпроводниковых магнитов .....	128
<i>ПИЛИПЕНКО А.Н.</i> Автоматизированная система релаксационной спектроскопии .....	135
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2013 ГОД</i> .....	144

# Contents

<i>TEREKHOVS.V. , LOKTIONOV I.K.</i> Universality of synergetics laws. III. Extensive thermodynamics and kinetics of the processes .....	5
<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO VAL.V., PILIPENKO E.A., GORBENKO IE.IE.</i> Quadrupole interaction in lattice dynamics of compressed rare-gas crystals in a model of deformable atoms. 3. Elastic properties and the Cauchy relations for Kr and Xe .....	20
<i>SHAPOVALOV A.P.</i> High-pressure synthesis of nanostructured superconducting materials based on magnesium diboride .....	35
<i>TARASENKO T.N., KRAVCHENKO Z.F., MAZUR A.S., KAMENEV V.I., PISMENOVA N.E., DEMIDENKO O.F., IGNATENKO O.V., MAKOVETSKII G.I., PANASEVICH A.M., YANUSHKEVICH K.I., TOVSTOLYTKIN A.I., POGORILY A.N., POLEK T.I.</i> Peculiarities of magnetic properties of the $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) system: connection with the conditions of the synthesis under pressure .....	48

<i>SUPRUN O.M., KATRUSHA A.M., BILOUSOV I.S., ZANEVSKII O.O.</i> Selection of the substrate material for the holders of diamond single crystals at the measurements of high-temperature hardness .....	61
<i>BULYK I.I., VARYUKHIN V.N., TARENKOV V.Y., BURKHOVETSKII V.V., SIDOROV S.L.</i> Effect of hydrogen treatment on the microstructure and magnetic properties of the KS37 alloy (based on SmCo <sub>5</sub> ) .....	67
<i>UKOLOV A.I., NADTOCHY V.A., NECHVOLOD N.K.</i> Distribution of the defects in thin semiconductor plates at low-temperature deformation .....	83
<i>VOZNYAK A.V., VOZNYAK YU.V., PROKHORENKO S.V., NOVO- KSHONOVA L.A., GRINOV V.G., KUVARDINA E.V., DIDENKO P.S., KRASHENINNIKOV V.G.</i> Equal-channel multiple-angular extrusion of polyolefin composites .....	92
<i>ZAVDOVEEV A.V.</i> Features of formation of the structure and properties of low-carbon steel after warm twist extrusion .....	100
<i>GRIGOROVA T.V., ISAEV M.V., BEREZINA A.L., DAVYDENKO O.A., SENNIKOVA L.F., SLYVA K.I., SPUSKANYUK V.Z.</i> Effect of com- bined hydroextrusion on low-temperature plasticity and strength of ul- trafine grained copper .....	107
<i>TSEKHANOV YU.A., SHEIKIN S.E., KARIH D.V., SERGACH D.A.</i> Hardening of the surface layer of spherical workpieces at the roll forming by a flat tool .....	120
<i>POSTOL P.N., DVORNIKOV E.A., VARYUKHIN D.V.</i> Cryostat for su- perconducting magnets .....	128
<i>PILIPENKO A.N.</i> Automatic system of relaxation spectroscopy .....	135
<i>AUTHOR'S INDEX 2013</i> .....	144

PACS: 05.70.Ln, 05.70.Np, 47.53.+n, 81.05.Tr

С.В. Терехов<sup>1</sup>, И.К. Локтионов<sup>2</sup>

### УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ. III. ЭКСТЕНСИВНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ

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

<sup>2</sup>Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 9 октября 2012 года

*Продемонстрированы недостатки модели Онзагера и показана возможность применения модифицированных кватернионов для описания состояний локальной области при малых отклонениях от термодинамического равновесия. Использование гиперкомплексного исчисления позволило детализировать понятия локально-равновесной области и слабонервновесной системы, сформулировать обобщенное определение термодинамических сил в соответствии с теоремой Гельмгольца, выяснить условия нарушения свойства экстенсивности синергетической системы и перехода от слабой неравновесности к локальному равновесию. Проведена классификация стационарных состояний синергетической системы.*

**Ключевые слова:** термодинамическая сила, поток, экстенсивность, стационарное состояние, самоорганизация

*Продемонстровано недоліки моделі Онзагера та показано можливість застосування модифікованих кватерніонів для опису станів локальної області при малих відхиленнях від термодинамічної рівноваги. Використання гіперкомплексного числення дозволило деталізувати поняття локально-рівноважної області і слабко-нерівноважної системи, сформулювати узагальнене визначення термодинамічних сил відповідно до теореми Гельмгольца, з'ясувати умови порушення властивості екстенсивності синергетичної системи й переходу від слабкої нерівноважності до локальної рівноваги. Проведено класифікацію стаціонарних станів синергетичної системи.*

**Ключові слова:** термодинамічна сила, потік, екстенсивність, стаціонарний стан, самоорганізація

## 1. Введение

Равновесное состояния термодинамической системы определяется процессами, протекающими на микро- и макроуровнях. При отклонении от равновесия в термодинамической системе протекают необратимые процессы

(диффузия, теплопроводность и др.), конечной целью которых является возврат системы в термодинамическое равновесие или формирование новых устойчивых состояний при удалении от него. При отклонении от положения равновесия термодинамическая система приобретает новые синергетические качества [1,2]:

– подавляются или сохраняются тенденции, возникающие в результате внешних воздействий. В персистентном (от лат. *persiste* – упорствовать) случае развитие системы определяется внутренними взаимодействиями компонентов, а в антиперсистентном – доминирующим является взаимодействие системы с внешними телами;

– при малом отклонении от положения равновесия наблюдается частичная фрактализация системы, которая не разрушает свойство экстенсивности (аддитивности), а приводит к разбиению фазы на самоподобные локально-равновесные области с неравновесными границами. Ячеистая структура вещества возникает в результате компенсации изменений локальных, объемных и поверхностных термодинамических потенциалов внешними (для локальной области) силами [3]. Ячеистая морфология системы [4] порождает макроскопическую периодичность в термодинамической системе, а взаимодействие между ячейками и перераспределение вещества вдоль границ (эффект каналирования частиц, возникающий в результате стационарного распределения вакансий и приводящий к ускоренной диффузии атомов [4, с. 234]) – различные самоорганизующиеся структуры и переход к глобальному равновесию;

– при сильном отклонении от термодинамического равновесия возникающие в системе диссипация энергии, обмен с термостатом веществом и энтропией (информацией) вызывают нарушение аддитивности системы, изменение агрегатного состояния, переструктурирование, преобразование формы (топологические переходы) и поведения (бихевиористические переходы). Например, в линейной области растяжений пружина возвращается в исходное положение после снятия внешнего воздействия. В нелинейной области ее поведение изменяется: пружина теряет упругие свойства и сохраняет приобретенный вид после окончания действия внешней силы. Если пружина выполнена из материала с «памятью», то путем нагревания или другого изменения ее состояния можно вернуть характеристики пружины в область упругого поведения. В этой связи бихевиористические переходы являются особой проблемой синергетического поведения вещества;

– возникают новые адиабатические инварианты движения (например, сумма информации и энтропии), а также связанные с ними геометрические и физические ограничения, приводящие к зависимости параметров синергетической системы от ее размеров;

– образование динамически устойчивых, фрактальных, самоорганизующихся, асимметричных структур способствует созданию информационного «банка» данных о возможных изменениях окружающего мира и реакциях на эти изменения;

– простые процессы вида «воздействие–реакция» замещаются процессами типа «воздействие–реакция–стимул», приводящими к поиску новых устойчивых стационарных состояний и к самоорганизации системы.

Протекание необратимых процессов сопровождается вытеснением структурных несовершенств и различного рода неравновесностей из объема упорядочиваемой фазы, а также формированием поверхности раздела фаз с фрактальным строением [5]. Отметим, что при реализации условий спинодального распада локально-равновесная область диспергируется скачком [3] и переходит из одного агрегатного состояния в другое. Кроме того, исследования фазовых равновесий, условий формирования полупроводниковых гетероструктур, параметров применения оптической и рентгеновской литографии, характеристик пленочных и нанотехнологий [6–10] поставили целый ряд вопросов, связанных с образованием и устройством фаз, поверхностных слоев (геометрическое и энергетическое ограничения), решеток вихревых структур, а также с межслоевой диффузией и другими процессами самоорганизации.

Самоорганизующиеся структуры формируются в процессе достижения термодинамического равновесия или удаления от него. Поэтому представляется целесообразным проведение детального анализа полей различных параметров фазы и ее границы, кинетических потоков характеристик системы и процессов самоорганизации при малом отклонении от равновесного состояния в рамках *экстенсивной* термодинамики (модель Онзагера [11,12]).

## 2. Термодинамические силы, теорема Гельмгольца и кватернионы

Возникновение макроскопической периодичности в синергетической системе приводит к ее разбиению на локально-равновесные и слабонеравновесные области. В *локально-равновесной области* сохраняются все взаимосвязи между характеристиками экстенсивной термодинамики, но они являются функциями местоположения и времени [4]. В *слабонеравновесной области* эти характеристики плавно изменяются при переходе от одной точки пространственно-временного континуума к другой [13, с. 237].

При отсутствии внешних сил изменение безразмерной энтропии  $d\Sigma$  локально-равновесной области с внутренней энергией  $U$  (обобщенная координата  $q_1$ ), объемом  $V$  ( $q_2$ ) и числом частиц  $N$  ( $q_3$ ) определяется формулой [14, с. 82]:

$$d\Sigma = \frac{dS}{k_B} = \frac{1}{\theta} dU + \frac{P}{\theta} dV - \frac{\mu}{\theta} dN = \sum_{l=1}^3 \varphi_l dq_l, \quad (1)$$

где  $\theta = k_B T$  – температура в энергетических единицах измерения,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура по шкале Кельвина,  $P$  – давление,  $\mu$  – химический потенциал частиц. Следовательно, потенциалы термодинамических полей фазы (а при учете результатов работы [5] также и границы области)  $\varphi_l$  определяются формулами:

– тепловое поле фазы  $\varphi_T = \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{\theta}$  (для границы  $\varphi_{T_0} = \frac{1}{\theta_0}$ ,  $\theta_0$  –

энергетическая температура поверхности раздела фаз или внешней границы системы);

– механическое поле фазы  $\varphi_P = \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{P}{\theta}$  (для границы  $\varphi_\sigma = \frac{\sigma}{\theta_0}$ ,  $\sigma$  –

эффективный коэффициент поверхностного натяжения);

– физико-химическое поле фазы  $\varphi_\mu = \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{\theta}$  (для границы

$\varphi_\xi = -\frac{A}{\theta_0}$ ,  $A$  – физико-химическое сродство суммарной реакции, протекающей на поверхности раздела фаз или внешней границе системы).

В дальнейшем под потенциалом  $\varphi_l$  будем понимать любой из вышеприведенных потенциалов.

Равновесие локальной области синергетической системы наблюдается при постоянстве полевых потенциалов  $\varphi_l$  (отсутствии кинетических потоков  $\mathbf{J}_m$ ) и сохранении ее обобщенных координат (экстенсивных величин  $U$ ,  $V$  и  $N$ ). При отсутствии источников и стоков неизменность экстенсивных характеристик отображается в виде локальных законов сохранения [13, с. 238] (для внутренней энергии – закон теплопроводности Фурье, для числа частиц – первый и второй законы диффузии Фика):

$$\frac{\partial q_m}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_m = 0 \quad (m = 1, 2, 3), \quad (2)$$

где  $t$  – время;  $\text{div} \mathbf{J}_m = \nabla \cdot \mathbf{J}_m$ ,  $\nabla = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$  – оператор градиента или оператор Гамильтона;  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{k}$  – орты декартовой системы координат;  $x$ ,  $y$  и  $z$  – пространственные координаты;  $\mathbf{J}_m$  – поток экстенсивной величины  $m$ .

Поток любой экстенсивной величины вызывается термодинамическими силами

$$\mathbf{X}_l = \nabla \varphi_l, \quad (3)$$

возникающими в системе при ее отклонении от положения равновесия. Система достигает равновесного состояния тогда, когда силы (3) принимают нулевые значения ( $\varphi_l = \text{const}$ ) или между силами устанавливается связь, не противоречащая условию их равенства нулю в равновесии. Например, отсутствие в изотермических условиях ( $T = \text{const}$ ) гидравлического сопротивления ( $\mathbf{X}_P = \nabla P = 0$ ) приводит к установлению в фазе постоянного давления [14] и к сохранению ее объема. Сохранение экстенсивной характеристики (при условии  $\text{div} \mathbf{J}_m = 0$  согласно уравнению (2)) сопровождается возникновением стационарного состояния системы по этой переменной. Таким образом, различия между стационарными состояниями системы определяются



условиями достижения потоками экстенсивных величин постоянных или нулевых значений в объеме системы.

В этой связи к недостаткам описания неравновесного состояния в экстенсивной неравновесной термодинамике и модели Онзагера следует отнести такие утверждения:

- не определены термодинамические потенциалы локально-равновесной и слаборавновесной областей, не установлена их взаимосвязь;

- внешней поверхности локальной области отведена пассивная роль формирования граничных условий и не учитывается ее активное влияние на протекание необратимых процессов в объеме области;

- для ограниченных систем не выяснена роль поверхностных и внешних сил в формировании локально-равновесных и стационарных состояний. Возникновение границ порождается полевыми потенциалами структурных несовершенств и различного рода неравновесностей, которые вытесняются из объема локальной области на ее периферию. Поверхностные термодинамические силы, которые определяются изменениями вышеуказанных потенциалов, тормозят установление термодинамического равновесия в синергетической системе и приводят к ее разбиению на локально-равновесные и слаборавновесные области;

- не выяснены условия нарушения свойства экстенсивности при существенном отклонении системы от положения термодинамического равновесия;

- не проведена классификация стационарных состояний синергетической системы при ее малом отклонении от положения термодинамического равновесия и не выяснена роль кинетических потоков в их формировании;

- если потоки определяются градиентами кинетических потенциалов  $\psi_l$ , то при постоянстве кинетических коэффициентов (коэффициента диффузии, коэффициента теплопроводности и т.п.) потенциалы  $\psi_l$  не должны удовлетворять уравнению Лапласа (см., напр., [15]):

$$\Delta\psi_l = 0, \quad (4)$$

здесь  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  – оператор Лапласа. В противном случае система

не эволюционирует, а пребывает в стационарном состоянии;

- любой поток вызывает образование вихрей, поэтому соотношение (3) определено с точностью до ротора соленоидального поля  $\mathbf{W}$ , достаточно быстро убывающего при удалении на бесконечность. Отсутствие такого слагаемого в соотношении (3) можно обосновать тем, что вихревые образования не влияют на перераспределение экстенсивных величин  $q_l$ , поскольку  $\text{div}(\text{rot}\mathbf{W}) \equiv 0$  ( $\text{rot}\mathbf{W} = \nabla \times \mathbf{W}$ );

- определение термодинамических сил (3) не учитывает теоремы Гельмгольца (см., напр., [16, с. 209–220; 17, с. 177–178]), согласно которой любой вектор  $\mathbf{B}$  представляется в виде суммы безвихревого (потенциального)  $\phi$  и соленоидального  $\mathbf{W}$  полей:

$$\mathbf{B} = -\nabla\varphi + \text{rot}\mathbf{W}. \quad (5)$$

Например, электрические токи являются безвихревыми линиями магнитного поля [18]. Однако равенство (5) указывает на то, что одним из вариантов обращения в нуль термодинамических сил является компенсация вихревым векторным полем  $\text{rot}\mathbf{W}$  градиента скалярного поля  $-\nabla\varphi$ . Следовательно, обращение в нуль термодинамических сил – необходимое, но не достаточное условие достижения системой равновесного состояния, оно устанавливается только тогда, когда полевые потенциалы  $\varphi$  и  $\mathbf{W}$  достигают постоянных значений.

Применение псевдокватернионов [19] к описанию неравновесных состояний также приводит к исключению второго слагаемого в равенстве (5) из определения термодинамической силы (3). Поэтому воспользуемся алгеброй Гамильтона (см., напр., [20]) с учетом векторной алгебры Гиббса. В отличие от гиперкомплексной алгебры произведение векторных частей кватернионов Гамильтона–Гиббса  $M = m + \beta\mathbf{Y}$  и  $N = n + \beta\mathbf{Z}$  ( $\beta$  – цвет кватерниона, в рассматриваемом случае  $\beta^2 = 1$ ) задается формулой

$$\beta\mathbf{Y}\beta\mathbf{Z} = \mathbf{Y}\cdot\mathbf{Z} - \beta[\mathbf{Y} \times \mathbf{Z}], \quad (6)$$

где первое слагаемое определяет скалярное произведение векторов  $\mathbf{Y}$  и  $\mathbf{Z}$ , а второе – их векторное произведение. Применим кватернионы Гамильтона–Гиббса к исследованию локально-равновесной и слабонеравновесной областей синергетической системы.

### 3. Локально-равновесная и слабонеравновесные области.

#### Противодействие внешним изменениям

*Локально-равновесная область.* Состояние синергетической системы будем характеризовать безразмерными кватернионами обобщенных координат  $Q = q + \beta\mathbf{J}$  и полевых потенциалов  $\Phi = \varphi + \beta\mathbf{W}$ . Тогда обобщенная энтропия согласно (1) с учетом правила (6) равна

$$S = Q\Phi = q\varphi + \mathbf{J}\cdot\mathbf{W} + \beta(q\mathbf{W} + \varphi\mathbf{J} - [\mathbf{J} \times \mathbf{W}]). \quad (7)$$

Из соотношения (7) следует, что локальная область будет находиться в глобальном термодинамическом равновесии, если в ее объеме выполняются равенства

$$S = q\varphi : \begin{cases} \mathbf{J}\cdot\mathbf{W} = 0 \\ q\mathbf{W} + \varphi\mathbf{J} - [\mathbf{J} \times \mathbf{W}] = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{J} \rightarrow 0, \\ \mathbf{W} \rightarrow 0. \end{cases} \quad (8)$$

Первое уравнение (8) определяет отсутствие производства энтропии ( $\mathbf{J}\cdot\mathbf{W}$ ) за счет взаимодействия потока экстенсивной величины с потенциалом соленоидального поля. Легко показать, что второе равенство системы (8) выполняется только тогда, когда поток экстенсивной величины  $\mathbf{J}$  коллинеарен векторному полю  $\mathbf{W}$ . Совместное выполнение уравнений (8) описывает переход локальной области к равновесию при убывании потока  $\mathbf{J}$  экстенсивной величины и векторного поля  $\mathbf{W}$  до нуля.

Выделенная область синергетической системы будет находиться в локальном термодинамическом равновесии, если в ее объеме выполняются равенства

$$S = q\varphi + \beta\mathbf{D} : \begin{cases} \mathbf{J} \cdot \mathbf{W} = 0, \\ \mathbf{D} = q\mathbf{W} + \varphi\mathbf{J} - [\mathbf{J} \times \mathbf{W}] \neq 0. \end{cases} \quad (9)$$

Таким образом, локально-равновесное состояние характеризуется ортогональностью потока  $\mathbf{J}$  линиям векторного поля  $\mathbf{W}$  ( $\mathbf{J} \cdot \mathbf{W} = 0 \Leftrightarrow \mathbf{J} \perp \mathbf{W}$ ) при отличии этих характеристик от нуля ( $\mathbf{D} \neq 0$ ). Если термодинамические силы отличны от нуля, то в синергетической системе протекают необратимые процессы, сопровождаемые производством энтропии.

Для нахождения изменения состояния локально-равновесной области и вида термодинамических сил (3) применим безразмерный инфинитезимальный оператор Ли

$$\diamond = \frac{\partial}{\partial \tau} + \beta \nabla \quad (10)$$

(здесь  $\nabla = \lambda \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ ,  $\tau = \frac{vt}{\lambda}$ , где  $v$  – характерная скорость протекания физического процесса в синергетической системе,  $\lambda$  – характерный размер выделенной области) к безразмерному кватерниону состояния области  $Q = q + \beta\mathbf{J}$  и полювому кватерниону  $\Phi = \varphi + \beta\mathbf{W}$ :

$$\diamond Q = \frac{\partial q}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{J} + \beta \left( \nabla q + \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \text{rot} \mathbf{J} \right) = \sigma + \beta \mathbf{Q}, \quad (11)$$

$$\diamond \Phi = \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{W} + \beta \left( \nabla \varphi + \frac{\partial \mathbf{W}}{\partial \tau} - \text{rot} \mathbf{W} \right) = x + \beta \mathbf{X}, \quad (12)$$

где  $\sigma = \frac{\partial q}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{J}$  и  $\mathbf{Q} = \nabla q + \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \text{rot} \mathbf{J}$  определяют соответственно скалярный и векторный источники (стоки) экстенсивной величины, а  $x = \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{W}$  и  $\mathbf{X} = \nabla \varphi + \frac{\partial \mathbf{W}}{\partial \tau} - \text{rot} \mathbf{W}$  – соответственно скалярные и векторные силы, возникающие в синергетической системе при изменении полевых потенциалов  $\varphi$  и  $\mathbf{W}$ .

Локальная равновесность выделенной области обеспечивается нулевым значением 4-градиента кватерниона состояния (11), т.е. отсутствием источников и стоков экстенсивных величин, что приводит к следующей системе уравнений:

$$\diamond Q = 0 : \begin{cases} \frac{\partial q}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{J} = 0, \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \text{rot} \mathbf{J} + \nabla q = 0. \end{cases} \quad (13)$$

Невыполнение соотношений (13) порождает отклонение состояния локальной области от равновесия, при этом существенное отклонение нарушает свойство экстенсивности синергетической системы. Отметим, что после дифференцирования первого уравнения (13) по времени и подстановки в него скорости изменения потока во времени из второго уравнения (13) получим уравнение Даламбера (или волновое уравнение) с единичной скоростью распространения волны экстенсивной характеристики

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \tau^2} - \Delta q = 0. \quad (14)$$

Следовательно, распространение волн экстенсивных характеристик в синергетической системе не изменяет ее состояния. Если реализуются граничные условия Бриллюэна, то согласно теореме Вейля–Куранта (см., напр., [20, с. 286–291]) происходит квантование экстенсивных величин. Квантование внутренней энергии, объема и числа частиц определяет свойство аддитивности синергетической системы, которое нарушается при сильных отклонениях от термодинамического равновесия. Диссипативные процессы приводят к затуханию волн экстенсивных величин при приближении к границам локальных областей. При отсутствии рассеяния в локальной области возможно образование стоячих волн аддитивных характеристик, в том числе и нелинейных.

При малых отклонениях синергетической системы от положения равновесия термодинамические силы, стремящиеся вернуть систему в равновесие, определяются уравнениями вида

$$\diamond\Phi = x + \beta\mathbf{X} : \begin{cases} x = \frac{\partial\phi}{\partial\tau} + \operatorname{div}\mathbf{W}, \\ \mathbf{X} = \nabla\phi - \operatorname{rot}\mathbf{W} + \frac{\partial\mathbf{W}}{\partial\tau}. \end{cases} \quad (15)$$

Первое равенство (15) указывает на наличие в синергетической системе скалярных сил  $x$ , появление которых определяется локальными изменениями полевых потенциалов  $\phi$  и  $\mathbf{W}$ . Если скалярный потенциал  $\phi$  не зависит явно от времени ( $\frac{\partial\phi}{\partial\tau} = 0$ ), а расходимость соленоидального поля  $\mathbf{W}$  равна нулю ( $\operatorname{div}\mathbf{W} = 0$ ), то в соответствии с первым равенством системы (15) скалярная сила  $x$  обращается в нуль. Если векторное поле  $\mathbf{W}$  не изменяется с течением времени, то второе равенство (15) с точностью до знака соответствует теореме Гельмгольца, т.е. является обобщением указанной теоремы.

Отклонение выделенной области синергетической системы от состояния равновесия может происходить за счет возникновения малых градиентов экстенсивных величин ( $\diamond S_1 = \Phi(\diamond Q) \ll S_1$  или  $\diamond S'_1 = (\diamond Q)\Phi \ll S'_1$ ;  $\diamond Q \ll Q$ ) и приводить к образованию слабонеровновесных областей аддитивного типа. Возникновение градиентов полевых потенциалов ( $\diamond\Phi \neq 0$ ) вызывает появле-

ние в выделенной области синергетической системы напряженного состояния и формирование в ней слабовыраженного неравновесия ( $\diamond S_2 = Q(\diamond\Phi) \ll S_2$  или  $\diamond S'_2 = (\diamond\Phi)Q \ll S'_2$ ) неаддитивного типа.

Слабонеравновесная область аддитивного типа. В этом случае состояние выделенной области синергетической системы можно охарактеризовать 4-градиентом энтропии аддитивного вида (см. равенство (1)):

$$\diamond S_1 = \Phi(\diamond Q) = \varphi\sigma + \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q} + \beta(\varphi\mathbf{Q} + \mathbf{W}\sigma - \mathbf{M}) \quad (16)$$

или

$$\diamond S'_1 = (\diamond Q)\Phi = \varphi\sigma + \mathbf{W} \cdot \mathbf{Q} + \beta(\varphi\mathbf{Q} + \mathbf{W}\sigma + \mathbf{M}), \quad (17)$$

где вектор  $\mathbf{M} = \mathbf{W} \times \mathbf{Q}$ . Эти состояния отличаются только ориентацией последнего вектора в соотношениях (16) и (17), что указывает на появление выбора у синергетической системы или ветвления в протекающих процессах. Различие между правыми и левыми тройками векторов  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{W}$  и  $\mathbf{Q}$  порождает два структурных уровня (например, для частиц со спином – это ориентация спина вверх или вниз), между которыми происходят колебания синергетической системы.

Слабонеравновесная область неаддитивного типа. При неизменности положения синергетической системы в термодинамическом пространстве экстенсивных величин ( $\diamond Q = 0$ ) ее состояние может изменяться за счет возникновения градиентов полевых потенциалов. Это приводит к появлению слабонеравновесных областей неаддитивного вида.

Изменение обобщенной энтропии слабонеравновесной области равно

$$\diamond S_2 = Q(\diamond\Phi) = qx + \mathbf{J} \cdot \mathbf{X} + \beta(q\mathbf{X} + x\mathbf{J} - [\mathbf{J} \times \mathbf{X}]) \quad (18)$$

или

$$\diamond S'_2 = (\diamond\Phi)Q = qx + \mathbf{J} \cdot \mathbf{X} + \beta(q\mathbf{X} + x\mathbf{J} + [\mathbf{J} \times \mathbf{X}]). \quad (19)$$

Слабонеравновесная область будет находиться в динамически устойчивом состоянии (например, пограничная область или межфазная граница), если в ней будут протекать процессы без производства энтропии при выполнении соотношений

$$\diamond S_2 = qx : \begin{cases} \mathbf{J} \cdot \mathbf{X} = 0 \\ q\mathbf{X} + x\mathbf{J} - [\mathbf{J} \times \mathbf{X}] = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{J} \rightarrow 0, \\ \mathbf{X} \rightarrow 0. \end{cases} \quad (20)$$

Первое уравнение (20) описывает отсутствие производства энтропии, а второе – коллинеарность потока  $\mathbf{J}$  и термодинамической силы  $\mathbf{X}$  в соответствии с моделью Онзагера. Слабонеравновесная система достигает термодинамического равновесия при стремлении скалярных сил  $x$  к нулю (полевые потенциалы являются гармоническими функциями, т.е. удовлетворяют уравнению Даламбера).

Отметим, что в скалярной части формулы (20) источник производства энтропии описывается диссипативным слагаемым  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{X}$  [2, с. 51; 21, с. 48]. Если

производство энтропии является положительной величиной ( $\mathbf{J} \cdot \mathbf{X} > 0$ ), то энергетически выгодно термодинамическое равновесие. В силу того, что оно характеризуется максимумом энтропии, в этом случае синергетическая система деградирует [22]. Если синергетическая система отдает энтропию во внешнюю среду ( $\mathbf{J} \cdot \mathbf{X} < 0$ ), то синергетическая система удаляется от термодинамической «ловушки» и эволюционирует, используя стационарные состояния в виде «ступенек» для подъема из потенциальной ямы термодинамического равновесия. Этот процесс может сопровождаться диссипацией энергии, переструктурированием, агрегатным превращением, накоплением информации, изменением геометрического вида и поведения (реакция системы в целом на изменение внешнего окружения).

*Противодействие внешним изменениям.* Стабилизация состояния слабонервновесной области неаддитивного типа возможна только при уравнивании внутренних сил внешним воздействием окружающей среды. Формирование слабонервновесных областей неаддитивного типа происходит до установления равенства между суммой внутренней  $\mathbf{X}_0$  и поверхностной  $\mathbf{X}_1$  сил и соответствующей внешней силой  $\mathbf{X}_2$  (адаптация системы к внешним условиям):

$$\mathbf{X}_0 + \mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_2. \quad (21)$$

При отсутствии векторных полей силы Онзагера (3) являются потенциальными. Если они уравниваются потенциальными внешними силами, то, выполнив разложение термодинамических потенциалов  $\phi_l$  по плоским пространственным волнам ( $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$  – волновые векторы соответствующих термодинамических потенциалов), запишем (21) в виде

$$\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2. \quad (22)$$

Равенство (22) аналогично связи между волновыми векторами исходной и обратной решеток при решении задачи о движении электрона в периодическом потенциале [36, с. 138–148]. В терминах физики твердого тела можно утверждать, что локально-равновесным областям отвечают зоны с разрешенными, а границам – с запрещенными значениями экстенсивных величин. Таким образом, условие локальной равновесности эквивалентно требованию макроскопической периодичности, а локально-равновесные области и их границы формируются пространственными волнами экстенсивных характеристик. Другими словами, локальная равновесность порождает ячеистую (зернистую) морфологию синергетической системы [4,5].

При выполнении неравенства

$$\mathbf{X}_0 + \mathbf{X}_1 > \mathbf{X}_2 \quad (23)$$

синергетическая система развивается согласно внутренним закономерностям и является персистентной, а при выполнении неравенства

$$\mathbf{X}_0 + \mathbf{X}_1 < \mathbf{X}_2 \quad (24)$$

– антиперсистентной, т.е. изменяется под действием внешнего окружения.

Следовательно, неравновесность возникает как в результате изменения положения синергетической системы в термодинамическом пространстве экстенсивных параметров, так и за счет изменения полевых потенциалов. В первом случае определяют тип протекающих процессов (обратимые ( $d\Sigma = 0$ ) или необратимые ( $d\Sigma > 0$ )), а во втором – исследуют кинетику возврата к равновесию или перехода к новому состоянию при наличии (отсутствии) источника производства энтропии. Изменения полевых потенциалов порождают термодинамические силы и кинетические потоки экстенсивных величин. Действие сил и перераспределение аддитивных характеристик вызывают установление равновесия в локальных областях, а затем и в самой синергетической системе. Локализация равновесных состояний указывает на иерархию взаимодействий (скейлинговую инвариантность), порождает макроскопическую периодичность синергетической системы и формирует ее стационарные состояния. Поэтому проанализируем возможные стационарные состояния синергетической системы и их связь с кинетическими потоками.

#### 4. Потоки, стационарные состояния и самоорганизация

Реализация того или иного макросостояния синергетической системы определяется плотностью вероятности перескока частиц из одного микросостояния в другое. Если плотность вероятности какого-либо состояния в будущий момент времени не зависит от состояний системы в прошлом, а зависит только от ее состояния в текущий момент времени, то переход из одного состояния в другое определяется марковским процессом [14, с. 10–14]. Он описывается уравнением параболического типа (уравнением Фоккера–Планка, см., напр., [22, с. 63]), вследствие чего необратимые процессы (диффузия, теплопроводность, внутренняя вязкость и др.) описываются аналогичными уравнениями вида (2).

Граничная поверхность формируется противодействием внешней среды внутренним процессам в локальной области. В соответствии с первым уравнением (9) ориентацию кинетического потока  $\mathbf{J}$  определяет потенциальный рельеф соленоидального поля  $\mathbf{W}$ . Установление коллинеарности этих векторов и их стремление к нулю переводит область в состояние локального равновесия. Кинетика достижения равновесия или удаления от него (система уравнений (13)) сопровождается возникновением стационарных состояний [21, с. 47–50], которые характеризуются неизменностью экстенсивных величин и их потоков во времени. Следовательно, при отсутствии источников и стоков экстенсивных величин стационарные состояния синергетической системы описываются уравнениями (13), решения которых зависят от вида кинетического потока  $\mathbf{J}$ :

$$\begin{cases} \operatorname{div} \mathbf{J} = 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{J} = \nabla q. \end{cases} \quad (25)$$

Первое уравнение (25) описывает отсутствие расходимости векторного потока экстенсивной величины. Если градиент экстенсивной величины пропорционален ее потоку

$$\nabla q = a\mathbf{J} \quad (26)$$

( $a$  – коэффициент пропорциональности), то второе уравнение (26) описывает винтовое движение [24, с. 44]. Отметим, что второе уравнение (26) эквивалентно уравнению

$$\text{rot}(\text{rot}\mathbf{J}) = 0, \quad (27)$$

так как  $\text{rot}(\nabla q) = 0$ .

Классификацию стационарных состояний осуществим на основе определения потока  $\mathbf{J}$  экстенсивной величины в соответствии с обобщенной теоремой Гельмгольца (см. второе уравнение системы (15)):

$$\mathbf{J} = -\nabla\psi + \text{rot}\mathbf{Z} - \frac{\partial\mathbf{Z}}{\partial\tau}, \quad (28)$$

где  $\psi$  – скалярный кинетический потенциал,  $\mathbf{Z}$  – потенциал векторного поля.

При малых отклонениях от локального термодинамического равновесия возникают следующие основные стационарные состояния:

а) *дендриты*: отсутствует соленоидальное поле ( $\mathbf{Z} = 0$ ;  $\mathbf{J} = -\nabla\psi$ ), скалярный кинетический потенциал  $\psi$  удовлетворяет уравнению Лапласа ( $\Delta\psi = 0$ , см. первое уравнение системы (27)). Градиент соответствующей экстенсивной характеристики по второму уравнению (27) обращается в нуль (необратимый процесс затормаживается), и наблюдается фрактализация синергетической системы с образованием дендритных структур [25, с. 142–148; 26, с. 38–39];

б) *домены*: скалярное потенциальное поле  $\psi$  не изменяется при переходе от одной пространственной точки к другой ( $\nabla\psi = 0$ ), а векторное соленоидальное поле  $\mathbf{Z}$  не зависит явно от времени ( $\frac{\partial\mathbf{Z}}{\partial\tau} = 0$ ;  $\mathbf{J} = \text{rot}\mathbf{Z}$ ). Первое уравнение системы (25) превращается в тождество ( $\text{div}(\text{rot}\mathbf{Z}) \equiv 0$ ), а второе – описывает возникновение градиентов экстенсивных величин без их изменения с течением времени. Используя тождество [27]:

$$\Delta\mathbf{Z} = \nabla(\text{div}\mathbf{Z}) - \text{rot}(\text{rot}\mathbf{Z}), \quad (29)$$

перепишем второе уравнение (27) в виде (поскольку потенциал  $\mathbf{Z}$  определяется с точностью до градиента произвольной функции, его можно выбрать так, чтобы

$$\text{div}\mathbf{Z} = 0 \quad (30)$$

[24, с. 61])

$$\Delta\mathbf{Z} = -\nabla q = -\boldsymbol{\omega}, \quad (31)$$

где  $\boldsymbol{\omega}$  – поле завихренности [24, с. 60–64]. Уравнение (31) описывает образование в локальной области синергетической системы вихревых нитей (доменная структура) и конвективных структур, аналогичных тем, которые



возникают в динамических системах [28]. При отсутствии поля завихренности ( $\omega = 0$ ) проекции векторного поля  $\mathbf{Z}$  описываются гармоническими функциями, удовлетворяющими уравнению Лапласа;

в) *энтропийная структура*: скалярное поле обладает пространственной однородностью ( $\nabla\psi = 0$ ) и отсутствует завихренность векторного поля ( $\text{rot}\mathbf{Z} = 0$ ; по уравнению (30)  $\text{div}\mathbf{Z} = 0$ ). Кинетический поток экстенсивной величины определяется векторным потенциалом  $\mathbf{Z}$ , который зависит только от времени ( $\mathbf{J} = -\frac{\partial\mathbf{Z}}{\partial\tau}$ ). Согласно уравнениям (25) и (13) выделенная область

будет характеризоваться отсутствием градиентов экстенсивных величин и находится в локально-равновесном состоянии. Структура области будет задаваться теми микросостояниями частиц, при которых энтропия области достигает максимума, а ее свободная энергия – минимума. Таким образом, переменное во времени векторное поле с нулевыми значениями расходимости и завихренности вынуждает частицы локальной области осциллировать между двумя зонами микросостояний [5]. Внешний вид границы определяется выполнением соотношения (21).

## 5. Заключение

Использование разновидности кватернионного исчисления при описании необратимых процессов в синергетических системах позволяет не только обосновать применение модели Онзагера, но и провести классификацию состояний локально-равновесных и слабонервновесных состояний выделенных областей, а также возникающих структур. Отличительной чертой предлагаемого подхода является естественность возникновения ветвления необратимых процессов ввиду различия ориентации векторных составляющих кватернионов. В развитом формализме получено обобщение теоремы Гельмгольца на случай, когда соленоидальное поле изменяется с течением времени. Кватернионное описание неравновесных состояний позволяет выделить ряд стационарных состояний (фрактальные кластеры, домены) и определить отличительные черты локального равновесия по отношению к глобальному термодинамическому минимуму.

1. С.В. Терехов, Введение в синергетику, Цифровая типография, Донецк (2009).
2. Б.П. Корольков, Термодинамические основы самоорганизации, ИРГУПС, Иркутск (2011).
3. В.С. Воробьев, С.П. Малышенко, Теплофизика высоких температур **48**, 1005 (2010).
4. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
5. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 2, 22 (2012).
6. Ж.И. Алферов, Физика и техника полупроводников **32**, № 1, 3 (1998).

7. В.Ч. Жуковский, В.Д. Кревчик, М.Б. Семенов, А.И. Тернов, Квантовые эффекты в мезоскопических системах, Ч. 1. Квантовое туннелирование с диссипацией, МГУ, Москва (2002).
8. М.В. Алфимов, Р.М. Кадушиников, Н.А. Штуркин и др., Российские нанотехнологии **1**, № 1–2, 127 (2006).
9. А.В. Федоров, Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур, СПбГТУ ИТМО, Санкт-Петербург (2009).
10. Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк и др., Наноматериалы, нанопокрывтия, нанотехнологии, ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков (2009).
11. Я.Е. Гегузин, Диффузионная зона, Наука, Москва (1979).
12. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931).
13. L. Onsager, Phys. Rev. **38**, 2265 (1931).
14. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1983).
15. Д.А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Наука, Москва (1987).
16. А.Д. Полянин, Справочник по линейным уравнениям математической физики, Физматлит, Москва (2001).
17. Н.Е. Кочин, Векторное исчисление и начала тензорного анализа, Наука, Москва (1965).
18. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике, Наука, Москва (1973).
19. С.В. Терехов, ФТВД **16**, № 2, 55 (2006).
20. И.Л. Кантор, А.С. Солодовников, Гиперкомплексные числа, Наука, Москва (1973).
21. А.Г. Самойлович, Термодинамика и статистическая физика, Гостехтеориздат, Москва (1955).
22. П. Гленсдорф, И. Пригожин, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, Мир, Москва (1973).
23. Ю.Л. Климонтович, УФН **158**, № 1, 59 (1989).
24. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела, Мир, Москва (1979).
25. С.В. Алексеенко, П.А. Куйбин, В.Л. Окулов, Введение в теорию концентрированных вихрей, Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск (2003).
26. С.В. Терехов, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).
27. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
28. А.И. Борисенко, И.Е. Тарапов, Векторный анализ и начала тензорного исчисления, Вища школа, Харьков (1986).
29. Г.М. Заславский, Р.З. Сагдеев, Введение в нелинейную физику: от маятника до турбулентности и хаоса, Наука, Москва (1988).

*S.V. Terekhov, I.K. Loktionov*

### UNIVERSALITY OF SYNERGETICS LAWS. III. EXTENSIVE THERMODYNAMICS AND KINETICS OF THE PROCESSES

Small deviation of the macroscopic system from thermodynamics equilibrium is accompanied by appearance of spatial periodicity. Every emerged microscopic area is located in the state of local thermodynamics equilibrium, or evolves in vicinity. The last case requires to distinguish extensive and non-extensive areas.

There are small gradients of extensive parameters in the areas of the first type. These parameters are selected as independent arguments at description of behavior of the system in the thermodynamics space. The areas of the second type are formed by small gradients of intensive descriptions (thermodynamics potentials). In this case, internal thermodynamics forces form two levels limiting possible oscillation of the system.

Thus, non-equilibrium arises up both as a result of changed position of the system in the thermodynamics space of extensive parameters and due to the change of the field potentials originating internal thermodynamics forces. Therefore realization of the detailed analysis is expedient within the framework of extensive thermodynamics of the fields of different characteristics of the system and processes of self-organizations at small deviation of the system from equilibrium.

The existing models of the non-equilibrium phenomena and processes have a number of defects. For example, classification of steady-states of the system at a small deviation from position of thermodynamics equilibrium have not been conducted and the role of kinetic streams has not been found out. The theory of quaternions of Hamilton and vector algebra of Gibbs was therefore applied. They allowed not only to classify local areas but also to get a number of new results:

- substantiation of Onsager model application;
- generalization of Helmholtz theorem about the presentation of any vector as a sum of potential and solenoid fields;
- evolutional equation for the stream of an extensive parameter;
- system of the constrained equalizations, one of consequences of which is possibility of existence of hierarchy of processes, et al.

In addition, the offered model allows setting distinctive signs and distinguishing the different steady-states of the thermodynamics system. The transition of the system from one steady-state to another is accompanied by the change of structure of the macroscopic system.

The obtained correlations are of universal character and do not depend on the physical nature of the thermodynamics system. Universality is a consequence of scale invariance, i.e. it represents fractal nature of the physical level of existence of matter.

**Keywords:** thermodynamics force, stream, extensiveness, steady-state, self-organization

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

Е.П. Троицкая<sup>1</sup>, Вал.В. Чабаненко<sup>1</sup>, Е.А. Пилипенко<sup>1</sup>, Е.Е. Горбенко<sup>2</sup>

КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДИНАМИКЕ РЕШЕТКИ  
СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ  
В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ.  
3. УПРУГИЕ СВОЙСТВА И СООТНОШЕНИЕ КОШИ ДЛЯ Kr И Xe

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

<sup>2</sup>Луганский национальный университет им. Т. Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 17 января 2013 года

*Развита квантово-механическая модель деформируемых и поляризуемых атомов для исследования упругих свойств кристаллов инертных газов (КИГ) Kr и Xe в широком интервале давлений. Показано, что наблюдаемое отклонение от соотношения Коши (СК)  $\delta(r)$  в этих кристаллах невозможно адекватно воспроизвести, учитывая только многочастичное взаимодействие. Индивидуальная зависимость  $\delta(r)$  для каждого из кристаллов есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в квадрупольной деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. Вклады от этих взаимодействий в Kr и Xe с хорошей точностью компенсируются, что обеспечивает для  $\delta(r)$  величину, слабо зависящую от давления в хорошем согласии с экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** кристаллы инертных газов, деформация электронных оболочек, квадрупольное взаимодействие, многочастичное взаимодействие, высокое давление, короткодействующее отталкивание, соотношение Коши

*Розвинуто квантово-механічну модель атомів, що можуть деформуватися та поляризуватися, для дослідження пружних властивостей кристалів інертних газів (КИГ) Kr та Xe у широкому інтервалі тиску. Показано, що відхилення від співвідношення Коші (СК)  $\delta(r)$ , яке спостерігається в цих кристалах, неможливо адекватно відтворити з урахуванням тільки багаточасткової взаємодії. Індивідуальна залежність  $\delta(r)$  для кожного з кристалів являє собою результат двох конкуруючих взаємодій – багаточасткової та квадрупольної, що проявляється в деформації електронних оболонок атомів при зсувах ядер. Внески від цих взаємодій у Kr та Xe з хорошою точністю компенсуються, що забезпечує для  $\delta(r)$  величину, яка слабо залежить від тиску у доброму узгодженні з експериментальними даними.*

**Ключові слова:** кристали інертних газів, деформація електронних оболонок, квадрупольна взаємодія, багаточасткова взаємодія, високий тиск, короткодійоче відштовхування, співвідношення Коші

## 1. Введение

Многочисленные теоретические [1–9] и экспериментальные [10–17] исследования упругих свойств КИГ при высоких давлениях связаны с тем, что эти кристаллы применяются в качестве передаточных сред в ячейках алмазных наковален [18].

В 2009 г. вышла статья Сасаки и др. [10], которая вместе с предыдущими публикациями [11–13] завершила цикл особо точных измерений упругих свойств КИГ под давлением. Авторы [11] получили большое отклонение от соотношения Коши  $\delta$  для Ag в области давлений до 70 GPa. Эти измерения подтвердили тот факт, что межатомное взаимодействие в ГЦК КИГ не может быть описано в рамках моделей двухчастичных потенциалов с центральным взаимодействием атомов.

Как правило, для кристаллов с любым типом химической связи (металлы, диэлектрики, полупроводники) основной причиной нарушения СК считается многочастичное взаимодействие. Сделаны многочисленные попытки прийти к согласию с экспериментом для теоретической величины  $\delta$ , рассчитанной в рамках феноменологического, а также микроскопического описания непарных сил (см., напр., [19,1–4,7] и ссылки там).

Так, самой распространенной многочастичной моделью является модель Лубера [20,21], в которой авторы объединили парный потенциал Азиза–Чена [22] с трехчастичными членами: короткодействующим обменным взаимодействием Слейтера–Кирквуда [23] и дальнедействующим Аксильрода–Тейлера [24]. В рамках этой модели с хорошей точностью был предсказан ГЦК–ГПУ переход в КИГ [21]. Фрейман и Третьяк использовали модель Лубера для получения уравнения состояния инертных газов ряда Ne–Xe, которые находятся в прекрасном согласии с экспериментом в мегабарном диапазоне [25]. Несмотря на эти успехи в моделировании энергии связи при высоком давлении, упругие свойства КИГ не могут быть адекватно описаны в рамках вышеуказанных публикаций.

В работе [2] многочастичный потенциал на основе полуэмпирической модели встроенного атома (embedded atom method – EAM) используется для изучения упругих свойств сжатых КИГ. Модель базируется на парном потенциале Букингэма [6], параметры которого подбирались под экспериментальное уравнение состояния в области высокого давления. Многочастичный член трактуется как эмпирическая поправка в упругие свойства. Параметры этой поправки подгонялись под значение сдвигового модуля  $B_{44}$ , взятого из эксперимента или *ab initio* расчетов в теории функционала плотности (density functional theory – DFT). Модель встроенного атома воспроизводит упругие свойства КИГ и отклонение от СК в широком интервале давлений.

В работе [1] представлены *ab initio* расчеты, основанные на теории функционала плотности DFT и приближении локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала. Эти расчеты описывают модули упругости КИГ в хорошем согласии с экспериментом. При этом демонстрируют отри-

цательную барическую зависимость отклонения от СК для всех КИГ (Ne, Ar, Kr, Xe) с коэффициентом, прямо пропорциональным атомному весу, что противоречит эксперименту [10]. В эксперименте для  $\delta$  последовательность  $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Ar}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}}$  наблюдается только при нулевом давлении. С ростом давления, как показано в [10], наблюдается индивидуальная зависимость  $\delta$  от давления, а именно  $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}} > \delta_{\text{Ar}}$  при  $p \geq 0$ . Авторы [10] отмечают, что *ab initio* расчеты в DFT [1] даже качественно не воспроизводят отклонение от соотношения Коши  $\delta(p)$ .

Это связано с тем, что помимо многочастичных взаимодействий к нарушению СК, как впервые показал Херпин [26], приводят и взаимодействия, связанные с деформацией электронных оболочек атомов.

В предыдущих работах [27–32] все взаимодействия, приводящие к нарушениям СК, исследованы из первых принципов в рамках динамической теории кристаллических решеток с учетом деформации электронных оболочек, разработанной К.Б. Толпыго для ионных кристаллов [33,34] и КИГ [35]. Было показано, что отклонение от СК в диэлектриках (в ионных и ван-дер-ваальсовых кристаллах) связано с такими причинами, как многочастичное и квадрупольное взаимодействия. Первое взаимодействие является наиболее важным в ионных кристаллах, и оба взаимодействия играют важную роль в КИГ.

Данная работа представляет собой продолжение цикла работ «Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов» [36,37]. Цель этой работы на основании общей теории, представленной в [36], и модели, разработанной в [37], провести исследование упругих свойств при больших давлениях тяжелых КИГ. Проанализированы соотношения Коши в широком интервале давлений для Kr и Xe.

## 2. Модули упругости Бирча в модели деформируемых атомов

Используя метод длинных волн [38] из уравнений колебаний (см. [29] и ссылки там), можно найти выражения для модулей упругости Бирча  $B_{ij}$ , справедливые при любых давлениях [39–41] с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек. Дальнедействующие трехчастичные силы [24] и вклад квадрупольного взаимодействия в силы Ван-дер-Ваальса в сжатых кристаллах при больших давлениях менее важны, поэтому они в дальнейших выражениях не приведены.

Тогда модули  $B_{ij}$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[ G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3}V_q - 0.980677B \right], \\ B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[ \frac{1}{2}G - H - 2F + \frac{1}{3}V_q - \frac{1}{2}V_t - 0.864715B \right], \\ B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[ \frac{1}{2}G + H + 2F - \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}V_t - 0.26247B \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь введены следующие безразмерные параметры короткодействующих сил между ближайшими соседями:

$$H = H_0 + \delta H = \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \left. \frac{dV_{sr}}{dr} \right|_{r_0} + \delta H, \quad (2)$$

$$G = G_0 + \delta G = \frac{2a^3}{e^2} \left[ \left. \frac{d^2 V_{sr}}{dr^2} \right|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \left. \frac{dV_{sr}}{dr} \right|_{r_0} \right] + \delta G,$$

где  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ .

Параметры короткодействующих сил между вторыми соседями  $F$ ,  $E$  и параметр Ван-дер-Ваальса  $B$  имеют вид

$$F = H_0(2a), \quad E = G_0(2a), \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}. \quad (3)$$

Трехчастичные поправки  $\delta H$  и  $\delta G$ , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, получены на основе выражения для  $W_3$  (см. формулу (6) в [37]):

$$\delta H = -\frac{16a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)], \quad (4)$$

$$\delta G = -\frac{16a^3}{e^2} [2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1)], \quad (5)$$

где  $r_0 = a\sqrt{2}$  – расстояние между ближайшими соседями, а  $r_1 = a\sqrt{6}/2$ ;  $a$  – половина ребра куба;  $e$  – заряд электрона;  $S_1, S_2, S_3, f_1, f_2, f_3$  выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия  $S(r''')$  по модулю аргумента.

Параметр трехчастичного взаимодействия

$$V_t = 64 \frac{a^3}{e^2} \left[ S(r) \frac{a}{r_0} \frac{dS(r_0)}{dr_0} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[ \frac{a}{R} \frac{df(r_1)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (6)$$

Параметры квадрупольного взаимодействия  $V_q$ ,  $T$  и безразмерная поляризуемость  $b$  имеют вид [29,36]:

$$V_q = \frac{b(2W - U)^2}{1 + 0.32673b}, \quad T = \frac{8bW^2}{1 - 0.0661b}, \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5}, \quad (7)$$

здесь  $W$  и  $U$  выражаются через единственную отличную от нуля компоненту тензора  $D_{\alpha\beta}^l$  [36]:

$$U = \frac{1}{e} \left[ \frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} - D_{xx}(r_0) \right], \quad W = \frac{1}{e} \left[ \frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} + D_{xx}(r_0) \right], \quad (8)$$

$$D_{\alpha\beta}^l = \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'}^{n,n} \frac{\langle \psi_0^l | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | \psi_i^l \rangle \langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{l'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle + c.c.}{E_i - E_0}. \quad (9)$$

Матричный элемент от короткодействующей части гамильтониана взаимодействия атомов  $l$  и  $l'$   $\hat{H}_{sr}^{l'}$  имеет вид

$$\langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{l'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle = \int \psi_i^l(\mathbf{r} \dots) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}' \dots) \hat{H}_{sr}^{l'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left( 1 - \frac{1}{2} \hat{P}_{12} \right) \psi_0^l(\mathbf{r} \dots) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}' \dots) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (10)$$

где  $\hat{P}_{12}$  – оператор перестановки электронов  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ .

### 3. Расчет упругих свойств тяжелых кристаллов инертных газов под давлением

Как видно из (7)–(8), зависимость  $V_q, T$  от сжатия определится матричным элементом  $\langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{l'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle$ , который можно выразить через матричные элементы на одноэлектронных волновых функциях:

$$D_{\alpha\beta} \propto \langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{l'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle \propto V_{sr}.$$

Положим, следуя работам [42,43]:

$$V_{sr} \approx A_i \frac{S^2(r^{l'})}{|\mathbf{r}^{l'}|}, \quad (11)$$

где  $|\mathbf{r}^{l'}|$  – расстояние между атомами  $l$  и  $l'$  (для ближайших соседей  $|\mathbf{r}^{l'}| = a\sqrt{2}$ );  $A_i$  – некий коэффициент, слабо зависящий от давления [30,37].

Положим  $T = 8V_q$ . В этом случае мы пренебрегли слагаемыми  $0(S^4)$ , поскольку при учете многочастичного взаимодействия (см. формулу (23) в [28]) мы ограничились членом  $W_3$ . Тогда отклонение от СК за счет квадрупольной деформации электронной оболочки  $\delta_q$  примет вид (см. формулы (17), (22) и (24) в [37]):

$$\delta_q(p) = \frac{13}{3} \frac{e^2}{2a^4} V_q(p), \quad V_q(p) = A_i V_q^0 \frac{S^2/|\mathbf{r}^{l'}|}{S_0^2/(a_0\sqrt{2})}, \quad (12)$$

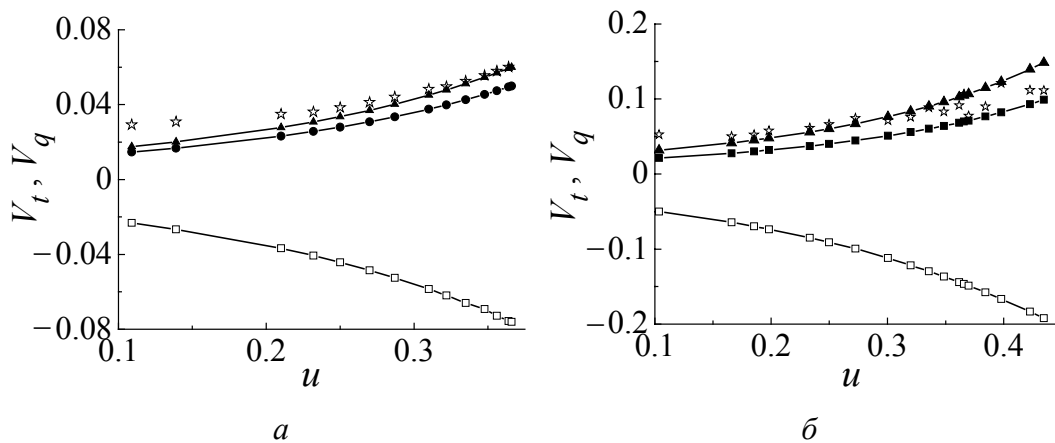
где  $V_q^0$  и  $S_0$  – соответственно параметр квадрупольной деформации электронных оболочек и интеграл перекрытия при  $p = 0$ .



До сих пор теория не содержала подгоночных параметров, так как все параметры двух- ( $H_0, G_0, F, E$ ) и трехчастичного ( $\delta H, \delta G, V_t, R_t$ ) взаимодействий мы могли рассчитать с достаточной точностью индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe. Для квадрупольного параметра  $V_q$  найдена функциональная зависимость, но определить абсолютную величину в настоящее время не представляется возможным. Поэтому, как и в случае Ne [30,37], в дальнейших расчетах предлагаем взять за основу начальное значение параметра  $V_q^0$  ( $p \approx 0$ ) из экспериментального  $\delta_{\text{exp}}^0$ :

$$V_q^{\text{exp}} = \frac{3}{13} \frac{2a^4}{e^2} (\delta_{\text{exp}}^0 - \delta_t), \quad V_q^0 = V_q^{\text{exp}}. \quad (13)$$

На рис. 1,а,б показаны трехчастичный параметр  $V_t$  и параметр  $V_q$  при вариации  $A_i$  (12) в зависимости от сжатия  $u = \Delta V/V_0$  ( $\Delta V = V_0 - V(p)$ , где  $V_0$  – объем при  $p = 0$ ) для Kr (а) и Xe (б) соответственно. Наилучшее согласие с  $V_q^{\text{exp}}$  получается при  $A_i = 0.6$  для Kr и  $A_i = 0.45$  для Xe.



**Рис. 1.** Зависимость трехчастичного параметра  $V_t$  и квадрупольного параметра  $V_q$  при различных коэффициентах  $A_i$  от сжатия для Kr (а) и Xe (б):  $\blacktriangle, \bullet, \blacksquare$  – рассчитанные квадрупольные параметры  $V_q$  с коэффициентами  $A_i = 0.6, 0.5, 0.4$  (12) соответственно;  $\square$  – трехчастичный параметр  $V_t$  (6);  $\star$  –  $V_q$ , рассчитанное по формуле (13) при  $\delta = \delta_{\text{exp}}$  [10]

Параметры, необходимые для расчета модулей упругости  $B_{ij}$  (1) и отклонения от СК (см. далее раздел 4), приведены в таблице для Kr и Xe (для сравнения представлены параметры парного взаимодействия, определяемые выражениями (2), (3) (см. также [41])). Как видно из таблицы, параметры  $V_q$  и трехчастичные параметры имеют один порядок. Относительная роль трехчастичного взаимодействия растет от Kr (4.7%) к Xe (7.4%). В работе [44] вклад трехчастичного взаимодействия в энергию связи для Xe составляет 7%, что находится в хорошем согласии с нашими расчетами.

Таблица  
 Безразмерные параметры парного короткодействия  $H_0, G_0, F, E$  (модель МЗ), трехчастичного  $\delta G, \delta H, R_r, V_r$  и электрон-фононного  $V_q$  взаимодействий в зависимости от сжатия и

$u$	$p, \text{GPa}$	$K(p), \text{GPa}$	$H_0 \cdot 10^2$	$G_0 \cdot 10^2$	$F \cdot 10^2$	$E \cdot 10^2$	$\delta G \cdot 10^2$	$\delta H \cdot 10^2$	$R_r \cdot 10^2$	$V_r \cdot 10^2$	$V_q \cdot 10^2$
<b>Kr:</b> $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.029$ ( $p = 0.6163 \text{ GPa}$ ), $A_i = 0.6$											
0	0.003	18.138	-6.700	55.500	-0.004	0.320	2.616	-1.297	0.579	-1.437	1.102
0.1	0.543	20.874	-10.500	80.840	-0.030	0.760	4.064	-2.063	0.946	-2.234	1.687
0.2	1.749	24.423	-16.640	119.350	-0.110	1.710	6.387	-3.336	1.579	-3.512	2.650
0.3	4.468	29.183	-26.830	179.630	-0.300	3.770	10.154	-5.484	2.693	-5.582	4.286
0.4	10.870	35.842	-44.420	277.880	-0.790	8.400	14.549	-9.136	4.680	-8.913	7.181
0.5	27.190	45.705	-76.560	447.440	-2.080	19.036	26.125	-15.562	8.368	-14.39	12.551
0.55	44.313	52.598	-102.69	579.961	-3.441	30.030	32.861	-20.279	11.225	-18.11	16.909
0.6	74.576	61.543	-140.40	766.380	-5.790	47.560	40.886	-26.341	15.068	-22.55	23.108
0.65	131.174	73.536	-196.82	1038.48	-10.03	77.446	49.822	-33.878	20.132	-27.49	32.088
0.7	245.234	90.315	-285.25	1455.30	-18.02	130.91	58.363	-42.708	26.543	-32.33	45.340
0.72	322.076	99.018	-334.89	1685.91	-23.11	163.73	60.996	-46.353	29.412	-33.88	52.331
<b>Xe:</b> $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.05$ ( $p = 0.451 \text{ GPa}$ ), $A_i = 0.45$											
0	-0.034	13.104	-9.690	82.620	-0.130	0.490	6.155	-3.051	1.401	-3.300	1.569
0.1	0.527	15.080	-15.300	118.300	-0.140	0.160	9.072	-4.767	2.246	-5.042	2.354
0.2	1.740	17.645	-24.100	169.400	-0.110	0.810	13.801	-7.433	3.619	-7.628	3.618
0.3	4.349	21.083	-38.100	243.110	0.050	3.370	21.103	-11.744	5.938	-11.61	5.717
0.4	10.096	25.894	-60.490	349.730	-0.600	9.760	32.117	-18.717	9.889	-17.66	9.330
0.5	23.454	33.020	-97.140	505.280	-2.340	26.010	47.859	-29.790	16.601	-26.38	15.813
0.55	36.372	38.000	-123.85	609.135	-4.278	42.335	49.701	-34.064	19.896	-28.34	20.783
0.6	57.653	44.462	-158.80	737.480	-7.760	69.540	67.202	-45.939	27.434	-37.01	27.981
0.65	94.445	53.126	-205.19	901.036	-14.18	116.29	75.048	-55.249	34.473	-41.55	37.874

Модули упругости Бирча  $B_{ij}$  (1) можно представить как

$$\begin{aligned}
 B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\
 B_{11}^t &= K(p)(\delta G + \delta H), \quad B_{11}^q = K(p)\left(-\frac{2}{3}V_q\right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\
 B_{12}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H\right], \quad B_{12}^q = K(p)\left(\frac{1}{3}V_q\right), \\
 B_{44}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H\right], \quad B_{44}^q = -K(p)4V_q.
 \end{aligned} \tag{14}$$

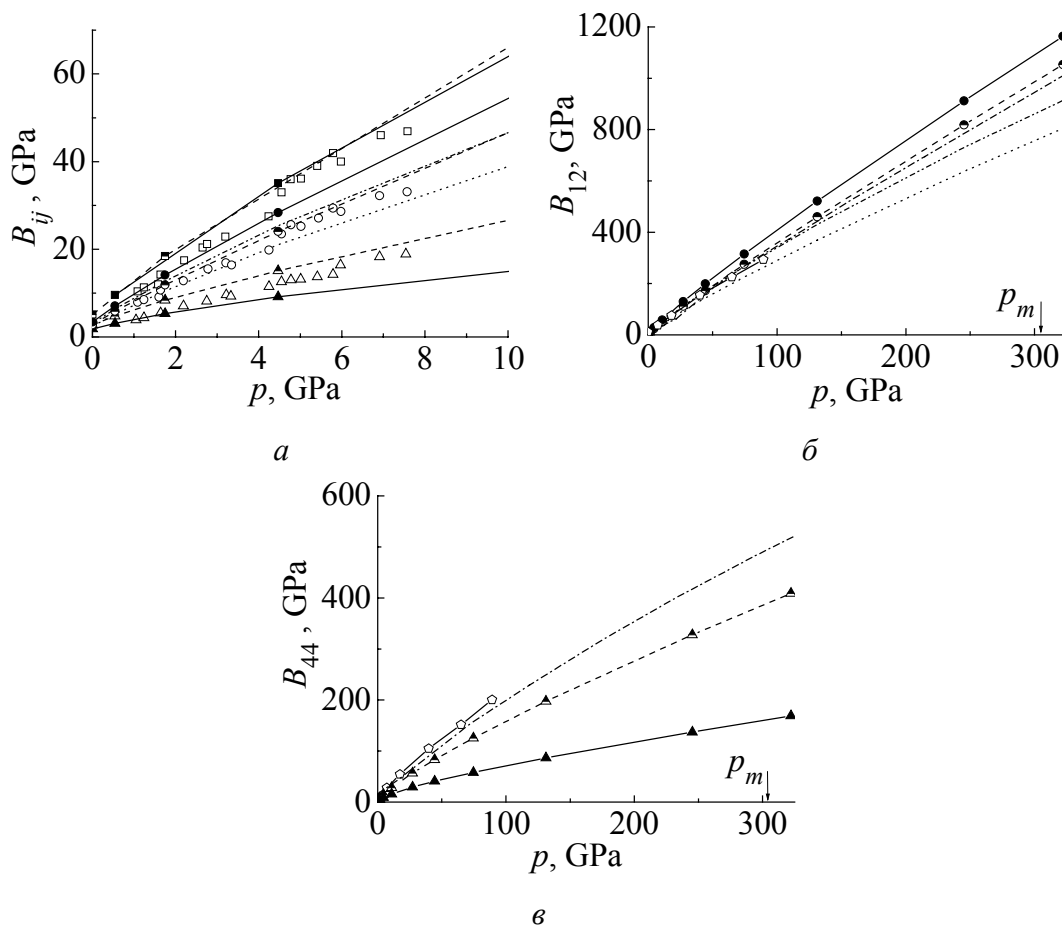
Здесь  $B_{ij}^0$  – рассчитанные нами ранее модули упругости Бирча с парным потенциалом в моделях М1 и М3 [41], где  $W_2$  рассчитывается в приближении  $S^2$ . Кроме того, в модели М3 переопределена константа Ван-дер-Ваальса  $C \rightarrow C(1 - A \exp(-\beta r))$  и учтены в расчетах короткодействующих сил «вторые» соседи [41]. В самой простой модели М1  $A = \beta = 0$  и учтены только первые соседи.

Как видно из таблицы и выражения (14), вклады  $B_{11}^t$  и  $B_{11}^q$  в значительной степени компенсируются, модуль  $B_{11} \approx B_{11}^0$ . Основное отличие  $B_{12}$  от  $B_{12}^0$  определяется вкладом трехчастичного взаимодействия  $B_{12}^t$ , которое положительно. Вклад в сдвиговый модуль  $B_{44}$  за счет квадрупольной деформации электронных оболочек атома  $B_{44}^q < 0$  и значительно больше по величине, чем  $B_{44}^t$  ( $|B_{44}^q| > |B_{44}^t|$ ). Данный анализ справедлив для всех КИГ при любых давлениях. Однако сравнительная величина вкладов  $B_{ij}^t$  и  $B_{ij}^q$  растет в ряду Ne, Kr, Xe [28,30,45]. Наиболее наглядно суммарные вклады трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в модули упругости  $B_{ij}$  представлены на рис. 2 и 3.

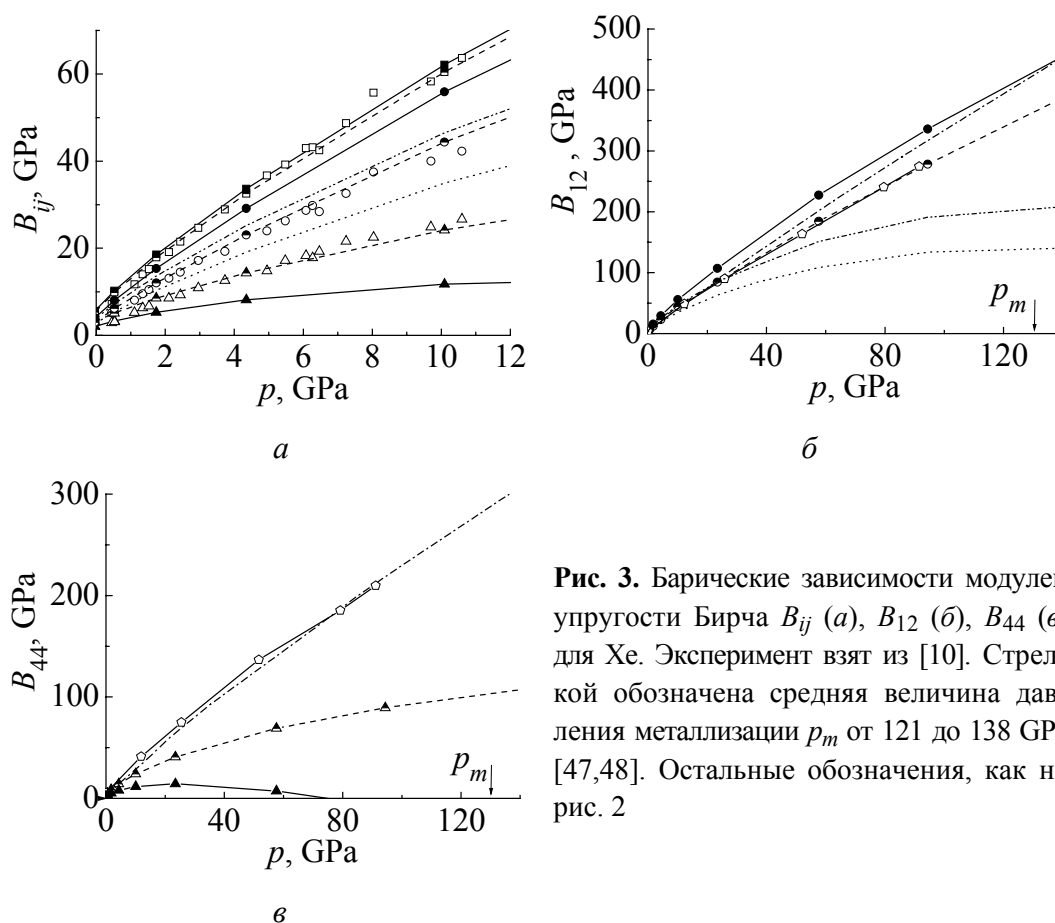
На рис. 2,а–в и 3,а–в показаны модули упругости Бирча для Kr и Xe. Согласие теории и эксперимента для модулей упругости хорошее и зависит от модели расчета  $B_{ij}^0$ . Модель М1 лучше всего подходит в качестве базовой для расчета  $B_{12}^0$ . Учет добавок  $B_{12}^t$  и  $B_{12}^q$  улучшает согласие теории и эксперимента. На основе модели М3 рассчитанные  $B_{ij}^0$  лучше всего согласуются с экспериментом для Xe, а учет трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек несколько ухудшает это согласие.

Модули  $B_{12}$  и  $B_{44}$  представлены в широком интервале давлений до области металлизации (см. рис. 2,б,в и 3,б,в). Наши результаты для  $B_{12}$  и результаты других авторов (*ab initio* расчеты в DFT [1], расчеты с помощью метода

встроенного атома ЕАМ на основе эмпирических потенциалов [2]) хорошо согласуются между собой при не слишком больших давлениях. Как видно из рис. 2,б и 3,б, расчет  $B_{12}$  в модели ЕАМ ложится в интервал между нашими результатами, полученными в моделях М1 и М3. Наши расчеты  $B_{44}$  с учетом деформации электронных оболочек  $B_{44}^q$  и трехчастичного взаимодействия  $B_{44}^t$  ложатся ниже, чем расчеты  $B_{44}$  в DFT и эмпирической модели ЕАМ с учетом только трехчастичного взаимодействия. Однако именно учет  $B_{44}^q$  обеспечивает  $B_{44} \leq 0$  при 75 GPa, что соответствует переходу Хе из ГЦК- в ГПУ-фазу [47].



**Рис. 2.** Барические зависимости модулей упругости Бирча  $B_{ij}$  (а),  $B_{12}$  (б),  $B_{44}$  (в) для Кг: ---■--- расчеты  $B_{11}^0(M3)$  в модели М3 [41]; ■ – настоящий расчет  $B_{11}$  с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий  $B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$ ; □ – эксперимент [11]; ●, ●, ○ и ---▲---, ▲, Δ – то же для  $B_{12}$  и  $B_{44}$  соответственно; ... – расчеты  $B_{12}^0(M1)$  в модели М1; --- – расчет  $B_{12}$  в модели М1 с учетом  $B_{12}^t$  и  $B_{12}^q$ ; --- – расчет в многочастичной модели ЕАМ [2]; ---○--- – расчет в DFT [1]. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации  $p_m = 310$  GPa [46]



**Рис. 3.** Барические зависимости модулей упругости Бирча  $B_{ij}$  (а),  $B_{12}$  (б),  $B_{44}$  (в) для Хе. Эксперимент взят из [10]. Стрелкой обозначена средняя величина давления металлизации  $p_m$  от 121 до 138 GPa [47,48]. Остальные обозначения, как на рис. 2

Представленные на рис. 2 и 3 зависимости показывают, что достаточно хорошее согласие с экспериментом модулей  $B_{ij}$  можно получить как с помощью *ab initio* расчетов, так и с использованием эмпирических потенциалов. Более того, наши расчеты  $B_{ij}^0$  в модели МЗ на основе парного потенциала [41] также хорошо согласуются с экспериментальными  $B_{ij}$ . Основным критерием правильности построения теории в данном случае может служить адекватное воспроизведение экспериментальной барической зависимости отклонения от СК  $\delta(p)$ .

#### 4. Соотношение Коши в тяжелых кристаллах под давлением

Если предположить, что атомы (ионы) решетки взаимодействуют друг с другом посредством парных центральных сил и каждый атом является центром симметрии, между модулями упругости кристалла существуют точные математические соотношения, называемые соотношениями Коши. Для кубических кристаллов они сводятся к одному

$$C_{12} - C_{44} = 0,$$

где  $C_{ik}$  – упругие модули типа Браггера. Подчеркнем, что данное соотношение справедливо при указанных предположениях также для кристаллов в

напряженных состояниях. Тогда СК удобнее записать через упругие модули  $B_{ik}$  типа Бирча в виде

$$B_{12} - B_{44} = 2p,$$

справедливом при любых значениях давления  $p$ .

Однако экспериментально установлено нарушение СК для всех типов кристаллов: металлов, полупроводников и изоляторов.

Из условия равновесия

$$H + 2F = -0.301123B - \delta H + 2R_t, \quad R_t = \frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0 \quad (15)$$

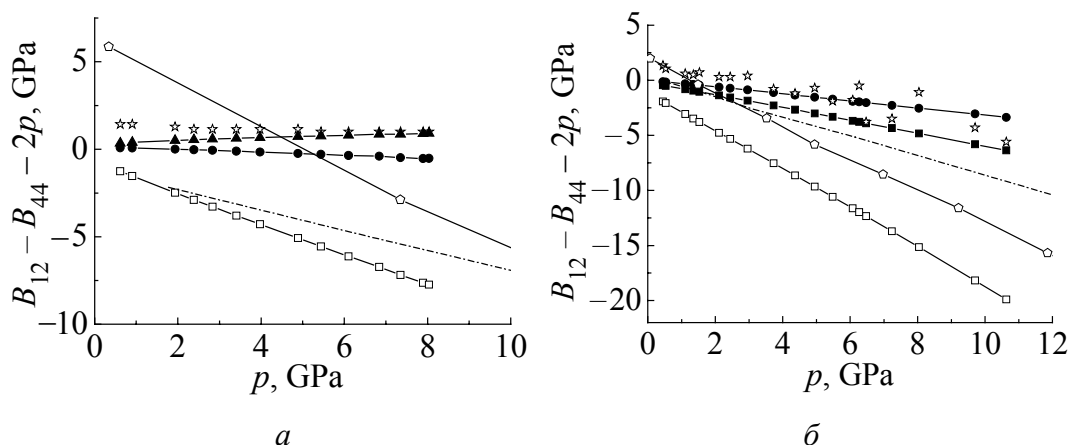
следует, что отклонение от СК не будет содержать параметры парного взаимодействия ( $H_0, G_0, B$ ):

$$\delta(p) = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} \left[ 2\delta H - V_t + \frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q - 4R_t \right], \quad (16)$$

$$\delta_t = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t], \quad R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0,$$

где  $\delta_t$  – отклонение от СК только за счет трехчастичного взаимодействия. На основании выражений (4)–(6) и того факта, что интеграл перекрытия внешних  $p$ -орбиталей  $S < 0$ , получим  $\delta G > 0$ ,  $\delta H < 0$ ,  $V_t < 0$  для всех КИГ при любых давлениях. Параметры квадрупольного взаимодействия  $V_q > 0$ ,  $T > 0$  по определению (7). Таким образом, из общих соображений трудно оценить величину и знак  $\delta_t$ , а значит, и общее значение отклонения от СК  $\delta$ . Конкретный расчет для каждого кристалла ряда Ne–Xe дает индивидуальную зависимость  $\delta(p)$ , что позволяет определить природу и соотношение сил, формирующих упругие свойства при высоких давлениях.

На рис. 4,а,б представлены барические зависимости отклонения от соотношения Коши  $\delta$  для тяжелых КИГ. Как видно из данных рисунков, учет только трехчастичного взаимодействия приводит к более сильной «отрицательной зависимости»  $\delta(p)$  по сравнению с наблюдаемой в эксперименте [10] (подобно *ab initio* расчетам в DFT [1]). Наши расчеты  $\delta(p)$  с учетом квадрупольного взаимодействия хорошо согласуются с экспериментальными данными. В Kr и Xe полученная величина  $\delta$  имеет слабую зависимость от давления, что существенно отличает наши результаты от результатов других авторов [1,2]. Результаты *ab initio* расчета в DFT [1] и эмпирической модели EAM [2] близки к эксперименту только при  $p = 0$ , с увеличением давления наблюдается принципиальное расхождение. Близость настоящих расчетов  $\delta(p)$  при различных  $A_i$  и  $V_q^0$  к  $\delta_{\text{exp}}$  для всего ряда КИГ демонстрирует устойчивость модели и контролируемость сделанных приближений.



**Рис. 4.** Барические зависимости отклонения от соотношения Коши  $\delta(p)$  для Kr (а) и Xe (б); ▲, ●, ■ – настоящие расчеты  $\delta = \delta_t + \delta_q$  при  $V_q^0 = V_{\text{exp}}^0$ ,  $A_i = 0.6, 0.5, 0.4$  соответственно; □ – расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия  $\delta_q = 0$ ; --- – расчет в многочастичной модели EAM [2]; -○- – расчет в DFT [1]; ☆ – эксперимент [11]

## 5. Заключение

Представленные результаты (см. также [41]) расчетов модулей Бирча  $B_{ij}$  показывают, что для их адекватного описания достаточно использовать эффективный полуэмпирический парный потенциал ( $B_{ij}^0$  в модели М3). Модель М3 содержит подгоночные параметры  $A$  и  $\beta$  в переопределенной константе Ван-дер-Ваальса  $C \rightarrow C(1 - A \exp(-\beta r))$ , которые позволяют эффективно учесть многочастичное взаимодействие, деформацию электронных оболочек и другие эффекты. В настоящей работе проведено *ab initio* исследование многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания в рамках динамической теории кристаллических решеток с деформируемыми атомами (неэмпирическая версия модели К.Б. Толпыго). Как показал расчет  $B_{12}(p)$  для Kr и Xe на основе модели М1 (без подгоночных параметров), мы успешно можем использовать неэмпирический парный потенциал  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$  и неэмпирический трехчастичный потенциал  $W_3$  (см. формулы (30) и (37) в [31]) вместо эффективного полуэмпирического парного потенциала [41]. Это понятно, поскольку неэмпирические потенциалы  $V_{sr}$  хорошо согласуются с соответствующими эмпирическими потенциалами. В работе [28] такое согласие продемонстрировано для Ne. Простая форма для трехчастичного потенциала, полученная на основе расчета точного выражения  $W_3$  (см. формулу (25) в [28]), позволяет индивидуально рассчитывать параметры трехчастичного взаимодействия через интегралы перекрытия атомных орбиталей внешних  $p$ -электронов.

Количественный анализ вкладов трехчастичного  $\delta_t$  и квадрупольного  $\delta_q$  взаимодействий в отклонение от СК показал, что при  $p > 0$  для адекватного

описания экспериментальной зависимости  $\delta(p)$  в тяжелых КИГ необходимо учитывать деформацию электронных оболочек в квадрупольном приближении.

Подчеркнем, что  $\delta(p)$  не зависит от параметров двухчастичного потенциала. Это делает его незаменимым тестом для проверки *ab initio* роли многочастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек.

Таким образом, показано, что нарушение соотношения Коши в КИГ обусловлено двумя причинами: во-первых, трехчастичными силами, вызванными перекрытием электронных оболочек атома в кристалле; во-вторых, квадрупольным взаимодействием, связанным с деформацией электронных оболочек атома квадрупольного типа при смещении ядер.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе и в [28,30,45] параметры с уверенностью можно использовать в дальнейших расчетах динамической матрицы для определения энергии фононов, термодинамических величин и других свойств КИГ при высоких давлениях.

1. T. Tsuchiya and K. Kawamura, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
2. E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
3. M. Aoki and T. Kurokawa, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 236228 (2007).
4. T. Iitaka and T. Ebisuzaki, Phys. Rev. **B65**, 012103 (2001).
5. L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
6. A.B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **87**, 165505 (2001).
7. F. Occeli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.P. Rueff, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).
8. R. Ramirez, C.P. Herrero, Phys. Rev. **B72**, 024303 (2005).
9. J.S. Tse, V.P. Shpakov, V.R. Belostudov, Phys. Rev. **B58**, 2365 (1998).
10. S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
11. H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
12. H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
13. H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
14. W.S. Gornall, B.P. Stoicheff, Phys. Rev. **B4**, 4518 (1971).
15. M. Grimsditch, P. Loubeyre, and A. Polian, Phys. Rev. **B33**, 7192 (1986).
16. A. Polian, J.V. Besson, M. Grimsditch, and W.A. Grosshans, Phys. Rev. **B39**, 1332 (1989).
17. M.S. Anderson and C.A. Swenson, J. Phys. Chem. Solids **36**, 145 (1975).
18. R.J. Hemley and H.K. Ashcroft, Phys. Today **51**, 26 (1998).
19. V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, and E.P. Troitskaya, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon & Breach, London (1999).
20. P. Loubeyre, Phys. Rev. Lett. **58**, 1857 (1987).
21. P. Loubeyre, Phys. Rev. **B37**, 5432 (1988).
22. R.A. Aziz and H.H. Chen, J. Chem. Phys. **67**, 5719 (1977).
23. L.W. Bruch, I.J. McGee, J. Chem. Phys. **59**, 409 (1973).
24. B.M. Axilrod, E. Teller, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
25. Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak, Low Temp. Phys. **33**, 719 (2007).



26. *A. Herpin*, *J. Phys. Rad.* **14**, 611 (1953).
27. *Е.В. Зароченцев, В.И. Орехов, Е.П. Троицкая*, *ФТТ* **16**, 2249 (1974).
28. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко*, *ФТТ* **53**, 1555 (2011).
29. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, *ФТТ* **54**, 1172 (2012).
30. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, *ФТТ* **55**, 347 (2013).
31. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, *ФТВД* **20**, № 2, 15 (2010).
32. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, *ФТВД* **20**, № 3, 19 (2010).
33. *К.Б. Толыго*, *ЖЭТФ* **20**, 497 (1950).
34. *К.В. Tolpygo*, *Phys. Status Solidi* **B56**, 591 (1973).
35. *К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, *ФТТ* **13**, 1135 (1971).
36. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, *ФТВД* **21**, № 4, 7 (2011).
37. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, *ФТВД* **22**, № 2, 37 (2012).
38. *M. Born, K. Huang*, *Dynamical theory of crystal lattices*, Claredon, Oxford (1954).
39. *D. Wallace*, *Solid State Phys.* **25**, 301 (1970).
40. *F. Birch*, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
41. *Е.В. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, Е.Р. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Е.Е. Gorbenko*, *Phys. Status Solidi* **B243**, 2672 (2006).
42. *К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, *ФТТ* **17**, 102 (1975).
43. *Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, А.В. Чайка*, *ФТВД* **9**, № 3, 20 (1999).
44. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde*, *Phys. Rev.* **B60**, 7905 (1999).
45. *И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко*, *ФТВД* **23**, № 2, (2013).
46. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier*, *Phys. Rev.* **B52**, 15165 (1995).
47. *К.А. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss*, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665 (1989).
48. *M.I. Eremets, E.A. Gregoryanz, V.V. Struzhkin, H.K. Mao, R.J. Hemley, N. Mulders, N.M. Zimmerman*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2797 (2000).

*Е.Р. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Е.А. Pilipenko, Ie.Ie. Gorbenko*

### QUADRUPOLE INTERACTION IN LATTICE DYNAMICS OF COMPRESSED RARE-GAS CRYSTALS IN A MODEL OF DEFORMABLE ATOMS. 3. ELASTIC PROPERTIES AND THE CAUCHY RELATIONS FOR Kr AND Xe

The study of atomic properties of crystals at the increasing pressures has been of great interest, since the end of the last century, due to the opportunities in the experimental technique. The study of the elastic properties of compressed rare-gas crystals is of particular interest because they are widely used as pressure media in the experimental facilities, being convenient objects for the development and debugging of new calculation methods.

In this work, we developed the quantum mechanical model of deformable and polarizable atoms (the model by K.B. Tolpygo) for the research of the elastic properties of rare-gas crystals of Kr and Xe in a wide range of pressure. It is shown that it is impossible to reproduce the observed deviation from the Cauchy relation  $\delta(p)$  for Kr and Xe adequately with taking into account the many-body interaction only. The individual dependence  $\delta(p)$  for each of the crystals is the result of two competing interactions, the many-body interaction and the quadrupole interaction one generated by the deformation of atoms' electron shells when nuclei are displaced. Contributions of these interactions to Kr and Xe compensate each other with high precision that provides  $\delta$  with a value which is weakly dependent on pressure. This result is in a good agreement with the experimental data in contrast to *ab initio* calculations in the density functional theory.

**Keywords:** rare-gas crystals, deformation of electron shells, quadrupole interaction, many-body interactions, high pressure, short-range repulsion, Cauchy relation

**Fig. 1.** The compression dependence of the three-body parameter  $V_t$  and the quadrupole parameter  $V_q$  at different coefficients  $A_i$  for Kr (a) and Xe (b):  $\blacktriangle, \bullet, \blacksquare$  – calculated quadrupole parameters  $V_q$  with the coefficients  $A_i = 0.6, 0.5, 0.4$  (12) respectively;  $\square$  – three-body parameter  $V_t$  (6);  $\star$  –  $V_q$  calculated by formula (13) at  $\delta = \delta_{\text{exp}}$  [10]

**Fig. 2.** Pressure dependences of the Birch elastic moduli  $B_{ij}$  (a),  $B_{12}$  (b),  $B_{44}$  (c) for Kr:  $-\blacksquare-$  – calculations of  $B_{11}^0(M3)$  in the M3 model [41];  $\blacksquare$  – the present calculation of  $B_{11}$  allowing for contributions of three-body and quadrupole interactions  $B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$ ;  $\square$  – the experiment [11];  $\ominus, \bullet, \circ$  and  $-\blacktriangle-$ ,  $\blacktriangle, \triangle$  – the same for  $B_{12}$  and  $B_{44}$  respectively;  $\cdots$  – calculations of  $B_{12}^0(M1)$  in the M1 model;  $-\cdots-$  – calculation of  $B_{12}$  in the model M1 with  $B_{12}^t$  and  $B_{12}^q$  taken into account;  $-\cdots-$  – calculation in EAM [2],  $-\circ-$  – calculation in DFT [1]. The calculated value of metallization pressure  $p_m = 310$  GPa is marked with the arrow [46]

**Fig. 3.** Pressure dependences of the Birch elastic moduli  $B_{ij}$  (a),  $B_{12}$  (b),  $B_{44}$  (c) for Xe. The experiment was taken from [10]. The average value of metallization pressure  $p_m$  from 121 to 138 GPa is marked by the arrow [47,48]. The other notations are as in Fig. 2

**Fig. 4.** Pressure dependences of the deviations from the Cauchy relation  $\delta(p)$  for Kr (a) and Xe (b):  $\blacktriangle, \bullet, \blacksquare$  – the present calculations  $\delta = \delta_t + \delta_q$  at  $V_q^0 = V_{\text{exp}}^0$ ,  $A_i = 0.6, 0.5, 0.4$  respectively;  $\square$  – calculation with account of three-body interaction only  $\delta_q = 0$ ;  $-\cdots-$  – calculation in EAM [2];  $-\circ-$  – calculation in DFT [1];  $\star$  – the experiment [11]

PACS: 74.70.Ad, 74.25.Sv, 74.81.Bd

А.П. Шаповалов

## СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА МАГНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

Статья поступила в редакцию 12 июня 2013 года

*С помощью синтеза при высоких давлениях (СВД) получен наноструктурированный сверхпроводящий материал на основе диборида магния с высокими значениями функциональных характеристик. Обсуждаются механизмы формирования структурных неоднородностей, ответственные за обеспечение эффективного пиннинга вихрей Абрикосова в синтезированном материале. Показано, что изменение распределения кислорода в структуре матричной фазы диборида магния, полученной при разных температурах, приводит к изменению формы зависимости плотности критического тока от магнитного поля.*

**Ключевые слова:** диборид магния, синтез, высокие давления, наноструктурные включения, плотность критического тока

*За допомогою синтезу при високих тисках (СВТ) отримано наноструктурований надпровідний матеріал на основі дібориду магнію з високими значеннями функціональних характеристик. Обговорюються механізми формування структурних неоднорідностей, відповідальні за забезпечення ефективного піннінгу вихорів Абрикосова в синтезованому матеріалі. Показано, що зміна розподілу кисню в структурі матричної фази дібориду магнію, синтезованої при різних температурах, призводить до зміни форми залежності густини критичного струму від магнітного поля.*

**Ключові слова:** діборид магнію, синтез під високим тиском, наноструктурні включення, щільність критичного струму

### Введение

Открытие в 2001 г. японскими учеными [1] сверхпроводимости в дибориде магния  $MgB_2$  произошло спустя полвека после того, как само соединение было синтезировано. И хотя по сравнению с рекордными значениями критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  уже известных высокотемпературных сверхпроводников значения  $T_c \sim 39$  К у диборида магния были намного более скромными, это открытие инициировало целую волну

научных исследований (около 3000 работ за 10 лет), связанных с данным материалом. В отличие от купратов новое сверхпроводящее соединение имеет простую гексагональную структуру ( $a = 0.3086 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3524 \text{ nm}$ ), большую длину когерентности ( $\xi_{ab}(0) = 3.7\text{--}12 \text{ nm}$ ,  $\xi_c(0) = 1.6\text{--}3.6 \text{ nm}$ ), высокую концентрацию носителей  $n \approx 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , прозрачность поликристаллических границ для сверхпроводящего тока и, как следствие, возможность достижения в поликристаллических образцах высокой плотности тока, в том числе и при наличии существенных магнитных полей.

С помощью техники высоких давлений [2–4] удается существенно подавить нежелательный процесс – испарение магния при синтезе  $\text{MgB}_2$  и получить материал с отличными функциональными характеристиками – плотность на уровне 98% от теоретического значения, высокие значения сверхпроводящих характеристик и механических свойств. Интерес к сверхпроводящим массивным материалам на основе  $\text{MgB}_2$  обусловлен их высоким практическим потенциалом для использования в криоэлектронных устройствах при температуре жидкого водорода, в частности для создания электромоторов, крионасосов, транспорта на магнитной подвеске, магнитных подшипников, ограничителей тока, сильных магнитных полей и т.п.

При создании функциональных сверхпроводящих материалов приходится решать задачу оптимизации двух различных требований. С одной стороны, необходимо обеспечить высокую концентрацию сверхпроводящих носителей, создав материал с достаточно совершенной структурой, чтобы воспроизвести электронную структуру, которая и определяет возникновение сверхпроводящих свойств. А с другой стороны, в структуре материала должны присутствовать структурные неоднородности на масштабах, сопоставимых с длиной когерентности или глубиной проникновения магнитного поля, для создания эффективного пиннинга вихрей Абрикосова и обеспечения соответственно высокой плотности сверхпроводящего тока. Это означает, что необходимо создать материал со структурными наноразмерными неоднородностями и при этом не допустить существенных искажений электронной структуры матричной фазы.

Возможным источником эффективного пиннинга в материалах на основе  $\text{MgB}_2$  является наличие в них высокой плотности межзеренных границ [5]. Вхождение кислорода в структуру  $\text{MgB}_2$  рассматривали только как негативный фактор до тех пор, пока авторы работы [6] не установили, что в тонких пленках частичная замена бора кислородом приводит как к увеличению параметра решетки  $c$  до значений  $0.3547 \text{ nm}$  и уменьшению  $T_c$ , так и к более пологой форме зависимости плотности сверхпроводящего тока от магнитного поля. По мнению авторов [7], центрами пиннинга в сверхпроводящем материале на основе диборида магния могут быть когерентные включения  $\text{MgB}_{2-x}\text{O}_x$  размерами от  $10 \text{ nm}$  в матричной  $\text{MgB}_2$ -фазе. Кроме того, как показано в работах [3,4], в массивных СВД-материалах на основе  $\text{MgB}_2$  были

обнаружены включения  $MgB_{12}$ , которые также могут существенно влиять на пиннинг вихрей Абрикосова. Проблема исследования включений  $MgB_{12}$  с помощью рентгеноструктурного анализа оказывается сложной из-за малости рассеивающего фактора рентгеновских лучей атомами бора [8]. К тому же в литературе отсутствуют эталонные данные о структуре  $MgB_{12}$ , поэтому исследование включений с высоким содержанием бора заслуживает отдельного внимания.

В настоящей работе изучена взаимосвязь неоднородного наноструктурного состояния и сверхпроводящих свойств материалов на основе диборида магния, полученных СВД.

### Эксперимент

Для синтеза наноструктурированного сверхпроводящего материала на основе диборида магния при высоких давлениях использовали аппарат типа «углубление с наковальней» объемом  $330 \text{ cm}^3$ . Разработанные нами пресс-формы позволяли изготавливать образцы высотой 20 мм и диаметром 63 мм. Графитовый нагреватель и образец были изолированы с помощью оболочки, сформированной из нитрида бора. Диапазон температур составлял  $600\text{--}1200^\circ\text{C}$ , использованное давление – до 2 ГПа. Подготовленные смеси исходных порошков Mg и B с добавками Ti, Ta и SiC и без добавок измельчали в высокоскоростном планетарном активаторе со стальными шариками в течение 1–3 min. Более детальное описание аппаратуры СВД можно найти в работе [2].

Для приготовления смесей использовали два типа магния: Mg(I) – стружка (Технические условия Украины 48-10-93-88) и Mg(II) – мелкий порошок ( $< 1 \mu\text{m}$ ) производства HyperTech, а также три разновидности бора:

B(I) (производства H.C.Stark) – размер частиц  $< 5 \mu\text{m}$ , примеси, mass%: кислород – 0.66, углерод – 0.31, азот – 0.48, водород – 0.32;

B(II) (производства HyperTech) – размер частиц  $< 1 \mu\text{m}$ , примеси, mass%: углерод – 3.5, азот – 1.02, водород – 0.87;

B(III) (производства MaTecK) – размер частиц  $< 4 \mu\text{m}$ , примеси, mass%: кислород – 1.5, углерод – 0.47, азот – 0.40, водород – 0.37.

Для приготовления смесей мы применяли порошки бора либо типа B(I) и B(III) вместе с магниевой стружкой Mg(I), либо типа B(II) вместе с мелким порошком магния Mg(II). Для исследования влияния добавок на структуру и свойства материалов на основе диборида магния в приготовленные смеси добавляли до 10 mass% титана или тантала (размер частиц – 1–3  $\mu\text{m}$ , чистота – 99%) производства MaTecK, а также порошок карбида кремния SiC (размер частиц 200–800 nm) производства H.C.Stark.

Структуру полученных материалов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (микроскоп ZEISS EVO 50XVP) и путем рентгеноструктурного анализа. Химический состав синтезированных материалов, включая элементы от бора до урана, анализировали на приставке INSA энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа.

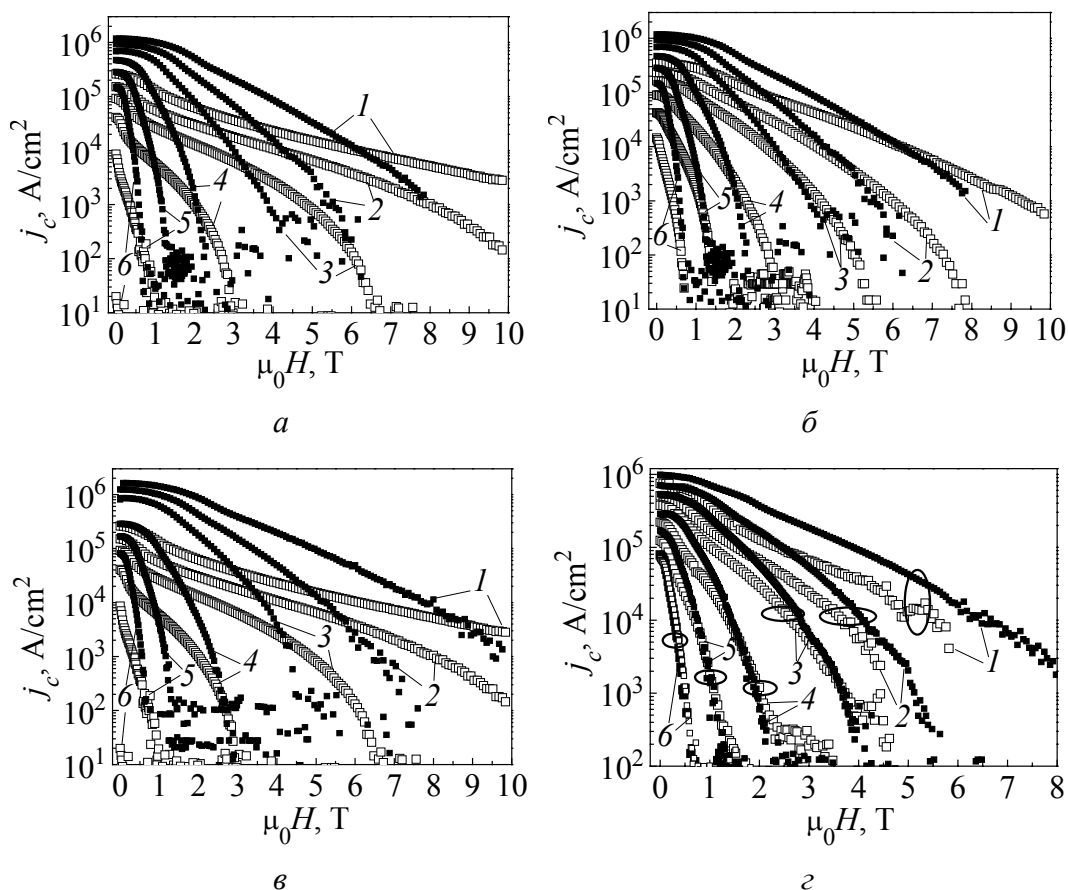
### 3. Основные результаты и их обсуждение

С точки зрения функциональных свойств необходимо было прежде всего добиться высоких значений основных сверхпроводящих параметров в СВД-материалах. При этом возникли не только проблема анализа структуры полученных образцов, но и трудности, связанные со сравнительным анализом исходных порошков бора. Как известно, бор относится к стратегическим материалам двойного назначения, используемым в ядерной энергетике (стержни ядерного реактора) и для производства твердого ракетного топлива (бороводороды). В связи с этим производители порошков бора часто не указывают те примеси, которые в основном и определяют индивидуальные особенности порошка.

Сопоставление зависимостей плотностей критического тока  $j_c$  от значений магнитного поля (рис. 1) в образцах, синтезированных из различных типов исходного порошка бора, продемонстрировало существенные отличия оптимальных условий синтеза сверхпроводящего материала. В зависимости от условий эксплуатации – диапазона рабочих температур  $T$  (10–35 К) и величины магнитного поля  $\mu_0 H$  (0–10 Т) – оптимальная температура синтеза для разных исходных порошков бора изменялась в широком диапазоне температур от 600 до 1050°C. Даже для одного типа бора в зависимости от величины внешнего магнитного поля изменялось значение оптимальной температуры синтеза для получения образцов с наибольшим значением плотности критического тока (см. рис. 1, б, г). Общая же тенденция состояла в том, что более высокие температуры синтеза приводили к более высоким плотностям критического тока образцов в слабых (до 5–6 Т) магнитных полях, при этом в сильных магнитных полях большая плотность критического тока достигалась в образцах, синтезированных при меньших температурах. Однако эта закономерность не была универсальной для всех случаев.

Наиболее высокие значения  $j_c$ , достигнутые в образцах, синтезированных без введения добавок, представлены на рис. 1, а. В слабых магнитных полях высокие значения критического тока демонстрировал образец, синтезированный из порошка В(I) под давлением 2 GPa и при температуре 1050°C, в то время как в сильных (больших, чем 5–7 Т) магнитных полях лучшим был образец, синтезированный из порошка В(II) под давлением 2 GPa и при температуре 600°C. Последний образец имел лучшие значения  $j_c$  в сильных магнитных полях (даже по сравнению с образцом с рекордными значениями критического тока в слабых полях) и был синтезирован с добавлением SiC из порошка В(I) под давлением 2 GPa и при температуре 1050°C (см. рис. 1, в).

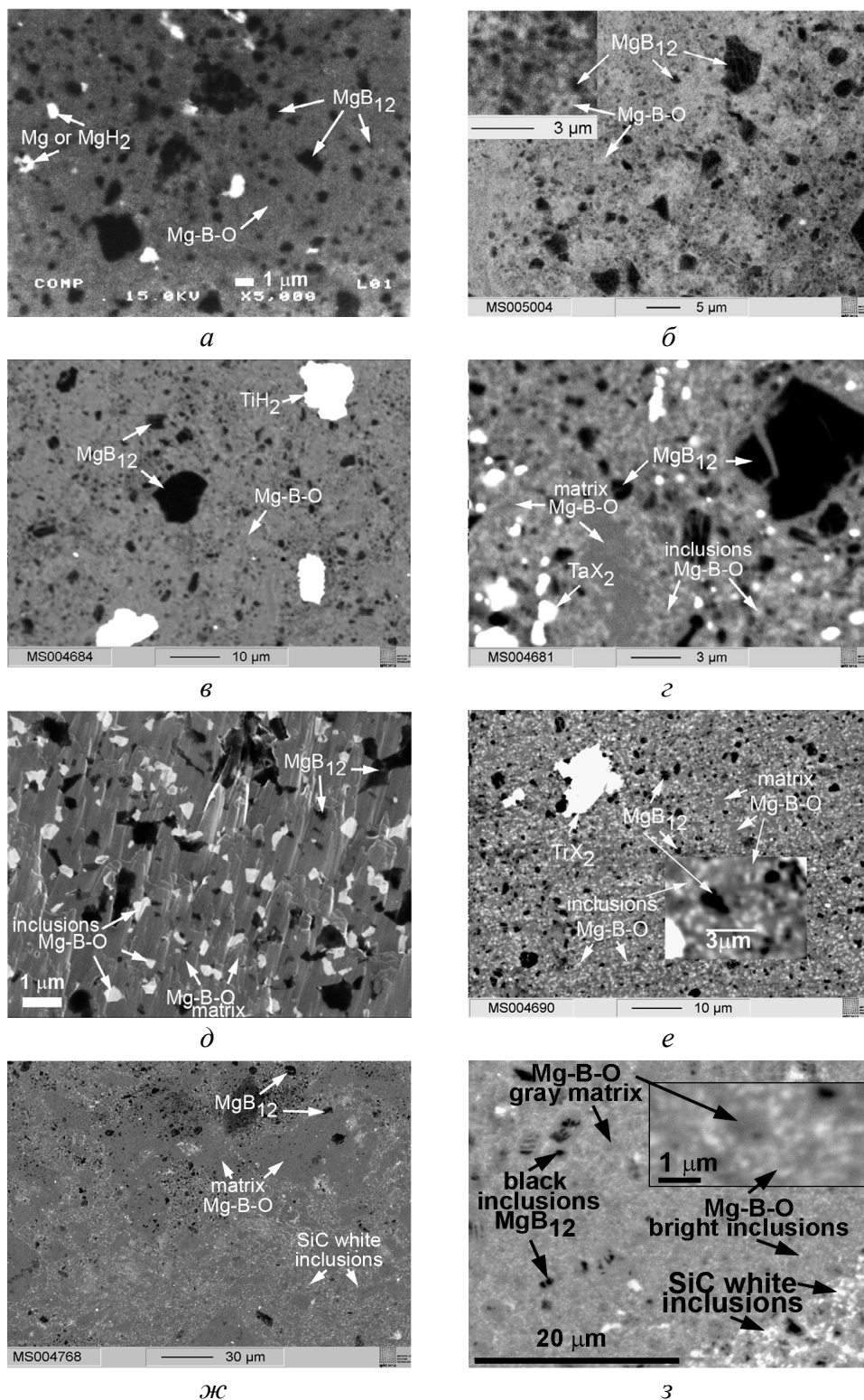
Результаты исследования микроструктуры образцов, синтезированных из стехиометрической смеси порошков магния и бора различных исходных типов в диапазоне температур от 800 до 1050°C как с введением добавок, так и без них, представлены на рис. 2, а, з. Матричной фазой для всех образцов была фаза, близкая к  $MgB_2$ , но с достаточно большим (5–15 mass%) содержанием кислорода, поэтому и на рисунке, и в тексте мы ее обозначаем как Mg–B–O.



**Рис. 1.** Зависимости плотности критического тока  $j_c$  от магнитного поля для образцов, синтезированных при 2 GPa в течение 1 h из Mg и B, взятых в соотношении 1:2: *a* – из B(I) при 1050°C (■) и из B(II) при 600°C (□); *б* – из B(I) при 1050°C (■) и при 800°C (□); *в* – из B(I) с 10 mass% SiC при 1050°C (■) и из B(II) при 600°C (□); *г* – из B(III) с 10 mass% Ti при 1050°C (■) и при 800°C (□). Рабочая температура  $T$ , К: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33, 6 – 35

В образцах, полученных при температурах синтеза не выше 800°C, в матричной фазе не были выявлены неоднородности структуры, в том числе и с помощью приставки INSA энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (см. рис. 2,а,в). С повышением температуры синтеза до 1050°C распределение кислорода в матрице Mg–B–O становилось неоднородным (см. рис. 2,б), и в случае синтеза образцов с введением добавок Ti и Ta (см. рис. 2,г–е) эти неоднородности превращались в отдельные включения, обогащенные кислородом по сравнению с матричной фазой (на рисунке они обозначены как «inclusions Mg–B–O»).

Сопоставив содержание кислорода в матрице Mg–B–O материала при различных условиях синтеза, заметим, что в синтезированном при 800°C материале с добавлением 10 mass% Ti матрица Mg–B–O содержит 8 mass% O (случай отсутствия обогащенных кислородом включений см. на рис. 2,в). В то же время в синтезированном при 1050°C материале с добавлением

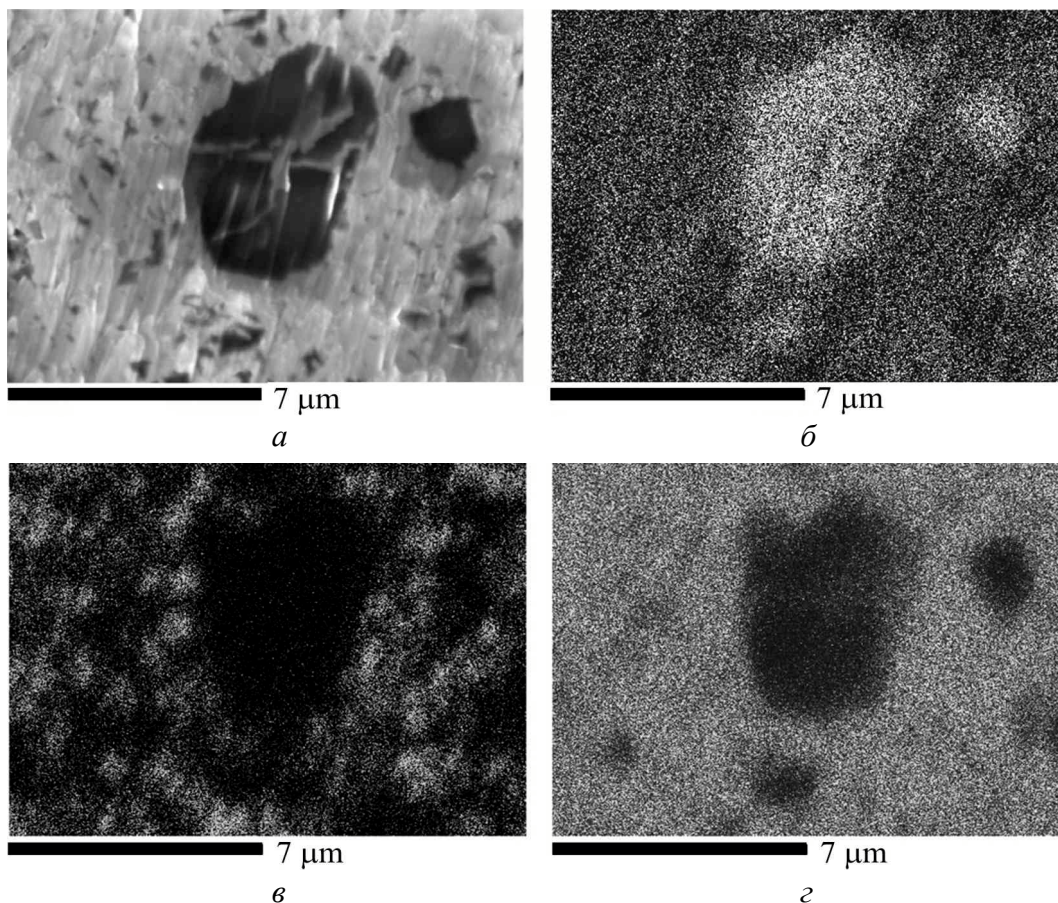


**Рис. 2.** Данные обратного рассеяния электронов микроструктур на основе MgB<sub>2</sub>, синтезированных из Mg и B, взятых в отношении 1:2 при 2 GPa в течение 1 h: *а, б* – из B(III) соответственно при 800 и 1050°C; *в* – из B(III) с 10 mass% Ti при 800°C; *з* – из B(III) с 10 mass% Ta при 1050°C; *д, е* – из B(III) с 10 mass% Ti при 1050°C при различных увеличениях; *ж, з* – из B(I) с 10 mass% SiC при 1050°C при различных увеличениях



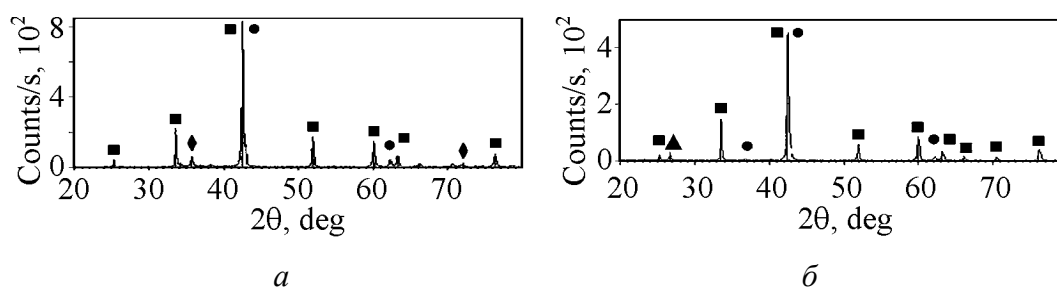
10 mass% Ti или Ta матрица Mg–B–O содержит 5 или 6 mass% O соответственно (см. рис. 2,з–е). Таким образом, при температурах синтеза 1050°C влияние добавок Ti или Ta состоит в сегрегации вокруг себя обогащенных кислородом включений и тем самым очищении матричной фазы Mg–B–O от избытка кислорода. Аналогичную роль играют добавки SiC в материал, синтезированный при 1050°C (см. рис. 2,ж,з). Отметим, что в некоторых случаях добавки Ti или Ta в результате синтеза преобразовывались в гидриды (см. рис. 2,в,г) и при этом подавлялось образование гидроксида магния, по-видимому, за счет очищения матрицы от водорода.

Все материалы, синтезированные при высоком давлении, содержали темные включения близкой к  $MgB_{12}$  стехиометрии. С ростом температуры синтеза, а также при наличии добавок Ti или Ta вклад таких включений уменьшался. Внутри обогащенных бором включений содержание кислорода было незначительным (0.5–1.5 mass%), однако, как показали исследования распределения элементов (рис. 3), вокруг обогащенных бором включений наблюдалась сегрегация кислорода, которая отчетливо видна на рис. 3,в.



**Рис. 3.** Данные обратного рассеяния электронов и анализ распределения элементов образцов на основе  $MgB_2$  из Mg и B(III) с 10 mass% Ti, взятых в отношении 1:2, синтезированных при 2 GPa и температуре 1050°C в течение 1 h: а – электронное изображение; б, в, г – распределение соответственно бора, кислорода и магния. Более светлые области соответствуют большему количеству исследуемого элемента

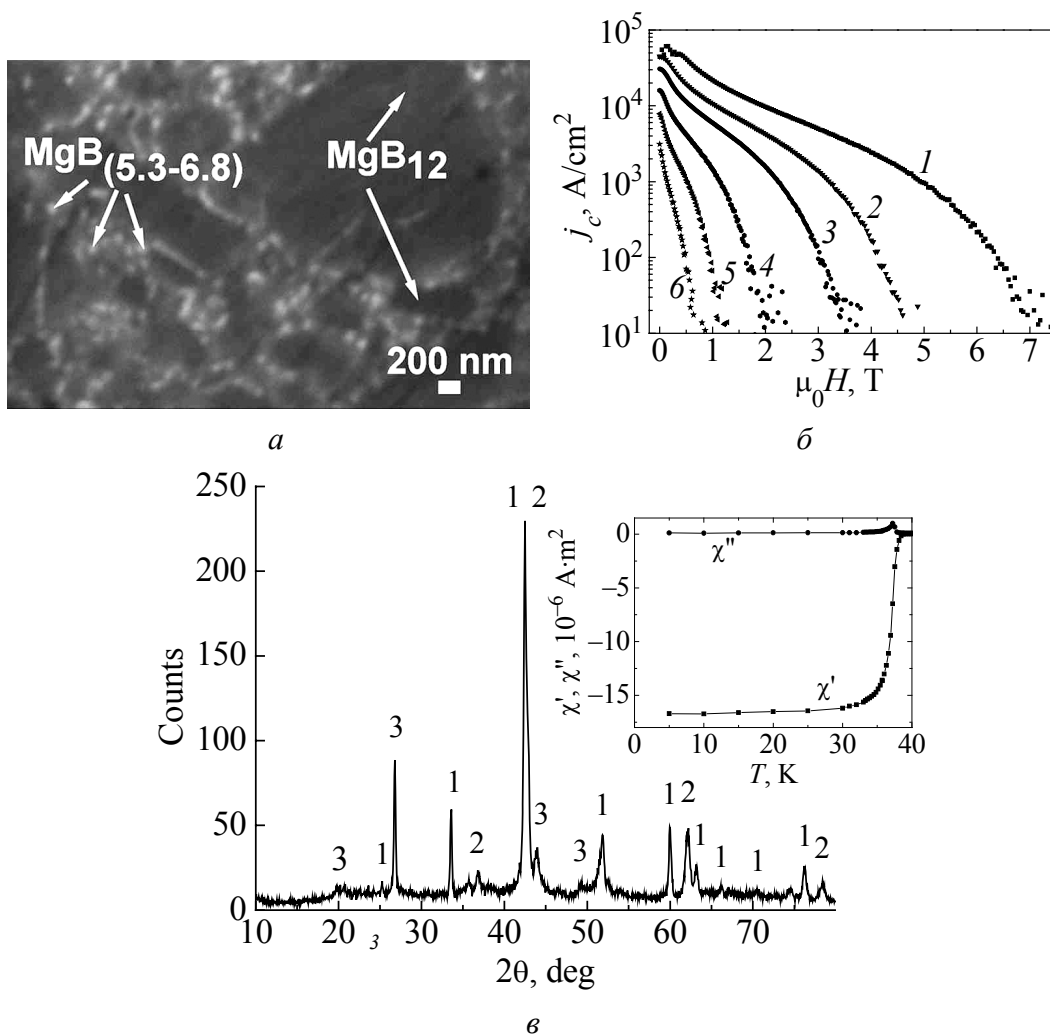
Сопоставление микроструктурных данных (см. рис. 2) с результатами, полученными с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 4), приводит к некоторым противоречиям. Так, согласно рентгенодифракционным исследованиям образцов, синтезированных из стехиометрической смеси порошков магния и бора В(І) с добавками 10 mass% SiC (рис. 4,*а*) и без добавок (рис. 4,*б*), основными фазами в синтезированных материалах являются  $\text{MgB}_2$  и  $\text{MgO}$ . Наблюдаются также пики  $\text{MgB}_{12}$  (рис. 4,*б*) и SiC (рис. 4,*а*), хотя, как следует из данных микроструктурного анализа (см. рис. 2,*ж,з*), количество фазы  $\text{MgB}_{12}$  является достаточным для регистрации с помощью рентгенограмм.



**Рис. 4.** Рентгенограмма образца  $\text{MgB}_2$ , синтезированного из бора В(І) с 10 mass% SiC (*а*) и без добавок (*б*): ■ –  $\text{MgB}_2$ , ● –  $\text{MgO}$ , ◆ – SiC, ▲ –  $\text{MgB}_{12}$

Для того, чтобы разрешить это противоречие, мы выполнили исследования серии образцов, полученных синтезом под давлением 2 GPa и при температуре 1200°C смесей магния и бора В(ІІІ) в соотношениях 1:4, 1:6, 1:8, 1:10 и 1:20. Все синтезированные материалы были многофазными сверхпроводниками. Самое высокое значение плотности критического тока было достигнуто в образце, синтезированным из смеси порошков в отношении 1:8 (рис. 5,*б*). Основной фазой этого образца согласно микроструктурным данным (рис. 4,*а*) была фаза  $\text{MgB}_{12}$ , наряду с которой видны и более дисперсные (50–200 nm) включения, обогащенные кислородом, близкие по составу к фазе  $\text{MgB}_6$ . При этом включения, которые можно было бы связать со сверхпроводящей фазой  $\text{MgB}_2$ , не наблюдались. Согласно же рентгенодифракционным данным (рис. 5,*в*) в образце присутствуют по крайней мере три фазы. Интенсивность их рефлексов (в первую очередь основного  $\approx 27^\circ$ ) увеличивалась в рентгенограммах СВД-материалов по мере роста содержания бора. Магнитная восприимчивость образцов (см. вставку к рис. 5,*в*) демонстрировала высокие значения как температуры критического перехода  $T_c \approx \approx 37$  K, так и содержания сверхпроводящей фазы порядка 90% объема.

Чтобы разрешить указанное противоречие между структурными данными, полученными с помощью приставки INSA энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 5,*а*), и рентгенограммами (рис. 5,*в*), достаточно предположить наличие нанометровых (толщиной 50–200 nm) прослоек фаз  $\text{MgB}_2$  и  $\text{MgO}$ . Именно такие размеры этих фаз мы наблюдаем на рис. 5,*а*.

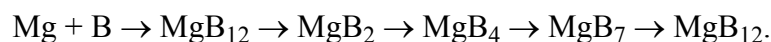


**Рис. 5.** Экспериментальные данные материалов на основе Mg–B, синтезированного из Mg и B, взятых в соотношении 1:8, при 2 GPa, 1200°C в течение одного 1 h: *a* – изображение обратного рассеяния электронов; *б* – зависимость плотности критического тока  $j_c$  от магнитного поля образца при различных температурах  $T$ , К: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33, 6 – 35; *в* – рентгенограммы образца: 1, 2, 3 – рефлексы фаз соответственно MgB<sub>2</sub>, MgO, MgB<sub>12</sub> (на вставке показана температурная зависимость магнитной восприимчивости материала)

Если учесть, что глубина зоны возбуждения достигала 500 nm, то становится понятным, что на этой глубине происходит усреднение сигнала от фаз с разным содержанием элементов. Таким образом, данные о химическом составе, полученные с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа нанодисперсных фаз носят только качественный характер. С другой стороны, оценка толщины слоев, на которой возникает несоответствие данных химического состава и рентгенофазового анализа, по-видимому, применима и в ряде других случаев. Так, в частности, наличие фаз MgB<sub>2</sub> и MgO мы фиксировали на всех рентгенограммах СВД-образцов, однако в случае синтеза при температурах, которые не превышали 800°C, нам не удалось об-

наружить неоднородности химического состава матричной фазы Mg–B–O (рис. 2,а,в). Если предположим, что распределение включений MgO (при этом они могут иметь разную глубину залегания в пределах толщины 500 nm) в матричной фазе MgB<sub>2</sub> имеет слоистый наноразмерный (50–100 nm или меньше) характер, то найдем соответствие предполагаемой нами структуры экспериментальным данным. Для получения согласованной картины в случае анализа структур образцов, синтезированных при температурах выше 800°C, наряду со слоистым распределением включений MgO в матричной фазе MgB<sub>2</sub>, необходимо предположить также формирование отдельных трехмерных включений, которые будут видны (в рамках данных энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа) как включения Mg–B–O, обогащенные кислородом, в матричной фазе Mg–B–O (см. рис. 2,б,г–з). Конечно же, при этом нельзя исключать наличия в составе фазы MgB<sub>2</sub> небольшого количества кислорода, как и присутствия бора в фазе MgO.

Что касается механизмов формирования кристаллической структуры, то автору представляется обоснованной предложенная в работе [9] многостадийная схема процесса кристаллизации, учитывающая существенную разницу физических параметров исходных компонент:



Данная схема, по-видимому, требует более детального анализа, но сама идея многостадийности представляется вполне адекватной. При этом можно предположить, что на первом этапе происходит расплавление (испарение) магния с последующим растворением бора. Так как наиболее энергетически устойчивым комплексом исходной структуры бора являются атомные икосаэдры, то, видимо, эти комплексы могут присутствовать и в растворе, а затем образовывать кристаллические зародыши додекаборида магния. На следующих этапах происходит дальнейшее растворение элементов бора – икосаэдры превращаются в цепочки, а часть MgB<sub>12</sub> – в низшие бориды. И только затем возможно формирование кристаллических зародышей MgB<sub>2</sub>. Далее будет происходить конкурентный рост различных зародышей, в том числе появление фазы MgO. Заключительным этапом станет формирование многофазной неоднородной структуры с разным уровнем содержания основных и примесных компонент в конкурентных фазах.

Использование высоких давлений приводит к подавлению диффузионных процессов. Тогда при конкурентном росте преимущество получают более твердые, плотноупакованные и менее анизотропные фазы. Последнее обстоятельство и определяет высокую вероятность появления додекаборида магния в СВД-образцах. По мере увеличения температуры синтеза (вероятность диффузионных процессов и процесса растворения в магнии различных элементов возрастает) и введения добавок (возможность гетерофазового зарождения зародышей) содержание MgB<sub>12</sub> будет падать. При этом рост фаз MgB<sub>12</sub> и MgB<sub>2</sub> не является синхронным, а фаз MgB<sub>12</sub> и MgO – происходит

одновременно. Наблюдается явная корреляция между условиями синтеза, структурой фаз  $MgB_2$ ,  $MgO$  и сверхпроводящими характеристиками. Уменьшение температуры синтеза приводит к подавлению диффузионных процессов. Фазы  $MgB_2$  и  $MgO$  кристаллизуются в условиях существенных переохлаждений, для которых характерен небольшой размер зерна, высокая вероятность захвата примесей формирующимся конденсатом, слоистая структура вдоль направления скорейшего роста для анизотропных материалов. Образец с такой структурой будет обладать высоким значением силы пиннинга, однако с несколько подавленными сверхпроводящими свойствами. При увеличении температуры синтеза облегчается протекание диффузионных процессов, фазы  $MgB_2$  и  $MgO$  кристаллизуются в условиях меньших переохлаждений, укрупняются зерна и оказывается возможной сегрегация включений в местах облегченного зародышеобразования, а также снижается вероятность захвата примесных фаз. Синтезированные в таких условиях образцы должны демонстрировать улучшенные характеристики при умеренных значениях магнитного поля, поскольку сила пиннинга в них будет явно меньше, чем в предыдущем случае.

#### 4. Выводы

Использование высоких давлений при синтезе диборида магния позволяет преодолеть основную проблему формирования массивных образцов  $MgB_2$ , а именно летучесть магния, и получить сверхпроводящие механически прочные образцы высокой плотности, близкой к теоретической. Механизм формирования структуры таких материалов в соответствии со схемой многостадийной кристаллизации обеспечивает неоднородное наноструктурное состояние массивных образцов.

1. *J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu*, Nature **410**, 63 (2001).
2. *T.A. Prikhna*, Fizika Nizkikh Temperatur **32**, 661 (2006).
3. *T.A. Prikhna, W. Gawalek, Ya.M. Savchuk, T. Habisreuther, M. Wendt, N.V. Sergienko, V.E. Moshchil, P. Nagorny, Ch. Schmidt, J. Dellith, U. Dittrich, D. Litzkendorf, V.S. Melnikov V.B. Sverdun*, Supercond. Sci. Technol. **20**, S257 (2007).
4. *T.A. Prikhna, W. Gawalek, Ya.M. Savchuk, V.M. Tkach, N.I. Danilenko, M. Wendt, J. Dellith, H. Weber, M. Eisterer, V.E. Moshchil, N.V. Sergienko, A.V. Kozyrev, P.A. Nagorny, A.P. Shapovalov, V.S. Melnikov, S.N. Dub, D. Litzkendorf, T. Habisreuther, Ch. Schmidt, A. Mamalis, V. Sokolovsky, V.B. Sverdun, F. Karau, A.V. Starostina*, Physica **C470**, 935 (2010).
5. *M. Eisterer, M. Zehetmayer, S. Tünies, H.W. Weber, M. Kambara, N. Hari Babu, D.A. Cardwell, and L.R. Greenwood*, Supercond. Sci. Technol. **15**, L9 (2002).
6. *C.B. Eom, M.K. Lee, J.H. Choi, L.J. Belenky, X. Song, L.D. Cooley, M.T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M. Rikel, A. Polyanskii, A. Gurevich, X.Y. Cai, S.D. Bu, S.E. Babcock*,

- E.E. Hellstrom, D.C. Larbalestier, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, T. He, J.S. Slusky, K. Inumaru, M.K. Haas, R.J. Cava, Nature* **411**, 558 (2001).
7. *R.F. Klie, J.C. Idrobo, and N.D. Browning, Appl. Phys. Lett.* **80**, 3970 (2002).
8. *B. Birajdar, N. Peranio, O. Eibl, Supercond. Sci. Technol.* **21**, 073001 (2008).
9. *R. Schmitt, J. Glaser, T. Wenzel, K.G. Nickel, and H.J. Meyer, Physica* **C436**, 38 (2006).

*A.P. Shapovalov*

## HIGH-PRESSURE SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED SUPERCONDUCTING MATERIALS BASED ON MAGNESIUM DIBORIDE

Correlations between a nonuniform nanostructure state and superconducting properties have been studied for the MgB<sub>2</sub>-based material fabricated using a high-pressure synthesis. The investigated samples were fabricated from the Mg and B powder mixtures (with or without Ti, Ta and SiC admixtures) in recessed-anvil high-pressure apparatuses with a volume close to 330 cm<sup>3</sup>. The temperature interval of the synthesis was 600–1200°C, the pressure was up to 2 GPa. The high-pressure synthesis of the MgB<sub>2</sub> ceramic provides possibility to solve the problem of the unwanted magnesium volatility during the synthesis and, as a result, to fabricate high-strength magnesium-diboride specimens with specific density close to the theoretical one and exhibiting high superconducting characteristics.

Mechanisms of the structure formation from the point of view of their responsibility for the pinning mechanism of the Abrikosov vortices in the investigated materials are discussed. The observed change of the oxygen distribution in the MgB<sub>2</sub> matrix structure synthesized under various temperatures is followed by the corresponding change of the external magnetic field dependence of the critical current density. Clear correlations between the synthesis conditions, crystal structure of MgB<sub>2</sub> and MgO phases, as well as between superconducting properties of the fabricated samples is observed.

The structure formation mechanism (according to the multistep crystallization scheme) creates nonuniform nanostructure state of the massive samples. Various structure investigations (complementing each other) give us a possibility to understand the high pressure synthesis peculiarities of the MgB<sub>2</sub> material. The existence of two phases in the massive superconducting material (synthesized under high pressures) does not create more difficulties for fundamental investigations but gives some advantageous for realization of applied tasks in the field of the large current density increase.

**Keywords:** magnesium diboride, high pressure synthesis, nanostructural inclusions, critical current density

**Fig. 1.** Magnetic field dependences of the critical current density  $j_c$  of the samples synthesized at 2 GPa for 1 h from Mg and B, taken in the MgB<sub>2</sub> ratio: *a* – from B(I) at 1050°C (■) and from B(II) at 600°C (□); *b* – from B(I) at 1050°C (■) and at 800°C (□); *c* – from B(I) with 10 mass% SiC at 1050°C (■) and from B(II) at 600°C (□); *d* – from B(III) with 10 mass% Ti at 1050°C (■) and at 800°C (□). Working temperature *T*, K: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33, 6 – 35

**Fig. 2.** Composition images (backscattering electron images) of HPS MgB<sub>2</sub>-based materials synthesized from Mg and B taken in MgB<sub>2</sub> stoichiometry at 2 GPa for 1 h: *a*, *б* – from B(III) at 800 and 1050°C, respectively; *в* – from B(III) with 10 mass% Ti at 800°C; *г* – from B(III) with 10 mass% Ta at 1050°C; *д*, *е* – from B (III) with 10 mass% Ti at 1050°C under different magnification; *ж*, *з* – from B(I) with 10 mass% SiC at 1050°C under different magnification

**Fig. 3.** Backscattering electron image and analysis of elements distribution over the area of the HPS MgB<sub>2</sub>-based sample from Mg and B(III) with 10 mass% of Ti taken in MgB<sub>2</sub> stoichiometry at 2 GPa, 1050°C, for 1 h: *a* – electron image; *б*, *в*, *г* – distribution of boron, oxygen and magnesium, respectively. The brighter area, the higher is amount of the studied element

**Fig. 4.** X-ray patterns of the MgB<sub>2</sub> sample synthesized from B(I) with 10 mass% SiC (*a*) and without (*б*): ■ – MgB<sub>2</sub>, ● – MgO, ◆ – SiC, ▲ – MgB<sub>12</sub>

**Fig. 5.** Experimental data of the HPS Mg–B based sample synthesized from Mg and B taken in 1:8 ratio at 2 GPa, 1200°C for 1 h: *a* – backscattering electron images; *б* – magnetic field dependence of critical current density  $j_c$  of the sample at different temperatures  $T$ , K: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33, 6 – 35; *в* – X-ray patterns of the sample: 1, 2, 3 – phase reflexes of MgB<sub>2</sub>, MgO, MgB<sub>12</sub>, respectively (in the insert, the temperature dependence of the sample magnetic susceptibility)

PACS: 75.85.+t, 61.05.cp, 76.30.-v, 75.30.Cr

Т.Н. Тарасенко<sup>1</sup>, З.Ф. Кравченко<sup>1</sup>, А.С. Мазур<sup>1</sup>, В.И. Каменев<sup>1</sup>,  
Н.Е. Письменова<sup>1</sup>, О.Ф. Демиденко<sup>2</sup>, О.В. Игнатенко<sup>2</sup>, Г.И. Маковецкий<sup>2</sup>,  
А.М. Панасевич<sup>2</sup>, К.И. Янушкевич<sup>2</sup>, А.И. Товстолыткин<sup>3</sup>,  
А.Н. Погорелый<sup>3</sup>, Т.И. Полек<sup>3</sup>

### ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{Vi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ): СВЯЗЬ С УСЛОВИЯМИ СИНТЕЗА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

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

<sup>3</sup>Институт магнетизма НАН и МОН Украины  
бульв. Акад. Вернадского, 36-б, г. Киев, 03142, Украина

Статья поступила в редакцию 26 июля 2013 года

*С целью исследования кристаллических и магнитных свойств мультиферроика  $\text{ViMnO}_3$ , разбавленного лантаном, синтезирована серия образцов  $\text{Vi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) методом соосаждения гидроокисей. Использовались два режима синтеза в твердой фазе: I – прессование при  $P = 0.2 \text{ GPa}$  и обжиг при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (20 h) и II – компактирование при  $P = 4 \text{ GPa}$  и  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (60 s). При синтезе I составы с  $x = 0.2$  и  $0.4$  имеют псевдокубическую  $R\bar{3}m$ -структуру (как у  $\text{LaMnO}_3$ ), а образец с  $x = 0.6$  – моноклинную  $C2$ -структуру (как у  $\text{ViMnO}_3$ ). Магнитные и резонансные исследования в диапазоне  $77 \leq T \leq 850 \text{ K}$  показали, что в образцах I магнитное упорядочение отсутствует. Из зависимостей обратной интенсивности электронного спинового резонанса (ЭСР) от температуры для всех образцов оценено значение парамагнитной температуры Кюри ( $51 \leq \theta \leq 61 \text{ K}$ ). Условия синтеза II оказались оптимальными для получения ферромагнитного (ФМ)  $\text{Vi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$  ( $T_C = 105 \text{ K}$ ), удельная намагниченность  $\sigma(T)$  которого при  $100 \text{ K}$  на два порядка превышает  $\sigma$  остальных образцов. Предполагается наличие ФМ-кластеров в этом составе при  $T_C < T < T^*$  (где  $T^* \approx 510 \text{ K}$  – температура потери ближнего магнитного порядка).*

**Ключевые слова:** нанопорошки, мультиферроики, висмут-лантановые манганиты, моноклинная структура, псевдокубическая структура, магнитные свойства, электронный спиновый резонанс

*З метою дослідження кристалічних і магнітних властивостей мультиферроїка  $\text{ViMnO}_3$ , розведеного лантаном, синтезовано серію зразків  $\text{Vi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) мето-*

© Т.Н. Тарасенко, З.Ф. Кравченко, А.С. Мазур, В.И. Каменев, Н.Е. Письменова, О.Ф. Демиденко, О.В. Игнатенко, Г.И. Маковецкий, А.М. Панасевич, К.И. Янушкевич, А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, Т.И. Полек, 2013



дом співсадженья гідроксидів. Використовано два режими синтезу в твердій фазі: I – пресування при  $P = 0.2 \text{ GPa}$  та випал при  $800^\circ\text{C}$  (20 h) і II – компактування при  $P = 4 \text{ GPa}$  та  $T = 1000^\circ\text{C}$  (60 s). При синтезі I склади з  $x = 0.2$  і  $0.4$  мають псевдокубічну  $R\text{m}3\text{m}$ -структуру (як у  $\text{LaMnO}_3$ ), а зразок  $x = 0.6$  – моноклінну  $C2$ -структуру (як у  $\text{BiMnO}_3$ ). Магнітні та резонансні дослідження в діапазоні  $77 \leq T \leq 850 \text{ K}$  показали, що у зразках I магнітне упорядкування відсутнє. Із залежностей зворотної інтенсивності електронного спінового резонансу (ЕСР) від температури для всіх зразків оцінено значення парамагнітної температури Кюри ( $51 \leq \theta \leq 61 \text{ K}$ ). Умови синтезу II виявились оптимальними для отримання ферромагнітного (ФМ)  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$  ( $T_C = 105 \text{ K}$ ), питома намагніченість  $\sigma(T)$  якого при  $100 \text{ K}$  на два порядки перевищує  $\sigma$  решти зразків. Передбачається наявність ФМ-кластерів у цьому складі при  $T_C < T < T^*$ , де  $T^* \approx 510 \text{ K}$  – температура втрати ближнього магнітного порядку.

**Ключові слова:** нанопорошки, мультифероїки, вісмут-лантанові манганіти, моноклінна структура, псевдокубічна структура, магнітні властивості, електронний спіновий резонанс

## 1. Введение

Твердые растворы на основе мультиферроика  $\text{BiMnO}_3$  и антиферромагнетика (АФМ)  $\text{LaMnO}_3$  являются примером систем с сильной взаимосвязью магнитных и электрических свойств. Изучение их представляет научный и практический интерес. Разбавленный лантаном манганит висмута может быть использован в качестве магнитного изолирующего барьера спиновых фильтров [1]. Оба манганита обладают структурой перовскита, однако для структуры  $\text{BiMnO}_3$  характерны моноклинные, а для  $\text{LaMnO}_3$  – орторомбические (или ромбоэдрические) искажения.

$\text{BiMnO}_3$  – мультиферроик с температурами ФМ-упорядочения  $T_C = 100 \text{ K}$  и ферроэлектрического упорядочения  $\sim 750\text{--}780 \text{ K}$  [2–4]. Искажения перовскитовой структуры  $\text{BiMnO}_3$  вызваны сильной поляризацией ионов висмута и ян-теллеровской природой активных ионов марганца.

$\text{LaMnO}_3$  является диэлектриком и слоистым АФМ с температурой Нееля  $T_N = 140 \text{ K}$ , в котором соседние ФМ-слои ионов  $\text{Mn}^{3+}$  упорядочены антиферромагнитно (структура  $A$ -типа). Вследствие нестехиометрии по кислороду часть ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  конвертируется в  $\text{Mn}^{4+}$ , а электронный двойной обмен  $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$  при определенных соотношениях концентраций трех- и четырехвалентных ионов марганца делает энергетически выгодным формирование ФМ-фазы [5–7]. В рамках модели сверхобменных взаимодействий переход АФМ–ФМ в манганитах, наблюдающийся при увеличении концентрации четырехвалентных ионов марганца, связывается с разрушением статического упорядочения  $d_z^2$ -орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$  [8].

Цель работы – изучение влияния условий синтеза на кристаллическую структуру и магнитные свойства мультиферроика  $\text{BiMnO}_3$ , разбавленного лантаном, в том числе составов, подверженных воздействию квазигидростатических давлень при синтезе из наноразмерных порошков.

## 2. Синтез образцов и методики эксперимента

Серия твердых растворов системы  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) синтезирована методом совместного осаждения гидроокисей. Методика синтеза подобна описанной в работе [9] при получении нанопорошков  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$  и  $\text{BiMnO}_3$ . Для достижения кристаллической однофазности исходные нанопорошки ( $\sim 90$  nm) подвергали двум способам обработки: I – прессованию в таблетки в форме параллелепипеда размерами  $5 \times 5 \times 15$  mm (при давлении в пресс-форме  $P = 0.2$  GPa) и обжигу при  $800^\circ\text{C}$  (20 h); II – компактированию в аппаратах высокого давления в течение 60 s при  $P = 4$  GPa и  $1000^\circ\text{C}$ . Подобное компактирование нанопорошков  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.8$  и  $1.0$ ) дало хороший результат при  $750^\circ\text{C}$  и  $P = 5$  GPa [9]<sup>1</sup>.

Кристаллическая структура и фазовый состав полученных твердых растворов изучены методом рентгенографического анализа на порошках в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в режиме набора информации по точкам. Время набора информации в точке составляло  $\Delta t = 3$  s, шаг сканирования по углу  $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$ .

Для получения спектров электронного парамагнитного резонанса использован спектрометр ELEXSYS E500 (Bruker BioSpin GmbH, Germany) с рабочей частотой  $\nu = 9.44$  GHz. Образцы для резонансных исследований вырезали в форме пластин со сторонами  $8 \times 4.5 \times 1.5$  mm. Спектры ЭСР всех составов I, синтезированных в данной работе, изучены в интервале температур 100–320 K. Исследования выполнены при двух ориентациях внешнего магнитного поля: 1) параллельно наибольшей грани пластины и 2) перпендикулярно ей.

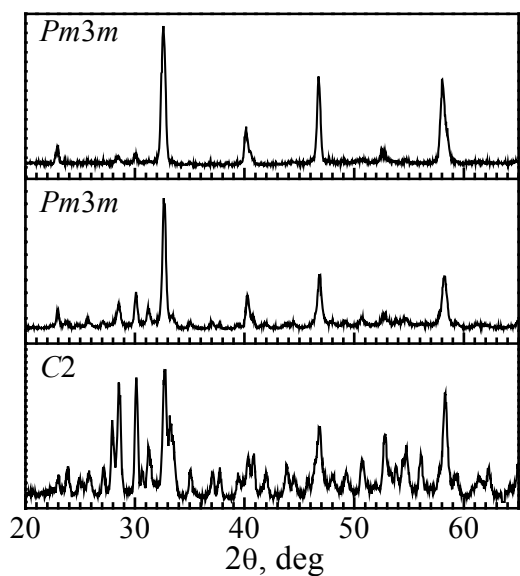
Удельная намагниченность и магнитная восприимчивость составов I и II изучены в диапазоне температур 90–850 K пондеромоторным методом.

## 3. Результаты эксперимента и обсуждение

### 3.1. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования показали, что для всех составов характерна структура деформированного перовскита. На рис. 1 представлены рентгенодифрактограммы системы  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.2, 0.4$  и  $0.6$ ) при комнатной температуре. Кристаллическая структура составов I с  $x = 0.2$  и  $0.4$  соответствует псевдокубической пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ . Состав  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$  при синтезе I имеет моноклинную  $C2$ -структуру (как у  $\text{BiMnO}_3$ ). На поверхности всех составов, кроме  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ , при синтезе II наблюдалось выделение фракции белого цвета. Было выдвинуто предположение, что это непрореагировавший оксид лантана, поскольку из использованных компонентов для синтеза белый цвет имеет только нанопорошок  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

<sup>1</sup> В [9] ошибочно указано значение давления при компактировании 50 GPa.



**Рис. 1.** Рентгенодифрактограммы  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  (I) с  $x = 0.2$  (а),  $0.4$  (б) и  $0.6$  (в) в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении при комнатной температуре

750°C для  $\text{BiMnO}_3$  [9]. Условия обработки II исходных нанопорошков оказались оптимальными для получения состава  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ , удельная намагниченность  $\sigma$  которого при низких температурах на два порядка превосходит  $\sigma$  образцов  $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ , что будет подробно описано в подразделе 3.3.

### 3.2. Резонансные ЭСР-исследования системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$

Электронный спиновый резонанс является информативным методом исследования магнитного фазового состава материалов со сложными видами магнитного упорядочения, особенно в областях, характеризующихся сосуществованием двух или нескольких различных магнитных фаз [10–12].

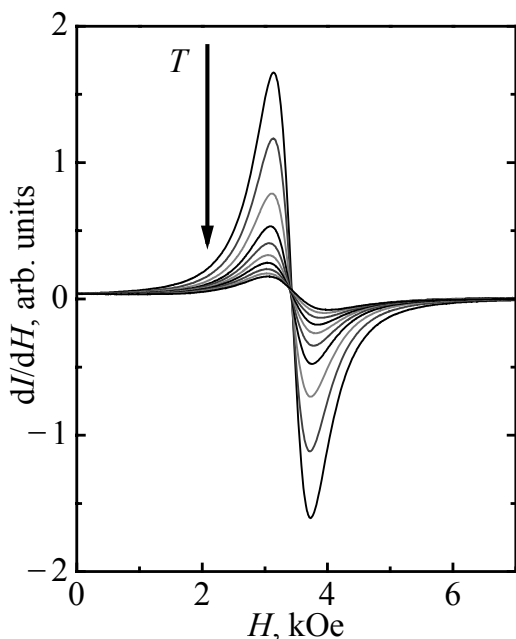
Для парамагнитной фазы замещенных манганитов интенсивность поглощения  $I$  как функция внешнего магнитного поля  $H$  представляет собой одиночную симметричную линию [11,12]. Резонансное поле  $H_0$  является функцией частоты электромагнитной волны  $\nu$  и эффективного  $g$ -фактора ( $g_{\text{eff}}$ ):

$$H_0 = \hbar\nu / (g_{\text{eff}} \mu_B),$$

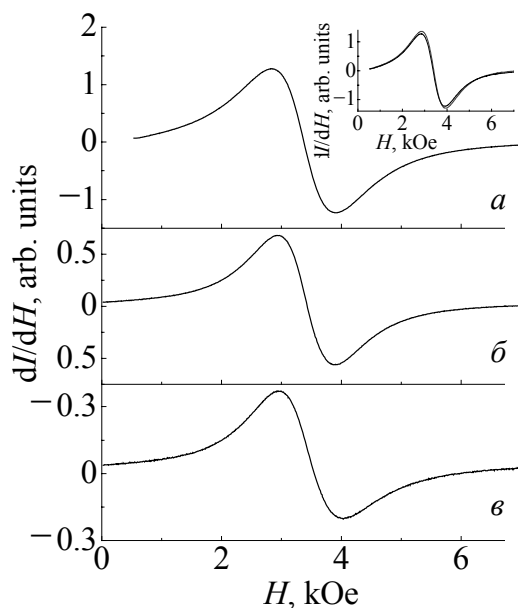
где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\mu_B$  – магнетон Бора [13]. В замещенных манганитах  $g_{\text{eff}}$  обычно принимает значения, близкие к 2, т.е. к  $g$ -фактору свободного электрона [10,12,14,15].

На рис. 2 представлены характерные спектры ЭСР образца I  $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$  при разных температурах. Спектры ЭСР как при параллельной, так и перпендикулярной ориентации магнитного поля представляют собой одиноч-

Ввиду удачного опыта компактирования составов с большим содержанием висмута и синтеза однофазных составов [9] сделан вывод: в зависимости от содержания висмута для каждого состава  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  нужно подбирать соответствующие условия компактирования. Для получения чистого  $\text{LaMnO}_3$  нет необходимости в применении высоких давлений, однако с увеличением содержания висмута значение давления при компактировании нанопорошковых твердых растворов  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  должно расти от атмосферного (для  $\text{LaMnO}_3$ ) до 4 GPa (для  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ ) и 5 GPa (для  $\text{BiMnO}_3$ ). При этом температура синтеза должна постепенно снижаться от 1100°C для  $\text{LaMnO}_3$  до



**Рис. 2.** ЭСР-спектры  $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$  (I) для параллельной ориентации поля в широком интервале температур  $T$ , К: 1 – 111.2, 2 – 129.3, 3 – 148.5, 4 – 169.0, 5 – 190.9, 6 – 211.8, 7 – 231.5, 8 – 249.1, 9 – 268.4, 10 – 288.7



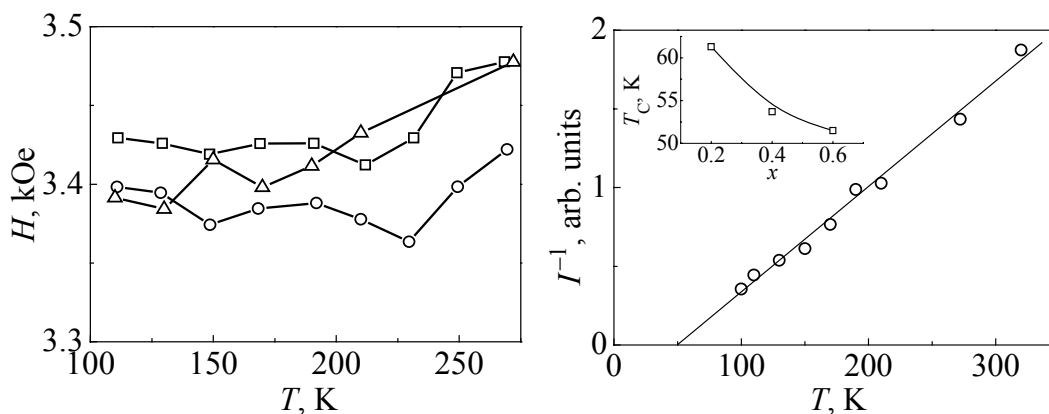
**Рис. 3.** Типовые ЭСР-спектры  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$  (I) для параллельной ориентации магнитного поля при  $T = 100$  К (а), 190 К (б), 272 К (в). На вставке: линии резонансного поглощения при температуре 100 К для перпендикулярной (---) и параллельной (—) ориентаций магнитного поля

ную линию резонансного поглощения. Из зависимостей рис. 2 следует, что резонансное поле практически не изменяется и составляет около 3.4 кОе. При повышении температуры интенсивность резонансного поглощения уменьшается, что свойственно парамагнетикам [13]. Подобные спектры ЭСР получены для системы  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.4$  и  $0.6$ ). Изменения ширины и положения резонансной линии в зависимости от температуры не наблюдаются.

Зависимость ЭСР-спектра состава  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$  (I) при конкретных температурах представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, кривые для обеих ориентаций практически совпадают, т.е. ЭСР-спектр не зависит от ориентации образца в магнитном поле. Это также свидетельствует об отсутствии магнитоупорядоченного состояния.

Температурные зависимости резонансных полей составов системы  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  показаны на рис. 4. Установлено, что значение резонансного поля не изменяется с изменением концентрации Bi, а также практически не зависит от температуры и составляет  $\sim 3.4$  кОе. Это также свидетельствует об отсутствии в исследуемых составах фаз с магнитным упорядочением [10,11].

Зависимость обратной интенсивности ЭСР от температуры позволяет оценить температуру магнитного фазового перехода. В работах [16–18] показано, что интенсивность электронного парамагнитного резонанса связана с магнитной восприимчивостью, которая, в свою очередь, зависит от температуры по закону Кюри–Вейсса.



**Рис. 4.** Зависимость резонансного поля от температуры для образцов  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  (I):  $\square - x = 0.2$ ,  $\circ - 0.4$ ,  $\triangle - 0.6$

**Рис. 5.** Зависимость обратной интенсивности ЭСР от температуры для образца  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$  (I). На вставке показана зависимость парамагнитной температуры Кюри от концентрации висмута

На рис. 5 представлена зависимость обратной интенсивности ЭСР-спектров от температуры состава  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ . Экспериментальные точки зависимости аппроксимируются прямой. Пересечение этой прямой с осью абсцисс дает приблизительное значение парамагнитной температуры Кюри  $\theta$ . Из зависимостей  $\Gamma^{-1}(T)$  оценено значение  $\theta$  для всех составов (51–61 К) (вставка к рис. 5). Все твердые растворы серии I  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ), полученные из спрессованных и спеченных при  $800^\circ\text{C}$  нанопорошков, имеют положительное значение парамагнитной температуры Кюри. С ростом концентрации  $\text{Bi}$   $x$  температура фазового перехода снижается, а разница температур для составов с  $x = 0.2$  и  $0.6$  составляет  $\sim 10$  К.

### 3.3. Изучение удельной намагниченности и магнитной восприимчивости системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$

Изучение температурной зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости составов I также не выявило наличия магнитного упорядочения в отличие от этой зависимости для образцов таких же составов, полученных методом твердофазного синтеза [19].

На рис. 6 приведены температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma(T)$  и обратной величины магнитной восприимчивости  $1/\chi(T)$  образцов серии II составов  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6$ ). Здесь же представлены зависимости  $\sigma(T)$  и  $1/\chi(T)$  для образцов с  $x = 0.8$  и  $1.0$  [9]. Удельная намагниченность образца состава II  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ , полученного при давлении 4 ГПа и температуре  $1000^\circ\text{C}$ , на два порядка превышает намагниченность остальных образцов. Его температура Кюри, определенная по методу термодинамических коэффициентов как точка пересечения линейной части зависимости  $\sigma^2(T)$  с осью температур, составляет 125 К. Однако для магнитно-неоднородных систем, како-

выми являются манганиты, содержащие и ФМ-, и АФМ-фазу, такой подход не вполне корректен. В данном случае более приемлемо определение  $T_C$  из производной удельной намагниченности  $\sigma(T)$  по температуре. Температура  $T_C$ , при которой происходит наиболее резкое уменьшение  $\sigma(T)$  состава  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ , составляет 105 К. Также определена величина температуры Кюри составов с  $x = 0.2$  и 0.6. Метод термодинамических коэффициентов дает значения  $T_C = 153$  и 218 К для  $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$  соответственно. Из соотношения  $\partial\sigma(T)/\partial T$  для тех же составов  $T_C = 100$  и 131 К.

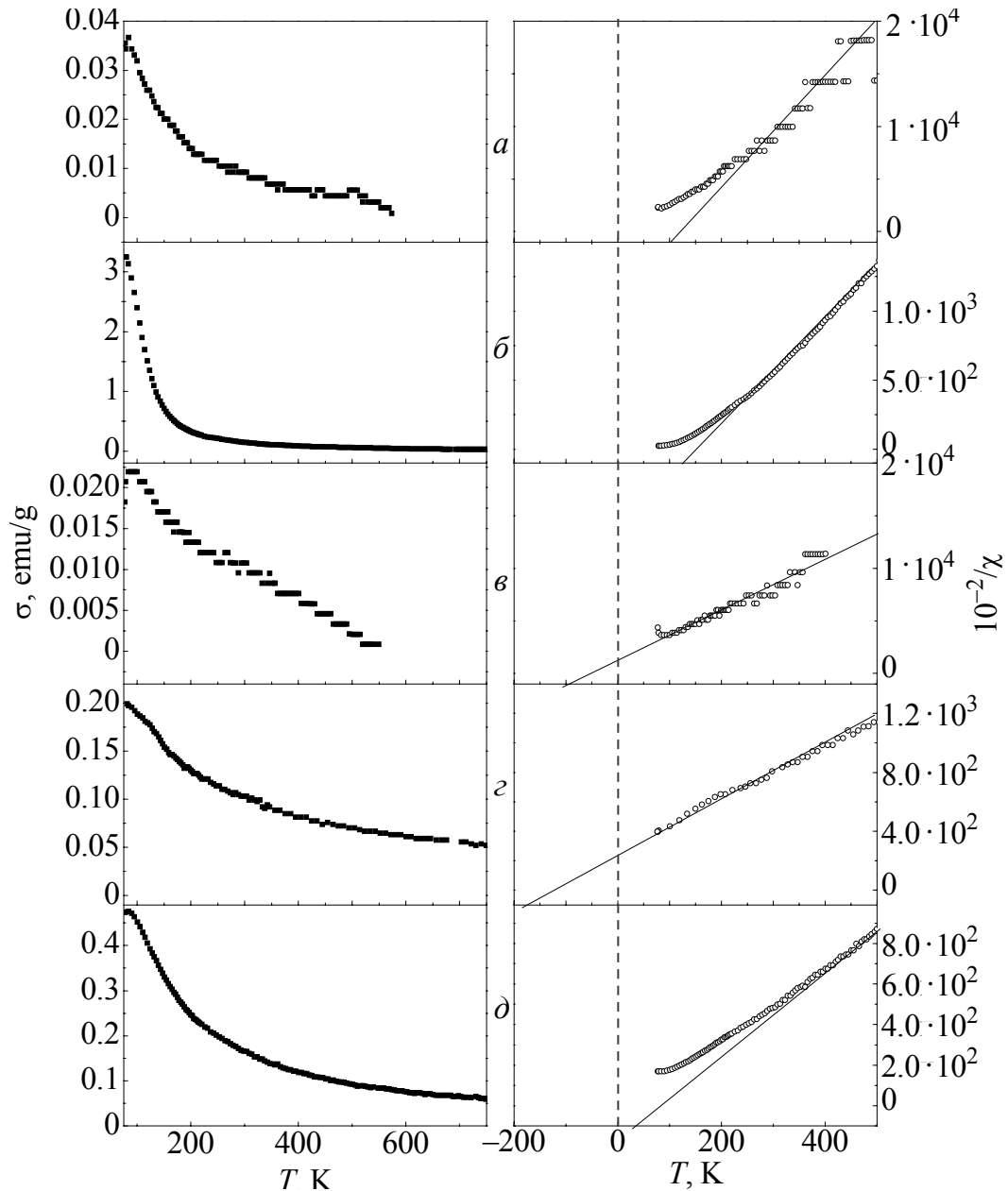


Рис. 6. Температурные зависимости  $\sigma$  и  $\chi^{-1}$  компактов II образцов системы  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ : а -  $x = 0.2$ , б - 0.4, в - 0.6, з - 0.8, д - 1.0

Установлено, что для всех синтезированных составов выполняется закон Кюри–Вейсса  $\chi(T) = C/(T - \theta)$ . Парамагнитная температура Кюри  $\theta$  является параметром, знак которого определяет преимущественный характер обменной связи между магнитоактивными атомами. Из зависимостей рис. 6 следует, что у составов  $\text{Bi}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{MnO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{MnO}_3$  знак  $\theta$  отрицателен, т.е. в этих составах преобладает АФМ-обмен. Это предсказуемо, поскольку орбитально-упорядоченное состояние, которое обуславливает ферромагнетизм манганита висмута  $\text{BiMnO}_3$ , очень чувствительно к допированию [20]. При одинаковой валентности висмута и лантана (+3) и близости величин ионных радиусов ( $r(\text{Bi}^{3+}) = 1.24 \text{ \AA}$  и  $r(\text{La}^{3+}) = 1.22 \text{ \AA}$ ) [2] строение их внешних электронных оболочек существенно различается. При образовании твердых растворов  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  на внешней электронной оболочке иона  $\text{Bi}^{3+}$ , в отличие от иона  $\text{La}^{3+}$ , остается изолированная пара  $6s^2$ -электронов. Замещение иона  $\text{Bi}^{3+}$  ионом  $\text{La}^{3+}$  приводит к орбитальному разупорядочению [4,20] и фрустрации магнитного упорядочения, свойственного  $\text{BiMnO}_3$ . Уже при малых концентрациях замещения моноклинная структура  $C2$  становится орбитально-разупорядоченной [20]. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{La}^{3+}$  приводит к проявлению магнитного упорядочения, характерного для стехиометрического манганита лантана  $\text{LaMnO}_3$ .

При высоких температурах ( $T \gg T_C$ ) состав  $\text{Bi}_{0,4}\text{La}_{0,6}\text{MnO}_3$  (II) обладает удельной намагненностью  $\sigma > 0.1 \text{ emu/g}$  (рис. 7). Из зависимостей  $\sigma(T)$  и  $1/\chi(T)$  следует, что он является магнитно-неоднородным. При этом зависимость  $1/\chi(T)$  имеет вид, характерный для ферромагнетика, в котором дальний магнитный порядок разрушен, а ближний еще сохраняется. На зависимости  $1/\chi(T)$  можно выделить два прямолинейных участка, продолжения которых до пересечения с осью температур дают значения парамагнитной температуры Кюри  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , причем  $\theta_2 > \theta_1 > 0$ . Анализ поведения температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости в парамагнитной области показывает, что обменное взаимодействие в высокотемпературной

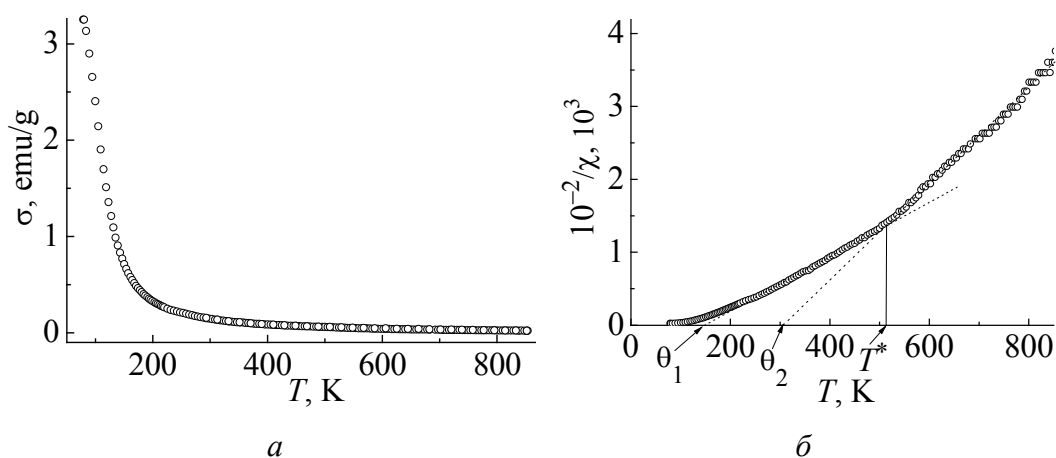


Рис. 7. Температурные зависимости  $\sigma$  (а) и  $\chi^{-1}$  (б) образца  $\text{Bi}_{0,4}\text{La}_{0,6}\text{MnO}_3$  (II)

области ( $T_C < T < T^*$ , где  $T^* \approx 510$  К) является ферромагнитным ( $\theta_2 > 0$ ). Значение  $T^* \approx 510$  К можно считать температурой исчезновения ближнего магнитного порядка [11]. В интервале температур  $T_C < T < T^*$  реализуется смешанное магнитное состояние – ФМ-кластеры в парамагнитной матрице. При  $T < T_C$  имеет место упорядочение ФМ-кластеров, однако при этом величина парамагнитной температуры Кюри  $\theta_1 < \theta_2$ . Это объясняется тем, что с понижением температуры реализуется смешанное состояние: ФМ-фаза сосуществует с АФМ-фазой.

Сосуществование этих фаз характерно для редкоземельных манганитов. Согласно модели Нагаева [21] фазовое расслоение обусловлено тем, что для свободных носителей заряда ФМ-упорядочение магнитных моментов более предпочтительно по сравнению с АФМ-упорядочением. Причиной формирования кластеров является образование пар ионов  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$ , взаимодействующих посредством ФМ «двойного обмена». Пока концентрация кластеров невелика, они не взаимодействуют между собой. Поэтому обменные магнитные взаимодействия возможны только внутри кластеров. АФМ-упорядочение в матрице формируется благодаря обмену  $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ , более слабому по сравнению с ФМ-обменом  $Mn^{4+}-Mn^{3+}$ . С ростом температуры дальний АФМ-порядок разрушается гораздо быстрее, чем ближний ФМ-порядок в кластерах. Таким образом, при  $T > T_C$  может реализоваться состояние «ФМ-кластеры в ПМ-матрице». Существование устойчивых ФМ-кластеров при температурах выше  $T_C$  в манганитах подтверждено исследованиями ЯМР на ядрах  $^{139}La$  [22], нейтронной дифракции [23,24], магнитной восприимчивости и деполяризации поляризованных нейтронов [25]. Важность учета магнитной кластеризации в манганитах при температурах, превышающих  $T_C$  в два раза, обсуждается в статье [26].

Анализ зависимостей  $\sigma(T)$  и  $1/\chi(T)$  состава  $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$  свидетельствует о наличии малых величин намагниченности при комнатных температурах и выше. В работах [27,28] показано, что редкоземельные манганиты проявляют свойства мультиферроиков при комнатной температуре. При  $T < T^*$  появляются неоднородные состояния в виде наноразмерных кластеров, которые имеют ФМ-упорядочение. Значение температуры  $T^*$  состава  $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$  достаточно близко к значению температуры ферроэлектрического перехода в  $BiMnO_3$ , которое составляет  $\sim 750-780$  К [2,3]. Если экспериментальные исследования покажут, что состав  $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$  подобно  $BiMnO_3$  обладает ферроэлектрическим упорядочением при высоких температурах и области существования ферроэлектрической фазы и «температурного окна»  $T_C < T < T^*$  перекрываются, то можно говорить о высокотемпературном состоянии мультиферроика  $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$ , при котором ФМ-упорядочение будет проявляться как наноферроик (наноферромагнетик) [29]. В таком случае  $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$  будет представлять еще больший интерес, чем чистый мультиферроик  $BiMnO_3$ , который таковым является лишь при температурах ни-



же 100 К, где он упорядочен как ферроэлектрически, так и ферромагнитно. Чтобы это предположение подтвердить, необходимо провести исследования на наличие в  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ферроэлектрического упорядочения в диапазоне температур, включающем интервал  $T_C < T < T^*$ . Для этого необходимо изучить особенности диэлектрической восприимчивости и поляризации в широком интервале температур.

#### 4. Основные результаты и выводы

Осуществлен синтез составов системы  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.2, 0.4$  и  $0.6$ ) методом совместного осаждения гидроокисей. Исходные нанопорошки подвергались двум способам обработки: I – прессованию при  $P = 0.2$  GPa и обжигу при  $800^\circ\text{C}$  (20 h); II – компактированию при  $P = 4$  GPa и  $1000^\circ\text{C}$  (60 s). Рентгенодифракционные исследования показали, что  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$  обладает моноклинной структурой (P.G.: C2) подобно мультиферроику  $\text{BiMnO}_3$ . Составы  $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$  имеют псевдокубическую структуру перовскита  $Pm\bar{3}m$ . В твердых растворах, синтезированных по методике I, магнитного упорядочения не обнаружено, что подтверждено результатами магнитных и резонансных ЭСР-исследований. Из зависимостей обратной интенсивности ЭСР от температуры для всех образцов оценено значение парамагнитной температуры Кюри, лежащее в интервале 51–61 К.

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать вывод: воздействие высоких давлений и температур при получении компактов из нанопорошков приводит к проявлению магнитного упорядочения в составе  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$  ( $T_C = 105$  К), удельная намагниченность которого на два порядка превосходит  $\sigma$  составов  $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ ; спиновые корреляции в составе  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ , обуславливающие ближний ФМ-порядок, сохраняются до 510 К; состав  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$  характеризуется наличием ФМ-кластеров, т.е. является наноферромагнетиком [29] в «температурном окне»  $T_C < T < T^*$ , где  $T^* \approx 510$  К – температура зарождения кластеров [11].

Если подобно неразбавленному манганиту висмута состав  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$  обладает ферроэлектрическими свойствами, то можно говорить о новом состоянии мультиферроика, при котором ФМ-упорядочение будет проявляться как наноферроик [29]. Для выяснения этого обстоятельства нужны дополнительные исследования.

1. M. Gajek, M. Bibes, M. Varela, J. Fontcuberta, G. Herranz, S. Fusil, K. Bouzehouane, A. Barthélémy, and A. Fert, *J. Appl. Phys.* **99**, 08E504 (2006).
2. T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **145**, 639 (1999).
3. A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A.R. Raju, Y.S. Zhao, A.K. Cheetham, and C.N.R. Rao, *Solid State Commun.* **122**, 49 (2002).

4. *A. Moreira dos Santos, A.K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C.N.R. Rao*, Phys. Rev. **B66**, 064425 (2002).
5. *J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, R.B. Helmholtz, H.W. Zandbergen*, J. Solid State Chem. **110**, 100 (1994).
6. *J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke*, J. Solid State Chem. **110**, 109 (1994).
7. *J. Töpfer, J.B. Goodenough*, J. Solid State Chem. **130**, 117 (1997).
8. *Д. Гуденаф*, Магнетизм и химическая связь, Металлургия, Москва (1968).
9. *Т.Н. Тарасенко, З.Ф. Кравченко, В.И. Каменев, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, О.В. Игнатенко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич*, ФТВД **20**, № 4, 69 (2010).
10. *A.I. Tovstolytkin, A.M. Pogorily, Yu.I. Dzhezherya, V.V. Dzyublyuk, D.J. Mapps*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 386003 (2009).
11. *E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
12. *A. Tovstolytkin, A. Pogorily, I. Lezhnenko, A. Matviyenko, D. Podyalovskii, and V. Kravchik*, Phys. Solid State **45**, 1952 (2003).
13. *Г. Гуревич, Г.А. Мелков*, Магнитные колебания и волны, Наука, Москва (1994).
14. *T.L. Phan, N.D. Tho, M.H. Phand, N.D. Ha, N. Chau, and S.C. Yu*, Physica **B371**, 317 (2006).
15. *Yu.I. Dzhezherya and A.I. Tovstolytkin*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 246212 (2007).
16. *M. Tovar, M.T. Causa, G. Ibanez, C.A. Ramos, A. Butera, F. Rivadulla, B. Alascio, S.B. Oseroff, S.-W. Cheong, X. Obradors, and S. Piñol*, J. Appl. Phys. **83**, 7201 (1998).
17. *J. Joshi, K. Sarathy, A. Sood, S.V. Bhat, and C.N.R. Rao*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 2869 (2004).
18. *H.P. Yang, L. Shi, S.M. Zhou, J.Y. Zhao, L.F. He, and Y.B. Jia*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 046002 (2009).
19. *А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорельый, Д.И. Подъяловский, Т.И. Полек, Т.Н. Тарасенко, В.И. Каменев, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич*, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **9**, 115 (2011).
20. *A.A. Belik*, Sci. Technol. Adv. Mater. **12**, 044610 (2011).
21. *E.L. Nagaev*, Physics – Uspekhi **39**, 781 (1996).
22. *V.V. Matveev, E. Ylinen, V.S. Zakhvalinskii, and R. Laiho*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 226209 (2007).
23. *V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, E.V. Pomjakushina, K. Conder, and A.M. Balagurov*, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 115601 (2010).
24. *M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong*, Nature **399**, 560 (1999).
25. *В.А. Рыжов, П.Л. Молканов, А.В. Лазута, В.В. Рунов, В.П. Хавронин, И.О. Троянчук*, Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1537 (2010).
26. *M.T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro, F. Prado, G. Ibañez, C.A. Ramos, A. Butera, B. Alascio, X. Obradors, S. Piñol, Y. Tokura, S.B. Oseroff*, Phys. Rev. **B58**, 3233 (1998).
27. *C.R. Serrao, A. Sundaresan, and C.N.R. Rao*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 496217 (2007).
28. *Р.Ф. Мамин, Т. Игами, Ж. Мартон, С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков*, Письма в ЖЭТФ **86**, 731 (2007).
29. *М.Д. Глинчук, А.В. Рогуля*, Наноферроики, Наукова думка, Киев (2010).

*T.N. Tarasenko, Z.F. Kravchenko, A.S. Mazur, V.I. Kamenev, N.E. Pismenova, O.F. Demidenko, O.V. Ignatenko, G.I. Makovetskii, A.M. Panasevich, K.I. Yanushkevich, A.I. Tovstolytkin, A.M. Pogorily, T.I. Polek*

PECULIARITIES OF MAGNETIC PROPERTIES OF THE  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) SYSTEM: CONNECTION WITH THE CONDITIONS OF THE SYNTHESIS UNDER PRESSURE

Solid solutions based on  $\text{BiMnO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$  are examples of the systems with a strong relationship of the magnetic and electrical properties. Both manganites have a perovskite structure:  $\text{BiMnO}_3$  is a multiferroic with the temperature of ferromagnetic ordering  $T_C = 100$  K, the temperature of ferroelectric ordering  $\sim 750\text{--}780$  K and monoclinic structure, and  $\text{LaMnO}_3$  is an antiferromagnetic ( $T_N = 140$  K) with orthorhombic structure.

The synthesis of polycrystalline compounds of the  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  system ( $x = 0.2, 0.4$  and  $0.6$ ) with the dispersion of powder grains up to  $\sim 90$  nm was performed by coprecipitation of the hydroxides. The powders of the compounds with the concentration  $x = 0.2, 0.4, 0.6$  (sample I) have been pressed at 0.2 GPa and calcinated at  $800^\circ\text{C}$  (20 h). The powders of the same compounds (samples II) have been compacted at  $1000^\circ\text{C}$  and  $P = 4$  GPa (60 s). X-ray diffraction studies showed that all compounds had distorted perovskite structure. The crystal structure of the solid solutions with  $x = 0.2$  and  $0.4$  is identified as the  $Pm\bar{3}m$  pseudocubic space group, and  $x = 0.6$  is associated with the  $C2$  monoclinic one (like  $\text{BiMnO}_3$ ).

The results of magnetic (measurements of specific magnetization and magnetic susceptibility) and resonance (electron spin resonance (ESR)) tests have demonstrated the absence of magnetically ordered phase in samples I. With increasing temperature, the intensity of the ESR resonance absorption is reduced, which is typical for paramagnetics. The value of the resonant field ( $\approx 3400$  Oe) does not change with increasing concentration  $x$  and is not practically dependent on the temperature. The width and the position of the resonance line is the same for the perpendicular and parallel orientations of the magnetic field. The value of the paramagnetic Curie temperature was estimated on the basis of the temperature dependences of inverse intensity of ESR. The value of the specific magnetization of the  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$  compact (II) ( $T_C = 105$  K) is about 100 times more than the value of specific magnetization of the rest of compounds. The presence of ferromagnetic clusters in the  $T_C < T < T^*$  temperature range is assumed.

**Keywords:** nanopowders, multiferroics, bismuth-lanthanum manganites, monoclinic structure, pseudocubic structure, magnetic properties, electron spin resonance

**Fig. 1.** X-ray diffractograms of  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  (I) with  $x = 0.2$  (a),  $0.4$  (b) and  $0.6$  (c) in  $\text{Cu } K_\alpha$  radiation at room temperature

**Fig. 2.** ESR spectra of  $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$  (I) for the parallel orientation of the field in a wide temperature range  $T$ , K: 1 – 111.2, 2 – 129.3, 3 – 148.5, 4 – 169.0, 5 – 190.9, 6 – 211.8, 7 – 231.5, 8 – 249.1, 9 – 268.4, 10 – 288.7

**Fig. 3.** Typical ESR spectra of  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$  (I) for the parallel orientation of magnetic field at  $T = 100$  K (a),  $190$  K (b),  $272$  K (c). In the insert: the lines of resonance absorption at the temperature of  $100$  K at the perpendicular orientation of magnetic field (⋯) and the parallel one (—)

**Fig. 4.** Temperature dependence of the resonance field for the  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  (I) samples:  $\square - x = 0.2$ ,  $\circ - 0.4$ ,  $\Delta - 0.6$

**Fig. 5.** Temperature dependence of the inverse intensity of ESR for the  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$  (I) sample. The insert illustrates bismuth concentration dependence of the paramagnetic Curie temperature

**Fig. 6.** Temperature dependences of  $\sigma$  and  $\chi^{-1}$  of the compacts II of the samples of  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ :  $a - x = 0.2$ ,  $\bar{b} - 0.4$ ,  $\bar{c} - 0.6$ ,  $\bar{d} - 0.8$ ,  $\bar{e} - 1.0$

**Fig. 7.** Temperature dependences of  $\sigma$  ( $a$ ) and  $\chi^{-1}$  ( $\bar{b}$ ) of the  $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$  (II) sample

PACS: 62.20.-x

О.М. Супрун, І.С. Білоусов, А.М. Катруша, О.О. Заневський

## ПІДБІР МАТЕРІАЛУ ПІДЛОЖКИ ДЛЯ ЗАКРІПЛЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ПРИ ВИМІРЮВАННІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ТВЕРДОСТІ

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України  
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, Україна

Стаття надійшла до редакції 15 липня 2013 року

*Для визначення механічних властивостей монокристалів алмазу, вироцених методом температурного градієнта, розроблено конструкцію спеціального тримача, що дозволяє їх нерухомо закріпити. Визначено матеріали для виготовлення підложки-утримувача з метою сумісного використання з приладом УИМВ-1 дисків з оксиду цирконію, оксиду магнію та нітриду алюмінію. Дослідження їхніх властивостей і випробування на міцність дозволили встановити, що диски, виготовлені з нітриду алюмінію, найбільш придатні для проведення досліджень при 900 °С.*

**Ключові слова:** алмаз, мікротвердість, механічні властивості, індентування, нітрид алюмінію

*Для определения механических свойств монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента, разработана конструкция специального держателя, позволяющего их неподвижно закрепить. Определены материалы для изготовления подложки-держателя с целью совместного использования с прибором УИМВ-1 дисков из оксида циркония, оксида магния и нитрида алюминия. Исследование их свойств и испытания на прочность позволили установить, что диски, изготовленные из нитрида алюминия, наиболее пригодны для проведения исследований при 900 °С.*

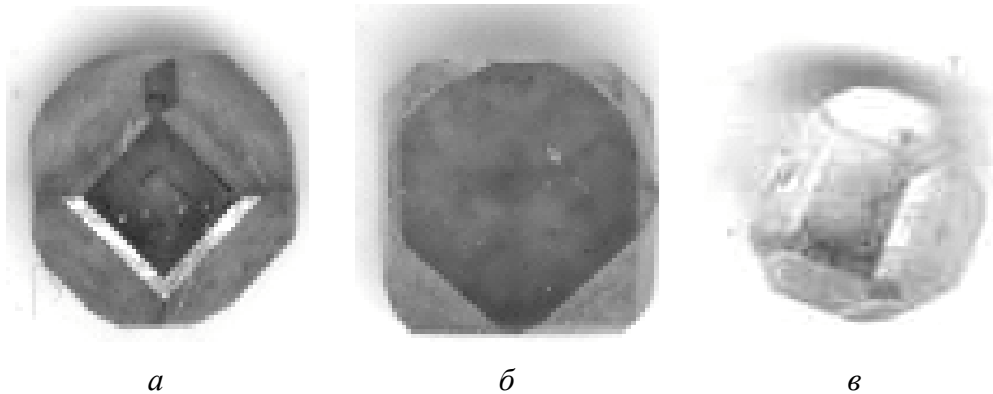
**Ключевые слова:** алмаз, микротвердость, механические свойства, индентирование, нитрид алюминия

Вимірювання мікротвердості надтвердих матеріалів, особливо алмазу, має великий практичний інтерес, оскільки це найбільш швидкий, простий, неруйнівний метод аналізу. Разом з тим даний метод є високочутливим для дослідження механізмів пластичної деформації, старіння, наклепу, відновлення, рекристалізації та інших фазових і структурних перетворень [1]. Тому твердість займає окреме місце серед методів контролю якості та властивостей матеріалів. Результати багатьох досліджень свідчать про те, що мікротвердість матеріалу пов'язана з багатьма механічними та фізичними

характеристиками, у першу чергу з границями міцності, текучості, втоми, з повзучістю й тривалою міцністю. Мікротвердість також взаємопов'язана з деякими магнітними й електричними властивостями.

Вивчення механічних властивостей та механічної поведінки синтетичних алмазів, вирощених методом температурного градієнта, є досить важливим, оскільки дозволяє виявити вплив на механічні властивості різних особливостей росту, зокрема складу ростової системи, тиску, температури, кількості та типу домішок.

Для вивчення механічних характеристик було використано зразки алмазу розмірами 2–4 mm (масою 0.1–0.16 ст), вирощені методом температурного градієнта, з використанням відповідних розчинників [2]. Монокристали алмазу мали кубооктаедричний габітус з незначним розвитком граней ромбо-додекаедра (110) та тетрагонтриоктаедра (311) (рис. 1).

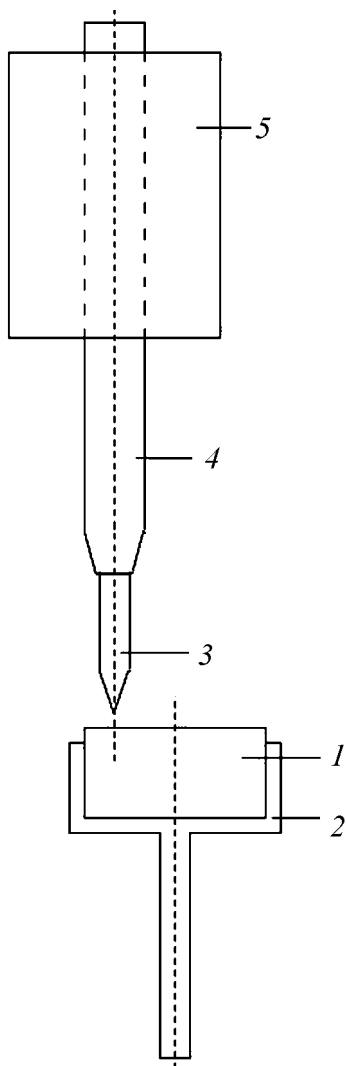


**Рис. 1.** Монокристали алмазу: *a* – типу  $3b$ , масою 0.1 ст; *b* – типу  $1b$ , масою 0.16 ст; *v* – типу  $1a$ , масою 0.14 ст

Дослідження проводили при температурі 900°C з використанням установки УІМВ-1 (рис. 2) [3]. Вимірювання мікротвердості здійснювали методом вдавлення в нагріту поверхню зразків 1 та індентора 3, які за допомогою вертикальних штоків 4 з'єднані з тягарцями 5. Зразки та індентор нагрівали молібденовим нагрівачем. Залишковий тиск повітря в робочій камері при нагріві складав близько 0.0013 Pa. Тягарці опиралися на рухому площадку, при опусканні якої індентор разом з тягарцями опускався на зразки лише під дією сили тяжіння, завдяки чому навантаження відбувалося рівномірно. Вісі індентора та тримача зразків були зміщені одна відносно одної на 5 mm.

Складність вимірювання мікротвердості при високих температурах становить закріплення зразків у тримачі 2 (рис. 2), який має форму диска діаметром 15 mm і висотою 5 mm. Нами була розроблена методика підготовки зразків монокристалів алмазу з їхнім фіксуванням у спеціально розроблених керамічних дисках.

Для виготовлення керамічних дисків було вивчено процес спікання матеріалу тримача зразка з можливістю закріплення в них алмазних кристалів.



**Рис. 2.** Схема комірки установки УІМВ-1 [3]: 1 – диск зі зразками синтетичного алмазу, 2 – тримач диска зі зразками, 3 – алмазний індентор Берковица, 4 – шток, який з'єднує важки з індентором, 5 – тягарці масою 50–1000 г

На запресованих таким чином кристалах синтетичного алмазу типу *Пb*, вирощених методом температурного градієнта, проводили дослідження методом локального навантаження жорстким індентором. За допомогою цього методу було отримано значення твердості по Мейєру, розраховано пружну, пластичну та загальну деформацію, границю текучості, побудовано криву деформації алмазу даного типу [4].

Диски виготовляли з термостійких матеріалів – нітриду алюмінію, оксиду магнію та оксиду цирконію з використанням зв'язуючого на основі силікатного клею. Порошки цих матеріалів зернистістю 40–100  $\mu\text{m}$  змішували зі зв'язкою та формували шляхом пресування при тиску 0.2–0.3 ГПа в циліндричній прес-формі діаметром 15 mm. Після спресування витримували при  $t = 900^\circ\text{C}$  з попередньою сушкою при 110–120 $^\circ\text{C}$ .

Пластинки, виготовлені з оксиду магнію, після термічної обробки зазнали руйнування, тому цей матеріал одразу вилучили з подальших експериментів.

Для досліджень з визначення міцності на стискання було обрано диски з AlN та ZrO<sub>2</sub>.

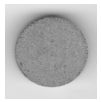
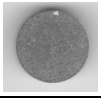
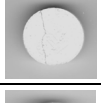
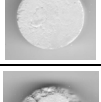
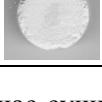
Руйнівне навантаження, яке прикладалося до зразків з оксиду цирконію, не перевищувало 1 kN. Якість виготовлених зразків не дозволяла отримати більш точні значення руйнівного зусилля і визначити величину  $R_{\text{compr}}$ . Навантаження, яке прикладали до зразків з нітриду алюмінію, в середньому становило 27.05 kN. Міцність на стискання зразків, виготовлених з AlN, досягало  $R_{\text{compr}} = 160 \text{ MPa}$ .

Дані з температурної сушки й термообробки, міцності на стискання, а також зовнішній вид дисків з нітриду алюмінію, оксиду магнію та оксиду цирконію наведено в таблиці.

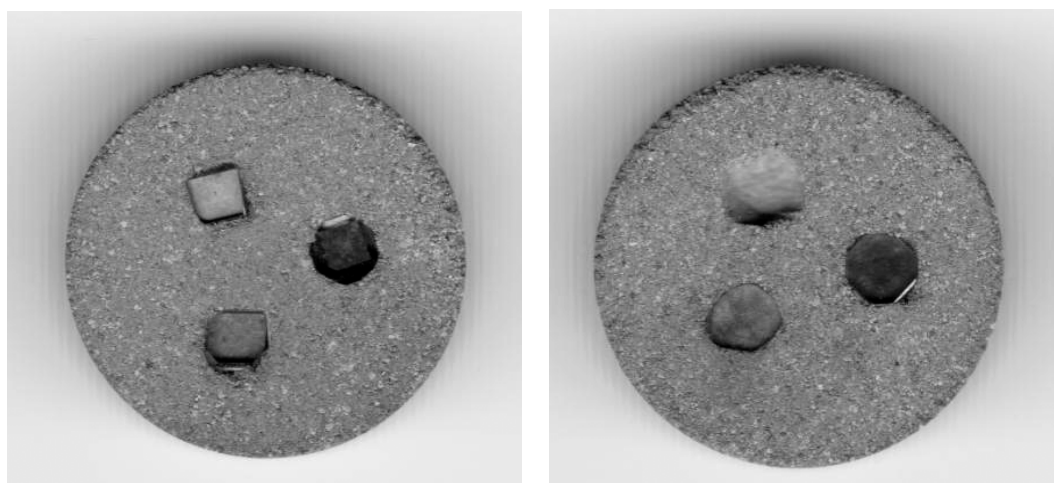
Після проведення досліджень було зроблено висновок про те, що запресовувати алмази для подальших досліджень найбільш доречно у підложку-утримувач, виготовлену з нітриду алюмінію. Після попереднього спресування диска нітриду алюмінію зразки алмазів розміщували так, щоб центр зразка збігався з віссю індентора. З метою збільшення міцності диска його формували із запресованими в ньому алмазами з гранями (100), які збігаються з верхньою поверхнею диска (рис. 3).

Таблиця

Параметри термічної обробки дисків із термостійких матеріалів

Матеріал	№ зразка	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$P$ , kN	Зображен- ня зразків
		h				
AlN	1-1	12	12	10	25.6	
	1-2				28.5	
MgO	2-1				-	
	2-2					
ZrO <sub>2</sub>	3-1				1	
	3-2				0.9	

Примітки.  $\tau_1$  – час витримки зразків при кімнатній температурі;  $\tau_2$  – час сушки при 110–120°C;  $\tau_3$  – час відпалу при 900°C;  $P$  – навантаження при випробуванні на міцність.



а

б

Рис. 3. Зображення зразків алмазів, запресованих у підложку-утримувач із нітриду алюмінію

Таким чином, в результаті проведених досліджень було підібрано ма-  
теріал для виготовлення підложок-утримувачів, розроблено спосіб  
закріплення в них зразків синтетичного алмазу, що дозволило успішно про-



води вимірювання твердості при високих (до 900°C) температурах. Встановлено, що після циклічного багаторазового нагрівання й охолодження підложка не зазнає руйнування.

1. М.М. Алексюк, Механические испытания материалов при высоких температурах, Наукова думка, Киев (1980).
2. Сверхтвердые материалы. Получение и применение, Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов, А.А. Шульженко (ред.), ИСМ им. Бакуля, ИПЦ «Алкон» НАНУ, Киев (2003).
3. Н.Т. Гудцов, М.Г. Лозинский, ЖТФ **22**, 1249 (1952).
4. Ю.В. Мильман, Е.М. Пидгорнюк, А.Н. Катруша, С.И. Чугунова, А.А. Голубенко, С.А. Ивахненко, Сверхтвердые материалы № 5, 37 (2012).

*О.М. Suprun, I.S. Bilousov, А.М. Katrusha, О.О. Zanevskii*

## SELECTION OF THE SUBSTRATE MATERIAL FOR THE HOLDERS OF DIAMOND SINGLE CRYSTALS AT THE MEASUREMENTS OF HIGH-TEMPERATURE HARDNESS

The study of the mechanical properties is important because it allows establishing the effect of growth features: the composition of growth system, the temperature, the amount and the type of impurities.

To test mechanical properties, diamond samples of 2–4 mm in size and 0.1–0.16 ct in weight were used, being obtained by the method of temperature gradient. The tests were performed at the temperature of 900°C in UIMB-1 plant [1]. The problem was fixing of the samples by a holder of 5 mm in height and 15 mm in diameter. The samples were decided to be fixed in ceramic disks.

Thermally stable materials (aluminum nitride, manganese oxide, zirconia) were selected for producing the substrate. The powders of these materials were mixed with the silicate-based binder and pressed under the pressure of 0.2–0.3 GPa in a cylindrical mould. After the pressing, the plates were allowed at the room temperature and sintered at 900°C.

The plates made of manganese oxide were destroyed and eliminated from the succeeding tests. Compressive strength of the AlN and ZrO<sub>2</sub> plates was measured. The breaking load of the ZrO<sub>2</sub> samples did not exceed 1 kN. The quality of the samples did not allow evaluation of  $R_{\text{compr}}$ . The loading of the AlN samples was 27.05 kN and the compressive strength reached  $R_{\text{compr}} = 160$  MPa. Naturally, a conclusion was made that the aluminum nitride substrate is the proper material for diamonds to be pressed in.

So, the material of the substrates was selected where the crystals of synthetic diamonds should be pressed in. This fact provided successful measurements of the hardness at high temperatures [2].

**Keywords:** diamond, microhardness, mechanical properties, identification, aluminium nitride

**Fig. 1.** Diamond single crystals: *a* – type IIb, weight 0.1 ct; *b* – type Ib, weight 0.16 ct; *c* – type Ia, weight 0.14 ct

**Fig. 2.** The cell design for YIMB-1 [3]: 1 – disk with synthetic diamond samples, 2 – holder of the disk with the samples, 3 – Berkovich diamond indenter, 4 – rod, which connects weights with the indenter, 5 – sinkers of 50–1000 g in weight

**Fig. 3.** Diamond samples pressed into the aluminum nitride substrate-holder

PACS: 61.05.cp, 61.66.DK, 62.23.-c, 64.60.-i, 64.70.Nd, 75.20.En, 75.50.Tt, 81.07.-b

И.И. Булык<sup>1</sup>, В.Н. Варюхин<sup>2</sup>, В.Ю. Таренков<sup>2</sup>, В.В. Бурховецкий<sup>2</sup>,  
С.Л. Сидоров<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА КС37 (SmCo<sub>5</sub> – ОСНОВА)

<sup>1</sup>Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины  
ул. Научная, 5, г. Львов, Украина

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

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2012 года

*Проанализировано состояние вопроса получения ферромагнитных материалов на основе соединений редкоземельных и переходных металлов, в частности Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, SmCo<sub>5</sub> и Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Исследовано применение водородной обработки путем сочетания размола в водороде и последующих процессов гидрирования, диспропорционирования, десорбирования, рекомбинирования (ГДДР) на промышленном ферромагнитном сплаве КС37 на основе интерметаллида SmCo<sub>5</sub>. Разработаны основы нового метода формирования анизотропной наноструктуры в порошках данного класса магнитных материалов, принципиальной особенностью которого есть то, что он позволяет решить проблему формирования магнитной анизотропии в наноструктурированных ферромагнитных материалах. Представлены результаты исследований микроструктуры и магнитных свойств сплава КС37 после его обработки в водороде сочетанием размола и ГДДР. Новый метод водородной обработки можно применить для формирования анизотропной наноструктуры в других типах магнитных материалов (на основе Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B).*

**Ключевые слова:** ферромагнит, размол, водород, гидрирование, диспропорционирование, анизотропия, наноструктура, сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ

*Проаналізовано стан питання отримання феромагнітних матеріалів на основі з'єднань рідкоземельних і перехідних металів, зокрема Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, SmCo<sub>5</sub> і Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Досліджено вживання водневої обробки шляхом поєднання помелу у водні і подальших процесів гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) на промислового феромагнітного сплаві КС37 на основі інтерметаліда SmCo<sub>5</sub>. Розроблено основи нового методу формування анізотропної наноструктури в порошках даного класу магнітних матеріалів, принциповою особливістю якого є те, що він дозволяє вирішити проблему формування магнітної анізотропії в наноструктурованих феромагнітних матеріалах. Представлено результати дослід-*

*жень мікроструктури і магнітних властивостей сплаву КС37 після його обробки у водні поєднанням помелу і ГДДР. Новий метод водневої обробки можна застосувати для формування анізотропної наноструктури в інших типах магнітних матеріалів (на основі  $Sm_2Co_{17}$ ,  $Nd_2Fe_{14}B$ ).*

**Ключові слова:** ферромагніт, помел, водень, гідрування, диспропорціонування, анізотропія, наноструктура, сканівна електронна мікроскопія, мікрорентгеноспектральний аналіз

Ферромагнитные материалы на основе соединений редкоземельных и переходных металлов, в частности  $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $SmCo_5$  и  $Sm_2Co_{17}$ , широко используются для изготовления постоянных магнитов благодаря таким своим свойствам, как высокие температура Кюри, поле анизотропии и остаточная намагниченность [1].

Одним из самых перспективных способов последующего повышения свойств постоянных магнитов является их наноструктурирование. Такая идея возникла на основе экспериментальных и теоретических результатов. В частности, в 1989 г. исследование магнитных свойств быстроохлажденных двухфазных сплавов  $Nd_2Fe_{14}B-Fe_3B$  с высокодисперсной микроструктурой позволило установить существенное повышение их остаточной намагниченности и удельной магнитной энергии [2].

Эти экспериментальные данные привлекли внимание теоретиков магнетизма и магнитных явлений к изучению закономерностей магнитного взаимодействия в системах с наноструктурированными магнитомягкой и магнитотвердой фазами [3]. Расчетами показано, что нанокompозитные магниты должны обладать повышенной удельной магнитной энергией. Такой эффект предопределен межфазным обменным взаимодействием, которое возникает между высокодисперсными однодоменными зернами магнитотвердой и магнитомягкой фаз (interphase exchange coupling). Результаты работы [3] дали толчок новому направлению материаловедения ферромагнитных материалов с нанокompозитной структурой [4]. Самыми распространенными методами наноструктурирования магнитных материалов являются: разливка расплавленного сплава на медный вращающийся водоохлаждаемый барабан; синтез в механических мельницах; кристаллизация паров компонентов сплава и т.п.

Изменением параметров разливки и охлаждения сплава меняют фазово-структурное состояние материалов от кристаллического через нанокристаллическое к аморфному. Так, например, в сплаве на основе соединения  $Nd_2Fe_{14}B$  получают сверхмелкие зерна с размерами 20–50 nm и тем самым обеспечивают высокую коэрцитивную силу. Однако изготовленные из такого порошка магниты изотропны и вследствие этого имеют низкие остаточную индукцию и магнитную энергию. Другой распространенный способ получения магнитных материалов – размол в инертной атмосфере [5]. Он применяется для приготовления и порошковой смеси компонентов сплава (механический синтез), и литых сплавов (аморфизация и последующая рекристаллизация).

ция), например Sm–Co, SmFeTi, SmCoFe, Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>2.6</sub>, Sm<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Ga<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Все материалы после размола изотропны. Размеры кристаллитов порядка 10–50 nm.

Ключевой проблемой на пути внедрения в производство магнитов с наноразмерной структурой является отсутствие способов формирования магнитной анизотропии в частицах порошка как необходимого условия его текстурирования (ориентирование осью легкого намагничивания в одном направлении).

Лучшие результаты по текстурированию наноструктурных магнитов на основе сплавов Nd–Fe–B получены в лаборатории магнитов университета Дейтона (США). Способ текстурирования включает в себя получение заготовки магнита с полной плотностью при 725°C с последующим выдавливанием (экструзией) ее при заданной температуре. Максимальная удельная магнитная энергия магнитов, изготовленных таким способом, достигает 50 MOe [6].

Известен химический метод [7] синтеза композитов SmCo<sub>5</sub>/Fe<sub>x</sub> ( $x = 0–2.9$ ) с увеличенной намагниченностью и контролируемой коэрцитивной силой, который заключается в совместном восстановлении кальцием наночастиц Sm–Co–O и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Полученные образцы представляют собой гексагональный плотноупакованный SmCo<sub>5</sub> и  $\alpha$ -Fe со средними размерами зерен 29 и 8 nm соответственно. При комнатной температуре нанокompозиты являются ферромагнетиками, магнитные свойства материалов зависят от процентного содержания железа. Наибольшая коэрцитивная сила ( $H_c = 11.6$  kOe) наблюдается у образца состава SmCo<sub>5</sub>/Fe<sub>0.23</sub>, наибольшая остаточная намагниченность ( $M_r = 56$  emu/g) – у SmCo<sub>5</sub>/Fe<sub>1.5</sub>.

Известно, что для обработки постоянных магнитов на основе редкоземельных металлов применяют водород, поскольку он приводит к изменению фазово-структурного состояния материалов и улучшает их свойства. Одним из распространенных методов водородной обработки является ГДДР [8,9]. Его применяют при производстве высококоэрцитивных порошков Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [10]. Как известно, метод ГДДР подразделяется на два этапа. На первом гидрид интерметаллида или интерметаллидная фаза распадается в водороде (диспропорционирует) на несколько разных фаз, а на втором – в вакууме из этих нескольких фаз образуется (рекомбинирует) исходная фаза с измененной морфологией, в частности с измельченными до  $\sim 0.3$   $\mu$ m зернами [11]. Хотя с применением ГДДР существенно измельчают микроструктуру сплавов, для улучшения свойств магнитов важно получить наноструктуру [3]. Такие перспективы существуют.

Так, по данным [12], после ГДДР в фазах Лавеса циркония ZrCr<sub>2</sub> микроструктура измельчается до размеров зерен  $\sim 50$  nm. Исследованы [13–15] особенности процесса ГДДР в сплавах на основе высокостойких в водороде соединений SmCo<sub>5</sub> и Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> с использованием водорода под высоким давлением и размола в водороде. В частности, установлено формирование наноструктуры с размером зерен  $\sim 25$  nm и повышение магнитных свойств. В [16–18] подтверждены отдельные результаты, полученные в [13,14]. Таким

образом, измельчение структуры материалов – одно из важных последствий фазовых превращений, которые происходят во время ГДДР. Кроме того, другим его следствием, реализованным при определенных условиях, является получение анизотропных порошков.

Разновидность ГДДР, после применения которого в сплавах, например, на основе интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [8] формируется анизотропная высокодисперсная структура, используют для изготовления высококоэрцитивных порошков этих материалов [19]. Однако нет однозначного понимания механизма возникновения анизотропии после ГДДР. На основе экспериментальных данных выдвинуто несколько предположений [8]. Так, после диспропорционирования в сплаве присутствуют остатки исходной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . На этапе рекомбинирования на них начинается рекристаллизация, и вследствие этого рекомбинированный сплав становится анизотропным.

Другая версия базируется на предположении, что борид железа  $\text{Fe}_2\text{B}$ , который является продуктом диспропорционирования, создает условия для направленной рекристаллизации ферромагнитной фазы во время рекомбинирования.

Еще одна версия основывается на экспериментальных данных о микроструктуре диспропорционированного сплава, которая характеризуется наличием волокон гидрида неодима  $\text{NdH}_x$  и железа  $\text{Fe}$ , и, согласно предположению, эти волокна задают условия направленной рекристаллизации.

Два последних объяснения механизма формирования анизотропии в сплавах после ГДДР непосредственно связаны со сплавами системы редкоземельный металл–железо–бор (наличие бориды железа  $\text{Fe}_2\text{B}$ , волоконной микроструктуры диспропорционированного сплава). Однако анизотропия после ГДДР возникает и в других сплавах, в частности в фазах со структурой типа  $\text{CaCu}_5$  системы  $\text{La-Ni-Co}$  [20]. Иными словами, ГДДР является важным инструментом управления микроструктурой разных материалов на основе соединений гидридообразующих металлов.

В Физико-механическом институте им. Г.В. Карпенко НАН Украины выполнена серия исследований с целью разработки методов формирования анизотропной нанокристаллической структуры в самарий-кобальтовых сплавах, которые базируются на инициированных водородом фазовых превращениях, а именно на диспропорционировании и рекомбинировании. В основу экспериментов положен тезис о том, что анизотропия возникает, если ГДДР проведено при условиях, когда после диспропорционирования сохраняются остатки исходной фазы. Это было доказано на промышленном ферромагнитном сплаве КС37 на основе соединения  $\text{SmCo}_5$  [21,22].

Известно, что диспропорционирование интерметаллидов и сплавов в водородной среде начинается на границах зерен (т.е. в тех частях материала, где есть большое количество дефектов кристаллической структуры) и распространяется в их объем. Также известно о влиянии механического размола на структуру материалов, который влечет за собой возникновение дефектов вплоть до пол-

ного ее изменения (образование других фаз, переход в аморфное состояние) [23]. Эти два аспекта легли в основу исследования комбинированного способа водородной обработки ферромагнитных материалов как способа измельчения их микроструктуры для достижения высоких магнитных свойств.

В статье представлены результаты исследований микроструктуры и магнитных свойств сплава КС37 после его обработки в водороде сочетанием размола и ГДДР.

### 1. Методика исследований

Исследован промышленный сплав КС37 на основе соединения  $\text{SmCo}_5$ , выплавленный в индукционной печи. Размалывали сплав в водороде в однокамерной планетарной мельнице (Pulverisette-6). Камера и мелющие шары изготовлены из нержавеющей стали. Частота вращения камеры мельницы 100–600 rev/min, длительность размола от 5 min до 24 h. Соотношение между массами шаров и сплава составляло 30:1. Камеру вакуумировали до  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Pa и подавали водород до заданного давления. Насыщенный водородом сплав мололи под давлением до 1.0 МПа. Порошок выгружали из камеры в бокс, находящийся под давлением инертного газа (Ar).

ГДДР проводили путем нагрева исследуемого сплава в водороде (табл. 1, рис. 1) с применением дифференциального термического анализа (ДТА) в процессе гидрирования-диспропорционирования (ГД). При этом в ходе десорбирования-рекомбинирования (ДР) измеряли степень разрежения в камере [24]. Скорость нагрева в водороде и вакууме равнялась  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , скорость охлаждения – не контролируемая (печь снимали с камеры, камеру охлаждали на воздухе). Систему КС37– $\text{H}_2$  исследовали в условиях обычного ГДДР и солид-разновидностей этого процесса [26]. Начальное давление водорода не превышало 1.0 МПа, наивысшая температура нагрева в вакууме составляла  $950^\circ\text{C}$ . Рентгеновский фазовый анализ (РФА) выполняли по дифрактограммам, снятым методом порошка на дифрактометре ДРОН-2.0 (Fe  $K_\alpha$ -излучение). Фазы идентифицировали с помощью программы Powdercell [26], сравнивая экспериментальные дифрактограммы с теоретическими дифрактограммами чистых металлов, бинарных соединений и их гидридов.

Таблица 1

Режимы обработки сплава КС37

Размол в планетарной мельнице до 20 min	Тип обработки в $\text{H}_2$	Нагрев в вакууме до $640^\circ\text{C}$	Насыщение сплава водородом при $t, ^\circ\text{C}$	Охлаждение	Нагрев в вакууме до $t, ^\circ\text{C}$	Охлаждение
–	Литой	–	–	–	–	–
+	ГД	+	640	+	–	–
–	ДР	–	–	–	800	+
–	ДР	–	–	–	950	+

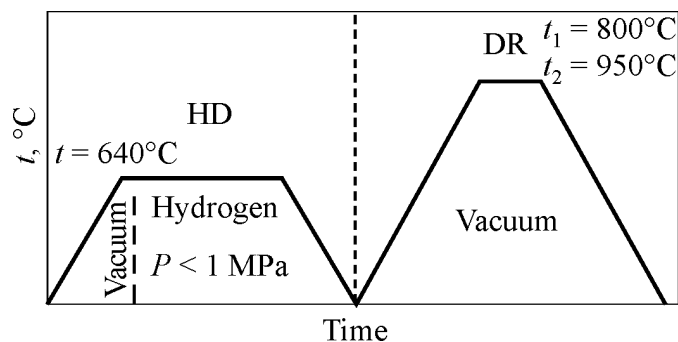


Рис. 1. Схема ГДДР-обработки сплава КС37

Для РФА текстуры использовали смесь порошка с эпоксидным клеем. При этом порошок сплава перемешивали с клеем, полученную пасту заливали в цилиндрическую форму диаметром 8 mm и высотой 1 mm. Для ориентации магнитного порошка включали магнитное поле  $H \sim 1$  kOe.

Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA ENERGY 350 (Oxford Instruments, Англия). Образцы сплава были в виде крупных частиц (размером в несколько миллиметров) и порошков. Крупные частицы КС37 заливали сплавом Вуда в обойме из нержавеющей стали. Шлифы готовили с помощью полировальной бумаги с разной дисперсностью абразивного материала. Для исследования микроструктуры частиц порошка образцы готовили с помощью электропроводного цемента Leit C производства фирмы Fluka [27]. Порошок перемешивали с электропроводным цементом, полученную пасту наносили на металлическую сетку (нержавеющая сталь), сушили и полировали алмазными пастами. Материалы исследовали в полированном и травленном состоянии. Для травления использовали ниталь – смесь 1 mass% азотной кислоты с этиловым спиртом. Продолжительность травления от 2 до 240 s.

Магнитные измерения порошков проводили на установке PPMS-9 (SQUID, USA). Для ориентирования (текстурирования) порошок сплава заливали жидким парафином в латунной капсуле и выдерживали в магнитном поле до застывания парафина.

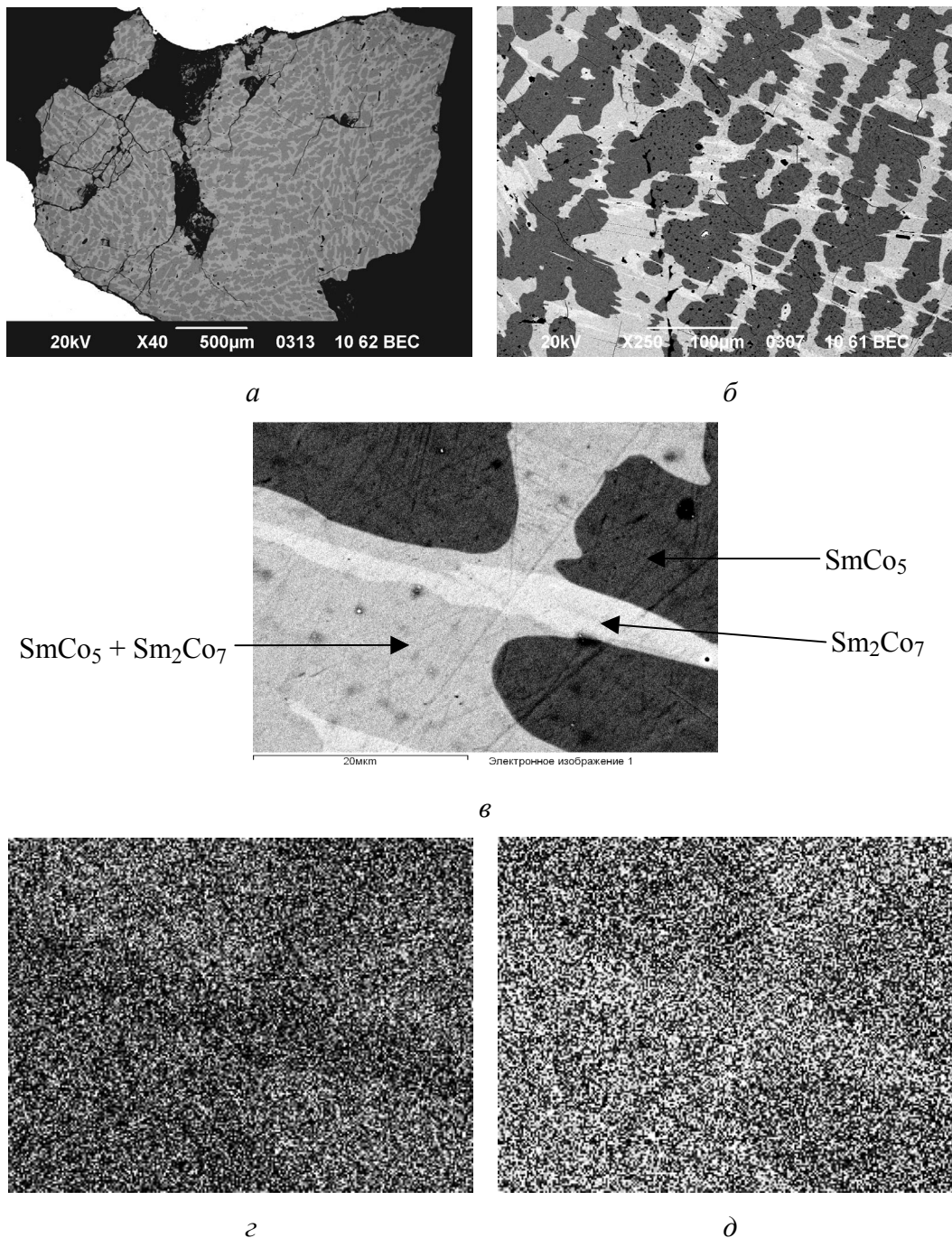
## 2. Результаты

### 2.1. Исследование микроструктуры сплава КС37 в литом состоянии

При исследовании микроструктуры КС37 в литом состоянии было обнаружено наличие характерной для литых сплавов дендритной структуры (рис. 2) с ярко выраженными по контрасту (режим съемки в обратнорассеянных электронах) тремя фазами: темная, серая и светло-серая. При этом ветви дендритов (темная по контрасту фаза) представлены фазой  $\text{SmCo}_5$  (содержание самария 16.9–17.4 at.%, табл. 2), междендритные



промежутки (серая фаза) – смесью двух фаз  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  (содержание самария 21.0–21.8 at.%) с выделившимися отдельно зернами третьей (светло-серой) фазы  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  (содержание самария 22.4–22.8 at.%).



**Рис. 2.** Микроструктура сплава КС37 в литом состоянии, исследованная методом РЭМ: *a–в* – контраст в обратнорассеянных электронах; *з, д* – распределение в характеристическом излучении соответственно  $\text{Co } K_\alpha$ ,  $\text{Sm } L_\alpha$ . Увеличение:  $\times 40$  (*a*),  $\times 250$  (*б*),  $\times 3000$  (*в–д*)

Таблица 2

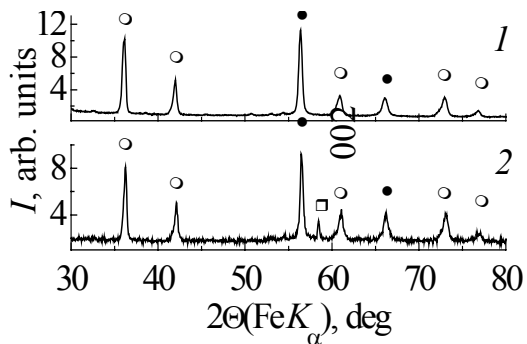
**Содержание элементов в фазах сплава КС37 в литом состоянии  
и после разных этапов и параметров обработки в водороде**

Этап обработки	Контраст фазы (в режиме обратно- рассеянных электронов)	Фаза	Содержание элементов, at.%	
			самарий	кобальт
Литой	Темная	$\text{SmCo}_5$	16.9–17.4	82.6–83.1
	Серая	$\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$	21.0–21.8	78.2–79.0
	Светло-серая	$\text{Sm}_2\text{Co}_7$	22.4–22.8	77.2–77.6
ГД	Серая	$\text{SmCo}_5$	16.3–17.5	82.5–83.7
	Темно-серая по границам	$\text{SmH}_2 + \text{Co} + \text{SmCo}_5$	12.9–14.4	85.6–87.1
ДР, 800°С	Серая	$\text{SmCo}_5$	17.2–17.6	72.4–72.8
	Светло-серая	$\text{Sm}_2\text{Co}_7$	21.4–21.9	78.1–78.6
	Темно-серая по границам	$\text{SmCo}_5$ и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	14.5–15.8	84.2–85.5
ДР, 950°С	Серая	$\text{SmCo}_5$	16.8–17.8	72.2–73.2
	Светло-серая	$\text{Sm}_2\text{Co}_7$	21.3–22.6	77.4–78.7
	Темно-серая по границам	$\text{SmCo}_5$ и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	14.7–15.5	84.5–85.3
	Темная	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	11.4–12.0	88.0–89.6
Стехиометрический состав фаз		$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	10.5	89.5
		$\text{SmCo}_5$	16.7	83.3
		$\text{Sm}_2\text{Co}_7$	22.7	77.3

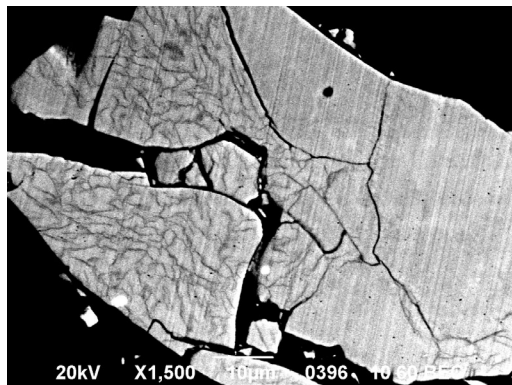
**2.2. Исследование влияния ГД на микроструктуру сплава КС37,  
предварительно размолотого на планетарной мельнице в среде водорода**

Перед водородной обработкой КС37 путем ГД сплав измельчали в порошок в планетарной мельнице в среде водорода. Параметры помола выбраны такие, что ферромагнитная фаза  $\text{SmCo}_5$  не претерпевает структурных превращений. Взаимодействие размолотого сплава с водородом с параметрами ГД, представленными в табл. 1, приводит к распаду (диспропорционированию) интерметаллидных фаз, входящих в состав сплава, на гидрид самария  $\text{SmH}_2$  и кобальт (рис. 3, I, a, I). При исследовании микроструктуры нетравленного образца сплава КС37 после ГД была обнаружена одна область серого цвета с темно-серыми выделениями по ее границам (рис. 3, I, б, в). При этом в серой области выявлено 16.3–17.5 at.% самария (табл. 2), что близко по составу к фазе  $\text{SmCo}_5$ , т.е. серая область – это часть сплава, где в литом состоянии была фаза  $\text{SmCo}_5$ , а после ГД образовалась смесь фаз  $\text{SmH}_x + \text{Co}$  с таким соотношением этих элементов, как и в фазе  $\text{SmCo}_5$ . Для темной границы характерно содержание самария в количестве 12.9–14.4 at.%.

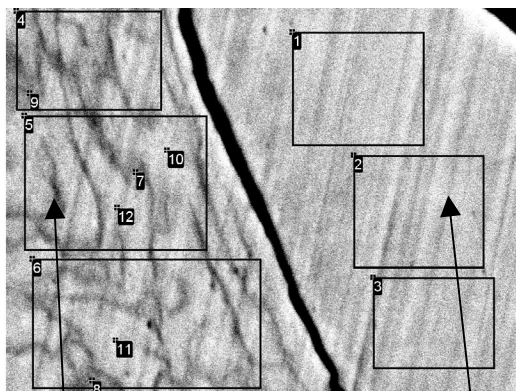
I



*a*



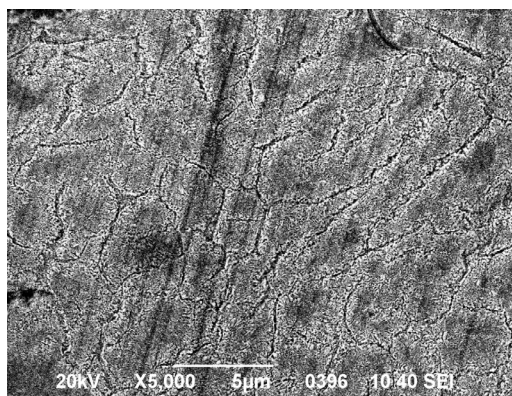
*б*



$\text{SmH}_2 + \text{Co} + \text{SmCo}_5$

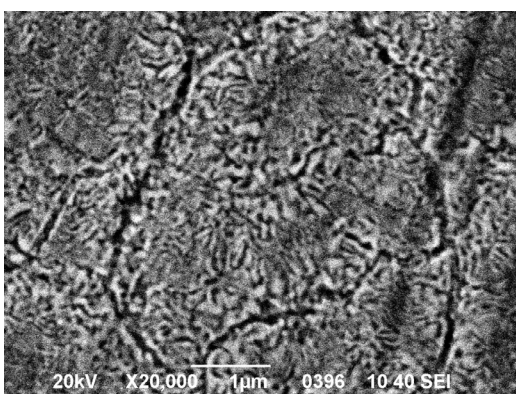
$\text{SmCo}_5$

*в*

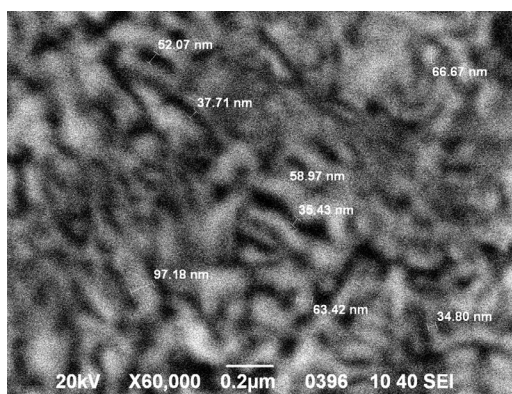


*г*

34–97 nm

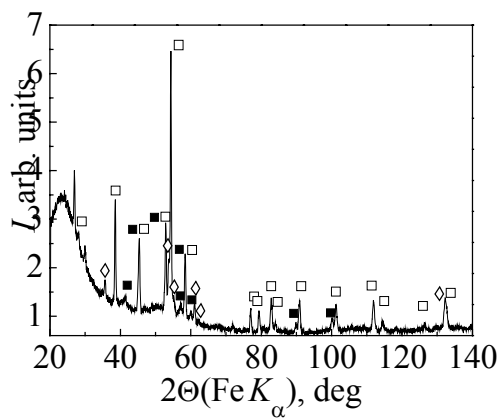


*д*

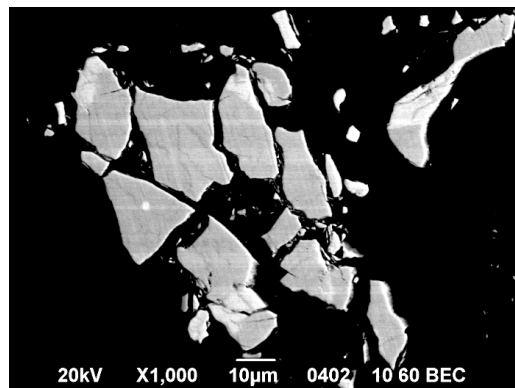


*е*

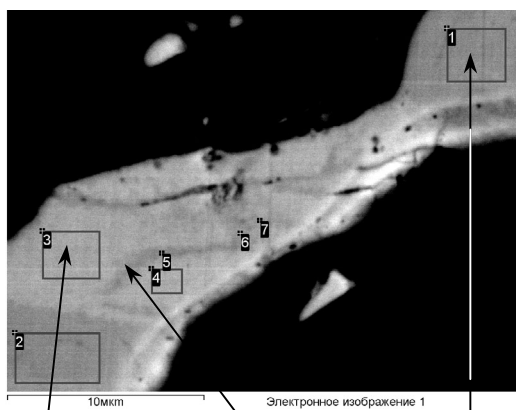
II



*a*

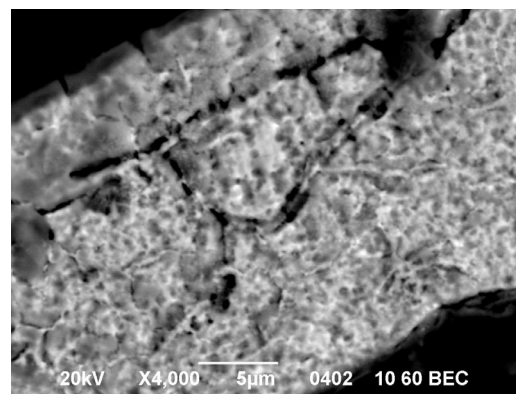


*б*



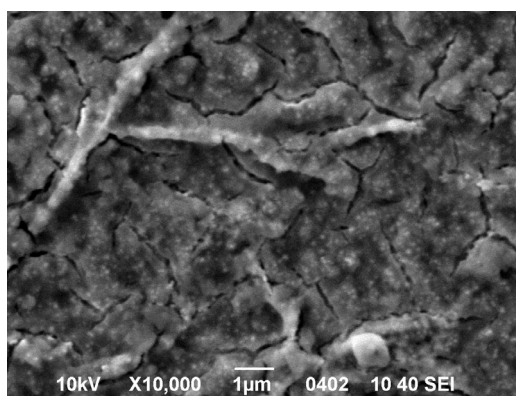
$\text{Sm}_2\text{Co}_7$   $\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$   $\text{SmCo}_5$

*в*

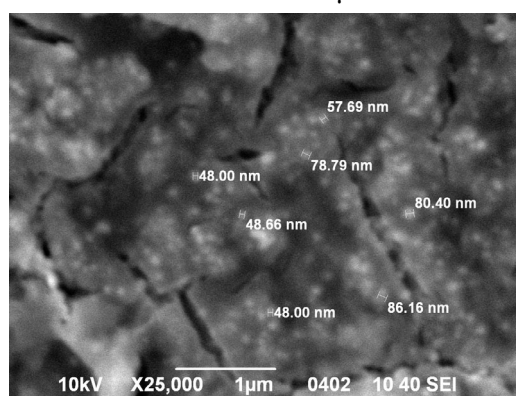


*г*

48–86 nm to 1 µm

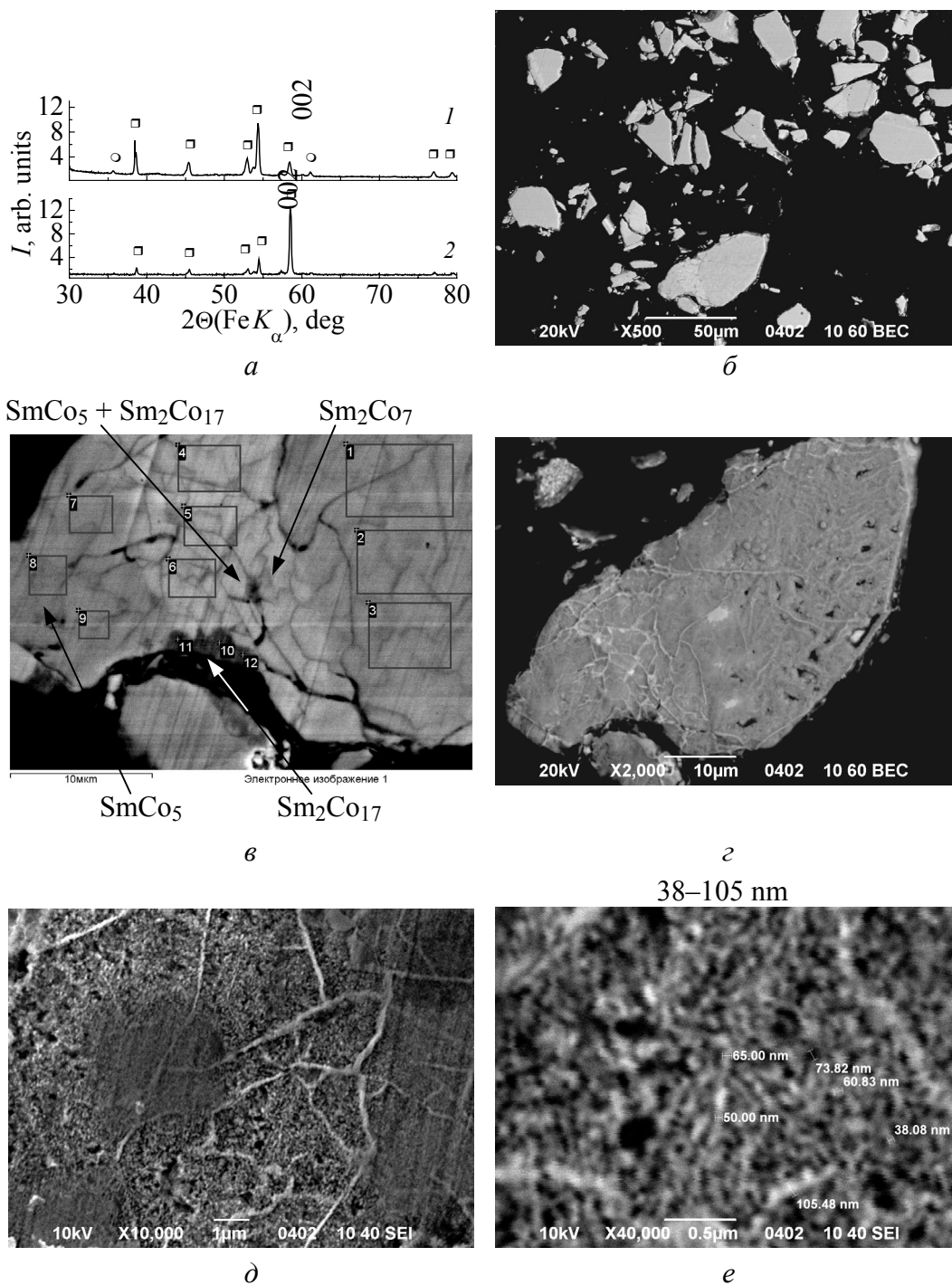


*д*



*е*

III



**Рис. 3.** Результаты исследования размоленного сплава KC37 после ГД (I) и после ДР при температурах 800°C (II) и 950°C (III), полученные методами РФА (*a*: 1 – произвольно насыпанный порошок, 2 – ориентированный в магнитном поле; ○ –  $\text{SmH}_2$ , ● –  $\text{Co}$ , ◇ –  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , ■ –  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , □ –  $\text{SmCo}_5$ ) и РЭМ (*б, в* – шлиф нетравленный; *г–е* – травленный 1%-ным ниталем в течение 15 s; на рис. *в* указаны участки, в которых проводим микрорентгеноспектральный анализ). Контраст в обратнорассеянных (*б, в*) и вторичных (*г–е*) электронах. Масштаб указан на рисунке

После травления шлифов в течение 15 с в 1%-ном нитале были обнаружены крупные (до 5  $\mu\text{m}$ ) области, состоящие из смеси нескольких различных по контрасту мелкодисперсных фаз (рис. 3, I, *г-е*) с размером зерен и растратов от зерен вытравленных фаз 34–97 nm (рис. 3, I, *е*). Идентифицировать каждую из фаз методом микрорентгеноспектрального анализа не представляется возможным по причине их наноразмеров.

Поскольку, по данным РФА (рис. 3, I, *а*), после ГД сплав состоит из гидрида самария и кобальта, то можно утверждать, что на снимке микроструктуры наблюдаются именно эти фазы. Темные границы, которые были отмечены на нетравленном образце (рис. 3, I, *б, в*), растравились (рис. 3, I, *г, д*).

Таким образом, исходя из наноразмеров зерен и лунок от растратов (рис. 3, I, *г-е*), можно судить о наноструктурировании материала после его диспропорционирования в водороде.

### 2.3. Исследование микроструктуры сплава КС37 после рекомбинирования

По данным РФА (рис. 3, I, *а* и 3, III, *а*), все этапы метода ГДДР в молотом сплаве реализованы при условиях, необходимых для формирования магнитной анизотропии в частицах порошка сплава. После нагрева (температура нагрева 800 и 950°C, табл. 1, рис. 1) продуктов диспропорционирования в вакууме (десорбция и рекомбинация) водород десорбирует из гидрида самария. Высвободившийся при этом самарий взаимодействует с кобальтом, в результате чего образуется смесь высокодисперсных кристаллитов фаз  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (рис. 3, II, *а*). Зерна фазы  $\text{SmCo}_5$  в частицах порошка сплава ориентированы кристаллографической осью *c* одинаково, т.е. порошок текстурируется (рис. 3, III, *а, 2*).

При исследовании микроструктуры нетравленного образца сплава после рекомбинации при 800°C обнаружены (рис. 3, II, *б, в*) две различные по контрасту фазы серого и светло-серого цвета с выделением по границам зерен третьей темно-серой фазы. Серая фаза содержит 17.2–17.6 at.% самария, что близко по составу к фазе  $\text{SmCo}_5$ . Для светло-серой фазы характерно наличие самария в количестве 21.4–21.9 at.%, что по составу близко к фазе  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . В темно-серой границе выявлено 14.5–15.8 at.% самария, что соответствует смеси двух фаз  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ .

После травления в течение 15 с в 1%-ном нитале обнаружена смесь нескольких по контрасту мелкодисперсных фаз (рис. 3, II, *г-е*) размером от 1  $\mu\text{m}$  до 48–86 nm (рис. 3, II, *е*). Идентифицировать каждую из них методом микрорентгеноспектрального анализа не представляется возможным по причине их малых размеров. Темные границы, которые были отмечены на нетравленном образце (рис. 3, II, *б, в*), растравились (рис. 3, II, *г-е*). Таким образом, исходя из наноразмеров зерен и лунок от растратов, можно судить о частичном наноструктурировании материала.

При исследовании микроструктуры нетравленного образца сплава после рекомбинации при 950°C обнаружены (рис. 3, III, *б, в*) три фазы серого, свет-

ло-серого и темного цвета с выделением по границам зерен четвертой темно-серой фазы. В составе серой фазы выявлено 16.8–17.8 at.% самария, что близко по составу к фазе  $\text{SmCo}_5$ . Для светло-серой фазы характерно наличие самария в количестве 21.3–22.6 at.%, что приблизительно соответствует составу фазы  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . В темной фазе самария содержится 11.4–12.0 at.%, что по составу близко к фазе  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Темно-серая граница с 14.7–15.5 at.% самария состоит из смеси двух фаз:  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ .

После травления в течение 15 с в 1%-ном нитале обнаружена смесь нескольких по контрасту мелкодисперсных фаз (рис. 3, III, *г-е*) размером 38–105 nm. Идентифицировать каждую из фаз не представляется возможным по причине их малых размеров. Принимая во внимание данные РФА (рис. 3, III, *а*), согласно которым содержание  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  в сплаве после ГДДР меньше 10%, можем полагать, что на рис. 3, III, *г-е* представлена микроструктура фазы  $\text{SmCo}_5$  с добавками  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Темные границы, которые были отмечены на нетравленном образце (рис. 3, III, *б, в*), растравились (рис. 3, III, *г-е*). Таким образом, исходя из наноразмеров зерен и лунок от растравов, установлено, что водородная обработка порошка сплава КС37 путем ГДДР приводит к получению материала с наноструктурированной ферромагнитной фазой  $\text{SmCo}_5$ .

Следовательно, комбинированная водородная обработка позволяет существенно повысить количественное содержание фазы  $\text{SmCo}_5$  (по сравнению с литым состоянием), что является существенным положительным результатом с точки зрения повышения свойств магнитов.

#### ***2.4. Исследование магнитных свойств сплава КС37 после комбинированной обработки размол в среде водорода и ГДДР***

При исследовании магнитных свойств порошков сплава КС37 после проведенной совмещенной обработки (размол в планетарной мельнице и ГДДР) были обнаружены высокие характеристики (рис. 4). При этом необходимо отметить лучшую форму петли гистерезиса, полученную на порошке сплава, рекомбинированного при 950°C (рис. 4, *б*), в отличие от петли на порошке после рекомбинации при 800°C. На петле гистерезиса порошка сплава, обработанного во время ДР при температуре 800°C (рис. 4, *а*), наблюдаются некоторые перегибы, что свидетельствует о многофазности образца (рис. 3, II, *с*) и превышении размеров кристаллических зерен верхнего предела нанобласти (> 100 nm). В то же время после обработки сплава при 950°C (рис. 4, *б*) явных перегибов не наблюдается несмотря на его многофазность. Такой вид петли гистерезиса присущ материалам с одной магнитной фазой. Магнитно-однофазное поведение многофазного сплава, который состоит из нескольких ферромагнитных фаз, возможно, если сплав наноструктурирован и в нем возникает обменное магнитное взаимодействие/обменная магнитная связь (interphase exchange coupling) между наноразмерными зернами этих фаз [4]. Частицы порошка сплава анизотропные и текстурируются (рис. 3, III, *а*).

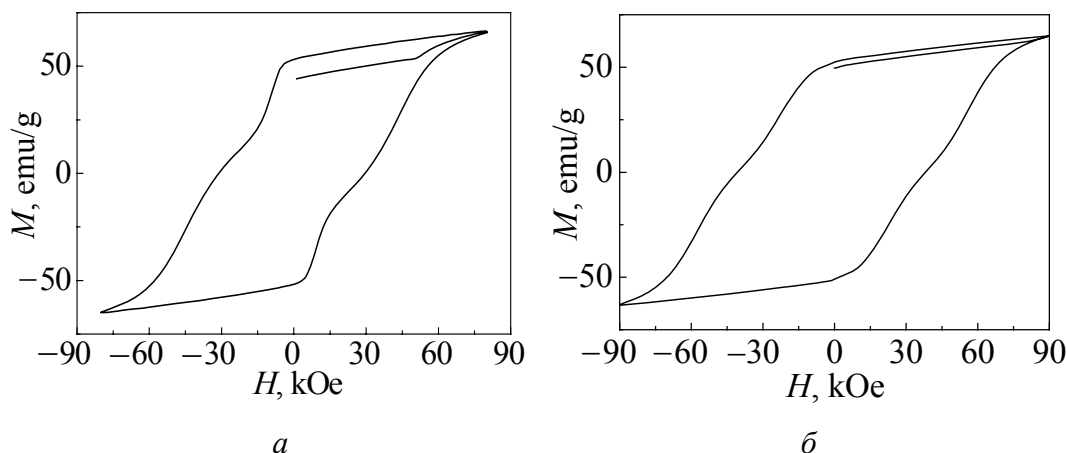


Рис. 4. Петля гистерезиса порошка сплава КС37 после размола и ДР при температуре  $t$ , °С:  $a$  – 800,  $b$  – 950

Сплав показал высокие магнитные свойства, в частности достигнуто значение коэрцитивной силы больше 40 кОе.

Комбинированный способ водородной обработки является самым перспективным для формирования анизотропной наноразмерной структуры в ферромагнитных сплавах на основе соединений редкоземельных и переходных металлов. Необходимо развивать исследование таких аспектов этого метода, как влияние частоты вращения камеры мельницы, длительности обработки, давления водорода во время размола, а также давления водорода, температуры и продолжительности реакции во время диспропорционирования; температуры и времени рекомбинирования во время ГДДР на фазовый состав, особенности микроструктуры и магнитные свойства сплавов.

### Выводы

Благодаря проведенным исследованиям применения водородной обработки ферромагнитных сплавов на основе интерметаллида  $\text{SmCo}_5$  путем сочетания размола в водороде и ГДДР, разработаны основы нового метода формирования анизотропной наноструктуры в порошках данного класса магнитных материалов. Принципиальной особенностью нового подхода является то, что он позволяет решить проблему формирования магнитной анизотропии в наноструктурированных ферромагнитных материалах. Новый метод водородной обработки можно применить для формирования анизотропной наноструктуры в других типах магнитных материалов (на основе  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ).

1. *K.J. Strnat, R.M.W. Strnat*, J. Magn. Magn. Mater. **100**, 38 (1991).
2. *R. Coehoorn, D.B. de Mooij, C. de Waard*, J. Magn. Magn. Mater. **80**, 101 (1989).
3. *E.F. Kneller and R. Hawig*, IEEE Trans. Magn. **27**, 3588 (1991).
4. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, J. Ping Liu, Eric Fullerton, Oliver Gutfleisch, David J. Sellmyer (eds.), Springer, New York, USA (2009).



5. *N. Lu, X. Song, X. Liu, and J. Zhang*, *Intermetallics* **18**, 1180 (2010).
6. *Lee, S. Bauser, A. Higgins, C. Chen, S. Liu, M.Q. Huang, Y.G. Peng, and D.E. Laughlin*, *J. Appl. Phys.* **99**, 08B516-1–108B516-3 (2006).
7. [http://www.nanometer.ru/2007/10/22/magnetic\\_materials\\_4951.html](http://www.nanometer.ru/2007/10/22/magnetic_materials_4951.html).
8. *N. Cannesan, I.R. Harris*, *Bonded magnets*, NATO Science series: II. Mathematics, Physics and Chemistry, G.C. Hadjipanayis (ed.), **118**, 13 (2002).
9. *O. Gutfleisch, G. Drazi, C. Mishima, and Y. Honkura*, *IEEE Trans. Magn.* **38**, 2958 (2002).
10. *Y. Honkura*, Proc. 18<sup>th</sup> Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications, Annecy, France (on CD) (2004), p. 559–565.
11. *O. Gutfleisch, M. Matzinger, J. Fidler, I.R. Harris*, *J. Magn. Magn. Mater.* **147**, 320 (1995).
12. *І.І. Булик, Ю.Б. Басараба, А.М. Тростянчин, В.М. Давидов*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 3, 101 (2005).
13. *M. Kubis, A. Handstein, B. Gebel, O. Gutfleisch, K.-H. Muller, and L. Schultz*, *J. Appl. Phys.* **85**, 5666 (1999).
14. *O. Gutfleisch, M. Kubis, A. Handstein, K.-H. Muller, L. Schultz*, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3001 (1998).
15. *A. Handstein, M. Kubis, O. Gutfleisch, B. Gebel, and K.-H. Muller*, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 73 (1999).
16. *I.I. Vulyk, V.V. Panasyuk, A.M. Trostianchyn*, *J. Alloys and Compounds* **379**, 154 (2004).
17. *І.І. Булик, А.М. Тростянчин*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 5, 65 (2006).
18. *І.І. Булик, А.М. Тростянчин*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 4, 77 (2003).
19. *Siwu Tao, Jianjun Tian, Xin Lu, Xuanhui Qu, Y. Honkura, H. Mitarai, K. Noguchi, J. Alloys and Compounds* **477**, 510 (2009).
20. *I.I. Vulyk, A.M. Trostianchyn, V.G. Synyushko, I.V. Trostianchyn, V.M. Davydov*, *Intermetallics* **13**, 1220 (2005).
21. *Патент 96810 (Україна), Н 01 F 1/053; Н 01 F 1/055; В 82 В 3/00, Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm–Co воднево-вакуумним термічним обробленням, І.І. Булик, В.В. Панасюк, А.М. Тростянчин, № а 2010 00035; Заявлено 11.01.2010; Опубл. 12.12.2011, Бюл. № 23.*
22. *Патент 96811 (Україна), Н 01 F 1/053; Н 01 F 1/055; В 82 В 3/00, Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm–Co помелом їх у водні, І.І. Булик, В.В. Панасюк, А.М. Тростянчин, Заявлено 11.01.2010; Опубл. 12.12.2011, Бюл. № 23.*
23. *І.І. Булик, Ю.Б. Басараба, В.І. Маркович*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 6, 71 (2003).
24. *І.І. Булик, Р.В. Денис, В.В. Панасюк, Ю.Г. Путілов, А.М. Тростянчин*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 4, 15 (2001).
25. *І.І. Булик, Ю.Б. Басараба, А.М. Тростянчин, В.М. Давидов*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 3, 101 (2005).
26. [www.csp14.ac.uk](http://www.csp14.ac.uk).
27. [www.sigmadrich.com](http://www.sigmadrich.com).

*I.I. Bulyk, V.N. Varyukhin, V.Y. Tarenkov, V.V. Burkhovetskii, S.L. Sidorov*

## EFFECT OF HYDROGEN TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE KS37 ALLOY (BASED ON $\text{SmCo}_5$ )

Hydrogen is used in processing of rare earth metal-based constant magnets because of modification of phase and structure state of the materials associated with improved properties. Hydrogenation combined with disproportionation, sorption and recombination (HDDR) is a widespread method of hydrogen treatment.

The paper reports the results of the studies of the microstructure and magnetic properties of the KS37 alloy after the hydrogen treatment by combined milling and HDDR.

The commercial KS37 alloy based on the  $\text{SmCo}_5$  compound was smelted in an induction furnace and tested. The alloy was milled in hydrogen medium in a one-chamber planetary-type mill. HDDR in the KS37- $\text{H}_2$  system was tested under conventional and solid variant of the process.

The tests performed by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy and microoentgen spectral analysis have been demonstrated that combined hydrogen treatment allows substantial enhancement of the amount of the  $\text{SmCo}_5$  phase as compared to the as-cast state. This fact is an important positive result from the viewpoint of the improved properties of magnets.

The alloy was of high magnetic properties; in particular, the coercive force achieved more than 40 kOe.

Due to the performed studies of application of hydrogen treatment by combination of milling and HDDR to the  $\text{SmCo}_5$  based ferromagnetic alloys, the principles of a new method of formation of anisotropic structure in the powders of this type of ferromagnetic materials have been developed. A peculiarity of the new approach allowed solution of the problem of formation of magnetic anisotropy in nanostructured ferromagnetic materials. New method of hydrogen treatment can be applied to formation of the anisotropic nanostructure in other types of magnetic materials (based on  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ).

**Keywords:** ferromagnetic material, milling, hydrogen, hydrogenation, disproportionation, anisotropy, nanostructure, scanning electron microscopy, microprobe analysis

**Fig. 1.** Scheme of HDDR-treatment of the KS37 alloy

**Fig. 2.** Microstructure of the as-cast KS37 alloy registered by SEM:  $a$ – $\epsilon$  – the contrast in back-scattered electrons;  $\zeta$ ,  $\delta$  – the distribution in the characteristic radiation of Co  $K_\alpha$ , Sm  $L_\alpha$ , respectively. Magnification:  $\times 40$  ( $a$ ),  $\times 250$  ( $\delta$ ),  $\times 3000$  ( $\epsilon$ – $\delta$ )

**Fig. 3.** The results of the test of the milled KS37 alloy after HD (I) and after DR at the temperature of 800°C (II) and 950°C (III) obtained by X-ray phase analysis ( $a$ : 1 – arbitrary put powder, 2 – the powder oriented in the magnetic field;  $\circ$  –  $\text{SmH}_2$ ,  $\bullet$  – Co,  $\diamond$  –  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\blacksquare$  –  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ,  $\square$  –  $\text{SmCo}_5$ ) and obtained by REM ( $\delta$ ,  $\epsilon$  – non-etched section;  $\zeta$ – $e$  – the section has been etched by 1% nital for 15 s; the areas where microoentgen structural analysis have been carried out are marked in Fig.  $\epsilon$ ). The contrast is in back-scattered ( $\delta$ ,  $\epsilon$ ) and secondary emitted ( $\zeta$ – $e$ ) electrons. The scale is marked in the figure

**Fig. 4.** Hysteresis loop of the KS37 alloy powder after milling and DR at the temperature  $t$ , °C:  $a$  – 800,  $\delta$  – 950

PACS: 71.10.w, 85.60.Dw, 73.40.Lq

А.И. Уколов, В.А. Надточий, Н.К. Нечволод

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИНАХ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Донбасский государственный педагогический университет  
ул. Генерала Батюка, 19, г. Славянск, Донецкая обл., 84116, Украина

Статья поступила в редакцию 1 октября 2012 года

*Приведены зависимости напряжений в области действия сосредоточенной силы при трехопорном изгибе тонкой полупроводниковой пластины Ge. При выбранных размерах и условиях деформирования превышение напряжений в образце вблизи концентратора существенно на глубине до 25 мкм и на расстоянии от него < 1.2 мм вдоль поверхности. Полученное методом структурного анализа распределение дефектов в приповерхностном слое качественно согласуется с результатами электрических измерений времени жизни  $\tau$  неосновных носителей заряда. Использованный зондовый метод измерения  $\tau$  может быть рекомендован для контроля степени дефектности на малых фрагментах интегральных схем (ИС).*

**Ключевые слова:** напряжение, дефекты, дислокации, время жизни

*Наведено залежності напружень в області зосередженої сили при триопорному згинанні тонкої напівпровідникової пластини Ge. При вибраних розмірах та умовах деформування перевищення напружень у зразку поблизу концентратора істотно на глибині до 25 мкм і на відстані від нього < 1.2 мм уздовж поверхні. Отриманий за методом структурного аналізу розподіл дефектів якісно узгоджується з результатами електричних вимірювань часу життя  $\tau$  неосновних носіїв заряду. Використаний зондовий метод вимірювань  $\tau$  може бути рекомендованим для контролю міри дефектності на малих фрагментах інтегральних схем (ИС).*

**Ключові слова:** напруження, дефекти, дислокації, час життя

### 1. Введение

Вопросам дефектообразования в напряженных тонких пластинах Ge и Si уделяется особое внимание в связи с применением кристаллов большого размера в производстве ИС [1].

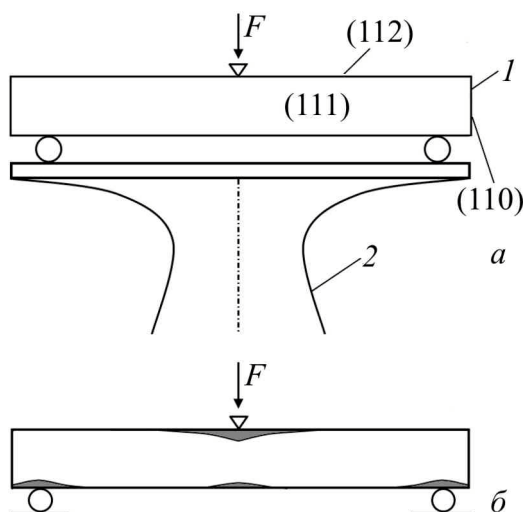
Установлено [2], что около 50% отказов в микроэлектронных приборах вызвано механическими воздействиями, возникающими в процессе производства, испытаний и эксплуатации как самого прибора, так и элементов, входящих в его состав. Распределение напряжений в полупроводниковом кристалле обусловлено совокупностью технологических операций на раз-

личных стадиях производства ИС – от выращивания до механических испытаний готовой продукции. Комплексное исследование микропластичности полупроводниковых кристаллов Ge при низких температурах ( $T < 0.35T_{\text{melt}}$ ) показало [3], что в зависимости от уровня механических напряжений и способа деформирования вблизи поверхности образуется дефектный слой толщиной до 100  $\mu\text{m}$  из вакансионно-примесных кластеров и дислокаций, а в толще кристалла сохраняется относительное совершенство [3–6]. Размеры современных полупроводниковых структур весьма ограничены как вдоль поверхности, так и по толщине и составляют десятки-сотни микрометров. Поэтому такие структуры могут находиться в пределах аномального дефектного слоя, образованного за счет действия концентраторов напряжения на краях пластины или пленочного покрытия, неровностях поверхности, включениях, скоплениях ростовых дефектов [7,8]. Уровень остаточных напряжений в ИС определяется физико-механическими характеристиками элементов конструкции, уровнями механических и термических воздействий в процессе производства и чаще всего не поддается теоретическим расчетам. В [2] отмечается отсутствие практических методов производственного контроля уровней внутренних напряжений и плотности структурных дефектов в ИС из-за сложности конструктивной иерархии активных и пассивных элементов, составляющей приборную структуру.

В данной работе показана возможность оценки распределения структурных дефектов на основе электрических измерений времени жизни  $\tau$  неравновесных носителей заряда на поверхности деформированной трехопорным изгибом пластины Ge. Параметр  $\tau$  претерпевает заметное уменьшение уже при малых плотностях дефектов, когда изменения концентрации и подвижности основных носителей заряда незначительны [9,10]. Зондовый метод определения  $\tau$  обладает высокой степенью локальности и позволяет по распределению структурных дефектов в напряженных областях устанавливать его корреляцию с полями созданных напряжений.

## 2. Методика эксперимента

В эксперименте использовали монокристаллический Ge *n*- и *p*-типов проводимости в виде пластин с размерами  $0.8 \times 4 \times 17$  mm, ориентированных соответственно по направлениям [111], [112] и [110]. После резки дефекты обработки удаляли путем шлифования микропорошками АСМ-5, АСМ-1 и химико-динамического полирования. Деформирование выполняли трехопорным изгибом по схеме, приведенной на рис. 1,а. Нагружение осуществляли путем ступенчатого нарастания давления силой  $F$ . Величина одной ступени нагружения  $\Delta\sigma = 10$  МПа, время выдержки образца под нагрузкой на каждой ступени составляло 3 h, а полное время испытаний – 24 h. Для интенсификации диффузионных процессов одновременно с деформацией изгибом кристаллы Ge облучали ультразвуком (УЗ) с частотой 22.5 kHz при мощности облучения 5 W. Температура образца во время деформирования не превышала 310 K.



**Рис. 1.** Схема деформирования пластины трехопорным изгибом (а) и распределение дефектов вблизи концентраторов (б): 1 – образец Ge, 2 – акустический излучатель

Структурные исследования поверхности Ge выполняли методом оптической микроскопии. Изменение электрических свойств, обусловленных дефектами структуры, оценивали путем измерения эффективного времени жизни неосновных носителей заряда  $\tau_{\text{eff}}$  импульсным методом модуляции проводимости в точечном контакте металлического зонда с поверхностью образца [11,12]. Достоинством этого метода является высокая локальность измерений: значения  $\tau_{\text{eff}}$  определяются процессами рекомбинации избыточных носителей заряда на дефектах структуры в небольшой приконтактной области диаметром  $\approx 10a$  (где  $a$  – радиус конца зонда), что дает возможность

оценивать уровень дефектности на очень малых фрагментах ИС. Ранее нами были определены условия [11,13], при которых данная методика определения  $\tau_{\text{eff}}$  применима к структуре с дефектным поверхностным слоем. В [11] показано, что при уменьшении времени задержки  $t_d$  измерительного импульса напряжения, следующего за инжектирующим, можно оценивать степень дефектности в тонком приповерхностном слое Ge по измеренным значениям  $\tau_{\text{eff}}$ .

### 3. Распределение напряжений вблизи концентраторов

Элементарная формула для напряжений при изгибе [14] в призматических стержнях дает удовлетворительные результаты только на некотором расстоянии от точки приложения силы. Вблизи этой точки будут значительные отклонения в распределении напряжений. Для случая тонкой пластины с прямоугольным сечением можно получить строгое решение для распределения напряжений, рассматривая действие на нее силы  $F$  при нагружении клином определенной ширины (рис. 2 [15]). Указанная на рисунке модель позволяет рассчитать концентрацию напряжений, а затем полученные результаты учесть в схеме трехопорного изгиба (см. рис. 1,а). Распределение напряжений имеет цилиндрическую симметрию радиуса  $r$ . Выделенный элемент поверхности  $A$  подвергается простому сжатию в радиальном направлении, а напряжение

$$\sigma_r = -k \frac{F \cos \theta}{br}, \quad (1)$$

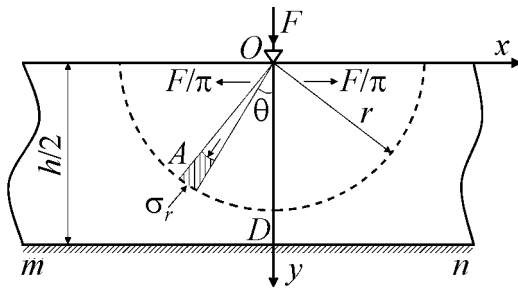


Рис. 2. Распределение напряжений в пластине под действием сосредоточенной силы  $F$

где  $r$  – радиальное расстояние от точки приложения груза,  $b$  – ширина пластины. Коэффициент  $k = \pi/2$  определяется из того обстоятельства, что напряжения  $\sigma_r$ , распределенные вдоль полуокружности (показанной на рис. 2 штриховой линией), находятся в равновесии с силой  $F$ . Если рассмотреть горизонтальную плоскость  $mn$ , то нормальное напряжение  $\sigma_y$ , действующее по этой плоскости, будет равно

$$\sigma_y = \sigma_r \cos^2 \theta = -\frac{2F \cos^3 \theta}{\pi br} = -\frac{2F \cos^4 \theta}{\pi by}. \quad (2)$$

При определении равнодействующих горизонтальных составляющих радиальных давлений в [15] показано, что сосредоточенная сила  $F$  вызывает расклинивающее действие двумя противоположными силами величиной  $F/\pi$  (рис. 2). В случае пластины толщиной  $h$  и шириной  $b$  эти силы, действующие на расстоянии  $h/2$  от поверхности, вызывают в срединном поперечном сечении не только растягивающие напряжения, определяемые формулой

$$\sigma'_x = \frac{F}{\pi hb}, \quad (3)$$

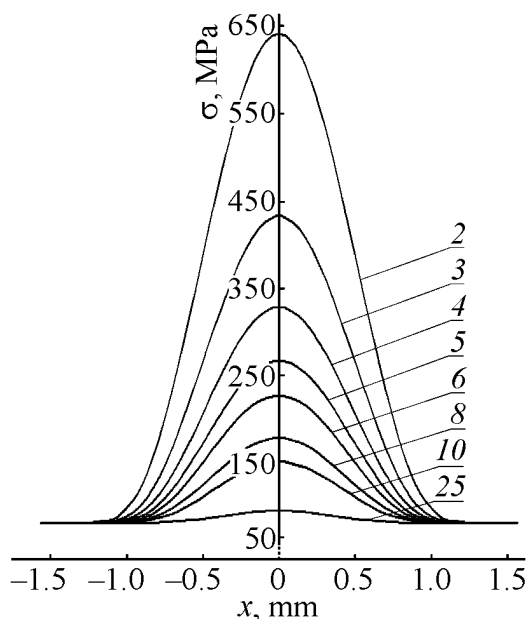
но также и напряжения изгиба, описываемые выражением

$$\sigma''_x = -\frac{Fh}{2\pi} \frac{y}{I_z}, \quad (4)$$

в котором  $Fh/2\pi$  – изгибающий момент, вызываемый горизонтальными силами  $F/\pi$ ;  $y$  – расстояние от верхней плоскости пластины;  $I_z = bh^3/12$  – момент инерции поперечного сечения. Накладывая напряжения из уравнений (3) и (4) на напряжение при трехопорном изгибе, определяемое по элементарной формуле для призматических стержней, находим, что нормальные напряжения в срединном поперечном сечении имеют вид

$$\sigma_x = \frac{1.5Fl}{bh^2} + \frac{F}{\pi bh} - \frac{6Fy}{\pi bh^2}. \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое принято равным  $\sigma_{\max}$ , как для поверхностного слоя в обычной формуле при изгибе стержней [14]. Такое допущение правомерно для данной задачи при рассмотрении концентрации напряжений в тонком приповерхностном слое в области действия силы  $F$ .



**Рис. 3.** Зависимость полных напряжений в области приложения силы  $F$  от расстояния  $x$  вдоль поверхности и  $y$  — в глубину пластины (на кривых указаны расстояния  $y$ ,  $\mu\text{m}$ )

Распределение полных напряжений в области действия деформирующей силы  $F$  (см. рис. 1,а) было найдено с учетом составляющих  $\sigma_y$  (2) и  $\sigma_x$  (5), размеров пластины германия ( $l = 17 \text{ mm}$ ,  $b = 4 \text{ mm}$ ,  $h = 0.8 \text{ mm}$ ), а также величины силы  $F = 8 \text{ N}$ . Результаты расчетов приведены графически на рис. 3, где точка приложения силы соответствует началу координат. При  $x = 0$  на расстоянии от поверхности  $y = 2 \mu\text{m}$  полное напряжение  $\sigma \approx 650 \text{ MPa}$ , но резко снижается по мере роста  $y$  (рис. 2) до значения  $\sigma \approx 80 \text{ MPa}$ , определяемого первым слагаемым в формуле (5), т.е. концентрация напряжений существенна лишь в слое толщиной  $\sim 25 \mu\text{m}$ . На расстояниях  $y > 25 \mu\text{m}$  и  $x > 1.2 \text{ mm}$  полное напряжение можно определить по элементарной формуле для балки при трехопорном изгибе.

Распределение напряжений в образце над нижними опорами можно найти подобным способом с учетом деформирования силой величиной  $F/2$ .

#### 4. Распределение дефектов в деформированном образце по результатам электрических измерений

Учет распределения статических и знакопеременных напряжений при УЗ-воздействии, длительности испытаний при выбранной температуре ( $T \sim 310 \text{ K}$ ), типа источников дислокаций в выращенном кристалле Ge и физических свойств приповерхностного слоя, а также выполненные структурные исследования в данной работе и в [3–8] с помощью оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии позволили установить следующее:

1. В приповерхностном слое толщиной в несколько десятков нанометров возникает массоперенос вещества вдоль поверхности, а глубже (до  $5 \mu\text{m}$ ) — генерируются вакансионно-приместные кластеры и дислокационные петли, большей частью выходящие на поверхность. При наличии градиента напряжений диффузия атомов вдоль поверхности и вдоль дислокаций на поверхность порождает образование островков или гребней нанометровой высоты из совокупности островков [7,8]. Этот эффект наиболее выражен около концентраторов напряжений вблизи точки приложения силы  $F$  и опор.

2. В более глубоких слоях под опорами на расстоянии от поверхности до  $100 \mu\text{m}$  и в тонком (до нескольких микрометров) слое, где не проявляется

концентрация напряжений от опор, образуются вакансионно-примесные кластеры сферической формы или вакансионные диски вокруг ростовых включений. Их размеры, плотность и глубина залегания зависят от уровня напряжений и пересыщения вакансиями [3,6,16], которыми интенсивно насыщается приповерхностный слой под действием статической загрузки и УЗ-облучения.

Известно, что дефекты типа дислокаций и кластеров как эффективные центры рекомбинации [17–21] уменьшают время жизни  $\tau$  неосновных носителей заряда (в данном случае дырок) в соответствии с зависимостью  $\tau = A/N$  (где  $A$  – константа,  $N$  – плотность дефектов).

На процессы рекомбинации неравновесных носителей электрических зарядов, инжектируемых с металлического зонда в кристалл, влияет сама поверхность, введенные деформированием дефекты приповерхностного слоя, а также ростовые дефекты в объеме кристалла. Поэтому при наличии нескольких видов рекомбинации математическую связь эффективного (изменяемого) времени жизни неосновных носителей заряда  $\tau_{\text{eff}}$  с временем жизни неосновных носителей заряда на поверхности  $\tau_s$ , в дефектном слое  $\tau_l$  и объеме кристалла  $\tau_V$  можно выразить формулой [11,17]:

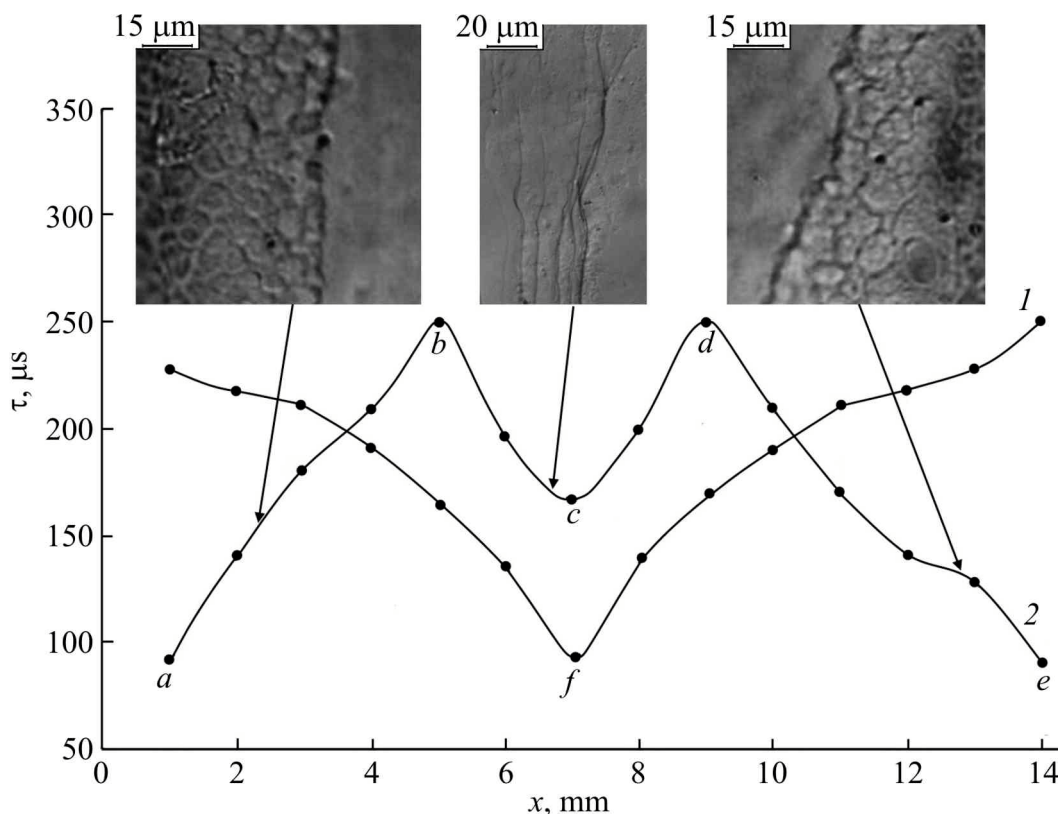
$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_l} + \frac{1}{\tau_V}. \quad (6)$$

Величина слагаемого  $\frac{1}{\tau_s} = \frac{2s}{h}$  определяется толщиной пластины  $h$  и скоростью поверхностной рекомбинации зарядов  $s$ . Значение параметра  $s$  в сильной степени зависит от состояния поверхности и может изменяться в интервале  $2-10^6$  см/с. В данном эксперименте для уменьшения параметра  $s$  пластины Ge перед измерениями подвергали травлению в перекиси водорода. После такой обработки  $s = 50$  см/с [22]. Время жизни  $\tau_l$  в дефектном слое изменялось от 80 до 250 мкс. Величины рассчитанного времени  $\tau_s = 800$  мкс и объемного времени жизни (по сертификату  $\tau_V = 250$  мкс) для данного образца учитывались как постоянные. Поэтому для тонкой пластины Ge с учетом введенных дефектов структуры время жизни в слое  $\tau_l$  определяли как

$$\frac{1}{\tau_l} = \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \text{const}. \quad (7)$$

Значения  $\tau_{\text{eff}}$  измеряли в разных точках вдоль образца с шагом 1 мм по прямой, проходящей посередине плоскости сжатия и растяжения. Результаты расчетов  $\tau_l$  приведены на рис. 4. Концентрация дефектов и толщина дефектного слоя на плоскости растяжения максимальна в местах, где  $\tau_l$  достигает своего минимума (точки  $a$ ,  $c$ ,  $e$ ) и принимает значения, близкие к  $\tau_V = 250$  мкс в областях с незначительными структурными нарушениями. Для верхней плоскости наблюдается только один провал вблизи точки  $f$  на кривой  $\tau_l$ ,





**Рис. 4.** Зависимость времени жизни  $\tau_l$  неравновесных носителей заряда в дефектном слое от расстояния  $x$  вдоль верхней (1) и нижней (2) поверхностей пластины Ge: точки *a*, *c*, *e*, *f* – максимальная концентрация дефектов в приповерхностном слое, точки *b*, *d* – незначительные структурные нарушения. На вставках приведены оптические снимки деформационных дефектов

соответствующий области максимальной концентрации напряжений (см. рис. 1,б и рис. 3). На рис. 4 представлены оптические снимки структурных нарушений в разных областях на плоскости растяжения, выявленные химическим травлением. Подбором состава травителя и режима обработки можно зафиксировать мелкие детали структуры типа кластеров и выходов дислокаций [4–7].

## 5. Выводы

1. Выполнены теоретические расчеты и получена конечная формула для оценки распределения напряжений вблизи концентраторов в полупроводниковой пластине, подвергаемой трехпорному изгибу.

2. Предложен новый метод электрических измерений времени жизни неравновесных носителей заряда  $\tau$  в приповерхностных слоях полупроводников, обладающий высокой степенью локальности измерений и чувствительностью к структурным нарушениям. Измерения  $\tau$  на деформированных образцах Ge показали хорошее соответствие с распределением введенных структурных дефектов и механических напряжений.

1. В.А. Перевоицков, В.Д. Скупов, Вестник Нижегородского государственного университета, серия: Физика твердого тела № 2, 103 (2001).
2. В.С. Сергеев, О.А. Кузнецов, Н.П. Захаров, В.А. Лелягин, Напряжения и деформации в элементах микросхем, Радио и связь, Москва (1987).
3. В.О. Надточій, Дис. ... д-ра фіз.-мат. наук, ХНУ, Харків (2006).
4. В.А. Надточій, Н.К. Нечволод, Д.Г. Сущенко, ФТВД **11**, № 1, 104 (2001).
5. В.А. Надточій, Н.К. Нечволод, Н.Н. Голоденко, ФТВД **14**, № 3, 42 (2004).
6. V. Nadtochiy, I. Zhikharev, M. Golodenko, M. Nechvolod, Solid State Phenomena **94**, 253 (2003).
7. В.А. Надточій, А.И. Уколов, В.П. Алехин, Деформация и разрушение материалов № 4, 26 (2012).
8. В.А. Надточій, А.И. Уколов, Н.К. Нечволод, ФТВД **22**, № 3, 7 (2012).
9. Ю.А. Тхорик, Структурная релаксация в полупроводниковых кристаллах и приборных структурах, Феникс, Киев (1994).
10. В.С. Вавилов, Б.М. Горин, Н.С. Данилин и др, Радиационные методы в твердотельной электронике, Радио и связь, Москва (1990).
11. А.И. Уколов, В.А. Надточій, Н.Н. Голоденко, Вісник ХНУ, серія «Фізика» **915**, № 1, 65 (2011).
12. Л.П. Павлов, Методы измерения параметров полупроводниковых материалов, Высшая школа, Москва (1987).
13. Патент на винахід 97999 МПК G01N 27/87, Спосіб визначення міри дефектності приповерхневих шарів монокристалів германію або кремнію, В.О. Надточій, О.І. Уколов, Опуб. 10.04.12.
14. Ю.А. Концевой, Ю.М. Литвинов, Э.А. Фаттахов, Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур, Радио и связь, Москва (1982).
15. С.П. Тимошенко, Сопротивление материалов. Более сложные вопросы теории и задачи, Наука, Москва (1965).
16. V. Nadtochiy, N. Golodenko, N. Nechvolod, Functional Materials **10**, 702 (2003).
17. Р. Смит, Полупроводники, Мир, Москва (1982).
18. Г. Матаре, Электроника дефектов в полупроводниках, Мир, Москва (1974).
19. М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев, ФТП **32**, 513 (1998).
20. Ю.А. Концевой, ФТП **4**, 1184 (1970).
21. Л.А. Казакевич, П.Ф. Лугаков, ФТП **32**, 129 (1998).
22. L.I. Berezhinsky, E.F. Venger, I.E. Matyash, B.K. Serdega, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics **7**, 441 (2004).

A.I. Ukolov, V.A. Nadtochy, N.K. Nechvolod

## DISTRIBUTION OF THE DEFECTS IN THIN SEMICONDUCTOR PLATES AT LOW-TEMPERATURE DEFORMATION

This paper shows the possibility of evaluation of the degree of imperfection of the Ge plate in a complex stress-strain state by measuring the lifetime of minority carriers  $\tau$ . The plates of monocrystalline Ge of *n*- and *p*-type in the form of  $0.8 \times 4 \times 17$  mm in size oriented along the [111], [112] and [110] directions were tested. Deformation was performed by three-point bend at  $\sigma_m = 80$  MPa for 24 h. The temperature of the sample during experiment did not exceed 310 K.

The focus was on evaluation of the degree of imperfection near the supports (stress concentrators) of the deformed plate. The distribution of the total stress  $\sigma$  near the point of force application was found with account of the effect of normal  $\sigma_x$  and horizontal  $\sigma_y$  components of the radial pressure. It is noted that at the chosen conditions, the excess of deformation stresses in the Ge crystal in area of the supports is substantial at the depth up to 25  $\mu\text{m}$  and the distance of  $< 1.2$  mm along the surface of the support. The performed theoretical calculations of stresses are in qualitative agreement with the distribution of the introduced structural defects in the surface layer and the electrical measurements of the structure-sensitive properties of the defect layer.

The used probe method for measuring  $\tau$  allows a high level of local measurements and can be recommended for the control of the degree of imperfection in small fragments of integrated circuits in a production environment.

**Fig. 1.** Scheme of deformation of a plate by three-point bending (*a*) and distribution of the defects near the concentrators (*b*): 1 – Ge sample, 2 – acoustic radiator

**Fig. 2.** Stress distribution in the plate under the action of a concentrated force  $F$

**Fig. 3.** Dependence of the total stress at the site of force application  $F$  at the distance  $x$  along the surface and deep into of the plate (the distance  $y$ ,  $\mu\text{m}$  is marked on the curves)

**Fig. 4.** Dependence of lifetime  $\tau_l$  of nonequilibrium charge carriers in the defect layer vs the distance  $x$  along the upper (1) and the lower (2) surfaces of the Ge plate: the points *a*, *c*, *e*, *f* mark the maximum concentration of defects in the surface layer; the points *b*, *d* mark unimportant structural defects. The inset shows the optical images of deformation defects

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

А.В. Возняк<sup>1</sup>, Ю.В. Возняк<sup>1</sup>, С.В. Прохоренко<sup>1</sup>, Л.А. Новокшонова<sup>2</sup>,  
В.Г. Гринев<sup>2</sup>, Е.В. Кувардина<sup>2</sup>, П.С. Диденко<sup>2</sup>, В.Г. Крашенинников<sup>2</sup>

## РАВНОКАНАЛЬНАЯ МНОГОУГЛОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

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

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119991, Россия

Статья поступила в редакцию 24 июля 2013 года

*На примере композиций: полиэтилен высокой плотности–нанопластины графита xGnP(5), изотактический полипропилен–нанопластины графита xGnP(5) изучены возможности равноканальной многоугольной экструзии (РКМУЭ) для улучшения физико-механических свойств полимерных композитов. Показано, что РКМУЭ приводит к повышению в 1.3–1.5 раза микротвердости и однородности ее распределения по поперечному сечению экструдатов, снижению на 95–96% коэффициента линейного термического расширения. Величина эффекта зависит от типа полимерной матрицы.*

**Ключевые слова:** интенсивная пластическая деформация, равноканальная многоугольная экструзия, полиолефиновые композиты, нанопластины графита, микротвердость, коэффициент линейного термического расширения

*На прикладі композицій: поліетилен високої густини–нанопластины графіту xGnP(5), ізотактичний поліпропілен–нанопластины графіту xGnP(5) вивчено можливості рівноканальної багатокутової екструзії (РКБКЕ) для покращення фізико-механічних властивостей полімерних композитів. Показано, що РКБКЕ призводить до підвищення в 1.3–1.5 рази микротвердості й однорідності її розподілу по поперечному перерізі екструдатів, зниженню на 95–96% коефіцієнта лінійного термічного розширення. Величина ефекту залежить від типу полімерної матриці.*

**Ключові слова:** інтенсивна пластична деформація, рівноканальна багатокутова екструзія, поліолефінові композити, нанопластины графіту, микротвердість, коефіцієнт лінійного термічного розширення

### Введение

Равноканальная многоугольная экструзия является одним из методов интенсивной пластической деформации, который нашел широкое применение для структурной модификации кристаллизующихся полимеров с целью улучшения их физико-механических свойств [1,2]. Преимуществом РКМУЭ по сравнению с традиционной равноканальной угловой экструзией является наличие в одном устройстве нескольких зон сдвиговой деформации, что позволяет решать проблему накопления больших пластических деформаций за один цикл процесса и одновременно обеспечивать высокую однородность распределения деформации по сечениям заготовки. Кроме того, варьирование маршрутов деформирования достигается не за счет поворота заготовки вокруг продольной оси в течение нескольких циклов экструзии, а путем поворота деформирующих каналов относительно вертикальной оси, что обеспечивает возможность создания управляемой молекулярной ориентации.

В то же время в случае полимерных композитов возможности интенсивной пластической деформации изучены при реализации одной из схем – равноканальной угловой экструзии. В работах [3–5] показано, что она способствует более однородному распределению и лучшему диспергированию частиц наполнителя в полимерной матрице по сравнению с необработанным материалом. Как следствие, такая обработка позволяет достигать лучшего комплекса физико-механических характеристик.

Цель настоящей статьи – исследование возможности использования РКМУЭ для улучшения физико-механических свойств полимерных композитов, изучение влияния типа полимерной матрицы на упрочняющую способность экструдатов.

### Экспериментальная часть

На рис. 1 приведена схема процесса РКМУЭ. Полимерная заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под заданными углами  $\theta_i$ . Для сохранения направления движения заготовки входной и выходной каналы выполнены вертикально соосными. Наклонные каналы попарно находятся в плоскостях, положение которых в пространстве можно изменять, поворачивая их относительно вертикальной оси, что позволяет реализовывать разнообразные маршруты (варианты пространственного развития) деформации. В качестве маршрута деформирования использовали маршрут, при котором попарно соединенные наклонные деформирующие каналы лежат в перпендикулярных плоскостях, поворачивающихся вокруг вертикальной оси с шагом  $90^\circ$ , и разделены вертикальными каналами (рис. 1). Выбор такого маршрута деформирования обусловлен тем, что он позволяет формировать в кристаллизующихся полимерах максимально высокие деформационно-прочностные и теплофизические характеристики [1].

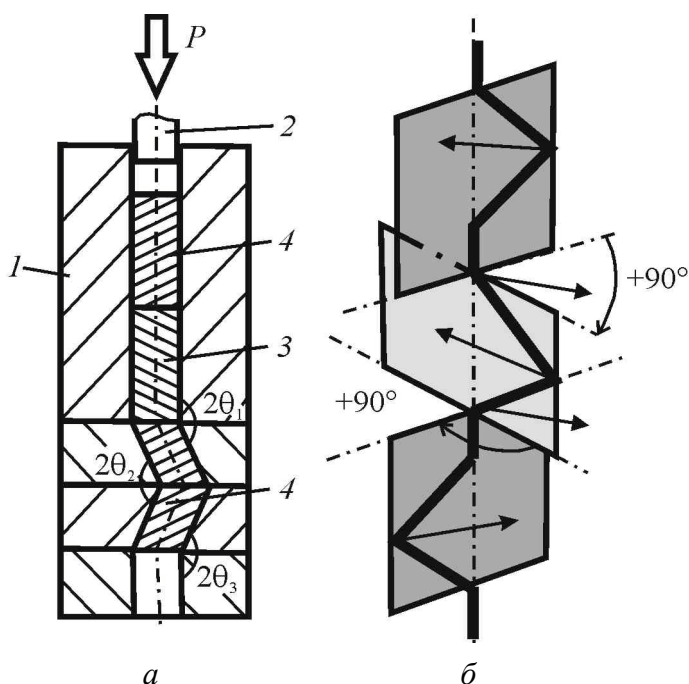


Рис. 1. Схемы процесса (а) и маршрута (б) РКМУЭ: 1 – матрица, 2 – плунжер, 3 – полимерная заготовка, 4 – фальш-заготовка

РКМУЭ осуществляли при интенсивности деформации  $\Delta\Gamma = 0.83$ , величине накопленной деформации  $\varepsilon = 8.5$ , скорости экструзии  $0.6 \cdot 10^{-3}$  м/с, что соответствовало оптимальным условиям процесса [1,2]. Экструдаты, как и исходные заготовки, имели диаметр 15 мм, длину 50 мм.

Интенсивность деформации  $\Delta\Gamma_i$  и величину накопленной деформации  $\varepsilon$  определяли по формулам [1]:

$$\Delta\Gamma_i = 2\text{ctg}\theta_i, \quad (1)$$

$$\varepsilon = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\text{ctg}\theta_i}{\sqrt{3}}, \quad (2)$$

где  $\theta_i$  – половинный угол пересечения каналов,  $n$  – число углов пересечения каналов.

Объектами исследования служили полиолефины: полиэтилен высокой плотности (ПЭ) марки Lupolen 5261 ZQ 456 с молекулярной массой  $4.8 \cdot 10^5$ , изотактический полипропилен (ПП) марки 1532В производства Нижнекамскнефтехим с молекулярной массой  $5.2 \cdot 10^5$ , а также композиты на их основе: ПЭ–нанопластины графита xGnP(5), ПП–нанопластины графита xGnP(5). Содержание наполнителя составляло 5 mass%. Композиции ПП–xGnP(5) и ПЭ–xGnP(5) получали смешением в расплаве полимера на лабораторном двухроторном смесителе «Брабендер».

Микротвердость  $H$  определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3. Индентором являлась четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине  $136^\circ$ . Эту пирамиду плавно вдавливали в образец при нагрузке 0.5 N. Величину микротвердости рассчитывали по формуле  $H = 0.1854 \frac{F}{d^2}$ , где  $F$  – на-

грузка,  $N$ ;  $d^2/1.854$  – площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка ( $d$  – диагональ отпечатка). Относительная погрешность в определении  $H$  не превышала 5%. Однородность распределения  $H$  по сечениям экструдатов оценивали по величине дисперсии  $D_H$ , рассчитываемой по

формуле  $D_H = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{H} - H_i)^2}$ , где  $n$  – количество измерений,  $H_i$  –

результат отдельно взятого измерения величины микротвердости,  $\bar{H}$  – среднее значение микротвердости.

Величину анизотропии микротвердости  $\Delta H$  находили по формуле  $\Delta H = 1 - \frac{\bar{H}^\perp}{\bar{H}^\parallel}$ , где  $\bar{H}^\perp$ ,  $\bar{H}^\parallel$  – средние значения микротвердости соответственно в поперечном и продольном сечениях экструдатов [6,7].

Изменение линейных размеров образцов определяли с помощью дилатометра DIL 402 PC/4 Netzsch, скорость нагрева составляла 1 deg/min.

### Результаты и их обсуждение

О степени влияния РКМУЭ на микротвердость ненаполненных полимеров и композитов на их основе можно судить по данным табл. 1. Видно, что введение наполнителя приводит к незначительному уменьшению микротвердости в обоих сечениях полимерной заготовки, что, по-видимому, связано со слабым адсорбционным взаимодействием между полимером и наполнителем. При этом значение  $\Delta H$  не изменяется, а  $D_H$  увеличивается. РКМУЭ обеспечивает существенный рост абсолютных значений микротвердости и более однородное ее распределение по поперечному сечению экструдатов. Повышение микротвердости свидетельствует о формировании ориентированной структуры в экструдатах. В случае полимерных композитов достигаются меньшие значения анизотропии микротвердости по сравнению с ее величиной для деформированных ненаполненных полимеров. В то же время абсолютные значения  $\Delta H$  после РКМУЭ существенно ниже по

Таблица 1

Влияние РКМУЭ на микротвердость ПЭ, ПП и композитов на их основе

Материал образца	$\varepsilon$	$H^\perp$	$H^\parallel$	$\Delta H$	$D_H$
		МПа			
ПЭ	0	30	32	0.06	0.70
	8.5	53	58	0.08	0.60
ПЭ + 5% $\times$ GnP(5)	0	28	30	0.05	1.98
	8.5	42	45	0.07	0.68
ПП	0	34	36	0.05	0.76
	8.5	56	61	0.08	0.63
ПП + 5% $\times$ GnP(5)	0	32	34	0.05	2.02
	8.5	42	45	0.06	0.72

сравнению с достигаемыми, например, вследствие экструзии через коническую фильеру, что обусловлено формированием при РКМУЭ биаксиально-ориентированной структуры [2]. Наибольший прирост микротвердости достигается в случае использования ПЭ-матрицы по сравнению с ПП-матрицей, что обусловлено лучшей способностью первой к молекулярной ориентации [8].

Результаты дилатометрических испытаний свидетельствуют о формировании биаксиально-ориентированной структуры в экструдированных полимерных композитах. На рис. 2 показано влияние наполнителя и РКМУЭ на характер температурных зависимостей относительного удлинения  $\Delta/l_0(T)$  образцов ПП, вырезанных в направлении, параллельном их оси. Такое же поведение  $\Delta/l_0(T)$  имеет место и в случае образцов, вырезанных в перпендикулярном направлении. Исходный образец ведет себя обычным образом. Его длина увеличивается с ростом температуры за счет термического расширения (рис. 2, кривая 1). Введение нанопластин графита xGnP(5) сохраняет характер зависимостей  $\Delta/l_0(T)$ , при этом абсолютные значения  $\Delta/l_0$  во всем исследованном интервале температур значительно ниже таковых для ненаполненного полимера (рис. 2, кривая 2).

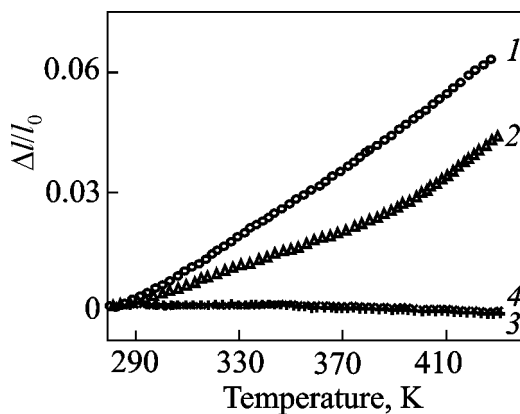


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения ПП (1, 3) и ПП + 5% xGnP(5) (2, 4): 1, 2 –  $\varepsilon = 0$ ; 3, 4 –  $\varepsilon = 8.5$

Для экструдатов как наполненного, так и ненаполненного ПП значение  $\Delta/l_0$  во всем исследованном температурном интервале практически не изменяется (рис. 2, кривые 3, 4). При этом в случае деформированного наполненного ПП повышается температура, нагрев до которой не изменяет величину  $\Delta/l_0$ , от 371 до 378 К, и уменьшается значение эффективного коэффициента линейного термического расширения  $\alpha_{\text{eff}}$  для интервалов температур, при которых не происходит разупрочнение, обусловленное термостимулированной релаксацией ориентированных полимерных цепей (табл. 2). Следует отметить, что для экструдатов ПП как с наполнителем, так и без него и в случае образцов, вырезанных параллельно и перпендикулярно направлению экструзии, величины соответственно  $\alpha_{\text{eff}}^{\parallel}$  и  $\alpha_{\text{eff}}^{\perp}$  во много раз меньше значений  $\alpha$ , полученных для недеформированных полимеров, и приближаются к значениям  $\alpha$ , характерным для инварных сплавов ( $\alpha = (1-10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Таким образом, у ориентированных РКМУЭ-композитов можно наблюдать



биаксиальный инварный эффект, для которого характерны очень низкие и слабо изменяющиеся значения относительного удлинения образцов в продольном и поперечном направлениях при их нагревании в широком интервале температур.

Таблица 2

**Влияние РКМУЭ на термическое расширение ПЭ, ПП и композитов на их основе**

Материал образца	$\varepsilon$	Интервал температур, К	$\alpha^{\perp} \cdot 10^6$	$\alpha_{\text{eff}}^{\perp} \cdot 10^6$	$\alpha^{\parallel} \cdot 10^6$	$\alpha_{\text{eff}}^{\parallel} \cdot 10^6$
			К			
ПЭ	0	293–383	200	–	190	–
	8.5		–	–7.4	–	–6.3
ПЭ + 5%хGnP(5)	0		150	–	144	–
	8.5		–	–6.3	–	–6.1
ПП	0	293–423	210	–	205	–
	8.5		–	–6.2	–	–5.9
ПП + 5%хGnP(5)	0		153	–	149	–
	8.5		–	–5.6	–	–5.5

Согласно работе [2] причиной низких и слабо изменяющихся значений  $\Delta l/l_0$ , а также того, что  $\alpha_{\text{eff}}^{\perp} \approx \alpha_{\text{eff}}^{\parallel} \ll \alpha$ , может быть формирование в экструдатах при выбранном маршруте деформирования сетки вытянутых полимерных цепей, равномерно распределенных по двум взаимно перпендикулярным направлениям (вдоль оси экструдата и перпендикулярно к ней) и имеющих сравнимую степень молекулярной ориентации. При нагревании таких образцов происходит компенсация напряжений, возникающих при расширении полимера, напряжениями усадки вытянутых полимерных цепей. Введение нанопластин графита хGnP(5), имеющих уникальную platelet морфологию [9], обуславливающую уменьшение коэффициентов  $\alpha^{\parallel}$  и  $\alpha^{\perp}$  полимерной матрицы, вероятно, способствует формированию в матрице доли полимерных цепей с пониженной сегментальной подвижностью, иммобилизованных на поверхности частиц наполнителя, и уменьшению доли аморфной фазы полимера, участвующей в низкотемпературной релаксации вытянутых полимерных цепей. О последнем может свидетельствовать незначительный рост плотности экструдированных композитов ПП–хGnP(5) от 940 до 944 kg/m<sup>3</sup>. Как результат, превалирование одного из конкурирующих процессов (термоусадки) начинается при более высоких температурах. Аналогичный результат достигается и в случае ПЭ (табл. 2).

**Выводы**

Равноканальная многоугловая экструзия является эффективным способом твердофазной структурной модификации полимерных композитов, обуславливая увеличение микротвердости, уменьшение ее дисперсии в поперечном сечении образцов и низкую анизотропию микротвердости. Величина эффек-

тов зависит от типа полимерной матрицы. Наибольший прирост микротвердости достигается в случае использования в качестве полимерной матрицы полиэтилена высокой плотности по сравнению с полипропиленом, что обусловлено лучшей способностью первого к молекулярной ориентации. Выявлена возможность реализации нового функционального свойства – биаксиального инварного эффекта.

Работа выполнена в рамках совместного проекта НАН Украины и РФФИ № 0112U004001 (2012–2013 гг.).

1. *V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak*, Polym. Eng. Sci. **50**, 1000 (2010).
2. *V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak*, Polym. Eng. Sci. **53**, doi 10.1002/pen.23583 (2013).
3. *J.I. Weon, H.J. Sue*, Polymer **46**, 6325 (2009).
4. *J.I. Weon, Z.Y. Xia, H.J. Sue*, J. Polym. Sci. **43B**, 3555 (2005).
5. *T.S. Creasy, Y.S. Kang*, J. Thermoplast. Comp. Mater. **17**, 205 (2004).
6. *F.J. Balta Calleja*, in: Structure development during polymer processing, A.M. Cunha, S. Fakirov (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000).
7. *A. Flores, F. Ania, F.J. Balta Calleja*, Polymer **50**, 729 (2009).
8. *В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин*, Твердофазная экструзия полимеров, Наукова думка, Киев (2008).
9. *K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal*, Carbon **45**, 1446 (2007).

*A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, S.V. Prokhorenko, L.A. Novokshonova, V.G. Grinyov, E.V. Kuvardina, P.S. Didenko, V.G. Krashenninikov*

## EQUAL-CHANNEL MULTIPLE-ANGULAR EXTRUSION OF POLYOLEFIN COMPOSITES

Abilities of equal-channel multiple-angular extrusion (ECMAE) to enhance physical and mechanical properties of polymeric composites and effect of the type of polymeric matrix on the strengthening ability of extrudates are studied by the example of compositions of polyethylene of high density, isotactic polypropylene and graphite nanoplates xGnP(5). ECMAE was realized at the plastic deformation intensity  $\Delta\Gamma = 0.83$ , the value of accumulated strain  $\varepsilon = 8.5$ , the extrusion speed  $0.6 \cdot 10^{-3}$  m/s. The deformation route included pairs of oblique deforming channels located in the planes rotated through the angle of  $90^\circ$  clockwise and separated by vertical deforming channels.

It is demonstrated that ECMAE results in microhardness multiplied by factor of 1.3–1.5 and homogeneous distribution of microhardness over the cross-section of the extrudates. The effect depends on the type of the polymeric matrix. The highest increase in microhardness is achieved when polyethylene matrix is used because of better ability of molecular orientation, not polypropylene one. It was registered that ECMAE provides 95–96% reduction of the coefficient of linear thermal expansion of the tested polymeric composites in two perpendicular directions (aligned and perpendicular to the axis of the sample).

**Keywords:** severe plastic deformation, equal-channel multiple-angular extrusion, polyolefin composites, graphite nanoplates, microhardness, coefficient of linear thermal expansion

**Fig. 1.** Scheme of ECMAE process (*a*) and route (*b*): 1 – die, 2 – punch, 3 – polymeric billet, 4 – sacrificed billets

**Fig. 2.** Temperature dependences of the elongation of PP (1, 3) and PP + 5% xGnP(5) (2, 4) samples: 1, 2 –  $\varepsilon = 0$ ; 3, 4 –  $\varepsilon = 8.5$

PACS: 61.72.Bb, 62.20.Fe

А.В. Завдоев

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ ТЕПЛОЙ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

Статья поступила в редакцию 22 октября 2013 года

*Рассмотрены особенности формирования структуры и свойств малоуглеродистой стали, подвергнутой тепловой винтовой экструзии (ВЭ). Методом дифракции обратнорассеянных электронов показано, что теплая ВЭ малоуглеродистой стали приводит к увеличению изотропности структуры, к значительной фрагментации и активации механизмов полигонизации, динамической рекристаллизации и зернограничному проскальзыванию. Данные структурные особенности позволили повысить прочность материала в 1.5 раза с сохранением высокого уровня пластичности.*

**Ключевые слова:** дифракция обратнорассеянных электронов, структура, текстура, высокоугловые границы, винтовая экструзия, динамическая рекристаллизация, механические свойства

*Розглянуто особливості формування структури та властивостей малоуглецевої сталі при теплій гвинтовій екструзії (ГЕ). Методом дифракції зворотнорозсіяних електронів показано, що тепла ГЕ малоуглецевої сталі призводить до збільшення ізотропності структури, значної фрагментації та активації механізмів полігонізації, до динамічної рекристалізації та зернограничного прослизання. Дані структурні особливості дозволили підвищити міцність матеріалу в 1.5 рази із збереженням високого рівня пластичності.*

**Ключові слова:** дифракція зворотнорозсіяних електронів, структура, текстура, висококутові границі, гвинтова екструзія, динамічна рекристалізація, механічні властивості

### Введение

Получение объемных субмикро- и нанокристаллических материалов, обладающих уникальными эксплуатационными и физико-механическими характеристиками [1–4], становится одной из важнейших задач физики твердого тела. Прежде всего, это касается малоуглеродистых сталей, широко используемых для изготовления различных изделий и деталей в строительстве

и промышленности. Перспективными средствами формирования субмикронных нанокристаллических материалов на сегодня являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), в частности винтовая экструзия [5]. Применение ВЭ к обработке сталей, в отличие от равноканального углового прессования [4], носит единичный характер [6]. Ранее было показано [7–9], что теплая ВЭ приводит к снижению текстурированности в поперечном сечении, формированию мелкодисперсной структуры с преимущественно равноосными зёрнами и выраженной разнотекстурностью, однако анизотропия структуры в продольном сечении не исследовалась.

Целью работы является изучение особенностей формирования структуры, текстуры и свойств малоуглеродистой стали марки 20Г2С в различных направлениях относительно оси деформации при теплой ВЭ.

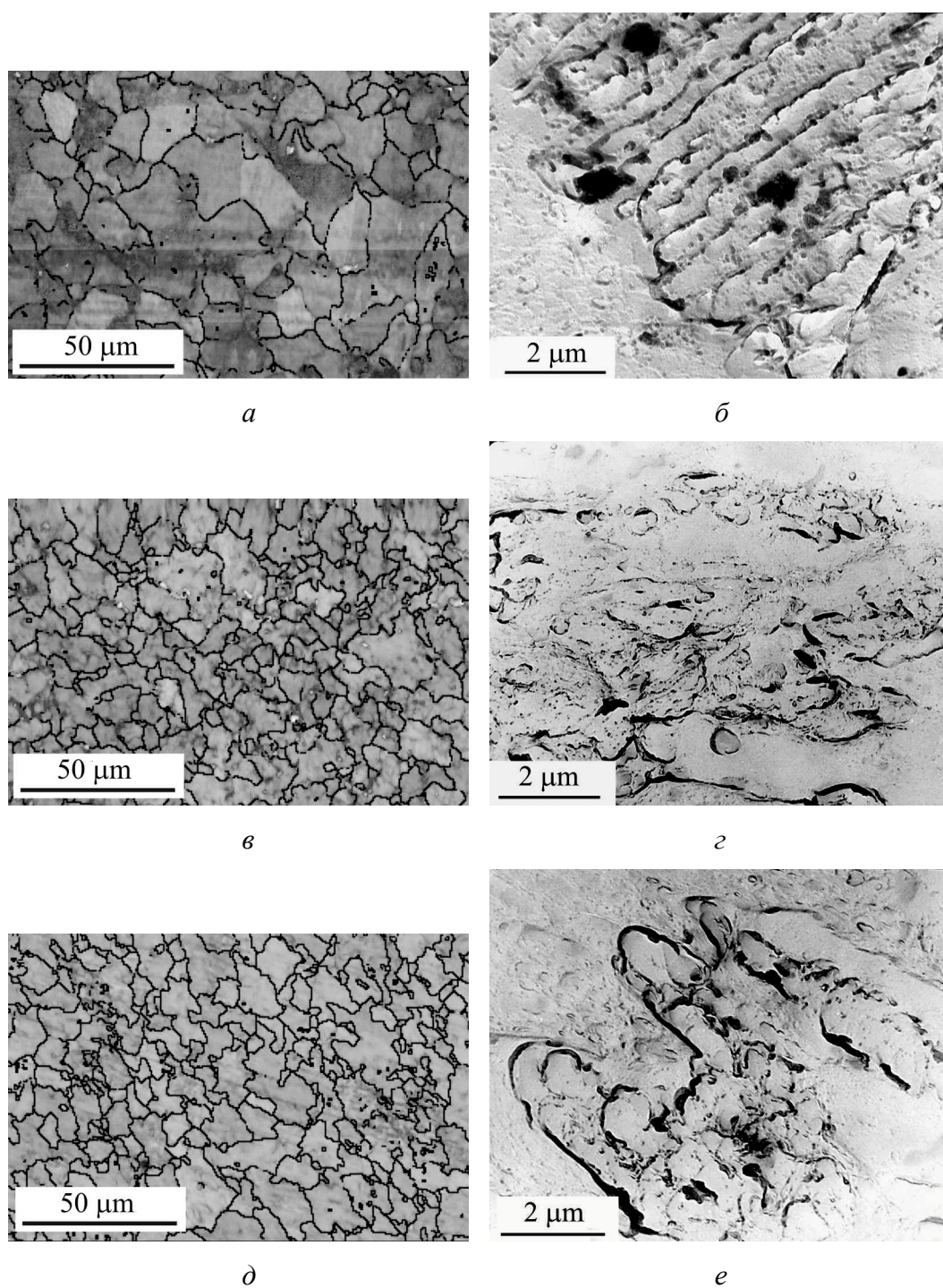
### Методика эксперимента

В качестве материала для исследований использовали малоуглеродистую сталь 20Г2С конструкционного назначения (% по массе: 0.24 С; 1.66 Мп; 1.2 Si; 0.14 Cr; 0.24 Ni; 0.01 Al; 0.06 Cu; 0.04 S; 96.41 Fe), отожженную при 900°C (1 h), подвергнутую тепловой ВЭ. Метод деформации ВЭ заключается в том, что призматический образец продавливается через матрицу с винтовым каналом [5]. При этом размеры образца не изменяются, что позволяет накапливать значительные степени деформации. ВЭ осуществляли при температуре заготовки 400°C и температуре оснастки 320°C. Давление прессования не превышало 1200 МПа, приложенное противодействие составляло 100 МПа. Величина единичной степени деформации за один проход  $e \approx 2$ , а накопленная деформация за три прохода –  $e \approx 6$ . Детальное описание режима деформирования представлено в [7].

Механические испытания были проведены методом осадки. Микроструктурный анализ выполнен методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) углеродистых реплик и дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ). Подготовка образцов для ДОЭ-исследований детально описана в [7].

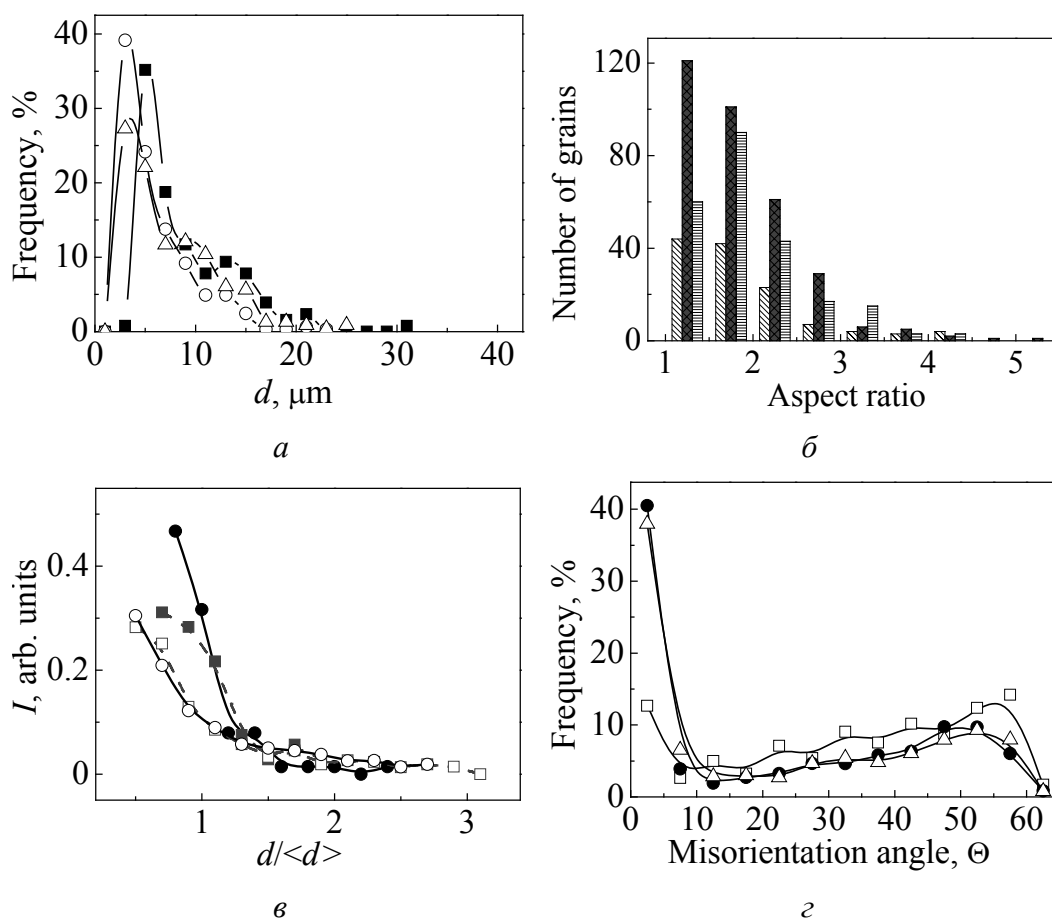
### Результаты и обсуждение

Анализ изменения структуры, представленной на рис. 1, показывает, что теплая ВЭ приводит к значительной фрагментации структурных составляющих как феррита, так и перлита. Средний размер зерна феррита после деформации уменьшается от 15 до 5  $\mu\text{m}$ . Карты контрастов, полученные методом ДОЭ (рис. 1,а,в,д), подтверждают, что микроструктура после теплой ВЭ измельчается в несколько раз. При этом наряду с мелкими наблюдаются и крупные равноосные зёрна как в поперечном, так и в продольном сечении. Данные ПЭМ (рис. 1,б,г,е) показывают, что теплая ВЭ приводит к смене морфологии перлита. Цементитные пластинки после деформации существенно фрагментируются (рис. 1,б), и в продольном сечении (рис. 1,е) наблюдается направленность остатков пластин вдоль полос скольжения.



**Рис. 1.** Микроструктура стали 20Г2С: *а, в, д* – ДОЭ-карты контрастов; *б, г, е* – ПЭМ,  $\times 5000$ ; *а, б* – исходное состояние; *в, г* – теплая ВЭ, поперечное сечение; *д, е* – теплая ВЭ, продольное сечение

Количественный анализ распределения ферритных зерен по размерам, представленный на (рис. 2,*а*), показал наличие зерен двух типов – крупных (10–30  $\mu\text{m}$ ) и мелких (1.5–10  $\mu\text{m}$ ) в обоих сечениях. При этом в продольном сечении число зерен, превосходящих 10  $\mu\text{m}$ , больше, чем в поперечном сечении.



**Рис. 2.** Количественные данные структурного анализа стали 20Г2С: *а* – частота распределения зерен по размерам: ■ – исходное состояние, ○ – ВЭ, поперечное сечение, Δ – ВЭ, продольное сечение; *б* – частота распределения фактора формы: ▨ – исходное состояние, ■ – ВЭ, поперечное сечение, ▩ – ВЭ, продольное сечение; *в* – распределение зерен по размерам в нормированных координатах: ■, □ – исходное состояние, зерна крупные и мелкие соответственно; ●, ○ – ВЭ, зерна крупные и мелкие соответственно; *г* – распределение углов разориентировок границ зерен: □ – исходное состояние, ● – ВЭ, поперечное сечение, Δ – ВЭ, продольное сечение

Анализ фактора формы также показал, что в продольном сечении преобладают вытянутые зерна (с фактором формы, равным 2), в то время как в поперечном сечении – равноосные (рис. 2,б). Это свидетельствует о неоднородности структуры в обоих сечениях образцов малоуглеродистой стали, подвергнутых тепловой ВЭ, которая должна сказаться на механических характеристиках при дальнейшей деформации.

Статистический анализ данных по размерам зерен двух групп (менее 10 и более 10 μm) в нормированных координатах дает представление о механизмах формирования структуры при тепловой ВЭ (рис. 2,в). Выбор такого разделения зерен по размерам обусловлен тем, что по результатам работы [10] для развития механизма зернограницного проскальзывания необходимым критерием является

наличие равноосных зерен, не превосходящих 10  $\mu\text{m}$ . Из рис. 2,б видно, что в исходном состоянии крупные и мелкие зерна имеют схожее распределение. После деформации в отличие от распределения мелких зерен таковое для крупных зерен изменяется существенно, так как возрастает удельная доля зерен с размером меньше среднего, что свидетельствует о протекающем процессе фрагментации больших зерен. Неизменность характеристик распределения мелких зерен свидетельствует о зернограницном проскальзывании в ходе теплой ВЭ.

На рис. 2,г представлено распределение углов разориентировок границ зерен, из которого видно, что при теплой ВЭ, наряду с формированием высокой удельной доли малоугловых границ зерен, также формируется значительная доля большеугловых границ. Из рисунка видно, что количество последних при теплой ВЭ практически сравнимо с их долей в отожженном состоянии. Эти данные свидетельствуют об активных процессах как фрагментации, так и полигонизации. Метод ДОО позволяет провести количественный анализ распределения рекристаллизованных зерен [7]. Так, их доля в исходном состоянии составляет 30%, а после теплой ВЭ – 7.5% (поперечное сечение) и 5% (продольное сечение). В силу того, что деформацию осуществляли при температуре гораздо ниже порога рекристаллизации в стали, наличие рекристаллизованных зерен после теплой ВЭ свидетельствует о протекании динамической рекристаллизации [9].

Согласно данным работы [8] теплая ВЭ приводит к снижению интенсивности текстурных максимумов и размытию текстуры в поперечном сечении. Результаты исследования текстурированности в продольном сечении показали, что теплая ВЭ вызывает снижение интенсивности текстурных пиков. В целом это позволило провести реконструкцию структуры в объеме и установить, что при теплой ВЭ формируются вытянутые мелкодисперсные зерна, расположенные под углом 30–60° к оси экструзии.

Обнаруженные структурные особенности позволили повысить прочность материала в 1.5 раза с сохранением высокого уровня пластичности (рис. 3). Установлено, что при последующем деформировании методом осадки вдоль направления экструзии наблюдается традиционное поведение кривой упрочнения, в то время как при деформации поперек направления экструзии кривая упрочнения идет более полого (рис. 3, кривая 2). Этот факт обусловлен, вероятно, проявлением эффекта Баушингера, а также особенностями структуры, сформированной при ВЭ.

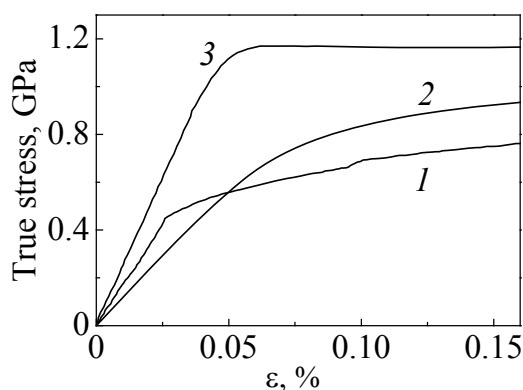


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации стали 20Г2С при испытаниях на осадку: 1 – исходный образец; 2, 3 – ось ВЭ соответственно перпендикулярна и параллельна оси осадки



### Выводы

В работе показано, что теплая ВЭ приводит к фрагментации структурных составляющих малоуглеродистой стали: феррита и перлита. Зерна феррита после деформации измельчаются в 3 раза (с 15 до 5  $\mu\text{m}$ ) и характеризуются значительной удельной долей большеугловых границ. Структура отличается разнотельностью, т.е. наличием зерен двух типов – крупных (10–30  $\mu\text{m}$ ) и мелких (1.5–10  $\mu\text{m}$ ). При этом наблюдается неоднородность структуры, в продольном сечении преобладают вытянутые зерна (с фактором формы, равным 2), в поперечном – равноосные.

Показано, что в процессе деформации теплой ВЭ структура малоуглеродистой стали формируется под действием поэтапного развития механизмов динамической рекристаллизации и полигонизации, зернограничного проскальзывания, фрагментации.

Установлено, что повышение прочности материала в 1.5 раза (с сохранением высокого уровня пластичности) связано со структурными особенностями, сформированными теплой ВЭ.

Автор выражает глубокую благодарность д.т.н. Е.Г. Пашинской, к.ф.-м.н. Н.Н. Белоусову, В.В. Бурховецкому, Ф.И. Глазунову за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов и отдельную благодарность – д.т.н. С.В. Добаткину за предоставленный материал для исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта НАН Украины для молодых ученых «Особенности формирования субмикроструктурной структуры, текстуры и свойств малоуглеродистой стали, полученной винтовой экструзией» № 0113U003684.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. Е.Г. Пашинская, Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации, Вебер, Донецк (2009).
3. Y. Estrin, A. Vinogradov, Acta Mater. **61**, 782 (2013).
4. С.В. Добаткин, П.Д. Одесский, Р. Пиппан, Г.И. Рааб, Н.А. Красильников, А.М. Арсенкин, Металлы № 1, 110 (2004).
5. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
6. Е.Г. Пашинская, М.М. Мышляев, С.Ю. Миронов, В.Н. Варюхин, ФММ **105**, № 1, 86 (2008).
7. Е.Г. Пашинская, В.Н. Варюхин, А.В. Завдоев, В.В. Бурховецкий, В.А. Глазунова, Деформация и разрушение материалов № 6, 35 (2012).
8. Е.Г. Пашинская, А.В. Завдоев, Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. Сборник научных трудов **13**, № 1, 134 (2012).

9. E. Pashinska, V. Varykhin, S. Dobatkin, A. Zhdovtsev, Emerging Materials Research 2, issue EMR3, 139 (2013).
10. О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев, Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов, Наука, Москва (2002).

A.V. Zhdovtsev

## FEATURES OF FORMATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF LOW-CARBON STEEL AFTER WARM TWIST EXTRUSION

The new developing technologies of metal formation based on simple shear are called severe plastic deformation (SPD). Their advantage is that they allow obtaining materials with unique complex properties combining high strength and plasticity as distinct from classical methods of metal forming. Numerous structural studies have been carried out for SPD-processed materials, such as Al, Ti, Cu and their alloys. Such complex systems as steels have not been adequately investigated because of labor intensive deformation processes. However, the studies are in progress. Due to insufficient knowledge of the structural changes occurring in low-carbon steels during SPD, there is a need for a more detailed consideration by modern methods. Thus, electron backscattered diffraction is a relatively new method, which allows a detailed study of the structure of metals. The paper discusses the characteristics of the formation of structure and texture of low-carbon steel subjected to warm twist extrusion (TE).

As the SPD, warm TE was applied at the temperature of 400°C. It should be noted that after warm deformation of low carbon steel, recrystallized ferrite grains are observed in the material. Qualitative and quantitative analysis of statistics shows effective influence of the twist extrusion on the structure of steel. Electron backscattering diffraction demonstrates that the warm TE increases the structure isotropy, results in significant fragmentation and activation of the mechanisms of dynamic polygonisation and recrystallization, grain boundary sliding. These structural features have led to hardening of the material in 1.5 times, with maintaining a high level of plasticity.

**Keywords:** electron backscattering diffraction, structure, texture, high angle boundaries, twist extrusion, dynamical recrystallization, mechanical properties.

**Fig. 1.** Microstructure of low-carbon steel 20G2S: *a, e, d* – EBSD maps of band contrast; *b, z, e* – TEM,  $\times 5000$ ; *a, b* – the initial state; *e, z* – warm TE, cross section; *d, e* – warm TE, longitudinal section

**Fig. 2.** Data of the structure analysis of low-carbon steel 20G2S: *a* – size distribution of grains: ■ – initial state, ○ – TE, cross section, △ – TE, longitudinal section; *b* – aspect ratio of grains: ▨ – initial state, ■ – TE, cross section, ▨ – TE, longitudinal section; *e* – size distribution of grains in normalized coordinates: ■, □ – initial state, big and small grains accordingly; ●, ○ – TE, big and small grains, respectively; *z* – misorientation angle distribution of grain boundaries: □ – initial state, ● – TE, cross section, △ – TE, longitudinal section

**Fig. 3.** Stress-strain curve for low-carbon steel 20G2S, upsetting tests: 1 – initial state; 2, 3 – TE axis is perpendicular and parallel to the axis of upsetting, respectively

PACS: 62.20.F, 62.20.-x

Т.В. Григорова<sup>1</sup>, Н.В. Исаев<sup>1</sup>, А.Л. Березина<sup>2</sup>, А.А. Давиденко<sup>3</sup>,  
Л.Ф. Сенникова<sup>3</sup>, К.И. Слива<sup>3</sup>, В.З. Спусканюк<sup>3</sup>

## ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ПЛАСТИЧНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

<sup>2</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины  
бульв. Акад. Вернадского, 36, г. Киев, 03680, Украина

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

Статья поступила в редакцию 9 июля 2013 года

*Изучено влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) на микроструктуру, пластичность и прочность субмикроструктурной (СМК) меди при растяжении в интервале температур 4.2–295 К. Для ИПД использованы схемы прямой (I) и угловой гидроэкструзии (II) с финальным волочением. Показано, что схема ИПД, а также чистота исходного материала существенно влияют на величину и температурную зависимость прочности и пластичности при растяжении. С понижением температуры испытаний предел текучести СМК-меди увеличивается вследствие термически активированного взаимодействия дислокаций с локальными препятствиями. При этом схема ИПД влияет на уровень внутренних (атермических) напряжений. С понижением температуры испытаний до 4.2 К пластичность СМК-меди увеличивается вследствие замедления процессов динамического отдыха. В этом случае пластичность образца II может быть ограничена из-за наличия крупных пор, развившихся при волочении.*

**Ключевые слова:** субмикроструктурная медь, интенсивная пластическая деформация, прямая гидроэкструзия, угловая гидроэкструзия, низкотемпературные механические испытания

*Вивчено вплив інтенсивної пластичної деформації (ІПД) на мікроструктуру, пластичність і міцність субмікроструктурної (СМК) міді при розтягненні в інтервалі температур 4.2–295 К. Для ІПД використано схеми прямої (I) та кутової гідроекструзії (II) з фінальним волочінням. Показано, що схема ІПД, а також чистота вихідного матеріалу істотно впливають на величину й температурну залежність міцності й пластичності при розтягненні. Зі зниженням температури випробування границя текучості СМК-міді збільшується внаслідок термічно активованої взаємодії дислокацій з локальними перешкодами. При цьому схема ІПД впливає на рівень внутрішніх (атермічних) напружень. Зі зниженням температури*

*випробування до 4.2 К пластичність СМК-міді збільшується внаслідок уповільнення процесів динамічного відпочинку. У цьому випадку пластичність зразка II може бути обмеженою через наявність великих пор, що розвинулися при волочінні.*

**Ключові слова:** субмікрокристалічна мідь, інтенсивна пластична деформація, пряма гідроекструзія, кутова гідроекструзія, низькотемпературні механічні випробування

### Введение

Объемные наноструктурные металлические материалы представляют большой интерес для специалистов в связи с их необычными механическими свойствами и широкими возможностями применения в различных конструкциях [1]. Одним из эффективных методов формирования наноструктурного состояния материала является ИПД при комбинации прямой гидрокструзии (ГЭ) [2] и угловой гидрокструзии (УГЭ) [2,3] с последующим волочением (В). Метод позволяет проводить обработку заготовок длиной  $l \gg D$  путем выдавливания материала из контейнера через угловую матрицу диаметром  $D$  с помощью жидкости высокого давления. Согласно результатам, полученным в [4], комбинированная деформационная обработка меди, включающая УГЭ, ГЭ и волочение, обеспечивает высокие механические характеристики проволоки. Так, на диаметре 0.5 mm предел прочности при комнатной температуре достигает величины 686 МПа, относительное удлинение – 2%, при этом электрическая проводимость составляет 86.4% IACS (International Annealed Copper Standard).

Как известно, изменение механических свойств металла при изменении его микроструктуры обусловлено дислокационной природой пластической деформации [5]. При этом в качестве основных параметров, определяющих длину свободного пробега дислокации, рассматриваются, как правило, средняя плотность дислокаций и средний размер зерна. Поскольку в процессе ИПД эти параметры существенно изменяются, полученные микро- и наноструктурные материалы, помимо прикладного значения, представляют большой интерес в качестве объекта исследования механизмов пластической деформации. Одной из важнейших задач таких исследований является изучение температурных зависимостей механических характеристик материалов в максимально широком интервале температур. Так, например, в работах [6,7] в результате сравнения свойств нано- и обычных поликристаллов меди был сделан ряд предположений о влиянии дефектов, примесей и границ зерен на низкотемпературную пластическую деформацию ГЦК-металлов, полученных путем равноканального углового прессования (РКУП).

Целью данной работы является изучение низкотемпературных механических свойств СМК-меди, полученной монотонной (ГЭ + В) и немонотонной (ГЭ + УГЭ + ГЭ + УГЭ + ГЭ + В) деформационной обработкой.

### Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовали промышленные горячепрессованные прутки из меди огневого рафинирования Cu-FRTP 99.95%

(Fire Refined Tough Pitch copper). Результаты примесного анализа (без учета кислорода) исходных поликристаллов с размером зерна  $d_{av} \approx 20 \mu\text{m}$ , выполненного атомно-эмиссионным методом на оптическо-эмиссионном спектрометре ARL4460 Metals Analyzer, приведены в табл. 1. Содержание кислорода согласно ГОСТ 859-2001 составляло не более 0.07%.

Таблица 1

Примесный состав меди Cu-FRTP

Pb	Fe	Sn	Si	Sb	As	Mn	Al	Co	Zn
0.0060	0.0019	0.0062	0.0002	0.0012	0.0004	< 0.0002	< 0.0001	< 0.0001	0.0039
Bi	P	S	Ag	Cr	Ni	Se	Te	Cd	Cu
0.0002	0.0116	0.0039	0.0051	0.0006	0.0101	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	99.948

ИПД исходных материалов проводили при комнатной температуре по двум схемам: I – ГЭ с последующим волочением и II – комбинация ГЭ и УГЭ с последующим волочением. Схема II показана на рис. 1. В результате обработок по схемам I и II получали проволоку диаметром 0.5 mm.

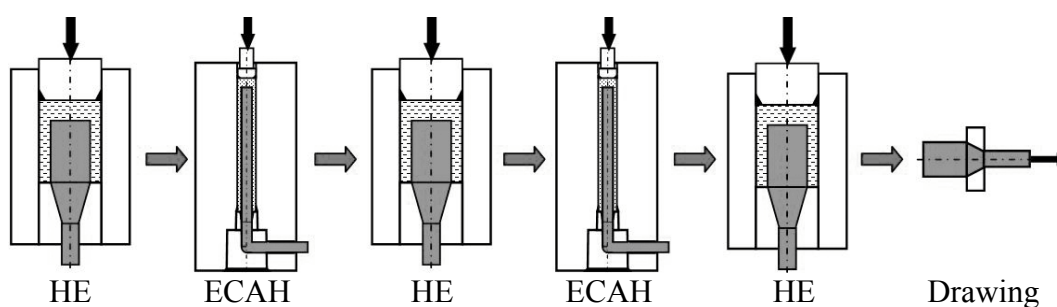


Рис. 1. Общая схема ИПД

Данные об эквивалентной накопленной деформации  $\Sigma e$  обрабатываемого материала в зависимости от использованной схемы ИПД представлены в табл. 2.

Таблица 2

Суммарная логарифмическая эквивалентная деформация

Схема ИПД	ГЭ (HE)	УГЭ (ЕСАН)	ГЭ (HE)	УГЭ (ЕСАН)	ГЭ (HE)	B (D)	$\Sigma e$
I	2.3	–	0.8	–	1.9	4.6	9.6
II	2.3	1.2	0.8	4.6	1.9	4.6	15.4

Микроструктуру меди (зеренная) изучали с помощью электронного микроскопа на просвет (JEM-200FXII). Для изучения дефектной структуры (микропор и микротрещин) проводили сканирование поверхности продольного шлифа медной проволоки диаметром 0.5 mm с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490 в ВЕС-режиме при увеличении  $\times 1500$ .

Исследование механических свойств меди осуществляли в режиме растяжения проволочных образцов с постоянной скоростью штока деформационной установки с криостатом для жидкого He<sup>4</sup>, позволяющей деформировать материалы

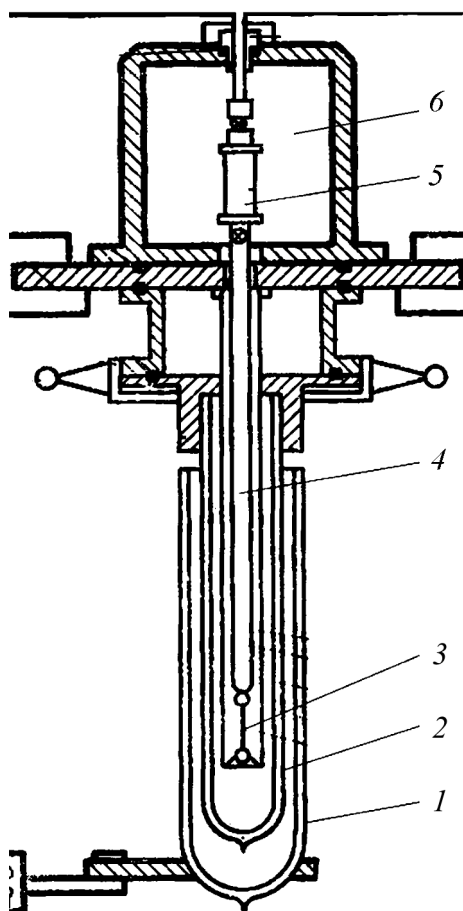


Рис. 2. Схема низкотемпературного узла деформационной установки: 1, 2 – соответственно азотный и гелиевый дьюары, 3 – образец, 4 – шток, 5 – динамометр, 6 – вакуумная камера

Во всех случаях погрешность измерения нагрузки составляла  $\pm 0.2$  N, жесткость машины  $\sim 1.5$  kN/mm. Маркировка образцов I и II соответствует схеме ИПД.

## Результаты эксперимента

### Микроструктура

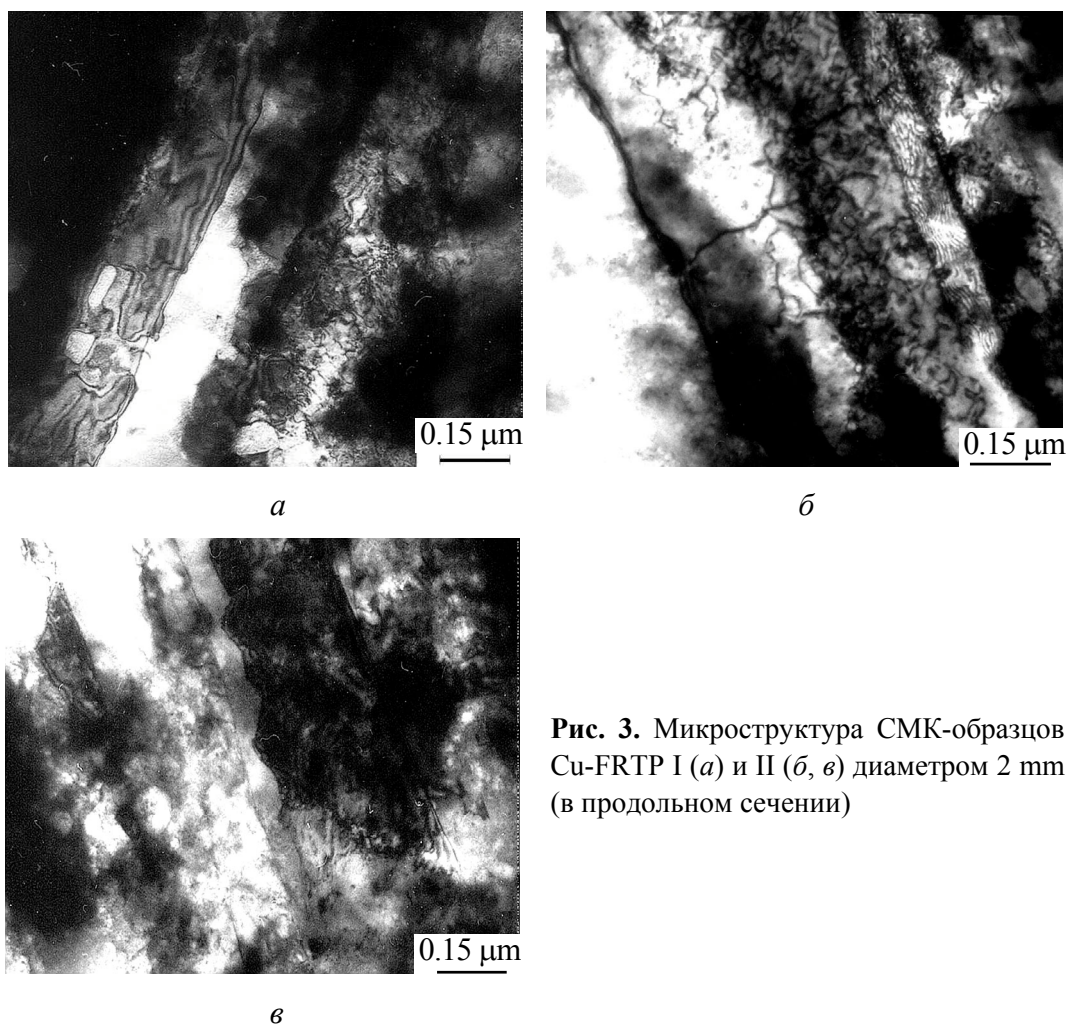
Как известно, применение стандартных методов изучения структуры металлических образцов в виде тонкой проволоки малого диаметра (после финального волочения) связано с трудностями изготовления фольг. Поэтому в данной работе ограничились микроскопическими исследованиями структуры образцов из проволок диаметром 2 mm, полученных на стадии многопереходного волочения. Типичная микроструктура таких образцов представлена на рис. 3.

Видно, что на этапе волочения образцов I и II в них формируется полосчатая структура, характер которой зависит от схемы ИПД. При волочении после ГЭ (образец I, рис. 3,а) формируются преимущественно полосы

с усилием до 2.5 kN при постоянной температуре в интервале 4.2–295 K. Низкотемпературный узел деформационной установки состоит из гелиевого дьюара 2, который помещен в дьюар с жидким азотом 1 (рис. 2). Верхний захват образца 3 соединяется подвижным штоком 4 с трубочатым динамометром 5 из четырех тензодатчиков, образующих мост из двух активных и двух пассивных сопротивлений, расположенных в вакуумной камере 6.

Образцы для растяжения в виде проволоки с размерами рабочей части  $20 \times 0.45$  mm после шлифовки деформировали до разрушения при температурах 295, 77 и 4.2 K с постоянной скоростью штока 0.1 mm/min. Регистрировали зависимости нагрузка–время, по которым рассчитывали кривые напряжение  $\sigma$ –деформация  $\epsilon$  и оценивали влияние схемы ИПД и температуры на основные параметры пластичности и прочности Cu-FRTP.

Исследовали также механические свойства образцов бескислородной меди Cu-OF 99.99% (Oxygen-Free copper) аналогичной геометрии, полученных путем ИПД по схемам I ( $\Sigma e = 9.2$ ) и II ( $\Sigma e = 17.3$ ) и затем деформированных растяжением при тех же условиях эксперимента. Во

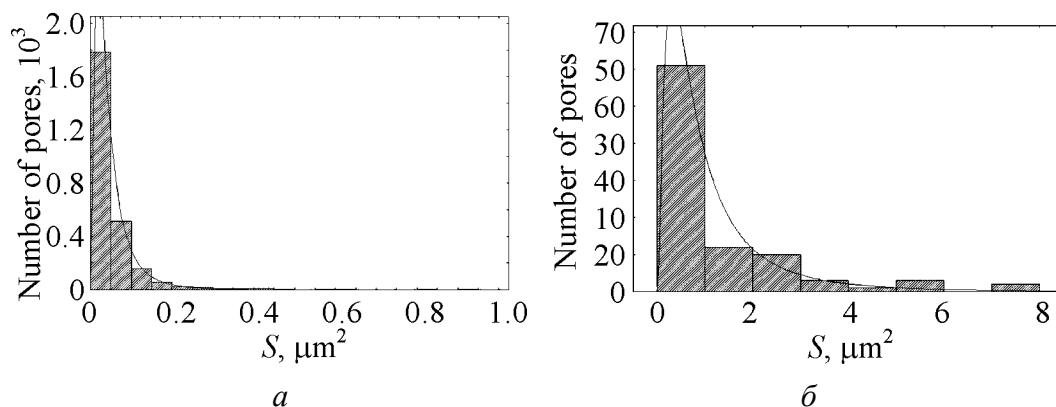


**Рис. 3.** Микроструктура СМК-образцов Cu-FRTP I (а) и II (б, в) диаметром 2 mm (в продольном сечении)

шириной 150–200 nm, образованные зернами, вытянутыми вдоль направления экструзии. Внутри полос наблюдаются экстинкционные контуры, появление которых может свидетельствовать об упругом изгибе в матрице.

В результате комбинированной деформации по схеме II (рис. 3,б,в) в микроструктуре формируются полосы двух типов: шириной 500–600 nm и менее 100 nm. Внутри некоторых тонких полос наблюдается фринч-контраст (рис. 3,б), который может свидетельствовать о больших внутренних напряжениях. В ряде случаев фринч-контраст и дислокации в тонкой полосе не наблюдаются, а границы такой полосы имеют зубчатый характер (рис. 3,в). Зубчатая граница полосы указывает на присутствие в матрице мощных стопоров, препятствующих миграции границ зерен.

При холодной пластической обработке материалов методами ГЭ и УГЭ без противодействия с высокими степенями накопленной деформации релаксация напряжений может происходить путем образования пор и трещин, что может служить одной из причин наблюдаемого искривления границы полосы. Степень поврежденности материала зависит от значительного числа факторов: химического состава, структуры, термической обработки, метода и маршрута деформирования.



**Рис. 4.** Гистограммы распределения количества микропор по их размеру (площади  $S$ ) на продольном шлифе проволоки Cu-FRTP диаметром 0.5 mm: *a* – образец I,  $\Sigma e = 9.6$ ; *б* – образец II,  $\Sigma e = 15.4$

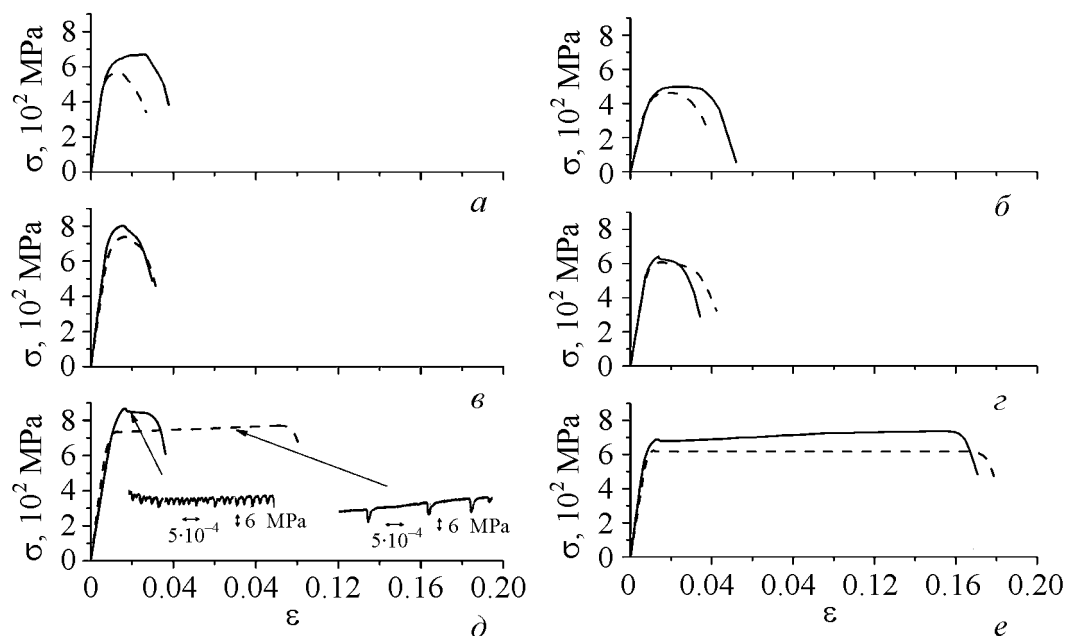
Гистограммы на рис. 4 иллюстрируют распределение количества микропор по размерам (площади), которые выявлялись путем сканирования поверхности продольного шлифа проволоки Cu-FRTP площадью  $0.5 \times 0.67$  mm. (Поскольку сканировали поверхность шлифа, полностью охватывающую диаметр проволоки, возможно указание количества пор в абсолютных, а не в относительных величинах.) Видно, что в шлифе из проволоки конечного диаметра 0.5 mm наблюдается несколько тысяч мелких пор в случае обработки меди по схеме I (рис. 4,*a*), в то время как в образце II присутствует всего около одной сотни сравнительно крупных пор (рис. 4,*б*).

Влияние количества и наиболее вероятного размера пор на низкотемпературную пластичность материалов, подвергнутых ИПД по схемам I и II, обсуждается ниже.

#### *Механические свойства*

На рис. 5 представлены кривые растяжения СМК-образцов меди Cu-FRTP и Cu-OF, деформированных при температурах 295, 77 и 4.2 К. Как видно, прочность и пластичность образцов существенно зависят от схемы ИПД, температуры и чистоты исходного материала. При 295 К образцы II обладают более высокой прочностью и пластичностью, чем образцы I, независимо от чистоты материала. При температуре 77 К прочность всех образцов увеличивается, а влияние схемы ИПД становится слабее. При 4.2 К наблюдается дальнейшее приращение прочности, которое сопровождается значительным ростом пластичности изученных образцов, за исключением образцов Cu-FRTP II, пластичность которых сравнима с данными при 295 и 77 К. Кроме того, при 4.2 К пластическая деформация образцов Cu-FRTP I и II становится неустойчивой (скачкообразной), а частота и амплитуда скачков напряжения (нагрузки) зависят от схемы ИПД (см. вставку). При фиксированной температуре прочность образцов Cu-OF несколько ниже, чем образцов Cu-FRTP, а их пластичность существенно выше. Кривые растяжения образцов Cu-OF при 4.2 К сохраняют





**Рис. 5.** Кривые растяжения образцов СМК-меди Cu-FRTP (*а, в, д*) и Cu-OF (*б, г, е*) после ИПД по схемам I (штриховые линии) и II (сплошные линии) при различных температурах  $T$ , К: *а, б* – 295; *в, г* – 77; *д, е* – 4.2. На вставках рис. *д* – скачки напряжения, наблюдаемые при деформациях, указанных стрелками

макроскопически плавный вид. Температурные зависимости основных параметров прочности и пластичности изученных материалов представлены на рис. 6.

Видно, что при охлаждении до 77 К предел текучести всех образцов увеличивается, т.е. его температурная чувствительность  $\Delta\sigma_{0.2}/\Delta T < 0$ . Отношение  $\sigma_{0.2}^{77\text{ К}}/\sigma_{0.2}^{295\text{ К}}$  в этом интервале температур составляет  $\sim 1.33$ – $1.36$  для образцов Cu-FRTP и  $\sim 1.37$ – $1.40$  для образцов Cu-OF. Предел прочности  $\sigma_u$  всех образцов с понижением температуры в интервале до 77 К увеличивается примерно на 30%, а величина однородной деформации (до образования шейки)  $\epsilon_u$  практически не изменяется.

Дальнейшее понижение температуры до 4.2 К незначительно влияет на изменение величин  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_u$ . Величина однородной пластической деформации  $\epsilon_u$  при 4.2 К по сравнению с испытаниями при 77 К для образцов Cu-FRTP I увеличивается в  $\sim 5.5$  раз, для Cu-FRTP II – всего в 1.5 раза, а для Cu-OF – более чем на порядок независимо от схемы ИПД.

Макроскопические скачки напряжения при 4.2 К (низкотемпературная скачкообразная деформация – НТСД) наблюдаются только в случае Cu-FRTP, при этом их характер зависит от схемы ИПД (см. вставки на рис. 5, *д*). Во-первых, в образцах I (пунктирная кривая) НТСД развивается только после некоторой критической деформации порядка 0.07, а в образцах II (сплошная кривая) – сразу после предела текучести. Во-вторых, для образцов I в отличие от образцов II скачки напряжения на кривой чередуются с участками плавного течения.

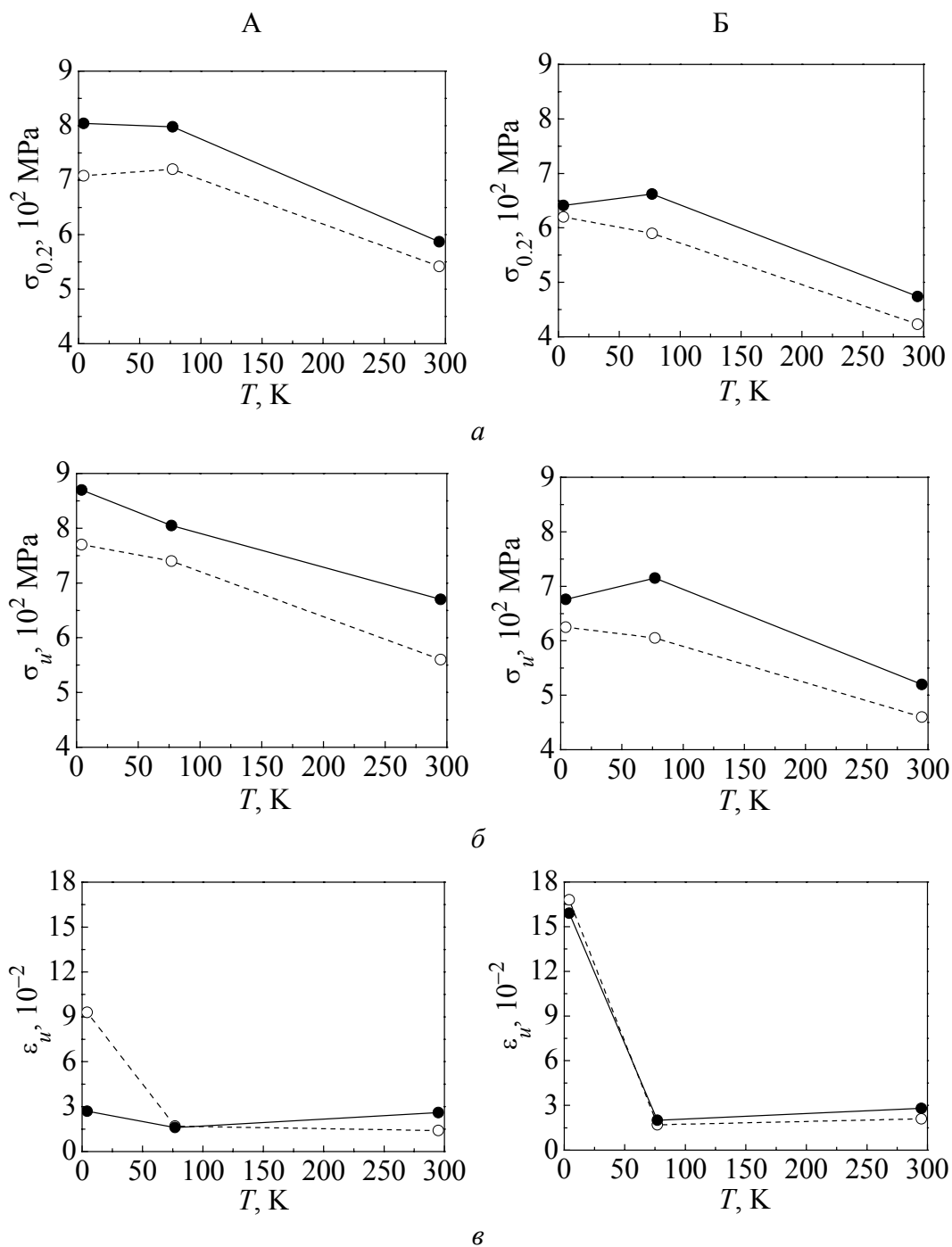


Рис. 6. Температурные зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0.2}$  (а), предела прочности  $\sigma_u$  (б) и однородной деформации (до образования шейки)  $\epsilon_u$  (в) образцов Cu-FRTP (А) и Cu-OF (Б): --- — образец I, — — образец II

### Обсуждение результатов

Увеличение прочности СМК-поликристаллов обусловлено изменениями в их микроструктуре, которые определяются схемой ИПД. Основными параметрами микроструктуры, определяющими механические свойства ГЦК-

металлов, считаются средний размер зерна, средняя плотность и распределение дислокаций, природа границ зерен. Таким образом, изменение микроструктуры в результате ИПД при комнатной температуре оказывает существенное влияние на характерную длину свободного пробега дислокаций, скорость их накопления и аннигиляции в ходе последующей деформации. Баланс этих процессов существенно зависит от температуры.

Согласно известным данным средний размер кристаллитов  $d$  зависит от эквивалентной накопленной деформации  $\Sigma e$ , которая определяется схемой ГЭ. В случае Cu-FRTP [4]  $d_I > d_{II}$ , поэтому при фиксированной температуре согласно соотношению Холла–Петча наблюдается неравенство  $\sigma_{0,2}^I < \sigma_{0,2}^{II}$  (см. рис. 6,А). Аналогичное неравенство характерно и для Cu-OF (см. рис. 6,Б). Нельзя исключать, что изменение  $\sigma_{0,2}$  обусловлено изменением не только среднего размера зерна (кристаллита), но и упругих модулей, текстуры, а также разной степенью анизотропии образцов I и II, на что косвенно указывает полосчатый характер микроструктуры при волочении (см. рис. 3).

Увеличение предела текучести СМК-меди, наблюдаемое при понижении температуры,  $\Delta\sigma_{0,2}/\Delta T < 0$  (рис. 6), характерно для термически активированного открепления дислокаций от локальных (точечных) препятствий. В этом случае  $\sigma_{0,2}(T) = \sigma_i + \sigma^*(T)$ , где  $\sigma_i$  – внутреннее (дальнодействующее) напряжение, которое слабо зависит от температуры (в меру модуля сдвига),  $\sigma^*$  – эффективное (короткодействующее) напряжение, температурная зависимость которого определяется природой и концентрацией локальных препятствий. Согласно сделанным выше оценкам при понижении температуры деформации от 295 до 77 К приращение предела текучести СМК-образцов Cu-FRTP и Cu-OF (при разных схемах ИПД) составляет  $\sim 25\text{--}30\%$  (рис. 6), что заметно больше, чем изменение упругих модулей в этом интервале температур. Близкое значение  $\Delta\sigma_{0,2}$  ранее наблюдалось для СМК-меди, полученной путем РКУП [7]. В качестве локальных препятствий, определяющих в нашем случае величину  $\Delta\sigma_{0,2}/\Delta T$ , можно рассматривать атомы примесей, вакансии и их кластеры, дислокации «леса». Однако для количественной оценки параметров локальных барьеров, а также объяснения аномально-низкой температурной чувствительности напряжения  $\sigma_{0,2}$ , наблюдаемой в интервале 4.2–77 К (см. рис. 6), требуются дополнительные данные о плотности и распределении локальных дефектов. Полученные результаты указывают на то, что вследствие ИПД напряжение  $\sigma_{0,2}$  увеличивается главным образом за счет внутренних (атермических напряжений). При этом при фиксированной температуре испытаний величина  $\sigma_{0,2}$  для Cu-FRTP заметно выше, чем для Cu-OF. Учитывая, что примесный состав двух материалов отличается в основном содержанием кислорода, можно предположить, что атомы кислорода (или окислы) образуют атермические препятствия для дислокаций, которые вносят дополнительный вклад в уровень внутренних напряжений.

Как известно, процессы размножения, перераспределения и аннигиляции дислокаций в процессе ГЭ при комнатной температуре приводят к тому, что СМК-образец, значительно более прочный, чем его крупнозернистый аналог, при дальнейшей деформации теряет способность к деформационному упрочнению. При растяжении это вызывает образование шейки и разрушение образца при малых деформациях. С понижением температуры однородная деформация обычных ГЦК-поликристаллов, как правило, возрастает, поскольку повышается скорость их деформационного упрочнения ввиду уменьшения вероятности поперечного скольжения и аннигиляции дислокаций [5]. В нашем случае понижение температуры до 77 К не приводит к реализации данной модели деформационного упрочнения, поскольку величина  $\epsilon_u$  практически не изменяется (рис. 6). Можно предположить, что в СМК-меди независимо от схемы ИПД основные дислокационные процессы происходят в границах зерен, где роль температуры уменьшается из-за высокой плотности дислокаций. Поэтому рост  $\epsilon_u$  наблюдается только при глубоком охлаждении до 4.2 К. В пользу такого предположения свидетельствуют данные об ослаблении субструктуры в зернах образца после комбинированной ГЭ [4] (ослабление субструктуры, т.е. исчезновение субграниц и стенок дислокаций, может указывать на увеличение плотности геометрически необходимых дислокаций в границах зерен). Однако и в этом случае пластичность образцов Cu-FRTP II возрастает слабее, чем образцов I. Более низкая пластичность образцов II при 4.2 К (см. рис. 5) может быть обусловлена наличием в них более крупных пор, которые не наблюдаются в образцах I (см. рис. 4). Крупные поры могут служить зародышем микротрещин и началом разрушения при меньших деформациях.

Другой причиной низкой пластичности образцов Cu-FRTP II при 4.2 К на фоне их высокой прочности может служить увеличение доли мелких зерен ( $\leq 100$  nm) по сравнению с образцами Cu-FRTP I и Cu-OF, что показано нами ранее в [4]. В этом случае скорость пластической деформации определяется процессами эмиссии и поглощения дислокаций в границах зерен. При этом коэффициент деформационного упрочнения уменьшается за счет аннигиляции дислокаций в границах, поэтому при растяжении образцы теряют устойчивость при меньших деформациях. Возможно, высокой плотностью дислокаций в границах таких зерен обусловлена и другая особенность – неустойчивость пластической деформации при 4.2 К (НТСД), которая в образцах Cu-FRTP II наблюдается сразу после предела текучести (см. рис. 5).

В настоящее время считается, что явление НТСД, характерное даже для монокристаллов, связано с лавинообразным скольжением дислокаций и их самоорганизацией, а также с двойникованием [8]. В случае СМК-материалов с ГЦК-решеткой частота и амплитуда НТСД, как правило, увеличиваются по мере роста напряжения течения и уменьшения скорости их деформационного упрочнения. В нашем случае наиболее развитая НТСД наблюдается в образцах Cu-FRTP II, которые при 4.2 К отличаются максимальной прочно-

стью, низкой скоростью деформационного упрочнения и низкой пластичностью по сравнению с другими исследованными материалами. Однако для понимания того, какие элементы микроструктуры наиболее существенно влияют на лавинообразное движение дислокаций и соответственно на развитие НТСД в меди, требуются дополнительные исследования.

### Выводы

1. В режиме растяжения в интервале температур 4.2–295 К изучены механические свойства СМК-меди в проволочных образцах, полученных с использованием методов ГЭ и УГЭ и финального волочения. Показано, что максимальная прочность меди на растяжение в изученном интервале температур достигается при комбинированном использовании методов ГЭ и УГЭ с заключительным волочением. С понижением температуры испытаний образцов до 4.2 К предел текучести СМК-меди Cu-FRTP повысился до 800 МПа, предел прочности – до 870 МПа. Без применения УГЭ предел текучести такой меди повысился до 700 МПа, предел прочности – до 770 МПа.

2. Установлено, что в интервале температур 295–77 К СМК-медь независимо от схемы деформационной обработки обладает невысоким уровнем пластических свойств (однородная деформация до разрушения образца  $\epsilon_u$  составляет величину порядка 0.02).

Дальнейшее понижение температуры испытаний до 4.2 К приводит к увеличению  $\epsilon_u$ , при этом существенное влияние на рост пластических свойств оказывают состав меди и схема ее деформационной обработки. Для Cu-FRTP огневого рафинирования наблюдается повышение  $\epsilon_u$  до 0.03 в случае использования УГЭ и до 0.09 – при отсутствии УГЭ. Такое различие, по-видимому, связано с наличием более крупных пор в случае применения УГЭ. В случае Cu-OF достигается максимальный уровень пластических свойств ( $\epsilon_u$  порядка 0.17), на который схема обработки практически не влияет.

3. Обнаружено, что пластическая деформация образцов Cu-FRTP при 4.2 К принимает скачкообразный характер. Амплитуда скачков напряжения увеличивается с деформацией, достигая 1.5% от величины деформирующего напряжения. В случае Cu-OF явление низкотемпературной скачкообразной деформации не наблюдается.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Теория и практика гидроэкструзии, Наукова думка, Киев (2007).
3. V. Spuskanyuk, A. Spuskanyuk, and V. Varyukhin, J. Mater. Proc. Technol. **203**, 305 (2008).
4. V. Spuskanyuk, O. Davydenko, A. Berezina, O. Gangalo, L. Sennikova, M. Tikhonovsky, D. Spiridonov, J. Mater. Proc. Technol. **210**, 1709 (2010).

5. *U.F. Kocks, H. Mecking*, Prog. Mater. Sci. **48**, 171 (2003).
6. *В.В. Шнейзман, В.И. Николаев, Н.Н. Песчанская, А.Е. Романов, Б.И. Смирнов, И.А. Александров, Н.А. Еникеев, В.У. Казыханов, А.А. Назаров*, ФТТ **49**, 644 (2007).
7. *Y. Estrin, N.V. Isaev, S.V. Lubenets, S.V. Malykhin, A.T. Pugachev, V.V. Pustovalov, N. Reshetnyak, V.S. Fomenko, L.S. Fomenko, S.E. Shumilin, M. Janecek, and R.J. Hellmig*, Acta Mater. **54**, 5581 (2006).
8. *В.В. Пустовалов, В.С. Фоменко*, Пластическая деформация кристаллов при низких температурах, Наукова думка, Киев (2012).

*T.V. Grigorova, M.V. Isaev, A.L. Berezina, O.A. Davydenko, L.F. Sennikova, K.I. Slyva, V.Z. Spuskanyuk*

## EFFECT OF COMBINED HYDROEXTRUSION ON LOW-TEMPERATURE PLASTICITY AND STRENGTH OF ULTRAFINE GRAINED COPPER

High interest in the bulk ultrafine grained (UFG) metals is caused by unconventional mechanical properties and wide application of these materials. The effective method of obtaining of the UFG state is severe plastic deformation (SPD) combined with direct hydroextrusion (HE) and equal-channel angular hydroextrusion (ECAH) with subsequent drawing. Recently, it was demonstrated that such processing of copper provides very high mechanical properties at room temperature and higher.

The aim of this study is investigation of the mechanical properties of UFG Cu-FRTP (Fire Refined Tough Pitch, 99.95%) and Cu-OF (Oxygen Free, 99.98%) at low temperatures. The rod samples of 0.5 mm in diameter prepared by HE (sample I) and by combination of HE and ECAH (sample II) with subsequent drawing are studied. The samples were deformed by tension at the temperatures of 4.2, 77 and 295 K with using deformation machine with cryostats for liquid nitrogen and helium.

It was demonstrated that SPD schemes and purity of the initial material affected substantially the magnitude and the temperature dependence of strength and plasticity at tension. At room temperature, the ultimate tensile strength (UTS) for Cu-FRTP was found larger for sample II (670 MPa) than for sample I (560 MPa). The same difference was observed for Cu-OF, where UTS = 460 MPa (sample I) and 500 MPa (sample II). When the test temperature was reduced down to 4.2 K, the values of UTS essentially increased to the maximum of 870 MPa in the case of Cu-FRTP processed by HE&ECAH. However the low temperature plasticity of these samples is smaller as compared to Cu-OF once deformed at 4.2 K. Another feature is unstable flow of Cu-FRTP in contrast to Cu-OF sample observed at 4.2 K.

The received data are discussed in terms of the structure influence on the plastic deformation processes at low temperatures. When the temperature decreased, yield stress of UFG copper increased due to thermally activated interaction of dislocations and local defects. At the same time, SPD scheme affected only the level of internal strains. When the temperature dropped down to 4.2 K, plasticity of SMC copper increased as a consequence of deceleration of dynamical rest. In this case, plasticity of sample II can be limited because of the presence of big pores developed during drawing.

**Keywords:** ultrafine grained copper, severe plastic deformation, direct hydroextrusion, equal-channel angular hydroextrusion, low-temperature mechanical test

**Fig. 1.** General SPD scheme

**Fig. 2.** Scheme of low-temperature device of the deformation plant: 1, 2 – nitrogen and helium Dewars, respectively, 3 – the sample, 4 – stock, 5 – dynamometer, 6 – vacuum chamber

**Fig. 3.** Microstructure of UFG samples of Cu-FRTP of 2 mm in diameter (in longitudinal section), I (a) and II (b, в)

**Fig. 4.** Histograms of size distribution of micropores (by  $S$  surface) on the longitudinal polished section of the Cu-FRTP wire of 0.5 mm in diameter: a – sample I,  $\Sigma e = 9.6$ ; б – sample II,  $\Sigma e = 15.4$

**Fig. 5.** Tension curves of the samples of UFG copper Cu-FRTP (a, в, д) and Cu-OF (б, з, e) after SPD by scheme I (dashed lines) and II (solid lines) at different temperatures  $T$ , K: a, б – 295; в, з – 77; д, e – 4.2. On the inserts (д), jumps of the stress are presented that are observed at the strains marked by arrows

**Fig. 6.** Temperature dependences of conventional yield strength  $\sigma_{0.2}$  (a), tensile strength  $\sigma_u$  (б) and uniform elongation (before neck formation)  $\varepsilon_u$  (в) of the Cu-FRTP samples (А) and Cu-OF (Б): --- – sample I, — – sample II

PACS: 91.55.Mb

Ю.А. Цеханов<sup>1</sup>, С.Е. Шейкин<sup>2</sup>, Д.В. Карих<sup>1</sup>, Д.А. Сергач<sup>2</sup>

## УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЛНОСФЕРИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ПРИ НАКАТЫВАНИИ ПЛОСКИМ ИНСТРУМЕНТОМ

<sup>1</sup>Воронежский государственный архитектурно-строительный университет  
ул. 20-летия Октября, 84, г. Воронеж, 394006, Россия

<sup>2</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

Статья поступила в редакцию 25 июня 2013 года

*Исследована зависимость глубины упрочненного слоя сферической заготовки от технологического усилия при накатывании плоскими поверхностями. Путем измерения микротвердости и компьютерного моделирования методом конечных элементов в программном комплексе DeForm-3D установлено, что накатывание плоскими поверхностями обеспечивает повышение твердости поверхностного слоя глубиной до 50 мкм в 2.5 раза. Получено распределение деформаций в контактной пластической области заготовки, а также предложена методика их расчета.*

**Ключевые слова:** чистый титан, эндопротез, накатывание, глубина деформирования, повышение твердости поверхностного слоя

*Досліджено залежність глибини зміцненого шару сферичної заготовки від технологічного зусилля при накочуванні плоскими поверхнями. Шляхом вимірювання микротвердості і комп'ютерного моделювання методом кінцевих елементів у програмному комплексі DeForm-3D встановлено, що накочування плоскими поверхнями забезпечує підвищення твердості поверхневого шару глибиною до 50 мкм в 2.5 рази. Отримано розподіл деформацій у контактній пластичній області заготовки, а також запропоновано методику їхнього розрахунку.*

**Ключові слова:** чистий титан, эндопротез, накочування, глибина деформування, підвищення твердості поверхневого шару

К настоящему времени в шарнирном сочленении эндопротеза тазобедренного сустава сферическую головку, как правило, изготавливают из металла, а ацетабулярную чашку – из хирулена (~ 85% общего объема используемых в медицинской практике эндопротезов). Такое сочленение может сохранять работоспособность в течение 20 и более лет [1]. При этом для изготовления головки обычно применяется сплав на основе CoCrMo, компоненты которого не являются абсолютно безвредными для человеческого организма. С точки зрения биоинертности для изготовления деталей эндопротезов наиболее подходит чистый титан.



Несколько уступает ему по этому показателю титановый сплав ВТ6 [2]. Однако применению в парах трения титановых сплавов препятствуют их низкие механические характеристики и повышенная склонность к схватыванию [3]. Вследствие этого их использование для изготовления головок эндопротезов представляется возможным лишь при условии модификации рабочей поверхности изделия, результатом которой должно стать оптимальное сочетание механических характеристик и адгезионной инертности. Достичь указанного эффекта можно, применив азотирование в качестве метода модификации [4,5 и др.].

Известно, что свойства азотированного поверхностного слоя в значительной мере зависят от его структуры и фазового состава. Измельчение структуры поверхностного слоя изделия холодным поверхностным пластическим деформированием перед азотированием приводит к повышению плотности дислокаций и росту площади межзеренных границ, что способствует увеличению глубины диффузного слоя и повышению его твердости [6,7].

Для создания значительных деформаций и, следовательно, существенного измельчения структуры в слое деформационного упрочнения разработана технологическая схема накатывания полной сферы плоскими поверхностями (рис. 1) [8,9]. Сферическое изделие 1 размещают в цилиндрической камере 2 и производят обработку вращающимся инструментом 3.

Данная технология не требует мощного прессового оборудования и сложной технологической оснастки. Обработка может выполняться на универсальном оборудовании. Кроме того, достоинством такого метода является возможность приложения к заготовке существенных нагрузок и, следовательно, создания слоя деформационного упрочнения значительной толщины, а высокая жесткость инструмента и оснастки обеспечивает высокую точность обработки.

Для обеспечения производительности и качества обработанной поверхности и поверхностного слоя необходимо, чтобы след контакта инструмента с обрабатываемым изделием последовательно охватывал всю его поверхность, что достигается смещением оси вращения инструмента относительно оси камеры на некоторый эксцентриситет. Предложенная технологическая схема проверена экспериментально при накатывании заготовки из ВТ1-0 при следующих режимах [9]: время обработки – 120 s, сила прижима инструмента – 2000 N, скорость вращения – 351 rev/min, диаметр траектории движения заготовки – 45 mm, эксцентриситет инструмента относительно камеры – 10 mm. На рис. 2,а представлена микрофотография, характеризующая структуру деформированного слоя и сердцевины изделия после обработки накатыванием.

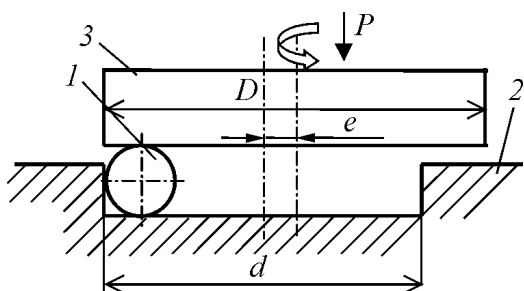
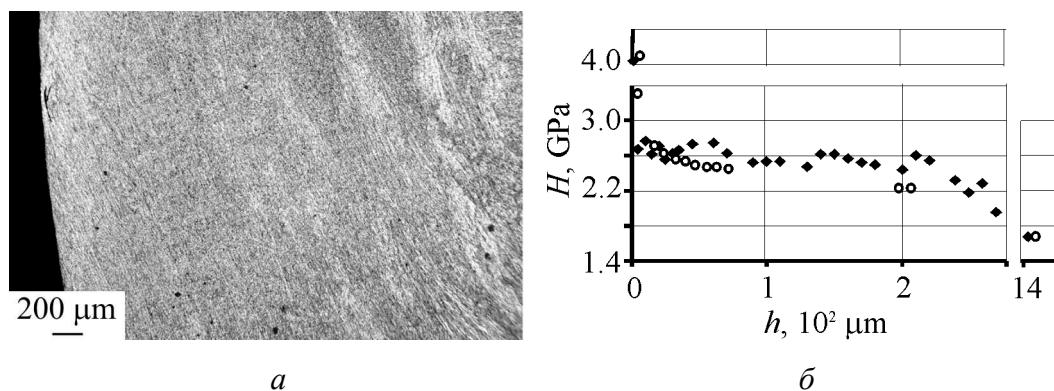


Рис. 1. Схема накатывания сферической заготовки плоскими поверхностями



**Рис. 2.** Структура поверхностного слоя сферической заготовки из VT1-0 после накатывания плоскими поверхностями (а) и распределение микротвердости в этом слое, полученное на приборах ПМТ-3 с использованием четырехгранной пирамиды (○) и «Микрон-гамма» с использованием пирамиды Берковича (◆)

Распределение микротвердости в поверхностном слое накатанного шара, измеренное на приборах «Микрон-гамма» [10] и ПМТ-3 показано на рис. 2,б. Видно, что зона деформационного упрочнения в накатанном шаре распространяется на глубину более 2 mm. При этом на поверхности значение микротвердости достигает более 4 GPa, а в слое 1000–2000 μm – практически не меняется и составляет ~ 2.5–2.6 GPa.

Расчеты и эксперименты показывают, что в процессе обработки происходит нагрев обрабатываемой поверхности до 150–200°C, что в сочетании с объемным сжатием в контактной зоне обеспечивает высокую пластичность и бездефектность обрабатываемого материала. Большие пластические деформации в этих условиях приводят к созданию в поверхностном слое мелкодисперсной и наноструктуры [9], благоприятной для его последующего диффузионного насыщения азотом. При этом рекристаллизация и укрупнение измельченных зерен не происходят.

Необходимо отметить, что примененные методы исследования состояния поверхностного слоя весьма трудоемки, поэтому для его прогнозирования целесообразно иметь математическую модель, описывающую закономерности механизма упрочнения поверхностного слоя.

Для построения такой модели использовали метод конечных элементов. При этом приняты следующие положения:

- процесс формирования пластического следа на сферической поверхности является стохастическим с равновероятными условиями деформирования любой материальной точки заготовки;
- локальная область смятия поверхности заготовки за счет стохастического многократного деформирования смежных областей и с учетом несжимаемости материала восстанавливает свою сферическую форму;
- следовательно, накопленную при многократном деформировании в данной материальной точке заготовки пластическую деформацию можно определить, используя принцип суперпозиции.

Такой подход нашел экспериментальное подтверждение для многих процессов холодного поверхностного пластического деформирования (ХППД) [11,12].

Эксперименты и расчеты с помощью метода конечных элементов показывают, что ширина пластического следа  $t_{pl}$  на поверхности больше ширины области непосредственного контакта  $t_c$ .

Рассмотрим статистические закономерности деформирования поверхностного слоя. Примем, что величина радиального сжатия заготовки  $\Delta$  (рис. 3) в процессе накатывания остается постоянной.

Приращение накопленной пластической деформации в материальной точке  $M$  с координатами  $x$  и  $h$  составляет  $\Delta e_i = \Delta e_i(x, h)$ . Предположим, что экспериментально или теоретически такая зависимость установлена. Для наглядности представим ее для каждой фиксированной глубины  $h$  в виде графика  $\Delta e_i(x)$  (рис. 4).

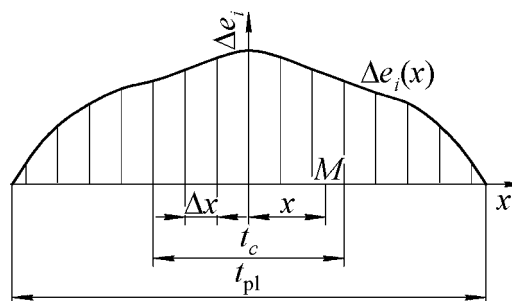
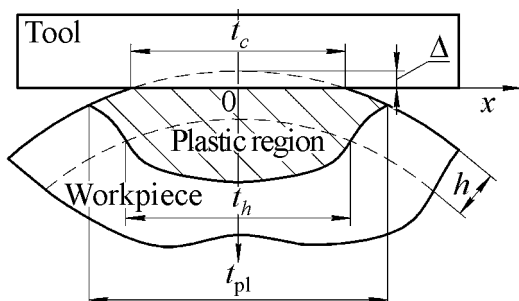


Рис. 3. Схема пластической области

Рис. 4. График изменения приращения накопленной деформации  $\Delta e_i$  для заданной глубины слоя  $h$

По отношению к точке  $M$  пластическая область стохастически, но равновероятно смещается в направлении оси  $x$  за каждый цикл деформирования. Для удобства рассмотрим обратное движение – точка  $M$  равновероятно меняет свою координату  $x$ . Пусть за время обработки она получает  $m$  циклов деформирования. С учетом вышесказанного она последовательно получит каждое из  $m$  приращений  $\Delta e_i$  в интервале  $-t_{pl}/2 \leq x \leq +t_{pl}/2$  с шагом  $\Delta x = t_{pl}/m$ . Для удобства анализа для каждой глубины  $h$  примем одну и ту же область существования  $\Delta e_i(x)$  шириной  $t_{pl}$ .

Накопленная деформация  $\sum e_i = \sum_1^m \Delta e_i(x)$  с учетом  $m = \frac{t_{pl}}{\Delta x}$  составит

$$\sum e_i = m \sum_1^m \frac{\Delta e_i(x)}{m} = m \sum_1^m \frac{\Delta e_i(x) \Delta x}{t_{pl}}. \quad (1)$$

Очевидно, что при большом  $m$  величина  $\sum_1^m \Delta e_i(x) \Delta x$  есть площадь  $S$  под кривой (рис. 4), а величина

$$\Delta e_{icc} = \frac{\sum_{i=1}^m \Delta e_i(x) \Delta x}{t_{pl}} = \frac{S}{t_{pl}} \quad (2)$$

есть среднеинтегральная деформация на заданной глубине  $h$  на ширине  $t_{pl}$ . Тогда

$$\sum e_i = m \Delta e_{icp} . \quad (3)$$

Проанализируем зависимость числа циклов деформирования  $m$  от технологических параметров. На поверхности заготовки остается пластический след площадью  $A_{pl} = lt_{pl}$ , где  $l$  – длина этого следа, которая, очевидно, равна длине следа, оставляемого шаром, например, на нижней неподвижной плоскости инструмента (рис. 4):  $l = V_b \tau$  (где  $V_b$  – скорость движения центра шара,  $\tau$  – время обработки).

Эксперименты показывают, что через несколько секунд после начала обкатывания независимо от величины эксцентриситета  $e$  и начального положения шара на нижней неподвижной плоскости он касается боковой цилиндрической поверхности инструмента и в дальнейшем движется относительно него по окружности диаметром  $D - d_b$  (см. рис. 1). Касание шара о боковую поверхность и эксцентриситет  $e$  вызывают ее дополнительное вращательное движение вокруг оси  $i-i$ , но не влияют на длину следа контакта. Это вызывает постоянное смещение пластического следа на самой сферической заготовке, что благоприятно сказывается на ее равномерном поверхностном деформационном упрочнении и на формировании высокой геометрической точности получаемой сферической поверхности.

Если верхняя инструментальная плоскость вращается с угловой скоростью  $\omega = \frac{n2\pi}{60}$  ( $s^{-1}$ ) (где  $n$  – число оборотов в минуту), то

$$V_b = \frac{n2\pi}{60} \frac{D - d_b}{2} = \frac{\pi(D - d_b)n}{60} . \quad (4)$$

С учетом вышеприведенных зависимостей

$$A_{pl} = \frac{\pi(D - d_b)n\tau t_{pl}}{120} . \quad (5)$$

Пусть эта общая площадь поверхностного пластического следа в  $m$  раз больше площади поверхности заготовки  $S_b = \pi d_b^2$ . Вполне естественно величину  $m = A_{pl}/S_b$  принять за параметр, определяющий среднестатистическое число циклов деформирования поверхности. Тогда получаем

$$m = \frac{(D - d_b)t_{pl}n\tau}{120d_b^2} = 0.0083 \frac{(D - d_b)t_{pl}n\tau}{d_b^2} . \quad (6)$$

Из (2), (3) и (6) находим

$$\sum e_i = \frac{(D - d_b) \pi \tau S}{120 d_b^2} = 0.0083 \frac{(D - d_b) \pi \tau S}{d_b^2}. \quad (7)$$

Как видно, в итоге величина накопленной за всю обкатку деформации непосредственно от ширины пластического следа  $t_{pl}$  не зависит, но она пропорциональна площади под кривой  $\Delta e_i(x)$  на интервале  $t_{pl}$ . Формула (7) позволяет как рассчитывать степень деформационного упрочнения слоя заготовки на любой глубине, так и управлять закономерностями этого упрочнения за счет правильного выбора технологических параметров.

Величины, входящие в формулу (7), имеют размерности:  $D, d_b - \text{mm}$ ;  $\omega - \text{s}^{-1}$ ;  $\tau - \text{s}$ ;  $S - \text{mm}^{-1}$ . Для указанных выше режимов обработки ( $D = 180 \text{ mm}$ ,  $d_b = 28 \text{ mm}$ ,  $\omega = 5.85 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau = 120 \text{ s}$ ,  $S = 0.242 \text{ mm}^{-1}$ ) получаем:  $m = 216$ ,  $\Sigma e_i = 16.3$ . В таблице приведены значения  $S$  в зависимости от  $h$ .

Таблица

Значения  $S$  в зависимости от  $h$

$h, \text{mm}$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$S, \text{mm}^{-1}$	0.242199	0.165939	0.110093	0.088968	0.064859	0.041708

Процесс накатывания сферы из ВТ1-0 при технологическом усилии 3 кН был смоделирован методом конечных элементов. На рис. 5 показана деформация в конце пластической области.

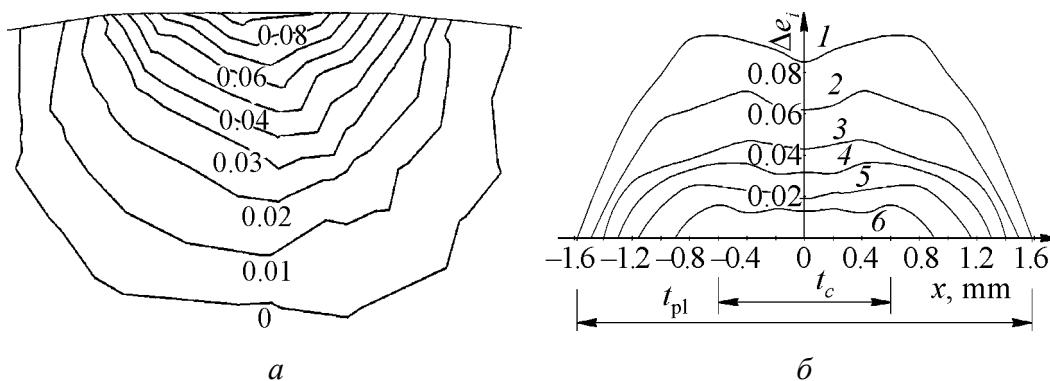


Рис. 5. Деформация  $\Delta e_i$  в конце пластической области:  $a$  – изолинии,  $b$  – изменение по ширине на разных глубинах  $h, \text{mm}$ : 1 – 0, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.6, 5 – 0.8, 6 – 1.0

На рис. 6 приведено распределение твердости по глубине поверхностного слоя шара, полученное измерением на приборе ПМТ-3 и расчетом по разработанной методике. Видно, что на глубине более 0.2 mm теоретические и экспериментальные значения твердости практически совпадают. На меньшей глубине фактические значения твердости превышают расчетные.

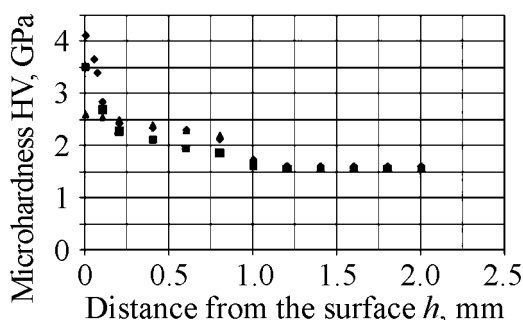


Рис. 6. Распределение твердости в поверхностном слое шара из ВТ1-0 после накатывания: ● – 50 г, ■ – 200 г, ▲ – теоретические значения

Различия в расчетных и фактических значениях микротвердости в поверхностном слое толщиной до 0.2 mm объясняются, по-видимому, тем, что в наших экспериментах накатывали шары, полученные токарной обработкой на универсальном токарном станке. При этом отклонение от сферичности заготовки составляло 0.2–0.25 mm. После накатывания величина отклонения составляла ~ 0.03 mm. Таким образом, деформация в поверхностном слое толщиной ~ 0.2 mm существенно превышает деформацию лежащего ниже слоя.

### Выводы

1. Разработанная методика расчета напряженно-деформированного состояния позволяет с удовлетворительной точностью прогнозировать параметры деформационного упрочнения при накатывании сферических заготовок плоскими поверхностями на глубине, превышающей отклонение от сферичности исходной заготовки.

2. Технология накатывания сферических заготовок плоскими поверхностями является перспективной для получения мелкодисперсной и нанокристаллической структуры в поверхностном слое.

1. *L.C. Pinchuk, V.I. Nikolaev, E.A. Tsvetkova, and V.A. Goldade, Tribology and Biophysics of Artificial Joints, Elsevier, London (2006).*
2. *А.И. Иголкин, Титан № 1, 86 (1993).*
3. *И.В. Горынин, Б.Б. Чечулин, Титановые сплавы в машиностроении, Машиностроение, Москва (1990).*
4. *А.В. Белый, В.А. Кукарко, А.Г. Кононов, В.И. Копылов, Ю.П. Шаркеев, Трение и износ 29, 577 (2008).*
5. *В.М. Федірко, І.М. Погрелюк, Азотування титану та його сплавів, Наукова думка, Київ (1995).*
6. *А.А. Ильин, С.В. Скворцова, Е.А. Лукина, В.Н. Карпов, О.А. Поляков, Металлы № 2, 38 (2005).*
7. *А.А. Ильин, С.В. Скворцова, Л.М. Петров, Е.А. Лукина, А.А. Чернышева, Металлы № 2, 40 (2006).*
8. *Патент України на винахід № 92693 МПК(2009) В24В 39/00, Спосіб обробки сферичних виробів поверхневим пластичним деформуванням, Ю.А. Цеханов, С.Є. Шейкін, Бюл. № 22, 25.11.2010.*
9. *Н.И. Даниленко, А.Г. Моляр, Ю.А. Цеханов, С.Е. Шейкин, ФТВД 21, № 4, 130 (2011).*

10. E. Aznakavev, Proc. of the International Conference «Small Talk», San Diego, California, USA, TP.001, 8 (2003).
11. В.М. Смелянский, Автореф. дис. ... д-ра техн. наук, Москва (1986).
12. Ю.А. Цеханов, С.Е. Шейкин, Механика формообразования заготовок при деформирующем протягивании, ВГТА, Воронеж (2001).

*Yu.A. Tsekhanov, S.E. Sheikin, D.V. Karih, D.A. Sergach*

## HARDENING OF THE SURFACE LAYER OF SPHERICAL WORKPIECES AT THE ROLL FORMING BY A FLAT TOOL

The paper is aimed at forecasting of hardening of the surface layer of spherical parts using the scheme of rolling by flat surfaces, on the basis of experimental studies of strain hardening layer depth.

Spherical billet of pure titanium VT1-0 was tested. To create significant strain and significant refinement of the structure in the layer of hardening, rolling of a sphere by flat tools was applied. Microhardness was measured by PMT-3 device.

The depth distribution of hardness of the surface layer of the ball was measured by PMT-3 and calculated by the method developed by us. The hardness values obtained experimentally agreed satisfactory at the depth of 0.2 mm. At lower depth, actual hardness values exceed the estimated ones.

The differences in the calculated and measured values of the microhardness of the surface layer up to 0.2 mm thick are explained, apparently, by the fact that in our experiments, the balls to be rolled were processed by conventional lathe turning. Thus the deviation from the spherical form was 0.2–0.25 mm. The deviation from the spherical form of a workpiece after rolling was ~ 0.03 mm. The deformation of the surface layer ~ 0.2 mm thick substantially exceeded the deformation of the underlying layer.

The developed method for calculating the stress-strain state can predict with reasonable accuracy the parameters of strain hardening in spherical blanks after rolling by flat surfaces at the depth exceeding the deviation from sphericity of the original piece.

The technology of the rolling of spherical workpieces by flat surfaces is promising for obtaining fine and nanocrystal structure in the surface layer.

**Keywords:** pure titanium, endo-articular hip, rolling, depth of deformation, increase of surface layer hardness

**Fig. 1.** The scheme of rolling of a spherical workpiece by flat surfaces

**Fig. 2.** The structure of the surface layer of the spherical workpiece of VT1-0 after the rolling by flat surfaces (*a*) and micro-hardness distribution in the superficial layer of the sphere: ○ – obtained by PMT-3 with four-sided pyramid; ◆ – obtained by «Micron-gamma» device using Berkovich pyramid

**Fig. 3.** The scheme of the plastic region

**Fig. 4.** Accumulated deformation increment  $\Delta e_i$  at the fixed depth of the layer *h*

**Fig. 5.** Deformation  $\Delta e_i$  at the end of plastic region: *a* – isolines, *b* – width change at varied depth *h*, mm: 1 – 0, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.6, 5 – 0.8, 6 – 1.0

**Fig. 6.** Distribution of hardness in the surface layer of a ball of VT1-0 after rolling: ● – 50 g, ■ – 200 g, ▲ – theoretical values

PACS: 82.80.Ej

П.Н. Постол, Е.А. Дворников, Д.В. Варюхин

## КРИОСТАТ ДЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ МАГНИТОВ

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

Статья поступила в редакцию 15 августа 2013 года

*Спроектирован и изготовлен криостат для трех сверхпроводниковых магнитов с вертикальными теплыми каналами (расположенными в одной гелиевой емкости), работающий с наклоном до 15°.*

**Ключевые слова:** криостат, сверхпроводниковый магнит, гелиевая емкость, азотная емкость, радиационный экран, вертикальный теплый канал

*Спроектвано та виготовлено кріостат для трьох надпровідних магнітів з вертикальними теплими каналами (розташованими в одному гелієвому резервуарі), працюючий при нахилі до 15°.*

**Ключові слова:** кріостат, надпровідний магніт, гелієвий резервуар, азотний резервуар, радіаційний екран, вертикальний теплий канал

В настоящее время существует большое количество разнообразных криостатов для проведения экспериментов при низких температурах [1–3]. Все они изготавливаются из тонкостенных оболочек цилиндрической и сферической формы с целью иметь минимальную поверхность при заданном объеме и обладать повышенными прочностными свойствами при минимальном весе. Криостаты со сверхпроводниковыми магнитами отличаются тем, что для их надежной работы сверхпроводниковый магнит должен быть постоянно погружен в жидкий криоагент (гелий). Поэтому основной запас рабочей жидкости располагают над сверхпроводниковыми магнитами, что обуславливает габариты гелиевой емкости и криостата по высоте.

Существуют конструкции сверхпроводниковых магнитов, работающих с пониженным уровнем жидкого гелия относительно их верхнего уровня [4]. В этом случае эффективнее расходуется жидкий гелий, но растут массогабаритные характеристики криомагнитных установок по диаметру из-за установленных в их обмотку теплоотводов.

Отличительными особенностями конструкции представляемого криостата являются:

– наличие трех сверхпроводниковых магнитов, расположенных в одной гелиевой емкости;



- наличие трех вертикальных теплых каналов;
- возможность работать с наклоном до  $15^\circ$ .

Для реализации поставленных требований были приняты дополнительные конструкторские решения, отличные от традиционных криостатов.

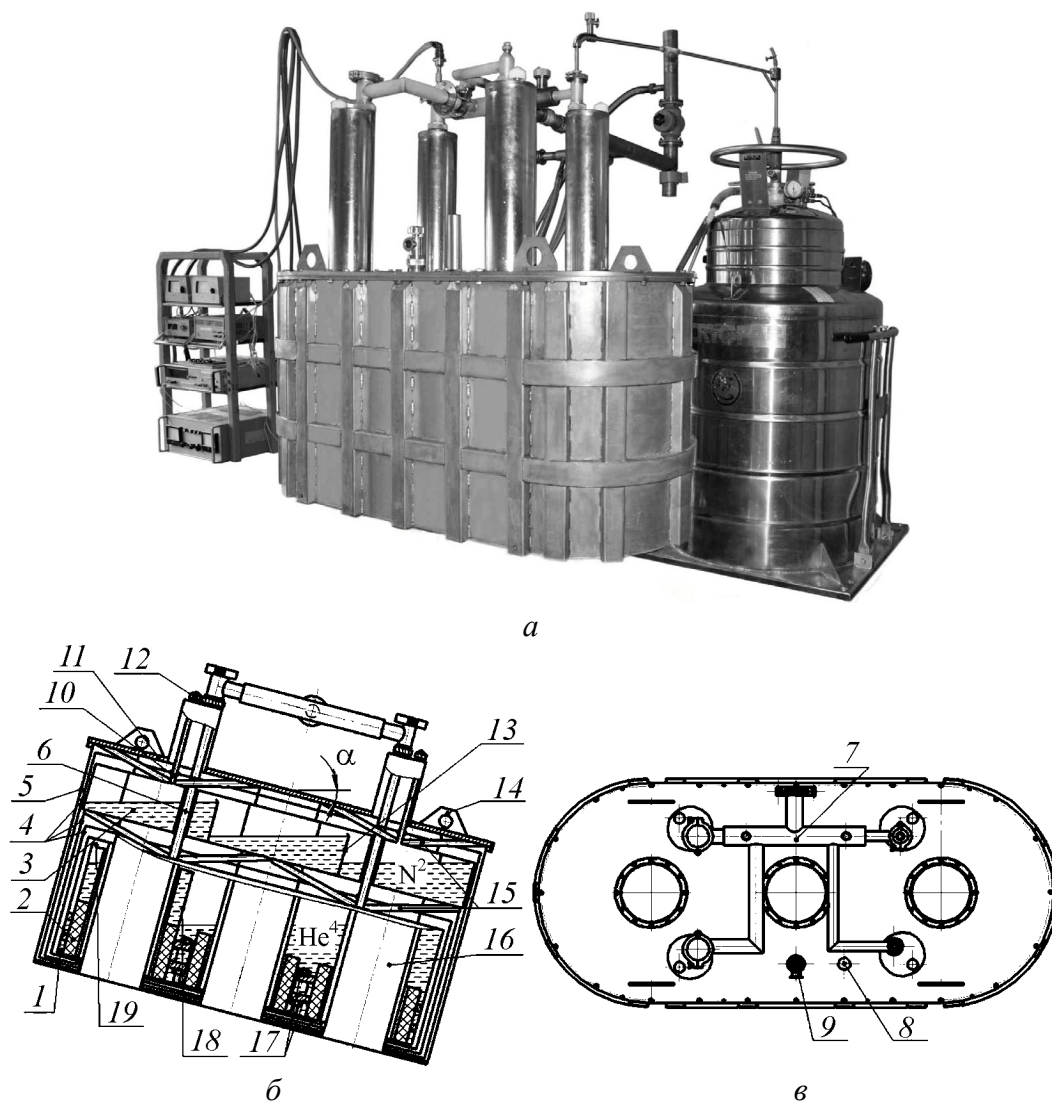
Наличие трех сверхпроводниковых магнитов, расположенных в одной гелиевой емкости вдоль продольной оси, предопределило ее форму – параллелепипед с двумя овальными короткими гранями. Нетрадиционная внешняя форма криостата требует дополнительного упрочнения по сравнению с криостатами цилиндрической или сферической формы. Упрочнение элементов конструкции криостата обычно осуществляется за счет их утолщения, что приводит к увеличению веса и перерасходу материала. В предлагаемом криостате применены конструкторские решения, позволяющие использовать тонкостенные оболочки, подкрепленные ребрами жесткости из гнутого профиля, что уменьшило вес криостата. Наличие трех сверхпроводниковых магнитов, расположенных в одной гелиевой емкости, потребовало установки элементов, компенсирующих усилия (до 20 t) магнитного взаимодействия между ними.

Вертикальные теплые каналы, проходящие вдоль оси магнитного поля в каждом сверхпроводниковом магните, установлены так, что исполняют роль компенсаторов атмосферного давления, действующего на верхний и нижний плоские фланцы криостата (создаваемое усилие до 16 t).

Наклон криостата до  $15^\circ$  по продольной оси приводит к перетеканию жидкого гелия и азота в наклоненную сторону, что, в свою очередь, вызывает смещение центра масс азотного и гелиевого резервуаров и возникновение динамических нагрузок, которые провоцируют повышение испарения жидкого гелия. Для того, чтобы сверхпроводниковый магнит, оказывающийся в верхней части гелиевой емкости, не выходил из жидкого гелия, этот магнит помещен в собственную локальную емкость, которая позволяет удерживать гелий от перетекания при наклонах, обеспечивая надежную работу криостата.

Медные радиационные экраны, установленные в криостате, охватывая гелиевую емкость со сверхпроводниковыми магнитами, образуют параллельные поверхности. В параллельных проводниках магнитным полем наводятся токи Фуко, приводящие к их силовому взаимодействию. В криостатах с экранами цилиндрической или сферической формы силовое взаимодействие не опасно, так как они обладают повышенной прочностью по сравнению с экранами плоской формы. В нашем случае радиационные экраны с двух сторон выполнены в виде плоских граней прямоугольного параллелепипеда, и их силовое взаимодействие может привести к нежелательным тепловым контактам. Поэтому конструктивно все радиационные экраны выполнены так, чтобы избежать появления токов Фуко, приводящих к нежелательным тепловым контактам, которые увеличивают расход криогенных жидкостей.

Решение этих вопросов позволило создать азотно-гелиевый криостат для сверхпроводниковых магнитов (рисунок).



**Рис.** Азотно-гелиевый криостат для сверхпроводниковых магнитов: *а* – внешний вид криостата в процессе заливки жидким гелием; *б* – конструкция криостата в продольном сечении; *в* – вид сверху: 1 – гелиевая емкость, 2 – сверхпроводниковый магнит, 3 – азотная емкость, 4 – радиационные экраны, 5 – вакуумный кожух, 6 – горловина гелиевая, 7 – коллектор, 8 – преобразователь манометрический, 9 – вентиль вакуумный, 10 – азотная горловина, 11 – верхний фланец криостата, 12 – крышка, 13 – перегородка, 14 – проушина, 15 – стеклопластиковые опоры, 16 – вертикальные теплые каналы, 17 – устройство компенсации, 18 – локальная емкость, 19 – выходное отверстие

Криостат представляет собой цельнометаллическую сварную конструкцию, состоящую из гелиевой емкости 1 со сверхпроводниковыми магнитами 2 и азотной емкости 3, которые охвачены радиационными экранами 4. Вся конструкция помещена в вакуумный кожух 5. Выходящие из гелиевой емкости четыре горловины 6 объединены коллектором 7. Криостат снабжен преобразователем манометрическим термопарным 8 (ПМТ-2 или

ПМТ-4М) и вентилем вакуумным 9, а также комплектуется съемными тоководами и гелиевыми сифонами для заливки жидкого гелия (не показаны). Азотная емкость подвешена на четырех азотных горловинах 10 к верхнему фланцу криостата 11. Выходные отверстия азотных горловин снабжены крышками 12, предназначенными для предотвращения попадания конденсата и сторонних предметов в азотную емкость во время работы и при хранении криостата. Внутри азотной емкости герметично установлены перегородки 13, которые удерживают жидкий азот от перетекания в одну сторону при наклонах криостата, что позволяет поддерживать постоянную температуру жидкого азота по дну (следовательно по азотному экрану) и устраняет возникновение динамических колебаний в криостате. Таким образом, установка перегородок в азотной емкости приводит к экономии криоагентов. Наклон криостата на требуемый угол  $\alpha$  (рисунок) осуществляется путем подъема-опускания его за две проушины 14 из четырех, расположенных на верхнем фланце.

Стеклопластиковые опоры 15 попарно установлены и противоположно направлены у основания каждой горловины азотной и гелиевой емкостей. Такая конструкция крепления емкостей в криостате позволяет ему работать в горизонтальном и наклонном положениях верхнего фланца. При этом в горизонтальном положении весовую нагрузку несут горловины, а при наклонах – стеклопластиковые опоры. Схема распределения усилий в этой конструкции выполнена так, что конечным звеном приложения усилий от веса заполненных емкостей является верхний фланец криостата независимо от его ориентации в пространстве, кожух вакуумный при этом не нагружен (он нагружен только атмосферным давлением). В днище кожуха вакуумного вдоль оси сверхпроводниковых соленоидов вварены три патрубка – вертикальные теплые каналы 16, которые, опираясь на верхний фланец криостата, исполняют роль компенсатора атмосферного давления на фланцы. В гелиевой емкости три сверхпроводниковых магнита в запитанном состоянии создают магнитные поля, приводящие к силовому воздействию между ними и элементами конструкции криостата. Для устранения силового воздействия сверхпроводниковых магнитов на элементы конструкции гелиевой емкости в ней расположено устройство компенсации 17. Оно представляет собой плиту с отверстиями, в которых закреплены сверхпроводниковые магниты так, что силовая нагрузка действует только на плиту, не нагружая элементы конструкции гелиевой емкости. Верхний сверхпроводниковый магнит, находящийся в наклоненном рабочем положении криостата, помещен в локальную емкость 18 с выходным отверстием 19 в газовую подушку гелиевой емкости. Выходное отверстие локального резервуара расположено в самой высокой части гелиевого резервуара, вследствие чего при наклоненном положении криостата уровень жидкого гелия в локальном резервуаре сохраняется самым высоким. Это предотвращает перетекание гелия и обеспечивает надежную работу сверхпроводникового магнита.

В криостате все медные радиационные экраны изготовлены с разрезами и скреплены в местах разреза изоляционным материалом, что исключает появление токов Фуко. Такое конструктивное решение позволило избежать нежелательных тепловых контактов, а следовательно, и дополнительного расхода криогенных жидкостей.

Стыковочные узлы криостата с коллектором и коллектора с газгольдером выполнены как быстросъемные вакуумные соединения. Для входных отверстий в гелиевые горловины  $\varnothing 40$  mm и выходного отверстия коллектора в газгольдер используются фланцы DN50 KF ( $\varnothing 75$  mm, 3 шт.), а для входного отверстия в гелиевую горловину  $\varnothing 26$  mm – фланец DN40 KF ( $\varnothing 55$  mm). Стыковка вентиля вакуумного с откачной системой осуществляется посредством фланца DN25 KF ( $\varnothing 40$  mm).

Работа криостата осуществляется следующим образом. Откачивают вакуумную полость криостата до остаточного давления не хуже  $1 \cdot 10^{-4}$  mm Hg. Заливают жидкий азот в азотную емкость через диагонально расположенные горловины (при этом все четыре крышки сняты). После заполнения азотной емкости через 15–20 min крышки устанавливают на прежнее место и далее осуществляют работу только с установленными крышками. Жидкий гелий заливают в гелиевую емкость через заливочную горловину. Предварительное охлаждение гелиевой емкости со сверхпроводниковыми соленоидами осуществляют жидким азотом с последующим его удалением. Удалять жидкий азот необходимо, вводя трубку  $\varnothing 10$  mm или сифон гелиевый до дна гелиевой емкости через уплотнительное устройство заливочной горловины, при этом остальные отверстия заглушены. После заливки жидкого гелия в гелиевую емкость в две ее горловины устанавливают токовводы, соединяющие источник питания со сверхпроводниковыми магнитами, и осуществляют их запитку. После запитки сверхпроводниковых магнитов токовводы извлекают и при необходимости доливают жидкий гелий в гелиевую емкость. Криостат готов к работе. Установку требуемого угла наклона криостата до  $15^\circ$  производят путем подъема двух проушин верхнего фланца криостата со стороны локальной емкости.

Созданный криостат отличается от существующих традиционных криостатов тем, что в нем установлены:

- три сверхпроводниковых магнита, расположенных в одной гелиевой емкости, которые позволяют заменить работу трех криостатов, что уменьшает габариты и массу всей установки в целом;
- устройство компенсации, позволяющее расположить три сверхпроводниковых магнита на минимальном расстоянии друг от друга, компенсируя силовую нагрузку, действующую на элементы конструкции гелиевой емкости, что позволяет повысить надежность работы криостата;
- силовые узлы, состоящие из стеклопластиковых опор, попарно установленных и противоположно направленных у основания каждой горловины азотной и гелиевой емкостей, что позволяет работать криостату в горизонтальном и наклонном положениях, не нагружая кожух вакуумный;

– локальная емкость с выходным отверстием в газовую подушку гелиевой емкости, что дает возможность надежной работы сверхпроводниковых магнитов в наклоненном положении криостата;

– перегородки в азотной емкости, удерживающие жидкий азот от перетекания в одну сторону при наклонах криостата, что позволяет уменьшить расход криогенных жидкостей;

– тонкостенные оболочки на кожухе вакуумном, подкрепленные ребрами жесткости из гнутого профиля, что уменьшает вес криостата.

Все эти конструкторские решения в комплексе дали возможность:

1) уменьшить габариты и массу криомагнитной установки в целом;

2) уменьшить затраты на приобретение материалов и изготовление криомагнитной установки в целом;

3) повысить надежность работы криостата;

4) экономить криогенные жидкости в процессе эксплуатации криостата.

На криостат разработан полный комплект конструкторской документации, по которой он изготовлен на опытном производстве Донецкого физико-технического института.

#### Технические характеристики криостата

Объем гелиевой емкости	70 л
Рабочий объем гелиевой емкости	45 л
Объем азотной емкости	70 л
Время хранения жидкого гелия в режиме «замороженного» магнитного поля	7 д
Время хранения жидкого азота	4 д
Внутренний диаметр вертикального теплого канала	172 mm
Количество вертикальных теплых каналов	3
Длина криостата	1540 mm
Ширина криостата	640 mm
Высота криостата между фланцами	750 mm
Полная высота в собранном виде	1380 mm
Вес криостата с тремя сверхпроводниковыми магнитами	800 kg

1. П.Н. Постол, Л.В. Бережная, А.И. Скрыпарь, В.Ф. Ховяков, С.А. Терехов, Г.Г. Левченко, ФТВД **18**, № 2, 143 (2008).
2. П.Н. Постол, Л.В. Бережная, С.А. Терехов, Г.Г. Левченко, ФТВД **20**, № 1, 133 (2010).
3. П.Н. Постол, Л.В. Бережная, В.Ф. Русаков, Г.Г. Левченко, ФТВД **21**, № 4, 160 (2011).
4. В.К. Литвинов, П.Н. Постол, С.И. Папаянин, О.В. Дорошева, Приборы и техника эксперимента № 3, 247 (1987).

*P.N. Postol, E.A. Dvornikov, D.V. Varyukhin*

## CRYOSTAT FOR SUPERCONDUCTING MAGNETS

The paper describes the construction of a nitrogen-helium cryostat used for cryomagnetic separation in the course of mineral processing.

The construction of the cryostat is as follows: three superconducting magnets with warm vertical channels are placed in a helium vessel at the minimum distance, with a device that compensates interaction of their magnetic fields. Helium and nitrogen vessels have fiberglass supports near the upper flanges at the necks. The supports provide the work of the inclined cryostat: when the cryostat is horizontal, the necks are loaded; when the cryostat is inclined, the fiberglass supports work. To minimize the expenditure of liquid nitrogen and helium at the inclination of the cryostat, additional elements are mounted within the vessels: a local vessel is placed within the helium vessel and leak-proof walls are placed within the nitrogen vessel. These construction elements prevent the total leak of nitrogen and helium from the inclined cryostat, so the results are:

- reduction of the loss of liquid cryoagents in the down-dropped necks of the vessels;
- eliminated temperature gradient at the bottom of the nitrogen vessel;
- prevented movement of the center of mass of the vessels and dynamical loadings provoking increased evaporation of liquid helium.

All radiation shields have incisions. They are sewed by isolating material and secured from Foucault currents.

The technical result is: the projected cryostat with the established design decisions replaces three conventional cryostats. This fact permitted reduction of the size of the device, cost saving in the course of production, reduced expenditure of cryogenic liquids at the operation and provided reliability of the operation of superconducting magnets.

**Keywords:** cryostat, superconducting magnets, helium tank, nitrogen tank, radiation shield, vertical warm channel

**Fig.** Nitrogen-helium cryostat for superconducting magnets: *a* – external appearance of the cryostat in the course of filling by liquid helium; *b* – construction of the cryostat in the longitudinal cross-section; *c* – top view: 1 – helium tank, 2 – superconducting magnets, 3 – nitrogen tank, 4 – radiation shield, 5 – vacuum cover, 6 – helium filler, 7 – collector, 8 – pressure converter, 9 – vacuum valve, 10 – nitrogen filler, 11 – the top flange of the cryostat, 12 – cap, 13 – partition wall, 14 – screw eye, 15 – fiberglass strut, 16 – vertical warm feeds, 17 – compensation device, 18 – local capacity, 19 – outlet

PACS: 62.20.Fe, 62.40.+i

А.Н. Пилипенко

## АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

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

Статья поступила в редакцию 11 сентября 2013 года

*Описана оригинальная установка для релаксационной спектроскопии функциональных и конструкционных материалов, позволяющая исследовать низкочастотное внутреннее трение (VT) и модуль сдвига методом обратного крутильного маятника в режиме свободнзатухающих или вынужденных колебаний в интервале температур 100–1100 К, частот  $10^{-3}$ –70 Hz, относительной деформации  $10^{-6}$ – $10^{-4}$ .*

**Ключевые слова:** обратный крутильный маятник, внутреннее трение, модуль сдвига, относительная деформация

*Описано оригінальну установку для релаксаційної спектроскопії функціональних і конструкційних матеріалів, що дозволяє досліджувати низькочастотне внутрішнє тертя (VT) і модуль зсуву методом зворотнього крутильного маятника в режимі вільнозгасаючих або вимушених коливань в інтервалі температур 100–1100 К, частот  $10^{-3}$ –70 Hz, відносної деформації  $10^{-6}$ – $10^{-4}$ .*

**Ключові слова:** зворотний крутильний маятник, внутрішнє тертя, модуль зсуву, відносна деформація

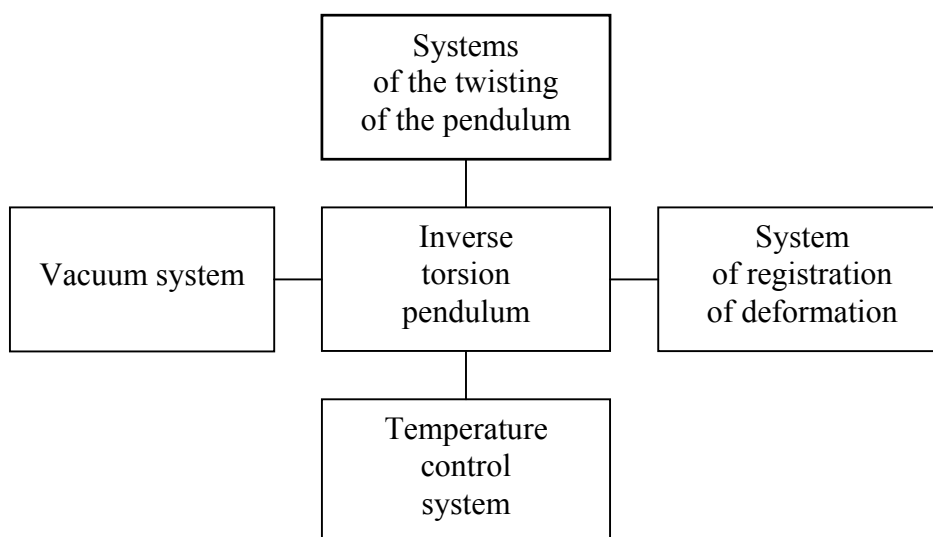
Низкочастотное VT является востребованным методом неразрушающих испытаний, применяемым для изучения множества явлений и процессов и часто не имеющим альтернативы [1]. При этом для исследования широкого круга материалов и решения различных физических задач требуются устройства, основанные на разных подходах – использовании свободнзатухающих или вынужденных колебаний [2]. Известные разработки, объединяющие оба подхода в одной измерительной системе, характеризуются рядом конструктивных недостатков, как то: предназначены для исследования узкого круга материалов [3]; имеют низкую собственную частоту крутильного маятника, проблемы с генерацией колебаний малой или большой амплитуды [4,5], относительно низкую нижнюю рабочую частоту; отличаются особой сложностью узлов колебательной системы [6], отсутствием автоматизации и др. Учет этих обстоятельств позволил создать автоматизирован-

ную систему релаксационной спектроскопии (АСРС), внешний вид и обобщенная схема которой представлены на рис. 1. Разработанная система защищена патентом Украины [7].

Обратный крутильный маятник состоит из элементов, создающих в образце крутильные колебания (рис. 2). Маятник смонтирован на плите 2 в вакуумной камере 1, представляющей собой цилиндр из листовой конструкционной стали диаметром 500 мм и длиной 500 мм, жестко закрепленный



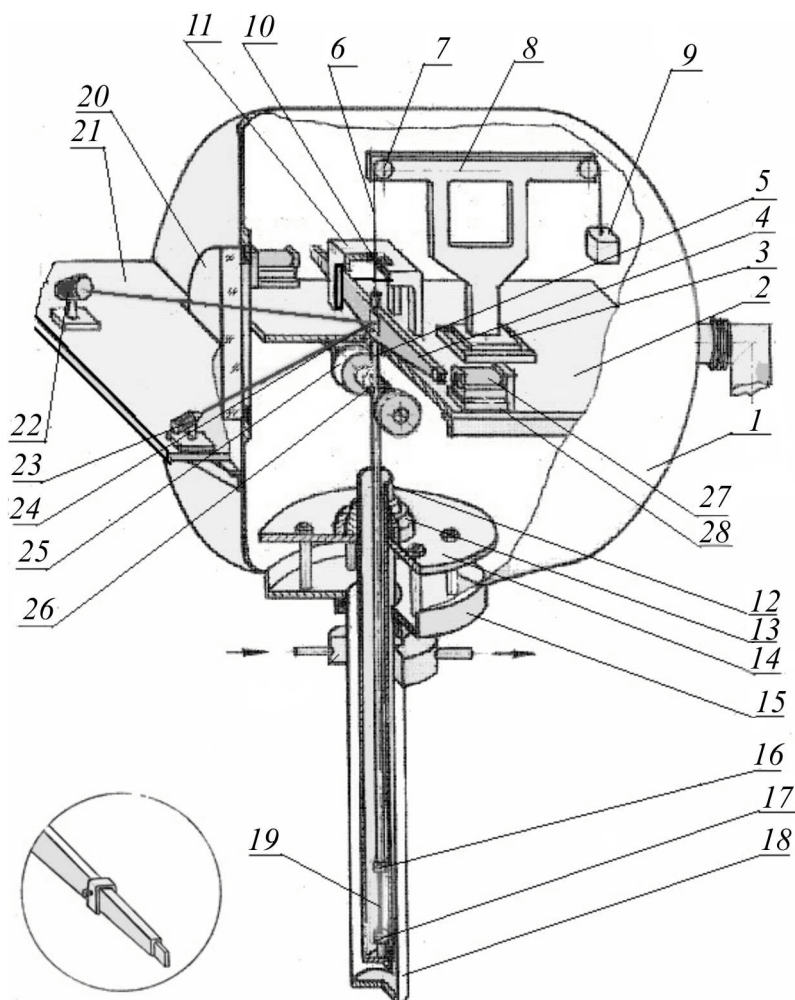
*a*



*б*

**Рис. 1.** Внешний вид (*a*) и обобщенная схема (*б*) автоматизированной системы релаксационной спектроскопии





**Рис. 2.** Схема обратного крутильного маятника с элементами функциональных модулей (расшифровку см. в тексте)

на раме, размещенной на бетонном фундаменте. На верхней части плиты расположен двухосный механизм перемещения 3, который позволяет точно устанавливать подвесную систему. Эта система состоит из горизонтального инерционного коромысла 4 с размещенным на нем зеркалом 24 и удлинительной штангой 5 диаметром 10 mm и длиной 820 mm. Коромысло представляет собой сварную коробчатую конструкцию из тонколистовой нержавеющей стали длиной 450 mm. Оно закреплено на удлинительной штанге зажимом тисочного типа, предусматривающим возможность его быстрого отсоединения. Система подвешена на тонкой нити 6, переброшенной через систему блоков 7, закрепленных на стойке 8, установленной на механизме перемещения 3, и уравнивается противовесом 9. Для устранения поперечных колебаний нить пропущена сквозь центрирующий подшипник 10, расположенный на механизме перемещения, установленном на подставке 11. Подставка жестко крепится к плите 2. Удлинительная штанга введена в рабочую камеру 12, закрепленную цанговым зажимом 13 на тепловом экра-

не 14, который с помощью четырех стоек удерживается на нижнем фланце 15 вакуумной камеры. На нижнем конце штанги закреплен зажим 16 («подвижный зажим»). Рабочая камера, на днище которой размещен нижний зажим 17 («неподвижный зажим»), вставлена в вакуумный кожух 18, который соединен с нижним фланцем вакуумной камеры. Для удобства монтажа образца 19 в нижней части рабочей камеры сделаны пазы. Вакуумная камера снабжена также иллюминатором 20, напротив которого установлена юстировочная плита 21, прикрепленная к корпусу камеры. На плите 21 находятся датчик перемещения 22 и источник света 23. Нижняя часть вакуумного кожуха, удлинительный стержень, зажимы крепления образца и криостат рабочей камеры выполнены из жаропрочных нержавеющей материалов, поскольку они помещаются в печь.

Описанная конструкция обеспечивает удобство монтажа и позволяет исключить влияние массы маятника на образец, уменьшать воздействие температуры на системы раскачки маятника, оперативно изменять частоту колебаний, исследовать цилиндрические или призматические образцы длиной 50–100 мм и площадью поперечного сечения 1–6 мм<sup>2</sup>.

*Системы раскачки маятника* предназначены для возбуждения в исследуемых образцах свободнотухающих или вынужденных колебаний с помощью двух независимых электронно-механических блоков, отличающихся по конструкции и принципу действия (рис. 2).

Для возбуждения вынужденных колебаний в диапазоне частот  $10^{-3}$ –10 Hz применен электромагнитный привод с использованием катушек Гельмгольца 25. Они смонтированы на нижней части плиты 2 так, что удлинительная штанга проходит через центр их магнитного поля. В отверстие штанги вклеен цилиндрический постоянный магнит 26, продольная ось которого направлена перпендикулярно оси магнитного поля катушек Гельмгольца. Однородность индукции в центре магнитного поля сохраняется на протяжении 25 мм и меняется линейно при изменении тока, протекающего через катушки. В качестве постоянного магнита используется сплав на базе Sm–Co, имеющий высокий уровень температурной (максимальная рабочая температура 470–520 К) и временной стабильности магнитных свойств. Это важный нюанс, поскольку за счет теплопроводности удлинительного стержня и разогрева катушек Гельмгольца при больших токах возбуждения возможен нагрев магнита. Питание катушек осуществляется генератором синусоидальных колебаний ГЗ-110, выходное напряжение которого усиливается для создания необходимого тока возбуждения. Ток в цепи катушек определяется по падению напряжения на сопротивлении, включенном последовательно с катушками.

Для возбуждения свободнотухающих колебаний в диапазоне частот 3–70 Hz используются электромагнитные толкатели 27 на трехосных механизмах перемещения 28, которые позволяют точно установить толкатели напротив железных пластин, закрепленных на концах инерционного коро-

мысла, и регулировать угол закручивания образца. Система выводится из равновесия кратковременным импульсом вынуждающей силы или ступенчато-нарастающим током, пропускаемым через толкатели. Регулировка частоты колебаний осуществляется симметричным смещением дополнительных грузов относительно оси вращения, которые крепятся зажимами на плечах коромысла.

Наличие двух систем возбуждения колебаний маятника и использование в его конструкции легких, но достаточно жестких, подвижных частей позволило повысить верхний предел частоты колебаний и проводить исследования частотной зависимости ВТ в диапазоне от  $10^{-3}$  до 70 Hz в режимах свободно-затухающих или вынужденных колебаний без перемонтажа образца, что снизило опасность нежелательных механических воздействий на образец.

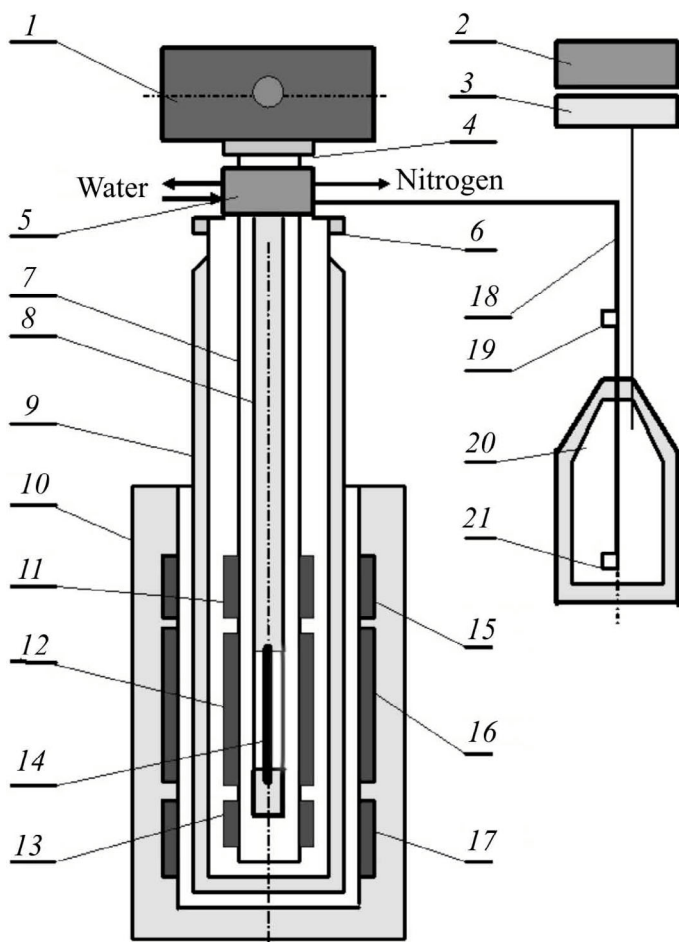
*Вакуумная система* устраняет торможение колеблющегося маятника газовой средой, а также окисление образца и деталей маятника при высоких температурах. Система состоит из двух взаимно дополняющих узлов: 1) блока откачки рабочей камеры на базе высоковакуумного агрегата, механического насоса и азотной ловушки; 2) блока поддержки вакуума и регулирования состава газовой среды в рабочей камере на основе механического и криосорбционных насосов, азотной ловушки и системы напуска газа. Вакуумная система установки обеспечивает остаточное давление в камере  $\sim 1.33 \cdot 10^{-7}$  МПа.

Отличительной особенностью конструкции является возможность выключения во время эксперимента механических вакуумных насосов для исключения влияния вибрации на точность измерений, при этом вакуум в камере поддерживается с помощью двух криосорбционных азотных насосов и азотной ловушки.

*Система регулирования температуры* предназначена для равномерного изменения температуры образца по заданной программе (рис. 3). Основными ее элементами являются экранная печь 10 и криостат 9, который посредством трубопровода 18 через клапан-переключатель соединен с азотным дьюаром 20. В криостате находится рабочая камера 7 с нагревателями. Криостат снабжен водяным теплообменником 5 и с помощью фланца 6 крепится к вакуумной камере 1. Температура образца, нагревателей экранной печи и рабочей камеры измеряется хромель-алюмелевыми термоэлектрическими преобразователями.

Электронный блок регулятора температуры создан на основе ПИД-регуляторов ТРМ 251 и ТРМ 151. Он обеспечивает линейное изменение с заданной скоростью (от 0.5 до 4 K/min) температуры образца в интервале 300–1100 K и ее стабилизацию.

Использование в АСРС криостата, совмещенного с печью, позволяет проводить непрерывные измерения температурной зависимости ВТ и модуля сдвига в интервале температур 100–1100 K при фиксированной частоте, а также отжиг образца непосредственно в установке. Применение в экранной

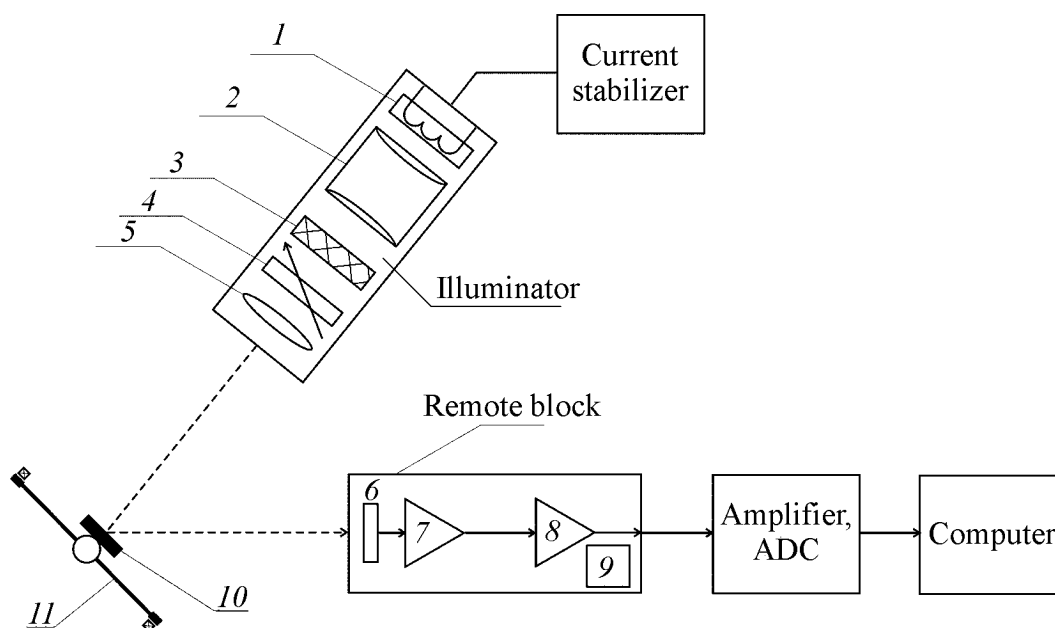


**Рис. 3.** Блок-схема системы регулирования температуры: 1 – вакуумная камера; 2 – арматурный блок; 3 – регулятор; 4, 6 – фланцы рабочей камеры и криостата; 5 – теплообменник; 7 – рабочая камера; 8 – удлинительная штанга; 9 – криостат; 10 – экранная печь; 11, 12, 13 – нагреватели экранной печи; 14 – образец; 15, 16, 17 – нагреватели криостата; 18 – трубопровод подачи азота; 19 – регулятор; 20 – сосуд Дьюара; 21 – нагреватель

печи и криостате независимых нагревателей способствует снижению градиента температуры по длине образца до 0.05 K/mm. Использование в конструкции установки жаростойких материалов дает возможность проводить длительные исследования при высоких температурах.

*Система регистрации деформации* предназначена для измерения колебаний образца и формирования сигнала для передачи на компьютер (рис. 4). Луч света, отразившись от колеблющегося зеркала 10, закрепленного на оси вращения маятника 11, попадает на дифференциальный фотодиод 6, работающий в режиме короткого замыкания. Ток, сгенерированный фотодиодом, пропорционален амплитуде колебаний. Специализированная программа RTViever через контроллер управления выводит на экран монитора кривую, отражающую изменение деформации образца со временем, осуществляет первичную обработку экспериментальных данных и сохраняет результаты измерений.

Питание систем раскачки маятника ступенчато-нарастающим током и использование дифференциального фотодиода с большими линейными размерами позволили расширить динамический диапазон измерения деформации образца и повысить точность измерений амплитудной зависимости ВТ в интервале относительной деформации  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  при фиксированной температуре.



**Рис. 4.** Блок-схема системы регистрации деформации образца: 1 – источник света, 2 – конденсор, 3 – рассеиватель, 4 – регулируемая щель, 5 – объектив, 6 – дифференциальный фотодиод, 7 – преобразователь ток–напряжение, 8 – усилитель, 9 – стабилизатор, 10 – зеркало, 11 – маятник

Технические характеристики АСРС:

- частотный диапазон измерений ВТ – от  $10^{-3}$  до 70 Hz в режимах свободнзатухающих или вынужденных колебаний при фиксированной температуре;

- интервал измерений температурной зависимости ВТ при фиксированной частоте – от 100 до 1100 K;

- интервал измерений деформации – от  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$ ;

- точность измерений – 1–2%.

Установка может быть использована для исследования характеристик широкого круга материалов (от полимеров до сверхпрочной керамики) и решения спектра физических задач (измерения коэффициентов затухания и модулей упругости, изучения структурных и фазовых превращений, выяснения механизмов деформации и релаксации в материалах при внешних нагрузении и температурном воздействии).

1. *M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhauser, H.-R. Sinning*, Internal Friction in Metallic Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin (2007).
2. *В.А. Белошенко, В.Б. Примислер, Н.П. Пилипенко, А.Н. Пилипенко*, ФТВД **15**, № 4, 7 (2005).
3. *Ю.В. Фурсова, В.А. Хоник*, Изв. РАН. Сер. физ. **62**, 1288 (1998).
4. *В.С. Биланич*, Автореф. канд. дис., Ужгородский университет, Ужгород (1993).

5. *M. Weller, H.-R. Damson*, Quasicrystals – Structure and Physical Properties, Trebin (ed.), Wiley-VCH, Weinheim (2003).
6. *K. Moser, B. Hochli*, United States Patent 4,003,247, G 01 № 3/32, Torsional oscillation apparatus, January 18, 1977.
7. *В.О. Білошенко, А.І. Ізотов, А.М. Пилипенко, М.П. Пилипенко*, Установка для виміру внутрішнього тертя в області інфранизьких частот, Патент України, Бюл. № 3 (2006).

*A.N. Pilipenko*

## AUTOMATIC SYSTEM OF RELAXATION SPECTROSCOPY

An original setting for relaxation spectroscopy of functional and structural materials is described, that allows investigation of the low-frequency internal friction (IF) and the shear modulus by the method of inverted torsion pendulum. In contrast to the existing analogue:

- the design of the reverse torsion pendulum ensures easy installation and eliminates the influence of the mass of the pendulum to the sample, reduces the temperature effect on the swing of the pendulum system, changes the frequency of oscillation, allows exploring cylindrical or prismatic samples of 50–100 mm in length and 1–6 mm<sup>2</sup> in cross-section;

- the presence of two systems of vibrational excitation of the pendulum and the use of light but rather rigid moving parts allowed to raise the upper limit of the oscillation frequency and to study the frequency dependence of IF in the range of 10<sup>-3</sup> to 70 Hz in the modes of free damping or forced vibration of the sample without rewiring;

- the use of the cryostat combined with the furnace allows for continuous measurement of the temperature dependence of the shear modulus and IF in the temperature range of 100–1100 K at a fixed frequency, and the annealing of the sample directly in the apparatus;

- it is possible to switch off mechanical vacuum pumps during the experiment to remove the effects of vibration on the accuracy of measurements;

- the use of the differential photodiode with large linear dimensions in the registration system allowed to expand the dynamic range of the measurement of the sample deformation and to improve the accuracy of measurement of the amplitude dependence of BT in the range of the relative deformation of 10<sup>-6</sup>–10<sup>-4</sup> at a fixed temperature.

The plant can be used to study the properties of a wide range of materials (from polymers up to heavy-duty ceramics) and to solve the spectrum of physical problems: the measurement of attenuation coefficients and elastic moduli, the study of structural and phase transformations, elucidating of the mechanisms of deformation and relaxation in the materials under external load and temperature influence.

**Keywords:** inverted torsion pendulum, internal friction, shear modulus, relative deformation

**Fig. 1.** Appearance (*a*) and generalized scheme (*b*) of the automatic system for relaxation spectroscopy

**Fig. 2.** Scheme of inverted torsion pendulum with the elements of functional modules (see the transcript in the text)

**Fig. 3.** Block-scheme of the temperature control system: 1 – vacuum chamber; 2 – block devices; 3 – regulator; 4, 6 – flanges of the working chamber and the cryostat; 5 – heat exchanger; 7 – working chamber; 8 – extension rod; 9 – cryostat; 10 – external furnace; 11, 12, 13 – heaters of the external furnace; 14 – sample; 15, 16, 17 – heaters of cryostat; 18 – nitrogen inlet pipe; 19 – knob; 20 – vessel with nitrogen; 21 – heater

**Fig. 4.** Block-scheme of the system for the registration of the sample deformation: 1 – light source, 2 – condenser, 3 – diffuser, 4 – adjustable slit, 5 – lens, 6 – differential photodiode, 7 – current–voltage converter, 8 – amplifier, 9 – regulator, 10 – mirror, 11 – pendulum

Авторский указатель за 2013 год

<b>Abramov V.S.</b> Inverse structural states of the stochastic deformation field of fractal dislocation .....	3	54
<b>Grechnev G.E.</b> (см. Panfilov A.S.) .....	1	5
<b>Logosha A.V.</b> (см. Panfilov A.S.) .....	1	5
<b>Majid M.J., Савинский С.С.</b> Динамика электронных волновых пакетов в углеродных нанотрубках .....	3	5
<b>Panfilov A.S., Grechnev G.E., Logosha A.V., Zhuravleva I.P.</b> Pressure effect on magnetic properties of gadolinium in paramagnetic state .....	1	5
<b>Zhuravleva I.P.</b> (см. Panfilov A.S.) .....	1	5
<b>Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Ширнина Д.П.</b> Изменение структуры металлического стекла $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ при термообработке и деформации .....	1	90
<b>Акопов Ф.А.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	68
<b>Ананьев С.Ю.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	68
<b>Андриевская Н.Ф.</b> (см. Кисляк И.Ф.) .....	2	53
<b>Аронин А.С.</b> (см. Абросимова Г.Е.) .....	1	90
<b>Бабушкин А.Н.</b> (см. Хейфец О.Л.) .....	1	13
<b>Балан В.З.</b> (см. Кирильчук В.В.) .....	2	40
<b>Башев В.Ф.</b> (см. Дзензерский В.А.) .....	3	102
<b>Безус А.В.</b> (см. Сирюк Ю.А.) .....	3	31
<b>Белошенко В.А., Крыгин И.М., Пилипенко А.Н., Чишко В.В.</b> Внутреннее трение сверхпроводящего композита Cu–NbTi после комбинированной пластической деформации .....	3	84
<b>Березина А.Л.</b> (см. Григорова Т.В.) .....	4	107
<b>Білоусов І.С.</b> (см. Супрун О.М.) .....	4	61
<b>Богатырева Г.П., Ильницкая Г.Д.</b> Физико-химические свойства углеродных нанотрубок .....	2	34
<b>Бойченко В.А., Дьяченко А.И., Криворучко В.Н., Таренков В.Ю.</b> Туннельный эффект в контактах $MgB_2/LCMO$ : подавление зоны проводимости манганита при температуре порядка температуры Кюри .....	1	37
<b>Боровкова Л.Б.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	68
<b>Бородина Т.И.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	68
<b>Булатов А.С., Великодный А.Н., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Тихоновский М.А.</b> Особенности акустических свойств ультрамелкозернистого циркония при низких температурах ..	3	72



<b>Булык И.И., Варюхин В.Н., Таренков В.Ю., Бурховецкий В.В., Сидоров С.Л.</b> Влияние водородной обработки на микроструктуру и магнитные свойства сплава KC37 ( $\text{SmCo}_5$ – основа) .....	4	67
<b>Бурховецкий В.В.</b> (см. Булык И.И.) .....	4	67
<b>Валуев А.В.</b> (см. Милявский В.В. ) .....	2	68
<b>Вальков В.И., Головчан А.В., Варюхин Д.В., Сиваченко Т.С.</b> Изменения электронной структуры при одноосном сжатии сплавов системы $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ .....	2	24
<b>Вальяно Г.Е.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	68
<b>Варюхин В.Н.</b> (см. Булык И.И.) .....	4	67
<b>Варюхин В.Н.</b> (см. Кононенко В.В.) .....	3	39
<b>Варюхин В.Н.</b> (см. Метлов Л.С.) .....	3	91
<b>Варюхин В.Н.</b> (см. Эфрос Б.М.) .....	1	82
<b>Варюхин В.Н., Леонтьева А.В., Маринин Г.А., Прохоров А.Ю., Эренбург А.И.</b> Низкотемпературные аномалии внутреннего трения в оксидных керамиках .....	3	63
<b>Варюхин Д.В.</b> (см. Вальков В.И.) .....	2	24
<b>Варюхин Д.В.</b> (см. Постол П.Н.) .....	4	128
<b>Василенко Р.Л.</b> (см. Кисляк И.Ф.) .....	2	53
<b>Василенко Т.А., Кириллов А.К., Молчанов А.Н., Троицкий Г.А., Вишняков А.В., Костенко И.Г., Пичка Т.В.</b> Эмиссия метана из каменных углей в условиях повышенного влагосодержания .....	3	121
<b>Великодный А.Н.</b> (см. Булатов А.С.) .....	3	72
<b>Велиханов А.Р.</b> Пластичность монокристаллов Si <i>n</i> - и <i>p</i> -типов в тепловых и электрических полях .....	2	17
<b>Вишняков А.В.</b> (см. Василенко Т.А.) .....	3	121
<b>Возняк А.В., Возняк Ю.В., Прохоренко С.В., Новокшонова Л.А., Гринев В.Г., Кувардина Е.В., Диденко П.С., Крашенинников В.Г.</b> Равноканальная многоугловая экструзия полиолефиновых композиций .....	4	92
<b>Возняк Ю.В.</b> (см. Возняк А.В.) .....	4	92
<b>Возняк Ю.В.</b> (см. Прокофьева О.В.) .....	1	116
<b>Галинский М.К.</b> (см. Гуменник К.В.) .....	3	46
<b>Головчан А.В.</b> (см. Вальков В.И.) .....	2	24
<b>Головчан А.В., Грибанов И.Ф.</b> Влияние сжатия решетки на магнитные свойства магнитокалорических сплавов на основе $\text{MnNiGe}$ . II. <i>Ab initio</i> анализ .....	3	23
<b>Горбенко Е.Е.</b> (см. Жихарев И.В.) .....	2	5
<b>Горбенко Е.Е.</b> (см. Троицкая Е.П.) .....	4	20
<b>Грибанов И.Ф.</b> (см. Головчан А.В.) .....	3	23
<b>Грибанов И.Ф., Сиваченко А.П., Каменев В.И., Митюк В.И., Медведева Л.И., Дворников Е.А., Сиваченко Т.С.</b> Влияние сжа-		

тия решетки на магнитные свойства магнитокалорических сплавов на основе MnNiGe. I. Эксперимент .....	3	15
<b>Григорова Т.В., Исаев Н.В., Березина А.Л., Давиденко А.А., Сенникова Л.Ф., Слива К.И., Спусканий В.З.</b> Влияние комбинированной деформации на низкотемпературную пластичность и прочность субмикроструктурной меди .....	4	107
<b>Гринев В.Г.</b> (см. Возняк А.В.) .....	4	92
<b>Гуменник К.В., Румянцев В.В., Юрченко В.М., Галинский М.К.</b> Кинетика абсорбции водорода металлами вблизи границы насыщения .....	3	46
<b>Давиденко А.А.</b> (см. Григорова Т.В.) .....	4	107
<b>Даниленко Н.И., Подрезов Ю.Н., Щиголов В.В.</b> Исследование границ раздела многокомпонентных материалов с применением аналитической электронной микроскопии .....	1	108
<b>Дворников Е.А.</b> (см. Грибанов И.Ф.) .....	3	15
<b>Дворников Е.А.</b> (см. Постол П.Н.) .....	4	128
<b>Демиденко О.Ф.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
<b>Дерягин А.И.</b> (см. Эфрос Б.М.) .....	1	82
<b>Дзензерский В.А., Башев В.Ф., Тарасов С.В., Полонский В.А., Иванов В.А.</b> Влияние закалки из расплава на физико-химические свойства аккумуляторного сплава Pb–Sn–Ca .....	3	102
<b>Диденко П.С.</b> (см. Возняк А.В.) .....	4	92
<b>Долженко В.Ф.</b> (см. Булатов А.С.) .....	3	72
<b>Дьяченко А.И.</b> (см. Бойченко В.А.) .....	1	37
<b>Дьяченко А.И.</b> (см. Кононенко В.В.) .....	3	39
<b>Дьяченко А.И.</b> (см. Сидоров С.Л.) .....	2	88
<b>Жихарев И.В., Горбенко Е.Е., Троицкая Е.П., Чабаненко Вал.В., Пилипенко Е.А.</b> Упругие свойства легких кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов .....	2	5
<b>Завдоев А.В.</b> Особенности формирования структуры и свойств малоуглеродистой стали при тепловой винтовой экструзии .....	4	100
<b>Заводовский В.Ф.</b> (см. Сидоров С.Л.) .....	2	88
<b>Заневский О.О.</b> (см. Супрун О.М.) .....	4	61
<b>Зиборов В.С.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	68
<b>Иванов В.А.</b> (см. Дзензерский В.А.) .....	3	102
<b>Игнатенко О.В.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
<b>Ильницкая Г.Д.</b> (см. <u>Богатырева Г.П.</u> ) .....	2	34
<b>Исаев Н.В.</b> (см. Григорова Т.В.) .....	4	107
<b>Калиновский В.В., Чиркина Л.А., Лазарева М.Б., Оковит В.С., Соколенко В.И., Хаймович П.А., Мац А.В.</b> Влияние деформации в условиях всестороннего сжатия на физико-механические свойства титана в области температур 77–800 К .....	2	103
<b>Каменев В.И.</b> (см. Грибанов И.Ф.) .....	3	15

<b>Каменев В.И.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
<b>Карих Д.В.</b> (см. Цеханов Ю.А.) .....	4	120
<b>Карпов М.И.</b> (см. Коржов В.П.) .....	1	99
<b>Катруша А.М.</b> (см. Супрун О.М.) .....	4	61
<b>Кириллов А.К.</b> (см. Василенко Т.А.) .....	3	121
<b>Кирильчук В.В., Носенко В.К., Кочкубей А.П., Балан В.З.</b> Магнитомягкие аморфные сплавы на основе кобальта с высокой линейностью петли гистерезиса и высокой индукцией насыщения .....	2	40
<b>Кисляк И.Ф., Кутний К.В., Тихоновский М.А., Пикалов А.И., Рудычева Т.Ю., Андриевская Н.Ф., Василенко Р.Л.</b> Влияние термообработки на структуру и механические свойства высокочистого ИПД-титана .....	2	53
<b>Клочко В.С.</b> (см. Булатов А.С.) .....	3	72
<b>Коваленко О.В.</b> (см. Рассолов С.Г.) .....	1	18
<b>Кононенко В.В., Таренков В.Ю., Дьяченко А.И., Варюхин В.Н.</b> Эффекты перколяции в композитах сверхпроводник–половинный металл .....	3	39
<b>Коржов В.П., Карпов М.И., Прохоров Д.В.</b> Многослойная структура и высокотемпературная прочность жаропрочных материалов на основе соединений ниобия с алюминием и кремнием, полученных из композитов Nb–Al и Nb–Si .....	1	99
<b>Корниец А.В.</b> (см. Булатов А.С.) .....	3	72
<b>Костенко И.Г.</b> (см. Василенко Т.А.) .....	3	121
<b>Кочкубей А.П.</b> (см. Кирильчук В.В.) .....	2	40
<b>Кравченко З.Ф.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
<b>Крашенинников В.Г.</b> (см. Возняк А.В.) .....	4	92
<b>Криворучко В.Н.</b> (см. Бойченко В.А.) .....	1	37
<b>Крыгин И.М.</b> (см. Белошенко В.А.) .....	3	84
<b>Кувардина Е.В.</b> (см. Возняк А.В.) .....	4	92
<b>Кутний К.В.</b> (см. Кисляк И.Ф.) .....	2	53
<b>Лазарева М.Б.</b> (см. Калиновский В.В.) .....	2	103
<b>Лаптев А.В., Толочин А.И., Окунь И.Ю.</b> Влияние температуры и давления прессования на свойства твердого сплава WC с 25 mass% Co ...	1	68
<b>Леонтьева А.В.</b> (см. Варюхин В.Н.) .....	3	63
<b>Локтионов И.К.</b> (см. Терехов С.В.) .....	4	5
<b>Лукин Е.С.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	68
<b>Мазур А.С.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
<b>Маковецкий Г.И.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
<b>Максимов В.В.</b> (см. Рассолов С.Г.) .....	1	18
<b>Маринин Г.А.</b> (см. Варюхин В.Н.) .....	3	63
<b>Мац А.В.</b> (см. Калиновский В.В.) .....	2	103
<b>Мац А.В.</b> (см. Соколенко В.И.) .....	2	96
<b>Мац В.А.</b> (см. Соколенко В.И.) .....	2	96

<b>Медведева Л.И.</b> (см. Грибанов И.Ф.) .....	3	15
<b>Мельникова Н.В.</b> (см. Хейфец О.Л.) .....	1	13
<b>Метлов Л.С., Эфрос Б.М., Варюхин В.Н.</b> Гистерезисные явления в $\gamma/\varepsilon$ - фазовом переходе .....	3	91
<b>Милявский В.В., Акопов Ф.А., Вальяно Г.Е., Лукин Е.С., Попова Н.А., Бородина Т.И., Валувев А.В., Ананьев С.Ю., Боровкова Л.Б., Зиборов В.С.</b> Разрушение керамики на основе $ZrO_2$ при механическом воздействии .....	2	68
<b>Митюк В.И.</b> (см. Грибанов И.Ф.) .....	3	15
<b>Моисеева Т.Н.</b> (см. Рассолов С.Г.) .....	1	18
<b>Молчанов А.Н.</b> (см. Василенко Т.А.) .....	3	121
<b>Надточий В.А.</b> (см. Уколов А.И.) .....	4	83
<b>Нечволод Н.К.</b> (см. Уколов А.И.) .....	4	83
<b>Новокшенова Л.А.</b> (см. Возняк А.В.) .....	4	92
<b>Носенко В.К.</b> (см. Кирильчук В.В.) .....	2	40
<b>Оковит В.С.</b> (см. Калиновский В.В.) .....	2	103
<b>Окунь И.Ю.</b> (см. Лаптев А.В.) .....	1	68
<b>Ольшанецкий В.Е., Снежной Г.В.</b> О формировании двух типов мартенситных фаз при пластической деформации аустенитной хромоникелевой стали .....	2	78
<b>Панасевич А.М.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
<b>Пикалов А.И.</b> (см. Кисляк И.Ф.) .....	2	53
<b>Пилипенко А.Н.</b> (см. Белошенко В.А.) .....	3	84
<b>Пилипенко А.Н.</b> Автоматизированная система релаксационной спектроскопии .....	4	135
<b>Пилипенко Е.А.</b> (см. Жихарев И.В.) .....	2	5
<b>Пилипенко Е.А.</b> (см. Троицкая Е.П.) .....	4	20
<b>Пинигина К.С.</b> (см. Хейфец О.Л.) .....	1	13
<b>Письменова Н.Е.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
<b>Пичка Т.В.</b> (см. Василенко Т.А.) .....	3	121
<b>Погорельый А.Н.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
<b>Подрезов Ю.Н.</b> (см. Даниленко Н.И.) .....	1	108
<b>Полек Т.И.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
<b>Полонский В.А.</b> (см. Дзензерский В.А.) .....	3	102
<b>Попов В.В.</b> (см. Рассолов С.Г.) .....	1	18
<b>Попова Н.А.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	68
<b>Постол П.Н., Дворников Е.А., Варюхин Д.В.</b> Криостат для сверхпроводниковых магнитов .....	4	128
<b>Прилепо Д.В.</b> (см. Прокофьева О.В.) .....	1	116
<b>Прокофьева О.В., Возняк Ю.В., Прилепо Д.В.</b> Особенности пластического течения металлических и полимерных материалов при интенсивной пластической деформации методом плоской винтовой экструзии .....	1	116

<b>Прохоренко С.В.</b> (см. Возняк А.В.) .....	4	92
<b>Прохоров А.А.</b> Основное состояние иона $Gd^{3+}$ в монокристалле $TmAl_3(VO_3)_4$ .....	1	30
<b>Прохоров А.Ю.</b> (см. Варюхин В.Н.) .....	3	63
<b>Прохоров Д.В.</b> (см. Коржов В.П.) .....	1	99
<b>Рассолов С.Г., Ткач В.И., Максимов В.В., Коваленко О.В., Моисеева Т.Н., Попов В.В.</b> Зарождение нанокристаллов Al в аморфном сплаве $Al_{87}Ni_8Y_5$ при нагреве с постоянной скоростью .....	1	18
<b>Рудычева Т.Ю.</b> (см. Кисляк И.Ф.) .....	2	53
<b>Румянцев В.В.</b> (см. Гуменник К.В.) .....	3	46
<b>Савинский С.С.</b> (см. Majid M.J.) .....	3	5
<b>Савіна Д.Л.</b> (см. Токий В.В.) .....	2	114
<b>Сагарадзе В.В.</b> (см. Эфрос Б.М.) .....	1	82
<b>Сенникова Л.Ф.</b> (см. Григорова Т.В.) .....	4	107
<b>Сергач Д.А.</b> (см. Цеханов Ю.А.) .....	4	120
<b>Сиваченко А.П.</b> (см. Грибанов И.Ф.) .....	3	15
<b>Сиваченко Т.С.</b> (см. Вальков В.И.) .....	2	24
<b>Сиваченко Т.С.</b> (см. Грибанов И.Ф.) .....	3	15
<b>Сидоров С.Л.</b> (см. Булык И.И.) .....	4	67
<b>Сидоров С.Л., Дьяченко А.И., Таренков В.Ю., Заводовский В.Ф.</b> Проявление сверхпроводящих флуктуаций в характеристиках андреевских контактов $Bi_{2223}-Ag$ при $T > T_c$ .....	2	88
<b>Сирюк Ю.А., Безус А.В., Смирнов В.В.</b> Роль магнитостатического давления в механизме фазовых переходов сотовой доменной структуры пленок феррита-граната .....	3	31
<b>Слива К.И.</b> (см. Григорова Т.В.) .....	4	107
<b>Смирнов В.В.</b> (см. Сирюк Ю.А.) .....	3	31
<b>Снежной Г.В.</b> (см. Ольшанецкий В.Е.) .....	2	78
<b>Соколенко В.И.</b> (см. Калиновский В.В.) .....	2	103
<b>Соколенко В.И., Мац А.В., Мац В.А.</b> Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов .....	2	96
<b>Спусканюк В.З.</b> (см. Григорова Т.В.) .....	4	107
<b>Стефанович Л.И.</b> (см. Эфрос Б.М.) .....	1	82
<b>Супрун О.М., Білоусов І.С., Катруша А.М., Заневський О.О.</b> Підбір матеріалу підложки для закріплення монокристалів алмазу при вимірюванні високотемпературної твердості .....	4	61
<b>Тарасенко Т.Н., Кравченко З.Ф., Мазур А.С., Каменев В.И., Письменова Н.Е., Демиденко О.Ф., Игнатенко О.В., Маковецкий Г.И., Панасевич А.М., Янушкевич К.И., Товстолыткин А.И., Погорелый А.Н., Полек Т.И.</b> Особенности магнитных свойств системы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ): связь с условиями синтеза под давлением .....	4	48

Тарасов С.В. (см. Дзензерский В.А.) .....	3	102
Таренков В.Ю. (см. Бойченко В.А.) .....	1	37
Таренков В.Ю. (см. Булык И.И.) .....	4	67
Таренков В.Ю. (см. Кононенко В.В.) .....	3	39
Таренков В.Ю. (см. Сидоров С.Л.) .....	2	88
Тебеньков А.В. (см. Хейфец О.Л.) .....	1	13
Терехов С.В., Локтионов И.К. Универсальность синергетических законов. III. Экстенсивная термодинамика и кинетика процессов .....	4	5
Тихоновский М.А. (см. Булатов А.С.) .....	3	72
Тихоновский М.А. (см. Кисляк И.Ф.) .....	2	53
Ткач В.И. (см. Рассолов С.Г.) .....	1	18
Ткаченко Г.В. (см. Урюков Б.А.) .....	3	110
Товстолыткин А.И. (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48
Токій В.В., Савіна Д.Л., Токій Н.В. Вплив тиску на міграцію кисню поблизу кремнієвої поверхні (100) SiC .....	2	114
Токій Н.В. (см. Токій В.В.) .....	2	114
Толочин А.И. (см. Лаптев А.В.) .....	1	68
Троицкая Е.П. (см. Жихарев И.В.) .....	2	5
Троицкая Е.П., Чабаненко Вал.В., Пилипенко Е.А., Горбенко Е.Е. Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов. 3. Упругие свойства и соотношение Коши для Kг и Хе .....	4	20
Троицкий Г.А. (см. Василенко Т.А.) .....	3	121
Уколов А.И., Надточий В.А., Нечволод Н.К. Распределение дефектов в тонких полупроводниковых пластинах при низкотемпературной деформации .....	4	83
Урюков Б.А., Ткаченко Г.В. Метод расчета упрочнения металлической частицы при высокоскоростном соударении с мишенью .....	3	110
Утяшев Ф.З. Кинематика течения и структурообразование металла при интенсивной пластической деформации .....	1	45
Филиппов А.Л. (см. Хейфец О.Л.) .....	1	13
Хаймович П.А. (см. Калиновский В.В.) .....	2	103
Хаймович П.А. От гидрокстружии к барокриодеформированию .....	1	56
Хейфец О.Л., Пинигина К.С., Тебеньков А.В., Филиппов А.Л., Шакиров Э.Ф., Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н. Влияние высоких давлений и магнитных полей на электрические свойства халькогенидов $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ( $x = 0.5, 0.9$ ) .....	1	13
Цеханов Ю.А., Шейкин С.Е., Карих Д.В., Сергач Д.А. Упрочнение поверхностного слоя полносферических деталей при накатывании плоским инструментом .....	4	120
Чабаненко Вал.В. (см. Жихарев И.В.) .....	2	5
Чабаненко Вал.В. (см. Троицкая Е.П.) .....	4	20
Чиркина Л.А. (см. Калиновский В.В.) .....	2	103

<b>Чишко В.В.</b> (см. Белошенко В.А.) .....	3	84
<b>Шакиров Э.Ф.</b> (см. Хейфец О.Л.) .....	1	13
<b>Шаповалов А.П.</b> Синтез наноструктурированных сверхпроводящих материалов на основе диборида магния при высоких давлениях .....	4	35
<b>Шейкин С.Е.</b> (см. Цеханов Ю.А.) .....	4	120
<b>Ширнина Д.П.</b> (см. Абросимова Г.Е.) .....	1	90
<b>Щиголев В.В.</b> (см. Даниленко Н.И.) .....	1	108
<b>Эренбург А.И.</b> (см. Варюхин В.Н.) .....	3	63
<b>Эфрос Б.М.</b> (см. Метлов Л.С.) .....	3	91
<b>Эфрос Б.М., Дерягин А.И., Эфрос Н.Б., Сагарадзе В.В., Стефанович Л.И., Варюхин В.Н.</b> Образование наноразмерных кластеров в ГЦК-сплавах при интенсивной пластической деформации .....	1	82
<b>Эфрос Н.Б.</b> (см. Эфрос Б.М.) .....	1	82
<b>Юрченко В.М.</b> (см. Гуменник К.В.) .....	3	46
<b>Янушкевич К.И.</b> (см. Тарасенко Т.Н.) .....	4	48