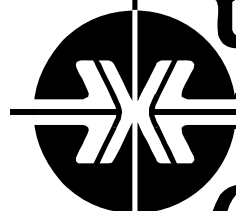


Национальная  
академия наук  
Украины  
Донецкий физико-  
технический  
институт  
им. А.А. Галкина



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

3—4 том 25  
2015

## Содержание

Донецкому физико-техническому институту им. А.А. Галкина НАН Украины – 50 лет .....	5
<i>BEYGELZIMER Y., VARYUKHIN V., KULAGIN R., ORLOV D.</i> Twist extrusion: review .....	8
<i>МИХАЙЛОВ О.В., БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., ШТЕРН М.Б.</i> Модели- рование процесса винтовой экструзии порошковых заготовок .....	38
<i>PASHINSKAYA E., ZAVDOVEEV A., VARYUKHIN V., TKACHENKO V., MAKSAKOVA A., ALEKSEENKO I.</i> Drawing with shear as an effective method of the control of the structure and the properties for low-carbon steel .....	47

ПАЩЕНКО А.В., <u>ПАЩЕНКО В.П.</u> , РЕВЕНКО Ю.Ф., ПРОКОПЕНКО В.К., <u>ШЕМЯКОВ А.А.</u> , СИЛЬЧЕВА А.Г., ЛЕДЕНЕВ Н.А. Структура, фазовые переходы, ЯМР $^{55}\text{Mn}$ , резистивные и магнитные свойства композиционной керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ .....	60
КАМИНСКИЙ В.В., СТЕПАНОВ Н.Н., СОЛОВЬЕВ С.М. Термовольтаический эффект в гетероструктуре на основе SmS под давлением .....	74
КОСТАНДОВ Ю.А., ЛОКШИНА Л.Я. Влияние контактного трения на положение границы зон полного контакта и проскальзывания при сжатии образцов из хрупких материалов .....	82
ПОДРЕЗОВ Ю.Н., ДАНИЛЕНКО В.И., ДАНИЛЕНКО Н.И. Особенности упрочнения при формировании деформационной наноструктуры .....	90
ПРУДНИКОВ А.М., ЛИННИК А.И., ШАЛАЕВ Р.В., ПАШКЕВИЧ Ю.Г., ВАРЮХИН В.Н., МОХНЕНКО М.И., КОСТЫРЯ С.А., ЛИННИК Т.А. Низкотемпературное магнетронное осаждение наноструктурных пленок Ni–C: синтез, структура и магнитные свойства .....	102
ТЕРЕХОВ С.В. Физико-геометрические характеристики гиперпространства. II. Базисные кватернионы. Механика материальной частицы .....	112
ФЕЛЬДМАН Э.П., СТЕФАНОВИЧ Л.И., ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К. Импедансная спектроскопия как способ определения трещиноватости угля. I. Сухой образец .....	122
CHEN Cai, BEYGELZIMER Yan, TOTH Laszlo S., ESTRIN Yuri, KULAGIN Roman. Yield strength of a material pre-processed by simple shear .....	133
ЭФРОС Н.Б., КОРШУНОВ Л.Г., ЭФРОС Б.М., ТЮТЕНКО В.С. Контактная прочность нанокристаллических структур поверхностей трения углеродистых аустенитных сплавов .....	141
Авторский указатель за 2015 год .....	151

# Contents

50 <sup>th</sup> anniversary of Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, NAS of Ukraine .....	5
<i>BEYGELZIMER Y., VARYUKHIN V., KULAGIN R., ORLOV D.</i> Twist extrusion: review .....	8
<i>MIKHAILOV O.V., BEYGELSIMER Ya.E., SHTERN M.B.</i> Modeling of twist extrusion of powder billets .....	38
<i>PASHINSKAYA E., ZAVDOVEEV A., VARYUKHIN V., TKACHENKO V., MAKSAKOVA A., ALEKSEENKO I.</i> Drawing with shear as an effective method of the control of the structure and the properties for low-carbon steel .....	47

<i>PASHCHENKO A.V., PASHCHENKO V.P., REVENKO Yu.F., PROKOPENKO V.K., SHEMYAKOV A.A., SIL'CHEVA A.G., LIEDIENEV N.A.</i> Structure, phase transitions, NMR $^{55}\text{Mn}$ , resistive and magnetic properties of composite ceramics $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ .....	60
<i>KAMINSKI V.V., STEPANOV N.N., SOLOV'EV S.M.</i> Thermovoltaic effect in the SmS based heterostructure under pressure .....	74
<i>KOSTANDOV Yu.A., LOKSHYNA L.Ya.</i> Effect of contact friction on the position of the zone of full contact and slippage boundary at compression of the samples of brittle materials .....	82
<i>PODREZOV Yu.N., DANILENKO V.I., DANILENKO N.I.</i> Peculiarities of hardening in the course of formation of the deformation nanostructure .....	90
<i>PRUDNIKOV A.P., LINNIK A.I., SHALAEV R.V., PASHKEVITCH Yu., VARYUKHIN V.N., MOKHNENKO M.I., KOSTYRYA S.A., LINNIK T.A.</i> Low temperature magnetron deposition of the Ni-C nanostructural films: synthesis, structure and magnetic properties .....	102
<i>TEREKHOV S.V.</i> Physical and geometrical characteristics of hyperspace. II. Basic quaternions. Mechanics of a material point .....	112
<i>FELDMAN E.P., STEFANOVICH L.I., VASILENKO T.A., KIRILLOV A.K.</i> Impedance spectroscopy as a determination method for coal jointing. I. Dry sample .....	122
<i>CHEN Cai, BEYGELZIMER Yan, TOTH Laszlo S., ESTRIN Yuri, KULAGIN Roman.</i> Yield strength of a material pre-processed by simple shear .....	133
<i>EFROS N.B., KORSHUNOV L.G., EFROS B.M., TYUTENKO V.S.</i> Contact strength of nanocrystal structures of the friction surfaces of carbon austenite alloys .....	141
Author's index 2015 .....	151



### **Донецкому физико-техническому институту им. А.А. Галкина НАН Украины – 50 лет**

В 60-е гг. прошлого века Донбасс, важнейший промышленный регион Украины, бурно развивался. Ощущалась острая необходимость в организации фундаментальных и вместе с ними прикладных научных исследований, максимально ориентированных на удовлетворение потребностей региона. Для этого в 1965 г. и был создан Донецкий научный центр Академии наук СССР, одним из системообразующих учреждений которого стал Донецкий физико-технический институт АН СССР. Создание института было обусловлено необходимостью теоретической и экспериментальной разработки проблем физики твердого тела для обеспечения дальнейшего технического прогресса в металлургической, угольной и машиностроительной промышленности Донбасса.

Организатором института и его первым директором с 1965 по 1982 гг. был академик АН Украины, доктор физико-математических наук, профессор Александр Александрович Галкин, имя которого носит институт. Умелый подбор кадров, стратегически правильный выбор основных направлений научной деятельности института на этапе создания обеспечили его быстрое развитие и становление как крупнейшего в Донецком регионе академического научного учреждения. В короткий срок было освоено получение криогенных жидкостей, что позволило институту развиваться как центру исследований при низких и сверхнизких температурах. Его научным лицом стали и до сих пор являются комплексные исследования вещества в экстремальных условиях (низкие температуры, высокие давления и сильные магнитные поля), которые принесли ему мировую известность.

В дальнейшем институт возглавляли доктор физико-математических наук Н.М. Ковтун, член-корреспондент НАН Украины Э.А. Завадский. С 1997 г. институтом руководит Виктор Николаевич Варюхин, член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор.

Расширение и углубление тематики исследований института привели к возникновению на его базе ряда новых важных для страны самостоятельных научных учреждений. Среди них – Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины, Научно-исследовательский институт комплексной автоматизации Министерства промышленности и средств связи СССР, ОКБ «Луч» Министерства общего машиностроения СССР, Институт физики горных процессов НАН Украины.

За прошедшие годы сотрудниками института получен целый ряд фундаментальных научных результатов мирового значения, в числе которых:

– открытие принципиально нового физического явления – промежуточного состояния в антиферромагнетиках;

- развитие теории экситонов, кинетических свойств полупроводников, дефектов в кристаллах;
- обнаружение и исследование необратимого индуцирования сильным магнитным полем новых состояний вещества;
- разработка качественно нового подхода к получению физической информации из туннельных характеристик сверхпроводников;
- открытие явления доплерон-фононного резонанса в металлах;
- обнаружение нового вида пластической деформации мезоскопического уровня и др.

Для большинства работ института характерна тесная связь фундаментальных исследований с разработкой прикладных задач. Наиболее ярким тому примером являются исследования в области физики и техники высоких давлений.

В институте разработаны:

- научные и технологические основы гидроэкструзии;
- основы управления физико-механическими свойствами металлических и полимерных материалов с использованием высоких давлений;
- методы и режимы формообразования изделий из порошков, включающие холодное изостатическое прессование;
- новые принципы формирования наноструктурного состояния материалов, основанные на использовании высоких гидростатических давлений и интенсивных пластических деформаций.

Институт приобрел широкую известность как разработчик уникального криогенного, криомагнитного, радиоспектроскопического оборудования для научных экспериментов.

В институте успешно развиваются научные школы, основанные академиками НАН Украины А.А. Галкиным (высокие давления и спектроскопия твердых тел), В.Г. Барьяхтаром (явления магнетизма), В.И. Архаровым (мезоскопические явления в твердых телах), членами-корреспондентами НАН Украины К.Б. Толпыго (динамика решетки и биофизика) и Э.А. Завадским (фазовые превращения в экстремальных условиях). Эти научные школы получили известность не только в Украине, но и за ее пределами.

Продолжая на современном уровне исследования, основу которым положили фундаторы научных школ, институт развивает такие новые актуальные направления физической науки, как: нанофизика и наноэлектроника; физика и технология перспективных конструкционных и функциональных материалов; физика кристаллов в экстремальных условиях.

Наряду с важными фундаментальными исследованиями институт выполняет также разработки, направленные на создание новых технологий получения наноматериалов, изготовление термографической аппаратуры для онкодиагностики и аппаратуры для промышленных предприятий. За годы существования института получено более 800 охранных документов на изобретения.

По результатам исследований сотрудниками института издано свыше 80 монографий, ежегодно публикуется более 200 научных статей. 16 сотрудников удостоены Государственной премии Украины в области науки и техники, 12 – премий НАН Украины, 2 – звания Заслуженного деятеля науки и техники Украины, 1 – звания Заслуженного изобретателя Украины.

В 2015 г. Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины отметил свое 50-летие. Несмотря на имеющиеся сегодня проблемы и трудности, есть основание утверждать, что к своему юбилею его коллектив пришел во всеоружии накопленного опыта и полным творческих сил: работают известные научные школы, рождаются новые проекты и идеи, наблюдается приток свежих сил – талантливой молодежи.

PACS: 62.20.Fe

Y. Beygelzimer<sup>1</sup>, V. Varyukhin<sup>1</sup>, R. Kulagin<sup>2</sup>, D. Orlov<sup>3</sup>

## TWIST EXTRUSION: REVIEW

<sup>1</sup>Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Germany

<sup>3</sup>Lund University, Division of Materials Engineering, Sweden

Received October 26, 2015

*The review of research on the twist extrusion (TE) made in Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine since 1999 is reported. The main features of twist extrusion are presented. It is noted Twist Extrusion has a significant commercial potential due to the following physical effects: intensive grain refinement; homogenization and mixing; intensive consolidation of powders. The engineering relations for the major Twist Extrusion characteristics are obtained. The progress in practical application of this process is shown.*

**Keywords:** twist extrusion, severe plastic deformation, simple shear, grain refinement

*Представлено огляд досліджень з гвинтової екструзії (ГЕ), виконаних у ДонФПІ починаючи з 1999 р. Показано, що ГЕ має значний комерційний потенціал у зв'язку з наступними фізичними ефектами: інтенсивним подрібненням структури матеріалів; гомогенізацією і перемішуванням на різних масштабних рівнях; інтенсивною консолідацією порошкових матеріалів. Наведено інженерні співвідношення для основних характеристик ГЕ. Показано прогрес у практичному застосуванні ГЕ.*

**Ключові слова:** гвинтова екструзія, інтенсивна пластична деформація, субмікрокристалічні матеріали, простий зсув, подрібнення зерен

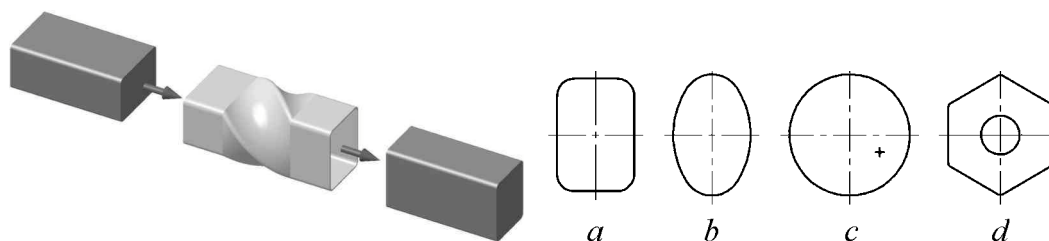
## Introduction

Twist extrusion (TE) is a severe plastic deformation technique. It was proposed in 1999 in Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine [1]. In this anniversary year for the Institute, TE has reached the age of majority. This is the beginning of adult life and the onset of full legal capacity. The purpose of this review is to show how the TE is prepared for this life. Many laboratories in the world perform research with using TE now. This review presents mainly the achievements reached at Donetsk Institute for Physics and Engineering.

## 1. Historical retrospective

TE is a technique where a billet is extruded through a constant cross-section die having two prismatic sections separated by a helical one in between. This allows the accumulation of plastic strain in the billet without the alteration of its net shape. Such a property makes possible the accumulation of very large (or severe) strains when multiple pass extrusion is employed. The principal scheme of a channel in the die for twist extrusion is shown in Fig. 1 along with a billet before and after a passage through the TE die.

The profile of a TE die cross-section can be arbitrary. A few examples of possible profiles are shown in Fig. 2.

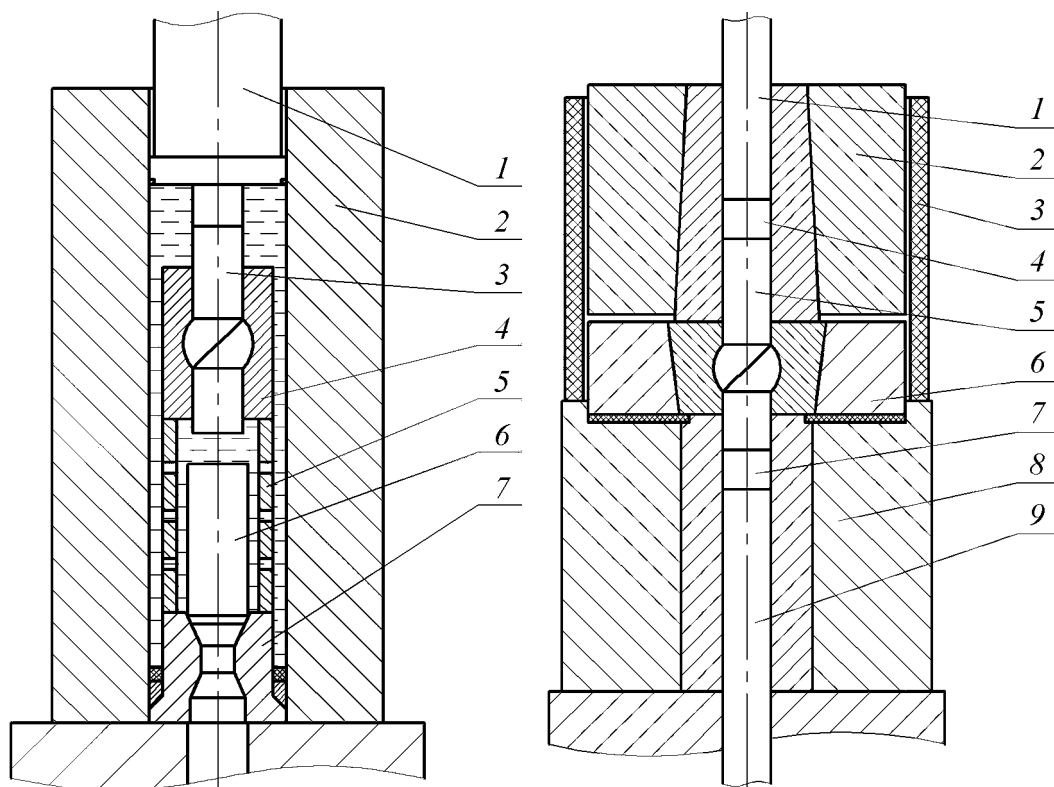


**Fig. 1.** Scheme illustrating twist extrusion

**Fig. 2.** A few examples of cross-sections of dies for twist extrusion: *a* – rectangular; *b* – elliptical; *c* – circular, ‘+’ denotes the position of extrusion axis; *d* – hexagonal with a hollow centre

Let us emphasise here a principal ability of TE to process bars having circular cross-section profile. This can be achieved when the axis of extrusion is shifted away from the axis of symmetry of the channel. It is illustrated in Fig. 2, *c* where the extrusion axis indicated by ‘+’ is located aside from the centre of symmetry of the channel in the middle of the cross-section. Tubular billets with a hollow centre can also be processed by TE when extrusion on a barrel is used, Fig. 2, *d*.

Due to the wide experience of work with hydro extrusion in the Donetsk Institute for Physics and Engineering, the first tool set implementing the idea of TE was based on a hydro extrusion machine. A pre-existing tool set for hydro extrusion was converted into the tool set for hydro mechanical twist extrusion as illustrated in Fig. 3. A brief description of this tool set work is as follows. A billet 3 with the rectangular cross-section of  $14 \times 16$  mm and the length of 60 mm is extruded through TE die 4. The die sits on a supporting liner 5, which stays on a conical die 7. This conical die is used for the direct extrusion of a dummy billet. The channel of high-pressure container 2 is filled with a working fluid, a mineral oil I-20. After that, punch 1 compresses the working fluid thus increasing a hydrostatic pressure in the container. At the pressure of 600–700 MPa, the dummy billet begins to extrude through the conical die 7, while the punch moving along the container axis pushes billet 3 through TE die 4. When the punch touches the top edge of TE die, the process is stopped. Then, a new dummy billet is installed to the conical die, the TE die is flipped for  $180^\circ$ , and the process is repeated.



**Fig. 3.** Scheme of the first tool set for the hydromechanical twist extrusion

**Fig. 4.** Scheme of the first tool set for the mechanical twist extrusion

The main advantage of hydro mechanical TE is that the process is carried out under high hydrostatic pressure without friction of the billet on the channel walls. The main disadvantage of this scheme is very low productivity of the process. Therefore, this tool set was re-designed, and a new tool set for a mechanical TE more similar to a conventional direct extrusion was adopted in the department. The first tool set is illustrated in Fig. 4. It is composed by two-layered upper container 2 and a two-layered TE die 6 of the same cross-section. The die has the slope of twist line to extrusion axis  $30\text{--}60^\circ$ . The outlet cross-section is twisted with regard to the inlet by the angle of  $30\text{--}120^\circ$ . The bottom part of TE die has a minor decrease of the channel cross-section to compensate for residual elastic stresses and other distortion defects in the billet being processed. Receiving container 8 having the same cross-section is located underneath the die. It also serves to prevent plastic deformation of the billet outside the die when a back-pressure is used. The upper container and the die are encased into a resistance heater 3, which allows the processing at the temperatures elevated up to  $450^\circ\text{C}$ .

A typical extrusion cycle is as follows. A plunger for back pressure 9 is inserted through the bottom container 8 up to the exit from the helical part of TE die 6. A dummy billet is pressed into the helical part of the die. A billet to be processed 5 and another dummy billet 4 are loaded into the upper container 2. Then, all the billets are extruded through the die by a main plunger 1. During the extru-

sion, the back pressure is maintained at a level of  $0.5\text{--}1.0 \sigma_s$  (where  $\sigma_s$  is the flow stress of the billet material) to ensure appropriate kinematics of plastic flow. In addition, this level of back pressure minimises the loss of ductility of a material being processed due to a high hydrostatic pressure in the centre of deformation [2], so that even hard to deform materials can be processed. The extra dummy billet 4 is needed to extrude the entire main billet through TE die ‘in one pass’. After the extrusion cycle, the main billet 5 and the dummy billet 7 come out from the bottom container, while the dummy billet 4 remains in the helical part of the die. At this stage, the extrusion cycle can be repeated, if required.

As the dummy billets, copper (Cu), zinc (Zn) and their alloys were used. The lubricants used to be selected based on a material to be processed and processing regimes. For the extrusion at ambient temperatures, Teflon, beeswax, rosin, and castor oil were used. For the extrusion at elevated temperatures, low melting point glassy lubricants based on lead (Pb) and Zn oxides were utilised.

The results of the experiments performed utilising the aforementioned tool sets as well as the first theoretical studies of TE have been rather well reported in [3–5]. The effectiveness of TE processing for microstructure and property tailoring in metallic materials have been proven for titanium (Ti) alloys Cp Ti Grades 2 and 6, VT-22, VT3-1; Super alloy Inconel 718; Al-Mg-Sc alloys; recycled grades of copper-phosphorus and aluminium alloys AK9, AM5M2, AV87, etc.

At the moment, three directions of applications of TE processing can be highlighted:

- manufacturing of bulk nanostructured materials through grain refinement, cf. [3–23];
- improvement of ductility in recycled non-ferrous alloys, cf. [24];
- manufacturing of bulk nanostructured materials through powders consolidation, cf. [25].

In every direction, collaboration with industrial partners had been established. Namely, in collaboration with ‘Motor Sich’, technologies for turbine blades manufacturing from nanostructured Ti alloys and chemically homogeneous Ti alloy wires for mono wheels restoration are being developed. In collaboration with ‘Zaporozhskiy titano-magieviy kombinat’, a technology for Ti sponge consolidation into electrodes for electro slag refining, have been developed. In collaboration with JSC ‘Donsplav’, a technology for chemical homogeneity improvement in recycled non-ferrous alloys has been designed. In collaboration with GE Global Research, Ti-6-4 and Inconel 718 were processed by TE. In collaboration with Boeing, properties in Al alloys for aviation were tailored by TE processing.

Now, a pilot industrial tool set for TE processing has been established in Donetsk Institute for Physics and Engineering on the National Academy of Sciences – Ukraine. It allows the processing of billets with dimensions of  $30 \times 40 \times 140$  mm at the amount of 1200 kg per year. This pilot industrial line is designed to manufacture nanostructured titanium.

## 2. Mechanics of plastic flow in twist extrusion

In this subsection, characteristic features of TE are considered and compared to equal channel angular extrusion (ECAE) and high pressure torsion (HPT). Then, the results of experimental and theoretical investigations of stress-strain state in TE processing are presented. In particular, the minimal level of back pressure to ensure the kinematics of plastic flow in TE is determined; a vortex-like plastic flow within TE channel cross-section is revealed; and the effect of strain hardening on plastic flow in TE is investigated.

### 2.1. Characteristic properties of deformation in twist extrusion

As has been revealed by comprehensive experimental and theoretical investigations over the last decade [3,6,14,16,18,22,26,27], major features of plastic flow during TE were grasped with a simplistic kinematically admissible velocity field proposed already in early work [28]:

$$V_x = -\frac{yV_0 \tan \beta}{R}, \quad V_y = \frac{xV_0 \tan \beta}{R}, \quad V_z = -V_0, \quad (1)$$

where  $x, y, z$  are coordinates, axis  $z$  coincides with TE die axis of symmetry,  $V_0$  is the velocity of a billet move along  $z$  axis,  $R$  is the radius of circumference on the channel cross-section periphery,  $\beta$  is the angle of twist line slope on the channel cross-section periphery.

The field of velocities (1) presumes that each virtual cross-sectional layer of the billet acts as a solid having translational displacements along the extrusion axis and a rotational one about the axis. No distortion of the layer in  $z$  direction is possible. This field of velocities is reduced to the following tensor of strain rates:

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{xx} = \dot{\epsilon}_{yy} = \dot{\epsilon}_{zz} = \dot{\epsilon}_{xy} = 0, \\ \dot{\epsilon}_{xz} = -\frac{yV_0}{2R\cos^2\beta} \frac{d\beta}{dz}, \\ \dot{\epsilon}_{yz} = \frac{xV_0}{2R\cos^2\beta} \frac{d\beta}{dz}. \end{aligned} \quad (2)$$

Substituting (2) in the expression for the intensity of strain rates:

$$\dot{\epsilon}_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(\dot{\epsilon}_{xx} - \dot{\epsilon}_{yy})^2 + (\dot{\epsilon}_{xx} - \dot{\epsilon}_{zz})^2 + (\dot{\epsilon}_{yy} - \dot{\epsilon}_{zz})^2 + 6(\dot{\epsilon}_{xy}^2 + \dot{\epsilon}_{xz}^2 + \dot{\epsilon}_{yz}^2)}, \quad (3)$$

we obtain a relation for the calculation of the strain rate intensity at any point of the deformation zone:

$$\dot{\epsilon}_i = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{rV_0}{R\cos^2\beta} \left| \frac{d\beta}{dz} \right|. \quad (4)$$

Integrating equation (4) by time from the moment of a material point entrance to TE die until its exit from there, we obtain an estimate for Von Mises equivalent strain:



$$e_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{r}{R} \tan \beta. \quad (5)$$

Equation (4) suggests that the majority of strain accumulates sharply in thin zones of simple shear deformation located in the vicinities of entrance and exit from the helical part of TE die where  $\left| \frac{d\beta}{dz} \right|$  has extreme values. Since derivatives of  $\beta$  in these zones have opposite signs, deformation in TE processing is principally reversal.

The simple form of equation (5) suggests that the accumulated strain decreases linearly from a billet periphery towards axis where it is equal to zero. However, later results, both experimental and theoretical, revealed that although accumulated net strain after TE processing is heterogeneous indeed, the strain at a billet axis is well above nil. These results have been partially reported elsewhere [3,6,8,11,16,18,26,27,29], and are comprehensively presented in the following subsection.

Now, let's compare TE with other two popular severe plastic deformation (SPD) techniques, high pressure torsion (HPT) and equal channel angular extrusion (ECAE). In all these processes, net shape of a billet does not change substantially during processing, and a dominating deformation mode is simple shear. However, in spite of ECAE where the shear direction is inclined at  $45^\circ$  to the extrusion axis, in TE the shear direction is perpendicular to it. In the later process, net strain is heterogeneous within the billet cross-section similar to HPT. Comparing equations (5) and  $e_{\text{tor}} = \frac{r\varphi}{\sqrt{3}h}$  (where  $r$  and  $h$  are HPT sample radius and

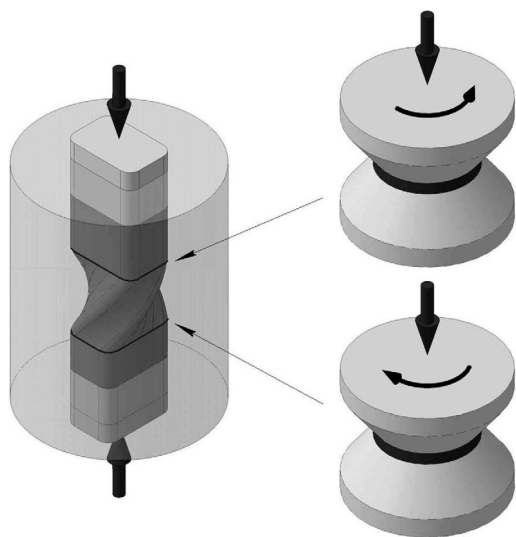
thickness, respectively;  $\varphi$  is the torsion angle), typically used for the calculation of Von Mises strain in HPT, one can see that each zone of most intense simple shear in TE can be envisaged as a pair of HPT dies having specific torsion angle

$$\frac{\varphi}{h} = \frac{\tan \beta}{R}.$$

Therefore, TE can also be imagined as an extrusion through two pairs of 'transparent' HPT anvils, to a certain extent, as illustrated in Fig. 5.

The dies for twist extrusion may have two different directions of twist: a clockwise die (CD) and a counter-clockwise die (CCD). A sequential transition from CD to CCD or vice versa allows flipping the direction of shear between passes therefore leading to two main routes of TE:

- route I – CD + CD (or CCD + + CCD);
- route II – CD + CCD (or CCD + CD).



**Fig. 5.** Analogy of TE and two pairs of HPT dies

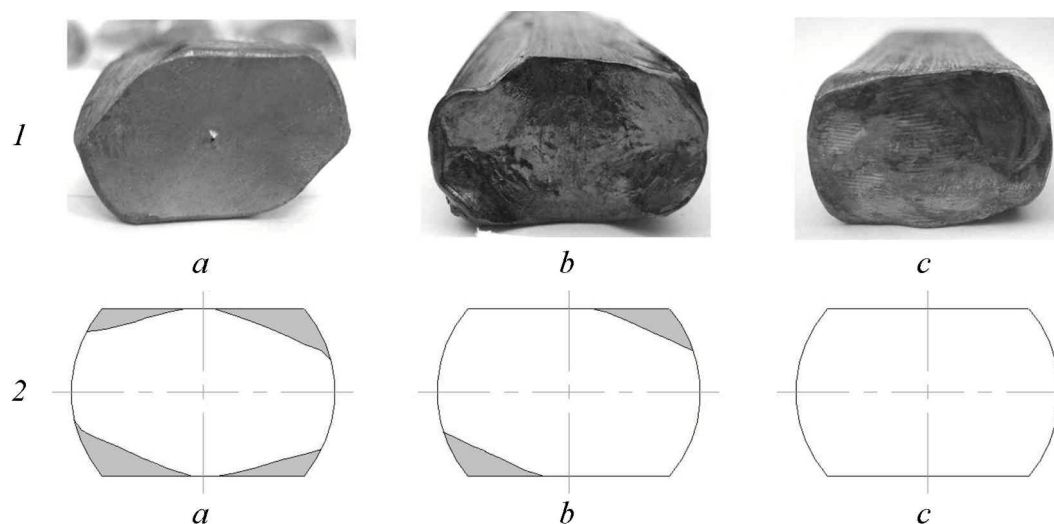
It is obvious that if route I imparts strain with amplitude  $\Delta e_i^I = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{R} \tan \beta$ , in route II the amplitude is  $\Delta e_i^II = 2 \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{R} \tan \beta$ .

The last but not the least peculiarity of twist extrusion we would like to discuss in this subsection is the increase of billet surface in the helical part of TE die. Depending on specific die design, the area of lateral surface of a billet being processed increases for 30–50% upon entering the helical part of TE die, and then returns to the initial surface area upon exit. After multi-pass processing, such an effect leads to significant stirring of inner and outer layers of a billet being processed. This can be utilised as an extra option for the modification of structure and properties if TE is carried out using surfactant fluids as lubricants [18].

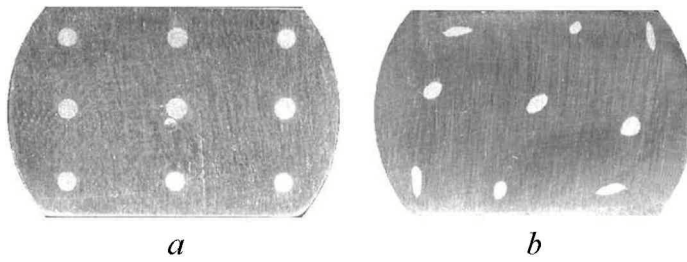
## 2.2. Stress-strain state in twist extrusion

The stress-strain state during twist extrusion for different dies, processing conditions and materials have been studied both theoretically, e.g. [3,6,26,29–32], and experimentally, e.g. [3,6,14,27,30,33]. Compared to the ideas presented above, these studies significantly advanced understanding of plastic flow and capabilities of twist extrusion.

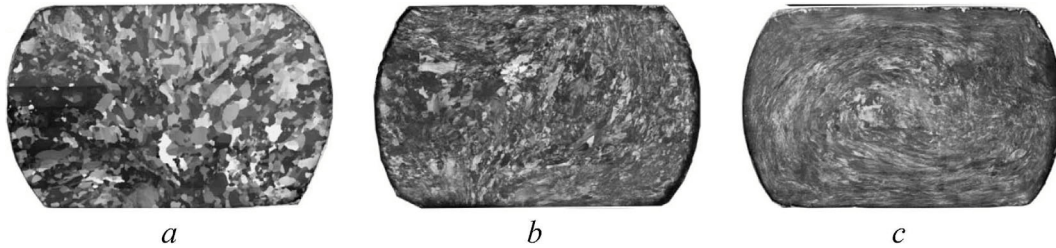
At the first place, they revealed that to ensure the kinematics of plastic flow and complete filling of channel in TE die during processing, a back pressure of at least half the flow stress of a material being processed should be applied [3,6,29,32]. The exact value of the back pressure depends on the profile of the TE channel cross-section, the rate of strain hardening, and friction. To illustrate the effect of incomplete filling of the die channel, photographs of Cp Ti billets after TE processing with different levels of back pressure are presented in Fig. 6 along with corresponding schematics.



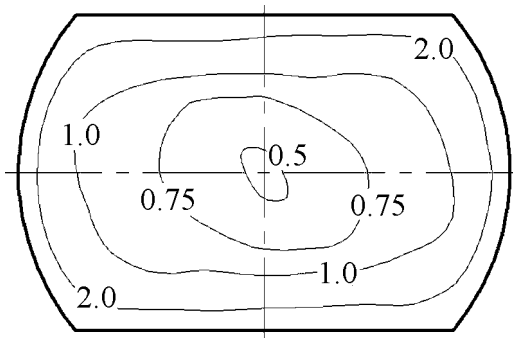
**Fig. 6.** Photographs of Cp Ti billets (1) and corresponding schematics of filling of TE die channel (2) after processing at different levels of back pressure: *a* – no back pressure, *b* – back pressure  $\sim 0.5\sigma_s$ , *c* – back pressure  $\sim 1.0\sigma_s$ ;  $\sigma_s$  is flow stress



**Fig. 7.** Cross-sectional view of a copper billet with embedded aluminium fibers before (a) and after (b) a single TE pass



**Fig. 8.** Optical micrographs of cross-sections of 99.99% pure Al billets before TE (a), and after one (b) and four (c) TE passes



**Fig. 9.** Experimental distribution of von Mises equivalent strain in the cross-section of a Cu billet after a single TE pass

The second important finding was a discovery of plastic flow within the virtual cross-sectional layers first reported in [3,6,26]. It is obvious from the distortion of fibres during one TE pass illustrated in Fig. 7, reported in detail elsewhere [27,33].

After several passes of TE processing, this effect results in a very clear vortex-like flow pattern in a billet cross-section illustrated in Fig. 8. Further details can be found in refs [13,14,16].

The third improvement of the model in sub-section 2.1 made later is a quantifiable significant strain on the billet axis. Fig. 9 shows an example distribution in the cross-section of Cu billet after a single TE pass. It was obtained experimentally using a method described in detail in [27].

A final element code ‘Deform-3D’ was used to investigate the effect of strain hardening rate on net strain distribution after TE processing. The stress-strain curve of a material being processed was described by an equation  $\sigma = \sigma_s (1 + Ae)$ . Coefficient  $A$  was varied in the range [0–1] to simulate different rates of strain hardening.

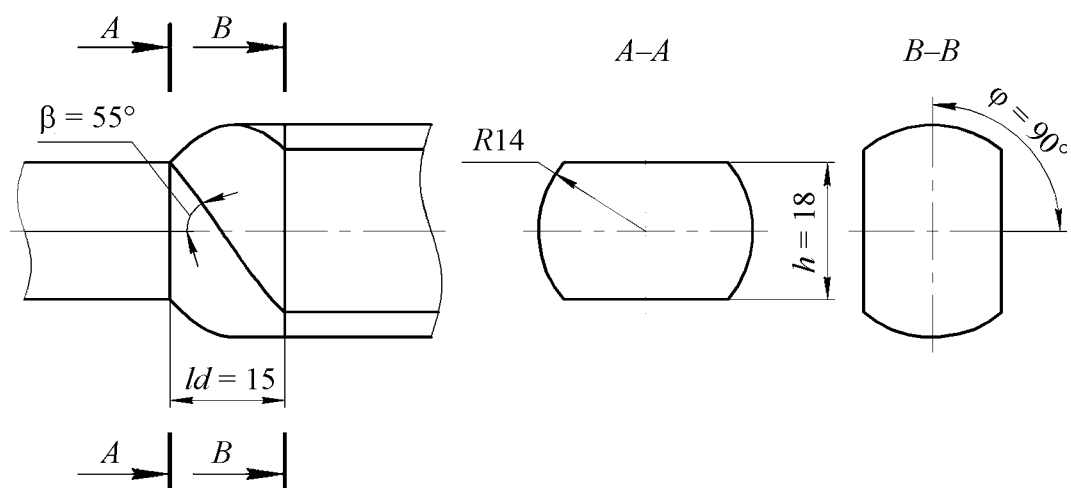
Die and punches were modelled with rigid elements. Zibel law of friction  $\tau = m \frac{\sigma_s}{\sqrt{3}}$  (where  $m = 0.25$ ) was used in the simulations of contact on billet-die interface. Back pressure was set at a level sufficient to fill the die channel. Billet

material was modelled with tetrahedral elements. To accommodate large strains during simulations the adaptive meshing (automatic re-meshing) was used. Reduced integration and hourglass control were used in the analysis. Von Mises theory of plastic flow of incompressible materials was used. Geometry of the die used in simulations is shown in Fig. 10.

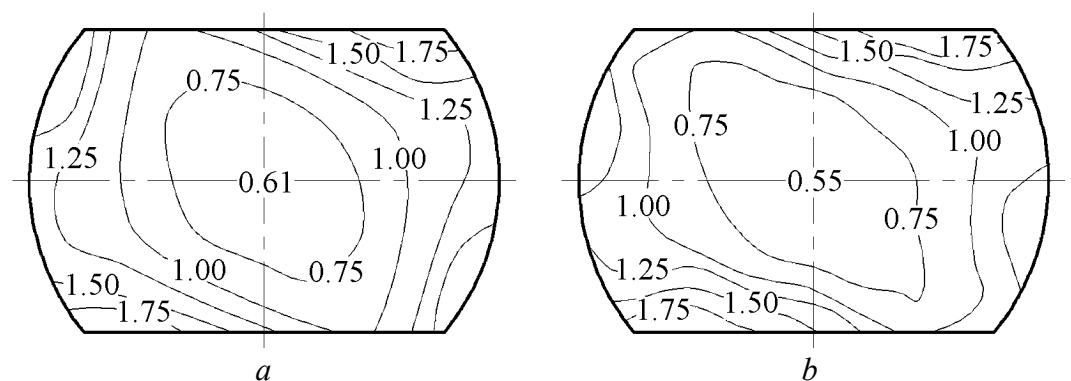
Fig. 11 illustrates the distribution of Von Mises equivalent strain in the billet cross-section after one TE pass. The distribution is shown with isolines for zero ( $A = 0$ ) and maximal ( $A = 1$ ) rates of strain hardening. Analysis of this figure reveals close similarity in the net strain distributions with small differences in its absolute values.

For the quantitative evaluation of Von Mises strain distribution after TE processing, we introduce the following criteria: minimum  $e_{\min}$  and mean  $e_{\text{mean}} = \frac{1}{S} \int_S e dS$  strains as well as coefficient of strain heterogeneity  $k_e = \frac{D_e}{e_{\text{mean}}}$ ,

where  $D_e$  is standard deviation of Von Mises strain. Table 1 summarises values of these criteria for materials with the most representative values of strain hardening coefficient  $A$ .



**Fig. 10.** Geometry of the die used in final element simulations ( $A-A$  – input cross-section,  $B-B$  – output cross-section)



**Fig. 11.** Influence of rheology on accumulated von Mises strain after one TE pass of a material with zero,  $A = 0$  (a), and maximal,  $A = 1$  (b) rates of strain hardening

Table 1  
Strain hardening dependencies of strain heterogeneity criteria in TE processing

$A$	$e_{\min}$	$k_e$	$e_{\text{mean}}$
0.0	0.61	0.27	1.00
0.5	0.64	0.28	1.07
1.0	0.55	0.33	1.07

These results clearly demonstrate that with the approximation sufficient for experimental practice, stress-strain state in TE processing can be simulated using ideally plastic model of a material being processed.

Fig. 12 demonstrates the accumulation of Von Mises equivalent strain during one TE pass in three representative points of a billet cross-section. Two zones of sharp strain growth corresponding to the inlet and the outlet from the helical part of the TE die can be easily located on the diagram for each point. Quantitative analysis of the strain accumulation reveals that the dominating mode of deformation in these zones is simple shear. In general, these results are in a reasonably good agreement with the simplistic model presented in subsection 2.1.

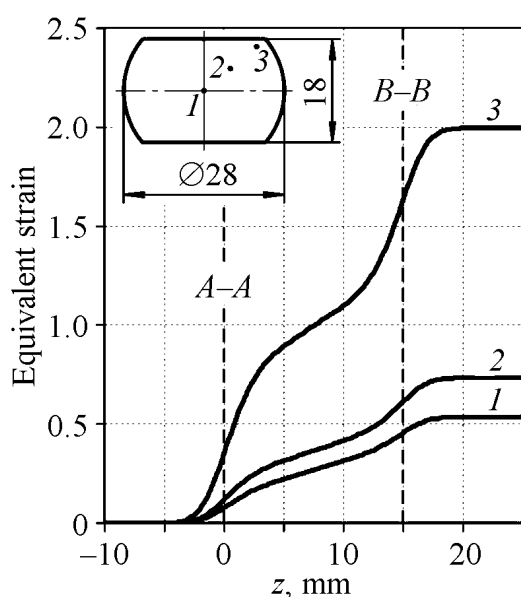
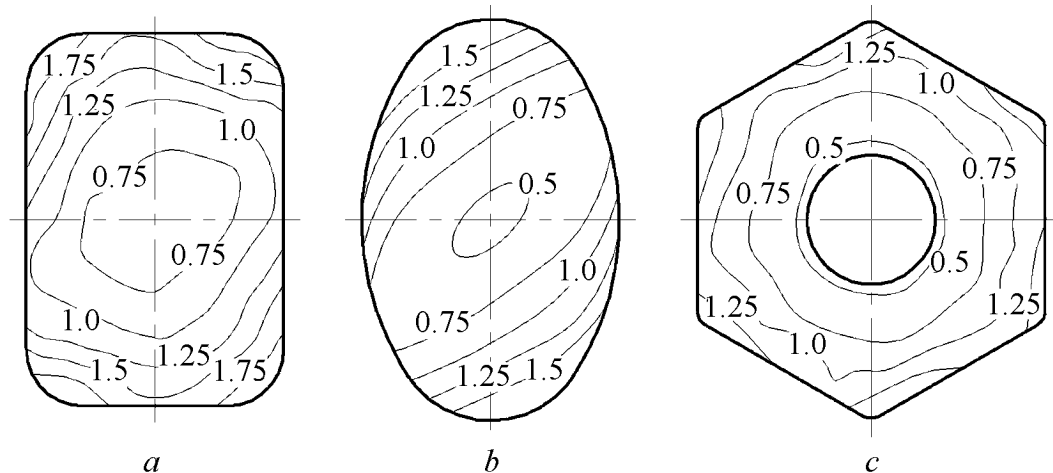


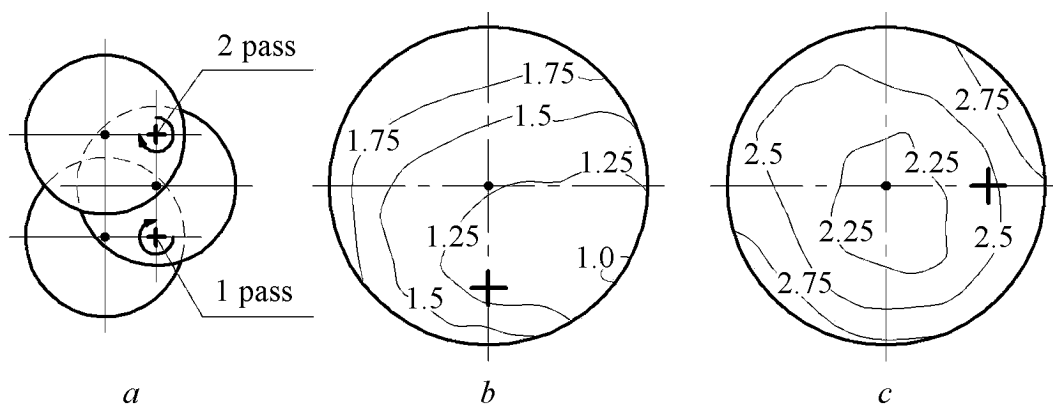
Fig. 12. Evolution of von Mises equivalent strain during one TE pass in three most representative points of a billet cross-section ( $A-A$  – input cross-section,  $B-B$  – output cross-section, see Fig. 10)

The final element simulations also reveal that the net strain distribution strongly depends on the shape of this cross-section, Fig. 13. In addition, this figure shows that for any cross-section profile, the minimum values of strain locate in the vicinity of extrusion axis.

When the axis of symmetry of cross-section profile coincides with the extrusion axis, multi-pass processing does not lead to the improvement of the net strain homogeneity. However, when these axes are shifted away from each other, the net strain homogeneity can be significantly improved if route II involving sequential change of CD and CCD dies is used for TE processing. Moreover, this technique allows to process by twist extrusion even the samples having circular profile of



**Fig. 13.** Distributions of von Mises equivalent strain in cross-section of billets having rectangular (*a*), oval (*b*) and hexagonal with hollow centre (*c*) profiles

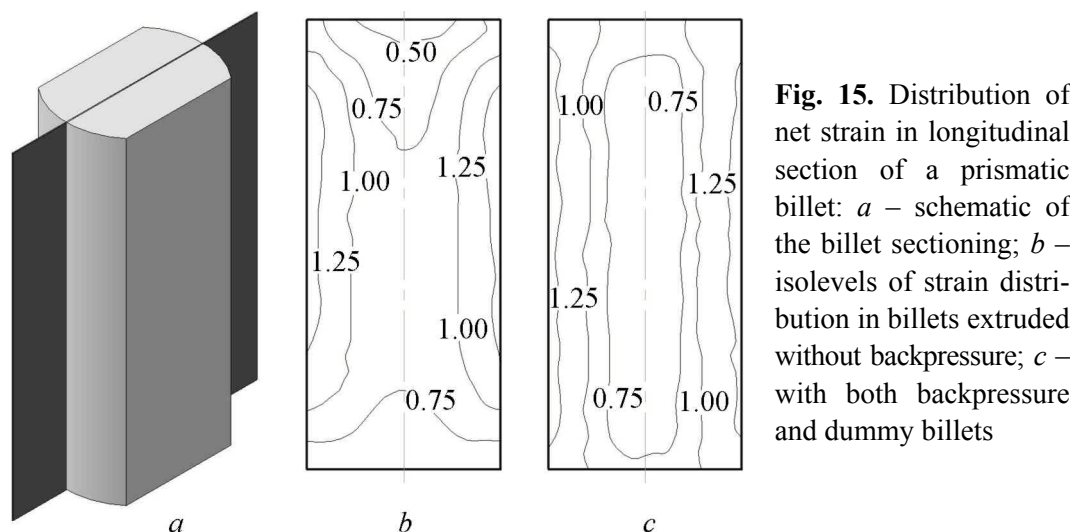


**Fig. 14.** Processing scheme where ‘•’ and ‘+’ indicate the axes of extrusion and the cross-section profile symmetry, respectively (*a*). Distribution of net strain in a billet having circular profile of cross-section after one (*b*) and two (*c*) TE passes by route II

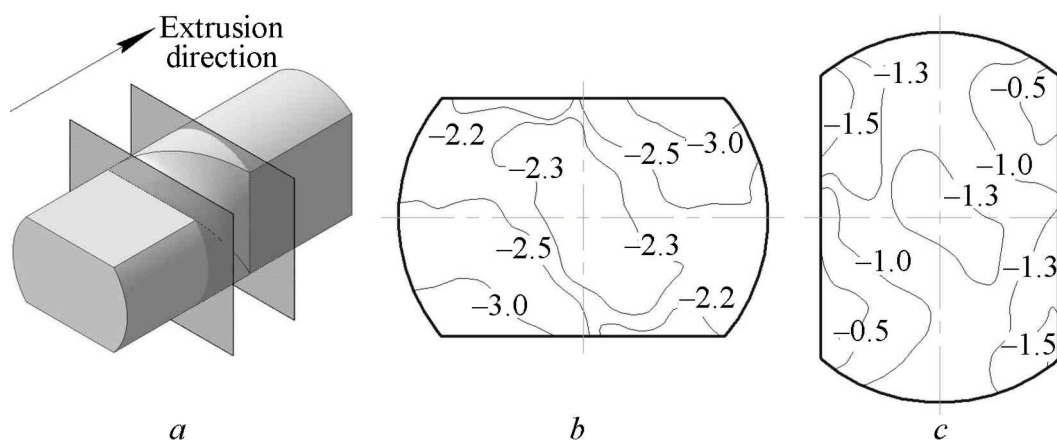
cross-section. The net strain distribution for such a case is shown in Fig. 14. It is evident that homogeneity of the net strain distribution significantly improves after the second pass of TE, Fig. 14,*c*. If extrusion axis is shifted in each TE pass, rather homogeneous distribution of net strain can be achieved.

In the practice of twist extrusion, it is desirable to have as homogeneous distribution of strain along the specimen axis as possible. Our investigations prove that the best practice is achieved when both back pressure and dummy billets are used, i.e. when complete filling of cross-sectional profile of TE die channel is attained. This result is illustrated in Fig. 15 where distribution of net strain in longitudinal section of a prismatic billet is illustrated.

Stress state in TE can be classified as ‘non-equiaxial compression’. Therefore full stress tensor can be split into hydrostatic and deviatoric parts. The distributions of the hydrostatic stresses in billet cross-section on entrance and exit from the helical part of TE die are shown in Fig. 16. Large negative values of this characteristics ensure the best possible ductility in a material being processed [30].



**Fig. 15.** Distribution of net strain in longitudinal section of a prismatic billet: *a* – schematic of the billet sectioning; *b* – isolevels of strain distribution in billets extruded without backpressure; *c* – with both backpressure and dummy billets



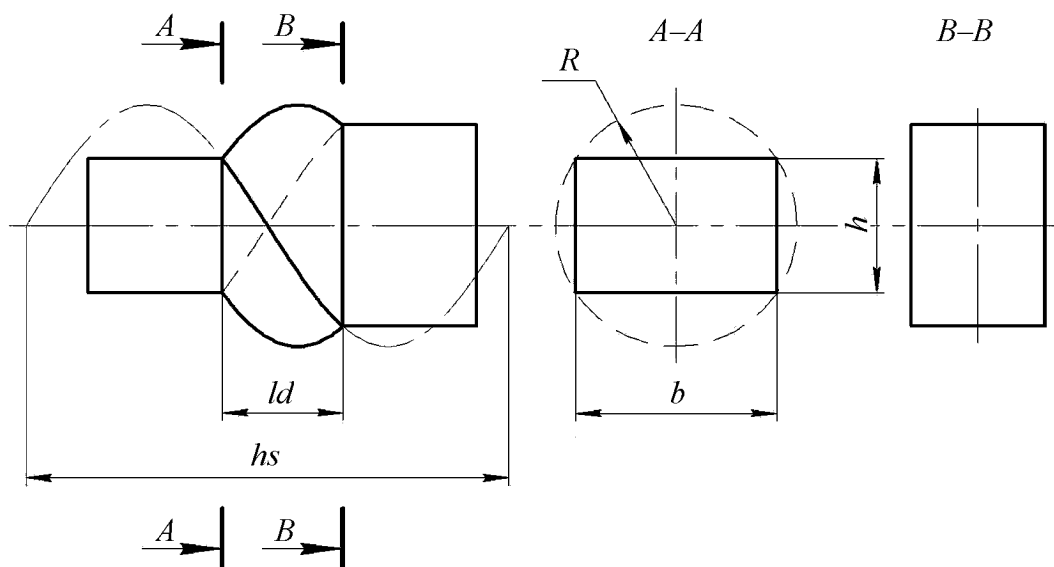
**Fig. 16.** Scheme of locations of indicative cross-sections in TE die (*a*) and distributions of hydrostatic stresses in billet cross-section on entrance (*b*) and exit (*c*) from the helical part of TE die. The isolevels show hydrostatic pressures normalized on flow stress of a material being deformed

### 3. Twist extrusion as a processing technique

In this subsection, equations for the calculation of main parameters of TE are presented, and a tool set for twist extrusion located in the pilot production facility of Donetsk Institute for Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine is described.

#### 3.1. Principal equations for the estimation of processing characteristics

The development of a twist extrusion technology is based on the analysis of criteria characterising the process. In section 2, the following criteria describing homogeneity of strain distribution in TE have been introduced: minimum  $e_{\min}$  and mean  $e_{\text{mean}}$  strains, and coefficient of strain heterogeneity  $k_e$ . In order to obtain simple engineering equations for these criteria, a series of numerical experiments was performed in finite element code Deform-3D. The scheme of a channel in TE die for these experiments is shown in Fig. 17.



**Fig. 17.** Scheme of a channel in TE die for numerical experiments

The factors selected for variation are:  $x_1 = hs/R$ ,  $x_2 = ld/hs$ ,  $x_3 = h/b$ , where  $hs$ ,  $R$ ,  $ld$ ,  $h$ ,  $b$  are parameters of deformation zone indicated in Fig. 1. The ranges for these factors variation are selected from the following considerations. Based on the experience of experimental work with TE, reasonable values of twist line slope vary within  $\beta = 30\text{--}60^\circ$ , angles of rotation between entrance and exit cross-sections are  $\varphi = 30\text{--}90^\circ$ . Since  $\tan\beta h_s = 2\pi R$ , we obtain  $x_1 = hs/R = 2\pi\beta$ . Substituting the reasonable values for  $\beta$ , the range of variation for  $x_1 = 3\text{--}11$ . For  $x_2$ , we have  $x_2 = ld/hs = \varphi/2\pi$ , and the corresponding range of variation is  $x_2 = 0.10\text{--}0.25$ . The range of variation for  $x_3 = 0.5\text{--}1.0$ . All the factors were varied at three levels. The upper and lower levels were set by the ranges of variation, while the main level was set as arithmetic mean of the upper and lower levels.

Regression analysis of the results of numerical experiments allows obtaining the following equations for the calculation of the main criteria of TE processing:

$$e_{\min} = 3.08 \left( \frac{hs}{R} \right)^{-0.65} \left( \frac{ld}{hs} \right)^{0.87} \left( \frac{h}{b} \right)^{-1.15}, \quad R^2 = 0.97, \quad (6)$$

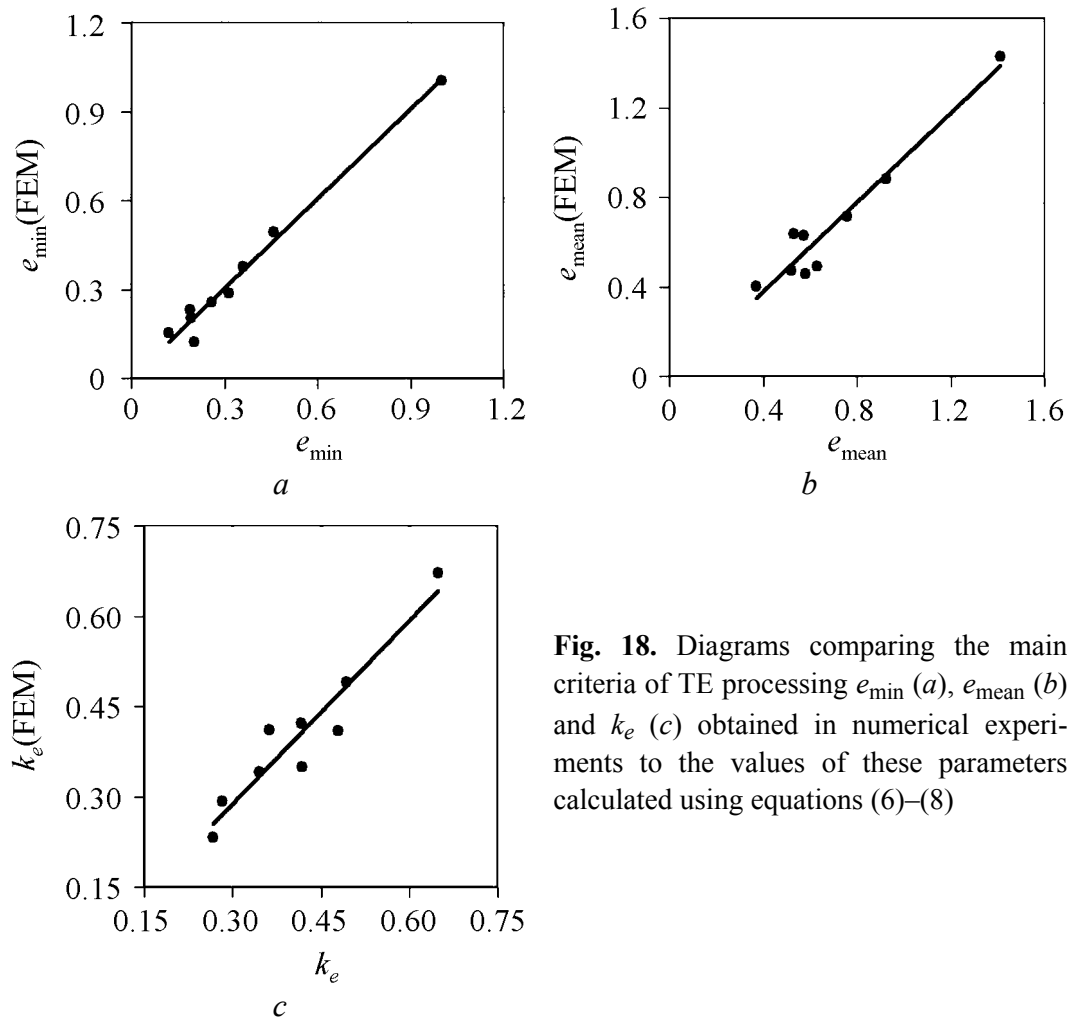
$$k_e = 0.28 \left( \frac{hs}{R} \right)^{-0.06} \left( \frac{ld}{hs} \right)^{-0.39} \left( \frac{h}{b} \right)^{0.76}, \quad R^2 = 0.87, \quad (7)$$

$$e_{\text{mean}} = 3.46 \left( \frac{hs}{R} \right)^{-0.47} \left( \frac{ld}{hs} \right)^{0.55} \left( \frac{h}{b} \right)^{-0.56}, \quad R^2 = 0.93, \quad (8)$$

where  $R^2$  is the coefficient of correlation.

Fig. 18 demonstrates the diagrams comparing the main criteria of TE processing obtained in numerical experiments to the values of these parameters calculated using equations (6)–(8). Very consistent fit of the experimental data with corresponding equations is obvious from these diagrams.





**Fig. 18.** Diagrams comparing the main criteria of TE processing  $e_{\min}$  (a),  $e_{\text{mean}}$  (b) and  $k_e$  (c) obtained in numerical experiments to the values of these parameters calculated using equations (6)–(8)

Pressure for twist extrusion can be calculated using equation from [3]:

$$p_{\max} = \sigma \left( e_{\text{mean}} + \mu \frac{2(h+b)l}{hb} \right) + p_{bp}, \quad (9)$$

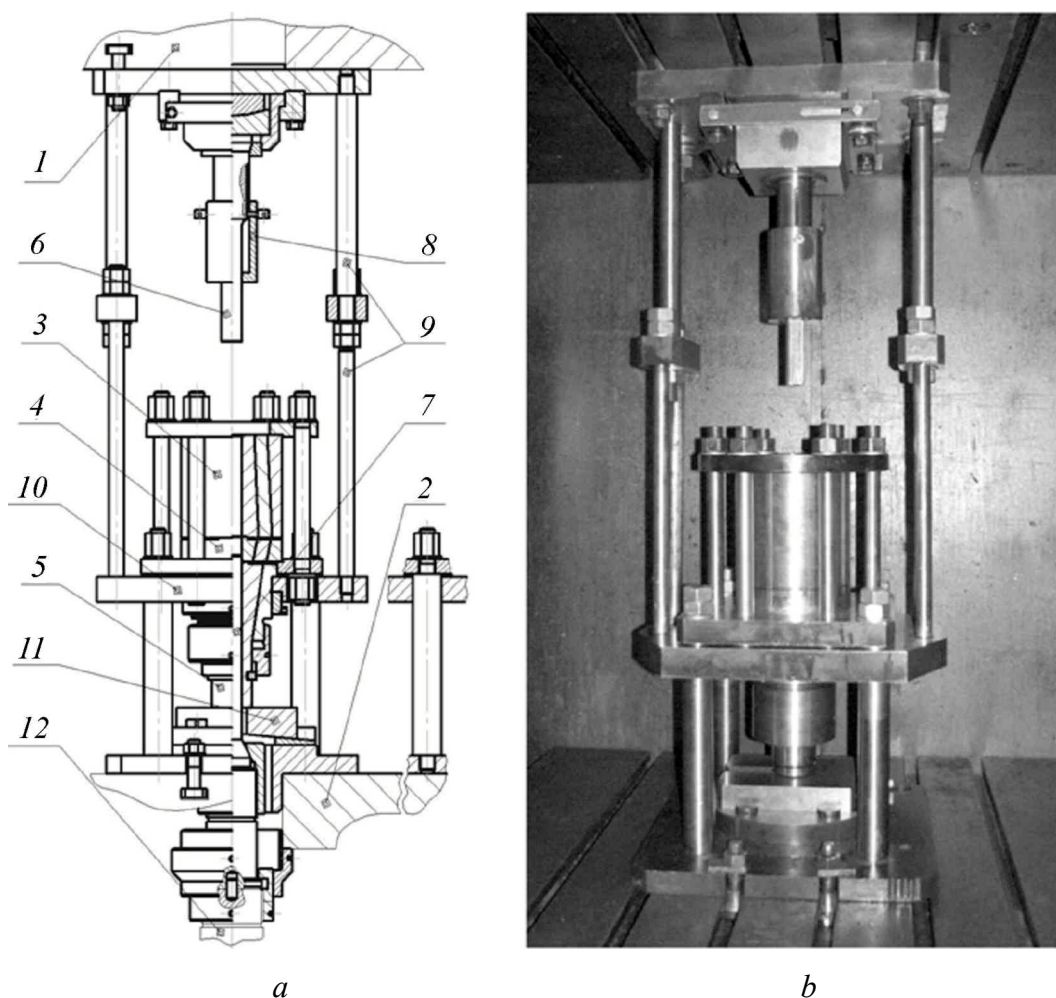
where  $\sigma$  is flow stress of a material being processed on the exit from TE die;  $l$  is the length of a billet, and  $p_{bp}$  is the back pressure.

### 3.2. Industrial prototype of twist extrusion machine

A pilot production facility has been created in Donetsk Institute for Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine. This facility has total area of 50 m<sup>2</sup> and includes:

- equipment for thermal and chemical treatments;
- furnace for billets pre-heat;
- hydraulic press having 4 MN extrusion force capacity on which toll sets for twist extrusion and hydro extrusion are installed;
- several machines for mechanical operations;
- other associated equipment.

Fig. 19 demonstrates drawing of a general assembly, Fig. 19,*a*, and a photograph, Fig. 19,*b*, of industrial prototype of twist extrusion machine in the pilot production facility. The main architectural units of this tool set are the upper movable ram 1 and the bottom base 2 of the press, container 3, deforming TE die 3, receiving container 5, plunger 6, back pressure plunger 7, guide 8, double-end bolts 9, movable block 10, wedge 11, and back pressure hydro cylinder 12.



**Fig. 19.** Industrial prototype of twist extrusion machine: *a* – the scheme of general assembly drawing, *b* – photograph of TE tool set

An operation cycle of the industrial prototype machine is shown in Fig. 20. The sequence is as follows. The receiving container is compressed to TE die by the upper ram, see Fig. 20,*a*. This action is realised by the moving block and the double-end bolts. The compression force is controlled by the hydraulic press. It is usually set to 0.2 MN. The position of the receiving container is set by the wedge. The back pressure plunger is inserted up to the exit section of the helical part of TE die through the channel of the receiving container.

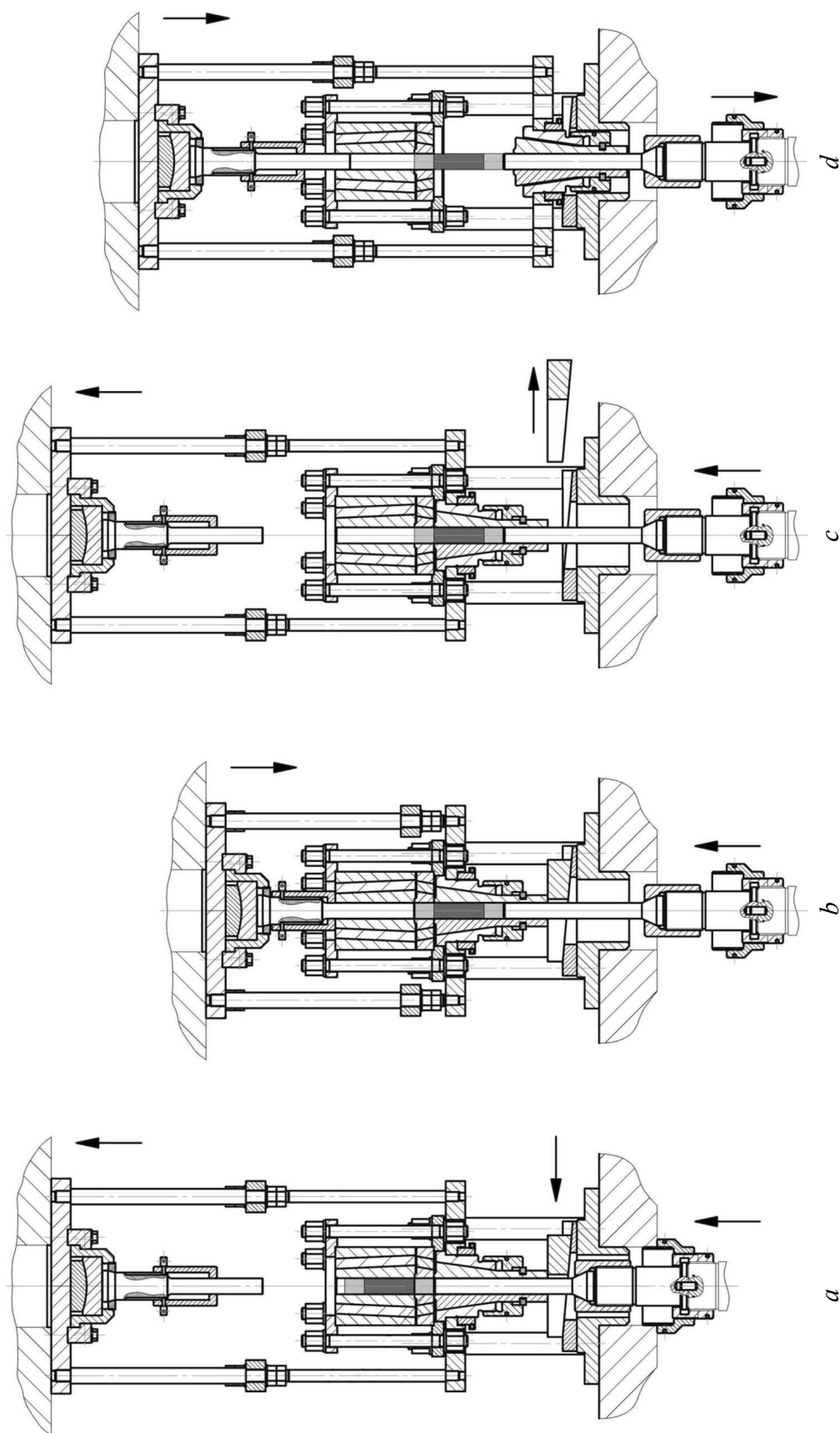


Fig. 20. Operation cycle of the industrial prototype machine for twist extrusion

A dummy billet is inserted in the container and pressed in to the helical part of TE die down to a contact with the back pressure plunger. The upper movable press ram is lifted up, and a billet to be processed having dimensions  $30 \times 40 \times 140$  mm is loaded in the container. After that, the upper dummy billet is loaded in the container in order to extrude out the billet from the helical part of TE die ‘in one pass’.

Then, the ram starts moving down. During this operation, the plunger is centred by the guide first, and then it extrudes all the billets. The extrusion of the billets simultaneously gives rise of back pressure to a preset level. The latter allows to satisfy the kinematic conditions of plastic flow and to largely increase the level of hydrostatic pressure in the deformation zone. High level of hydrostatic pressure minimises a loss of ductility in the billet and therefore permits processing of hard to deform materials.

The level of back pressure is usually set to the level of flow stress of a material being deformed at the temperature of processing. The back pressure plunger moves down therefore leaving behind room in the receiving container channel for the billets.

At the bottom point of the ram travel, the upper dummy billet replaces the initial dummy billet in the helical part of TE die, cf. Fig. 20,*b*. This allows doing multi-pass processing.

After this operation, the receiving container is compressed to TE die again, see Fig. 20,*c*, which unloads the wedge and allows its removal. During the working travel of the ram, the receiving container also moves down, Fig. 20,*d*. Therefore, at the end of extrusion operation, the back pressure plunger is moved down the channel, and the billets are extracted from the receiving container.

In order to process hard to deform materials, the entire tool set can be heated up by electric resistance heater.

To summarise, the industrial prototype tool set for twist extrusion is installed on a hydraulic press having the capacity of 4 MN. The installation has the following parameters:

- extrusion speed 3 mm/s;
- maximum extrusion force 2.4 MN;
- maximum back pressure force 2.4 MN;
- maximum operating temperature 400°C;
- billet size: cross-section  $30 \times 40$  mm, length up to 140 mm.

#### **4. Formation of structure and properties by twist extrusion.**

##### **Experience and potential of the technique**

The effects of processing by twist extrusion on the structure and the properties of miscellaneous materials have already been reported elsewhere rather well, e.g. [4,7,8,11–21, 23–25,33–35]. Therefore, in this section we will summarise the reported results, indicate the most representative data, and describe potential applications of TE technique.

#### 4.1. *Major effects of twist extrusion*

First of all, intensive grain refinement during TE should be emphasised. The very process of grain refinement is not the topic of interest in the present chapter, and therefore readers are referred to specific publications dedicated to this problem, e.g. [36–39]. Briefly, grain refinement is characterised by a decrease in the grain size and an increase in misorientations on the boundaries when the equivalent Von Mises strain increases. In twist extrusion, grain refinement is very extensive during initial several passes. After the third or fourth pass, depending on a material being processed and processing conditions, the intensity of grain refinement substantially decreases, and the mean grain size saturates at the lowest level specific to the material. For processing at low homologous temperatures, the mean grain size at saturation stage is usually at the order of a few hundreds nanometres.

Second, the described characteristics of microstructure evolution largely affect also the mechanical properties of processed materials. Strain hardening decreases after the several initial passes, and the flow stress saturates, cf. [3,4,8,12,14,16,34,35]. Such behaviour leads to the homogenisation of mechanical properties in a billet after multi-pass TE processing [8,16,21]. Therefore, in spite of heterogeneity of net strain distribution described in previous section, the billets with ultrafine-grained (UFG) structure manufactured by twist extrusion have rather homogeneous mechanical properties.

In works [15,16,35], the effects of strain reversal in TE on microstructure evolution have been investigated experimentally. It has been shown that route II (CD + + CCD, subsection 2.1) is more efficient for grain refinement. This result is in consistency with theoretical investigation [40] according to which increase of deformation cycle amplitude should lead to more effective grain refinement.

Third, the effect of TE processing on ductility characteristics is of significant interest. Works [41,42] have shown that appropriate measure of ductility in UFG metals is reduction in area. This characteristic has non-monotonic strain dependence in TE. During several initial passes it decreases, but then increases. In [41], this effect has been shown for TE processing of Cp Ti. A mathematical model clarifying physical meaning of this effect has been developed in [40].

Finally, deformation during TE processing involves significant mass transfer taking place at different length scales of a material being processed. At a macro-scale level, the mass transfer is reflected by vortex-like plastic flow within billet cross-section, cf. subsection 2.2. At a micro-scale level, the mass transfer is reflected by dispersion of brittle intermetallic phases and abnormally fast diffusion, see for instance [3,24,43].

The fast mass transfer can be explained using the theory of two-stage simple shear [43–46]. At the first stage, in the range of shear strain  $0 < \gamma < \gamma_c$  where  $\gamma_c$  is a parameter of a deformation process, the microstructure evolves in a way similar to elongation. At the second stage, when  $\gamma > \gamma_c$ , incidental multi-scale rotations take place in a way similar to turbulence in fluids. Physical reasons for such rotations are high pressure on shear plane, and asymmetry in stress tensor caused by the network of

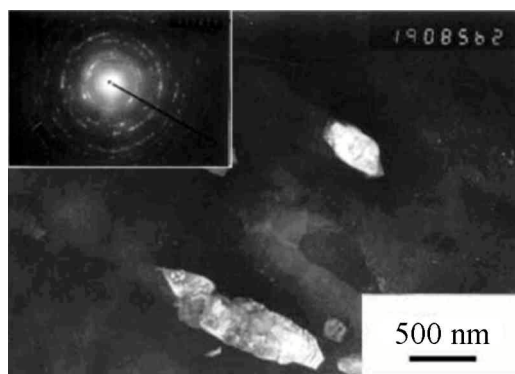
high-angle grain boundaries permitting sliding. At the second stage, large plastic deformations on macro scale is realised through small cyclic elastic-plastic deformation of material particles inside a representative volume element. At this stage, extensive mass transfer takes place during rotations, deformation-induced dislocations move from sub grain interiors to their boundaries, and healing of nano-scale voids formed at earlier deformation stages. As a result, ductility of this metal increases.

The last but not the least, twist extrusion of powder materials results in a very efficient consolidation. Namely, compacting accompanied with formation of strong mechanical interlocking of particles takes place. This effect has been studied experimentally in [24,25,47,48]. The calculations of TE processing of non-solid materials based on a model developed in [49] have been reported in [48,50].

#### 4.2. Applications of Twist Extrusion

Effects described in previous subsection 4.1 have different ways of application. The effect of grain refinement has been used for the manufacturing of nano- and UFG structured materials with improved mechanical properties. The homogenisation effect has been used for cast dendritic structure improvement and increase of ductility in recycled non-ferrous alloys. The powder consolidation effect has been used for consolidation of powders and machine chips. Each of these applications is described in detail below.

*Applications Based on the Effect of Grain Refinement.* By now, this effect has been used to manufacture UFG structured billets from Al–Mg-based alloys. The mean grain size after fourth TE pass was refined down to 300–500 nm, Fig. 21.



**Fig. 21.** Dark field TEM micrograph of microstructure in Al–Mg–Sc–Zr alloy manufactured by TE. SAED pattern is shown in the inset

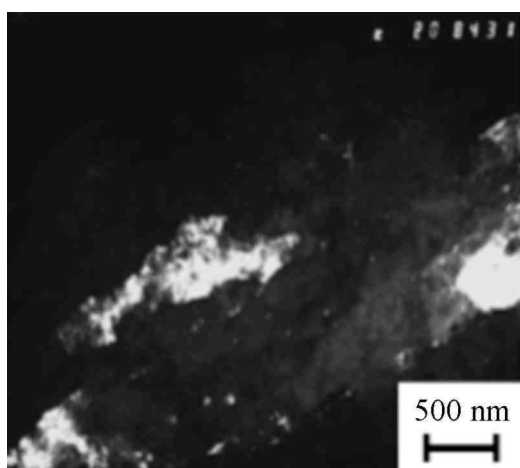
The mechanical properties of this alloy are shown in Table 2. It can be seen that the material processed by four-pass TE was of higher ultimate tensile strength (UTS), approximately 20% improved yield strength (YS), and almost doubled fatigue strength ( $\sigma_{-1}$ ). Such a material becomes an excellent candidate for utilisation in structural components of aircrafts and automobiles. The utilisation of this alloy should allow for weight savings reducing fuel consumption and increasing life-time of a vehicle components.

Table 2

**Mechanical properties of alloy Al–4.45Mg–0.4Mn–0.3Sc–0.1Zr (in wt.%)**

Condition	YS	UTS	$\sigma_{-1}$	El, %
	MPa			
Initial	290	400	15	180
4 pass TE	350	420	10	330

Another material that has excellent perspectives in the application of TE based on grain refinement is commercially pure titanium (Cp Ti) for biomedical applications. Cp Ti (Grade 2) has been processed by TE for up to four passes and then rolled at ambient temperatures. As a result of such processing, microstructure in this material has been refined to sub-micron level, see micrograph in Fig. 22. Strength increased for two times, while elongation to failure (El) remained almost unchanged, see Table 3.



**Fig. 22.** Dark field TEM micrograph of microstructure in Cp Ti, Grade 2, after processing by four-pass TE

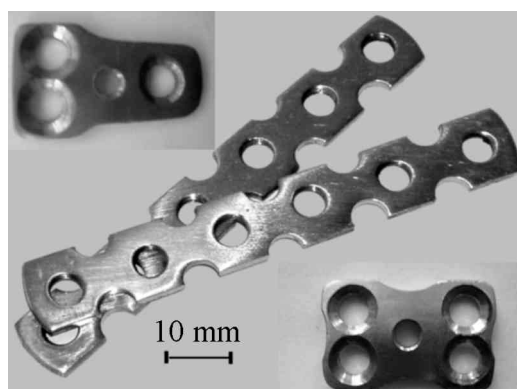
Table 3

**Mechanical properties of Cp Ti, Grade 2**

Condition	YS	UTS	El, %
	MPa		
Initial	350	430	20
4 pass TE + rolling 70%	800	840	15

The TE processed billets were used to machine plates for orthopaedic applications, a few examples of which are shown in Fig. 23. For such products, alloy Ti–6Al–4V modified for bio-medical applications is typically used. However, it has become possible to replace it with Cp Ti due to the improved mechanical properties. A benefit of using Cp Ti instead of Ti–6Al–4V is better biocompatibility due to the absence of vanadium (V) having toxic oxides and aluminium (Al) which may cause the Alzheimer's disease. In addition, due to the improved strength of UFG structured titanium, spectrum of implant shapes can be substantially increased, including the reduction of their dimensions.





**Fig. 23.** Orthopedic plates from UFG titanium manufactured by TE

*Applications Based on the Effect of Homogenization.* Due to the vortex-like plastic flow in a billet cross-section and the stirring effect, TE provides intensive homogenization of alloys being processed. These effects have been applied for the processing of recycled non-ferrous metals and for the production of precision wires for fusion welding electrodes. As can be found in Table 4, both strength and ductility of the recycled alloys were enhanced after processing by TE for homogenization.

Table 4

**Mechanical properties of recycled non-ferrous alloys before and after processing by TE for homogenization**

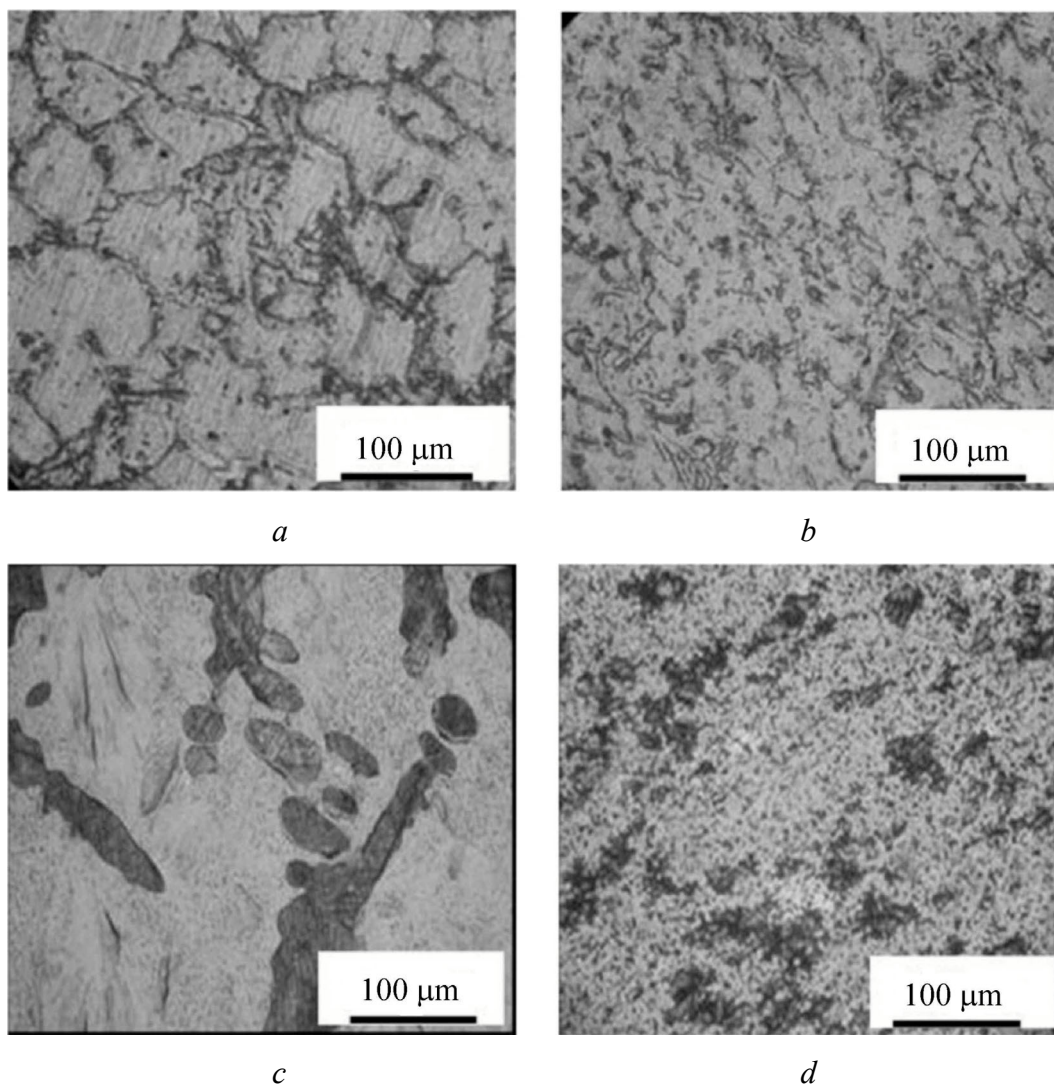
Main elem. content	Initial state				After TE			
	UTS	YS	El	RA	UTS	YS	El	RA
	MPa		%		MPa		%	
Al 99.3%	96.5	84	11	17	159	137	21	70
Al 98.0%	99	81	10	15	299	263	14	30
Al 88% Si 9.5%	75.2	60	1.5	0	203	180	12	13
Al 93% Mg 2.28%	62	60	1.5	1	324	269	3.8	11
Cu 81% P 9%	—	300	1	—	—	420	11	—

The simultaneous improvement of both strength and ductility characteristics is explained by the dispersion of brittle intermetallics populated along grain boundaries, which is typical for these alloys, see Fig. 24.

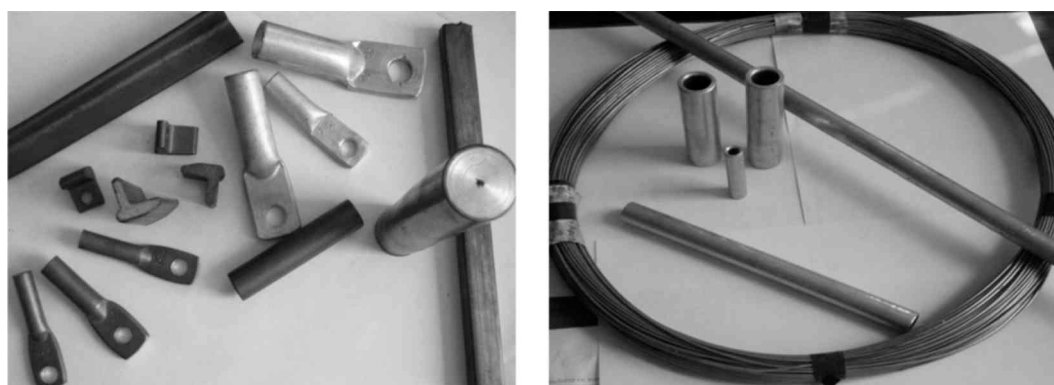
The significant improvement of ductility in these alloys after TE processing made possible further forming by plastic deformation. Hence, the final products, illustrated in Fig. 25, have been manufactured by following hydro extrusion. Summarising these results, let us note that the processing of as-cast recycled non-ferrous metals by TE for homogenisation also allows to increase both the spectrum of the final products and the added value of these alloys by making them suitable for further forming.

*Applications Based on the Effect of Powder Consolidation.* Until now, this effect has been used for the manufacturing of long bars from magnesium (Mg), copper (Cu), and Al machine chips. For this purpose, an integrated tool set combining TE die followed by conical die schematically shown in Fig. 26 has been used.

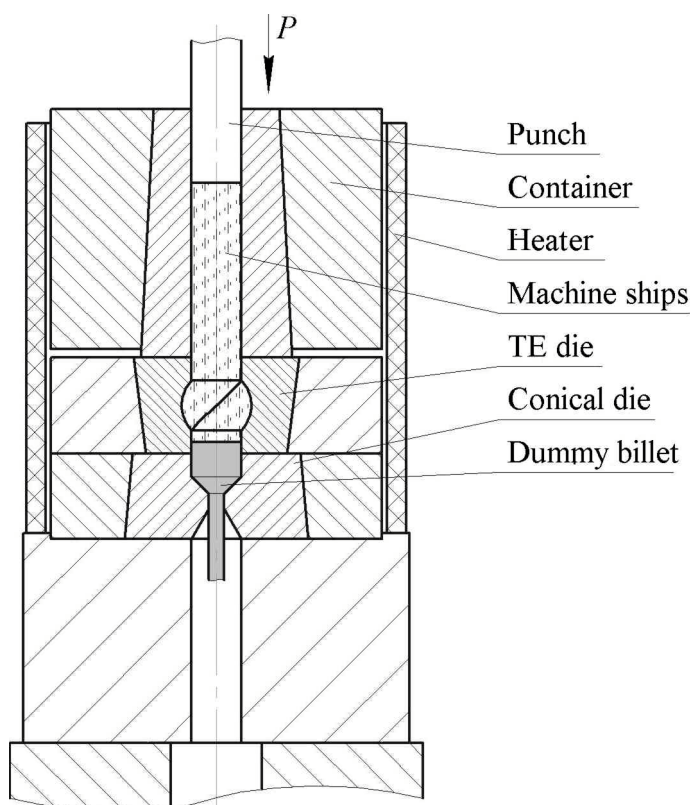




**Fig. 24.** Homogenization of Al (*a, b*) and Cu-based (*c, d*) recycled alloys: *a, c* – initial as-cast microstructure; *b, d* – after TE processing



**Fig. 25.** Final products from recycled non-ferrous metals manufactured by TE processing and following extrusion



**Fig. 26.** Schematic of integrated tool set combining TE die followed by conical die for the consolidation of powders

Using this tool set, rods of 10–15 mm in diameter and up to 1 m in length have been manufactured in a single pass from machine chips. Mechanical properties of these rods are similar to those in solid rods obtained in a traditional way. The tool set shown in Fig. 26 has also been used for the consolidation of titanium sponge into electrodes for electro slag re-melting.

## 5. Recent developments in twist extrusion and its derivatives

Recently two new prototypes based on twist extrusion concept have been developed. We believe these prototypes have excellent perspectives for industrial applications and therefore describe them in this section. The first one is a planar twist extrusion (PTE), which allows processing of long billets with large width-to-thickness ratio of cross-section [32,51]. The second one is a laboratory horizontal tool set for twist extrusion, which allows manufacturing of composite and gradient materials.

### 5.1. Planar twist extrusion

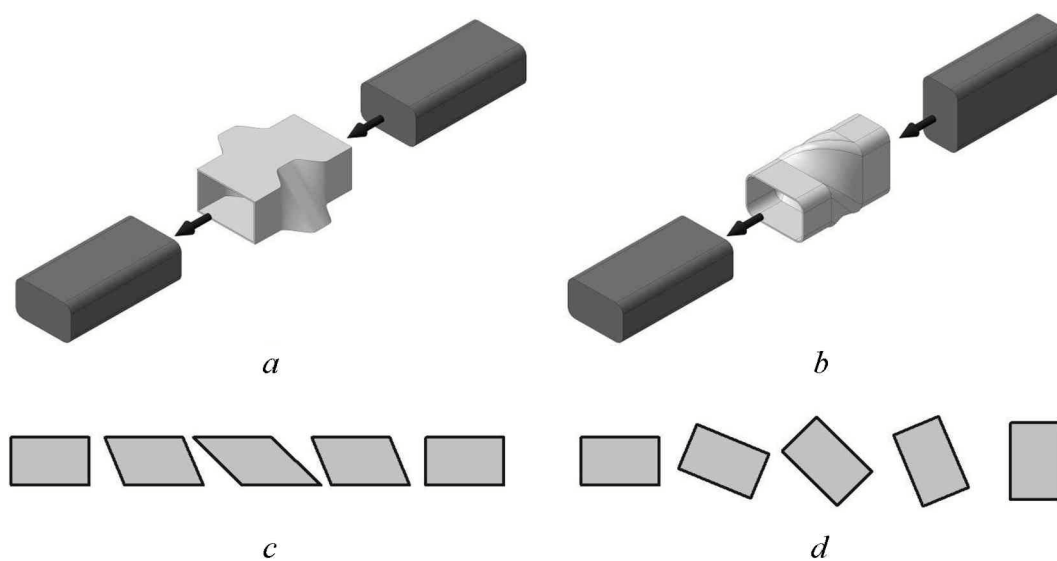
The size of a billet for TE is limited by two factors: (i) aspect ratio (length/diameter) has to be smaller than a critical value to avoid bending of a plunger during extrusion, and (ii) the plunger has a limited travel distance. These are principal limitations imposed by the processing scheme such as extrusion. In the case of traditional extrusion, this is acceptable since a billet being extruded experiences significant elongation during processing. However, in the case of SPD processing based on the extrusion scheme, e.g. ECAE etc., these limitations

become a significant drawback since the net shape of billets remains unchanged after processing.

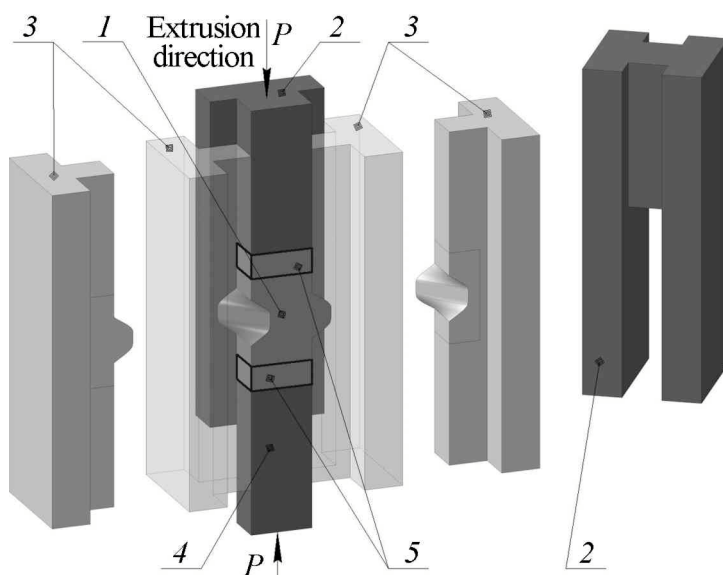
Such a drawback can be overcome by the application of two-sided gripping of feedstock, for instance Linear Continuous Extrusion (LINEX) [52], as well as by using containers and dies with movable walls. The later option permits control of magnitude and direction of frictional forces on the billet-tool interface, reduces pressure applied to the plunger by partial transfer of load onto the movable die walls, and allows to design the plunger as a more stable and stronger component. In [53], Segal proposed design of a unique ECAE tool set in order to reduce the frictional forces. In this tool set, three lateral sides of a billet are surrounded by the plunger, and the bottom side of the die channel is free to move.

Unfortunately, this concept of tool design cannot be directly applied to TE, as the die channel has helical, i.e. non-flat, lateral surfaces. Therefore, twist extrusion with two parallel die walls named Planar Twist Extrusion, has been proposed in [51]. Later, the same scheme was proposed by Pardis et al under the name ‘simple shear extrusion’, e.g. [54]. As can be found in Fig. 27, the primary difference between TE and PTE is the shape of deforming zones in corresponding dies. In TE, all four walls of the die have the same helical shape, while in PTE only two opposite walls of the die are ruled surfaces, while the other two are flat and parallel to each other.

As can be seen in Fig. 27,*a*, PTE die channel has three distinct segments. Namely, these are straight entry and exit segments with rectangular cross-section separated by deforming one in between. The deforming segment has cross-section varying along the die axis from rectangular to parallelogram and then back to rectangular, Fig. 27,*c*. The non-flat walls on this segment are ruled surfaces formed by moving a straight line along two directrices made by two straight segments conjugated with arcs, Fig. 27,*a*. Further details on such a surface geometry can be found in [55].



**Fig. 27.** Schematics of (a) PTE and (b) TE die channels; sequential cross-sections of the die channel for (c) PTE and (d) TE



**Fig. 28.** PTE die with two flat movable walls: 1 is billet being processed, 2 – main plunger, 3 – curved stationary walls, 4 – back pressure plunger, 5 – dummy billets

In [32], planar twist extrusion has been investigated using a tool set with two flat movable walls, Fig. 28. In PTE, billet 1 is pushed by plunger 2 through the die channel formed by two curved 3 and two flat walls. The latter is made as a single part together with the plunger. At the place of loading, the plunger has h-beam cross-section with an area larger than cross-section of the billet being extruded. This feature allows to improve the stability of the plunger and to increase the billet length. Load from main 2 and back pressure 4 plungers is transferred to the billet through two dummy billets 5. Back pressure is necessary for the billet to fill the die channel entirely. In addition, this pressure increases hydrostatic pressure in the deformation zone, thereby improving ductility and promoting grain refinement [40].

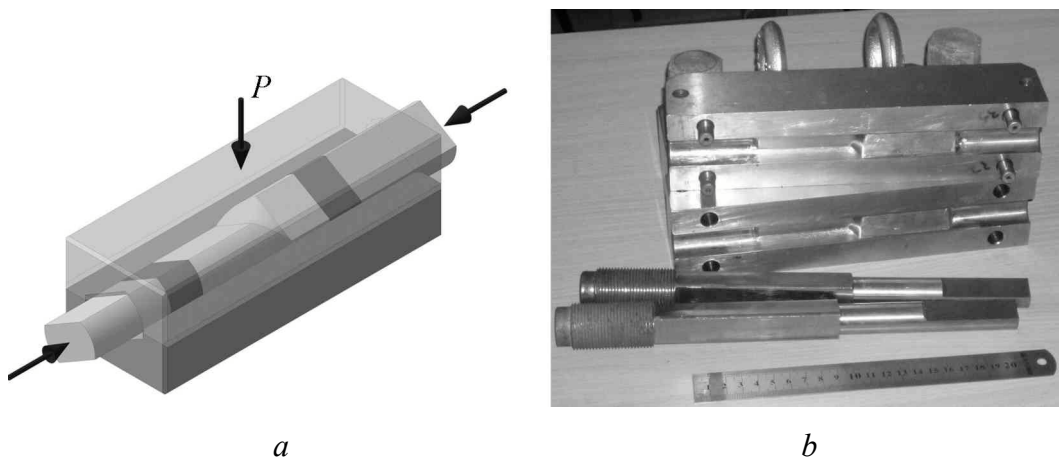
Investigations in Ref. [32] revealed that although equivalent Von Mises strain accumulated after one pass can be the same on average in both PTE and TE processes, its distribution is substantially different depending on the processing technique. In PTE, isolevels of strain contours are elongated along the shorter side of rectangular cross-section of the billet, while in TE the contours are arranged into loops around the centre of the billet cross-section.

Recently, planar twist extrusion has been successfully applied for the processing of polymers [56].

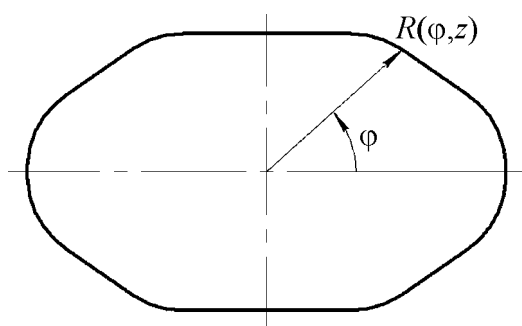
### 5.2. Laboratory horizontal tool set for twist extrusion

Schematic of horizontal tool set for twist extrusion and its deforming parts are shown in Fig. 29. Principal novelty of such a tool set is split-design TE die. Its parts are compressed to each other during extrusion pass by a hydro cylinder.

When a billet being processed is inside, TE die can be split in two parts only if a perpendicular dropped from any point of the die surface on the jointing plane nowhere crosses the die body. Let's obtain a mathematical equation for this condition.



**Fig. 29.** Scheme (a) and a photograph (b) of principal parts of horizontal tool set for twist extrusion



**Fig. 30.** Cross-section of split channel of TE die in section  $z = 0$

In a cylindrical coordinate system  $(r, \varphi, z)$ , where  $z$  axis is elongated with TE die axis,  $r = R(\varphi)$  is the equation describing the contour of the die channel in cross-section  $z = 0$ . The jointing plane is defined by conditions  $\varphi = 0$  and  $\varphi = \pi$  as shown in Fig. 30.

The contour is considered smooth, i.e. function  $R(\varphi)$  is continuous along with derivative  $\frac{dR(\varphi)}{d\varphi}$  in the entire range of  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ .

The contour of the die channel in section  $z$  is the same as the contour in section  $z = 0$ , just rotated through the angle of  $\alpha = 2\pi \frac{z}{h}$ , where  $h$  is the twist line increment. Hence, the equation describing the contour of the die channel in section  $z$  will be:

$$r = R\left(\varphi - 2\pi \frac{z}{h}\right). \quad (10)$$

From Fig. 30, the aforementioned condition of TE die split is equivalent to the following:

$$\begin{cases} 0 \leq \varphi < \pi, & \frac{d(R \cos \varphi)}{d\varphi} \leq 0 \\ \pi \leq \varphi \leq 2\pi, & \frac{d(R \cos \varphi)}{d\varphi} \geq 0 \end{cases}. \quad (11)$$

From (11) one can obtain:



$$\begin{cases} 0 \leq \varphi < \pi, & \frac{dR}{d\varphi} \cos \varphi \leq R \sin \varphi \\ \pi \leq \varphi \leq 2\pi, & \frac{dR}{d\varphi} \cos \varphi \geq R \sin \varphi \end{cases} . \quad (12)$$

From condition (12), on the jointing plane we have:

$$\frac{dR}{d\varphi} = 0 . \quad (13)$$

In this case, from equation (10), on the jointing section:

$$\frac{\partial R}{\partial z} = 0 . \quad (14)$$

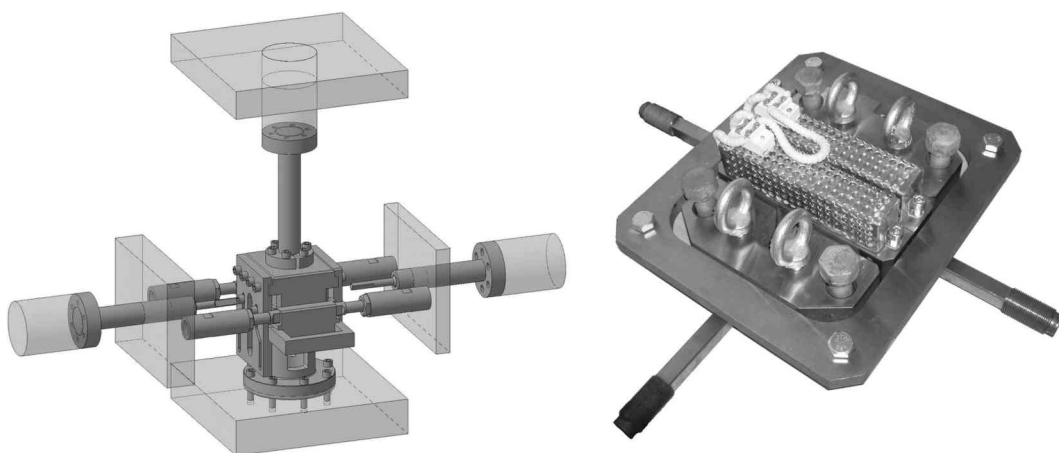
Conditions (13) and (14) mean that in order to make TE die splittable when the billet being processed is inside, the parts of its channel contour on jointing plane should belong to a circular cylindrical surface.

In the tool sets for horizontal TE, the billet being processed is sequentially extruded through the die in both forward and backward directions. Two hydro cylinders located on both sides of the die work by turns acting either as the main or back pressure. This allows the processing of billets in conditions controllable by temperature, backpressure, strain rate, etc.

A number of tool sets for horizontal TE have been designed based on this scheme, two of which are shown in Fig. 31.

### Conclusion

In the present paper, TE has been introduced as a unique technique for plastic deformation processing. Mechanics of plastic deformation in TE is thoroughly discussed, and simple engineering equations for the calculation of process parameters are proposed.



**Fig. 31.** Scheme (a) and a photograph (b) of tool sets for horizontal twist extrusion designed for Monash University (Melbourne, Australia) and University Paul Verlaine (Metz, France), respectively

Similar to the most widely used severe plastic deformation techniques HPT and ECAE, dominant deformation mode in TE is simple shear. However, due to unique properties of TE process, it opens extra options for materials engineering.

The effectiveness of TE processing for microstructure and property tailoring in metallic materials such as Ti alloys, super alloy Inconel 718; Al–Mg–Sc alloys; and recycled grades of Cu and Al alloys is illustrated.

At the moment, three directions of applications of TE processing can be highlighted:

- manufacturing of bulk nano-structured materials through grain refinement;
- manufacturing of bulk nano-structured materials through powders consolidation;
- improvement of ductility and microstructure homogenisation in recycled non-ferrous alloys due to vortex-like plastic flow in TE.

Most recent developments in tool design for twist extrusion and its derivatives are described.

The authors would like to many thanks PhD S. Synkov, Dr.Sc., PhD E. Pashinskaya and Eng. A.N. Sapronov without which the development of the twist extrusion in Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine would be impossible.

1. *Y.Y. Beygelzimer, V.N. Varyukhin, S.G. Synkov, A.N. Sapronov, V.G. Synkov*, Fiz. Tekh. Vys. Davl. **9**, № 3, 109 (1999).
2. *P.W. Bridgman*, Studies in large plastic flow and fracture, McGraw-Hill, New York, NY, USA (1952).
3. *Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, D. Orlov, S. Synkov*, Twist extrusion – process for strain accumulation, TEAN, Donetsk (2003).
4. *V.V. Stolyarov, Y.E. Beigel'zimer, D.V. Orlov, R.Z. Valiev*, Phys. Metal. Metall. **99**, 204 (2005).
5. *Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, D. Orlov, B. Efros, V. Stolyarov, H. Salimgareyev*, in: 2002 TMS Annual Meeting and Exhibition, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe (eds.), Seattle, Washington, USA, 2002, pp. 43–46.
6. *D. Orlov*, in: Department of metal forming, Donetsk National Technical University, Donetsk (2003), p. 172.
7. *D.V. Orlov, V.V. Stolyarov, H.S. Salimgareyev, E.P. Soshnikova, A.V. Reshetov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.N. Varyukhin*, in: 2004 TMS Annual Meeting, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.Z. Valiev, S.L. Semiatin, D.H. Shin, T.C. Lowe (eds.), Charlotte, North Carolina, USA, 2004, pp. 457–462.
8. *Y. Beygelzimer, D. Orlov, A. Korshunov, S. Synkov, V. Varyukhin, I. Vedernikova, A. Reshetov, A. Synkov, L. Polyakov, I. Korotchenkova*, Solid State Phenom. **114**, 69 (2006).
9. *D. Orlov, A. Reshetov, A. Synkov, V. Varyukhin, D. Lotsko, O. Sirko, N. Zakharova, A. Sharovsky, V. Voropaiev, Y. Milman, S. Synkov*, in: Nanostructured Materials by

- High-Pressure Severe Plastic Deformation, Y. Zhu, V. Varyukhin (eds), Springer Netherlands, 2006, pp. 77–82.
10. V. Varyukhin, Y. Beygelzimer, S. Synkov, D. Orlov, Mater. Sci. Forum. **503–504**, 335 (2006).
  11. M. Berta, D. Orlov, P.B. Prangnell, Int. J. Mater. Res. **98**, 200 (2007).
  12. D. Orlov, Y. Beygelzimer, S. Synkov, V. Varyukhin, Z. Horita, Mater. Trans. **49**, 2 (2008).
  13. D. Orlov, Y. Beygelzimer, S. Synkov, V. Varyukhin, N. Tsuji, Z. Horita, Mater. Trans. **50**, 96 (2009).
  14. D. Orlov, Y. Beygelzimer, S. Synkov, V. Varyukhin, N. Tsuji, Z. Horita, Mater. Sci. Eng. **A519**, 105 (2009).
  15. D. Orlov, Y. Todaka, M. Umemoto, Y. Beygelzimer, Z. Horita, N. Tsuji, Mater. Sci. Forum. **604–605**, 171 (2009).
  16. D. Orlov, Y. Todaka, M. Umemoto, Y. Beygelzimer, N. Tsuji, Mater. Trans. **53**, 17 (2012).
  17. V. Varyukhin, Y. Beygelzimer, B. Efros, Mater. Sci. Forum. **584–586**, 102 (2008).
  18. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov, Mater. Sci. Eng. **A503**, 14 (2009).
  19. S.R. Bahadori, S.A.A. Akbari Mousavi, A.R. Shahab, Journal of Physics: Conference Series **240**, 012132 (2010).
  20. V. Stolyarov, E. Pashinskaya, Y. Beigel'zimer, Russ. Metall. **2010**, 904 (2010).
  21. A. Reshetov, A. Korshunov, A. Smolyakov, Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, I. Kaganova, A. Morozov, Mater. Sci. Forum. **667–669**, 851 (2011).
  22. V. Varyukhin, Y. Beygelzimer, R. Kulagin, O. Prokof'eva, A. Reshetov, Mater. Sci. Forum. **667–669**, 31 (2011).
  23. H. Zendejdel, A. Hassani, Materials & Design **37**, 13 (2012).
  24. A. Shevelev, Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, L. Ryabicheva, A. Reshetov, Metal forming of the recycled aluminum and aluminum-containing alloys, Noulidzh, Donetsk (2010).
  25. A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, Mater. Sci. Eng. **A425**, 172 (2006).
  26. Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin, in: 2002 TMS Annual Meeting and Exhibition, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe. (eds.), Seattle, Washington, USA (2002), pp. 297–304.
  27. Y. Beygelzimer, A. Reshetov, S. Synkov, O. Prokof'eva, R. Kulagin, J. Mater. Process. Tech. **209**, 3650 (2009).
  28. Y.Y. Beygelzimer, V.N. Varyukhin, V.G. Synkov, S.G. Synkov, Fiz. Tekh. Vys. Davl. **24**, № 2, 10 (2000).
  29. M.I. Latypov, I.V. Alexandrov, Y.E. Beygelzimer, S. Lee, H.S. Kim, Computational Materials Science **60**, 194 (2012).
  30. Y. Beygelzimer, D. Orlov, Defect. Diffus. Forum **208–209**, 311 (2002).
  31. S.A.A. Akbari Mousavi, A.R. Shahab, M. Mastoori, Materials & Design **29**, 1316 (2008).
  32. Y. Beygelzimer, D. Prilepo, R. Kulagin, V. Grishaev, O. Abramova, V. Varyukhin, M. Kulakov, J. Mater. Process. Tech. **211**, 522 (2011).
  33. A. Reshetov, in: Department of metal forming, Donetsk National Technical University, Donetsk, 2007.



34. S.R. Bahadori, S.A.A.A. Mousavi, Mat. Sci. Eng. **A528**, 6527 (2011).
35. J. Gubicza, S.V. Dobatkin, E. Khosravi, A.A. Kuznetsov, J.L. Lábár, Mater. Sci. Eng. **A528**, 1828 (2011).
36. D.A. Hughes, N. Hansen, Acta Mater. **45**, 3871 (1997).
37. D. Kuhlmann-Wilsdorf, N. Hansen, Scripta Metall. Mater. **25**, 1557 (1991).
38. D. Orlov, N. Kamikawa, N. Tsuji, Philos. Mag. **92**, 2329 (2012).
39. V.V. Rybin, Large plastic deformation and fracture of metals, Metallurgia, Moscow (1986).
40. Y. Beygelzimer, Mech. Mater. **37**, 753 (2005).
41. Y. Beygelzimer, O. Prokof'eva, R. Kulagin, V. Varyukhin, S. Synkov, Mater. Sci. Forum. **633–634**, 223 (2010).
42. O. Bouaziz, Mater. Sci. Forum. **633–634**, 205 (2010).
43. Y. Beygelzimer, Mater. Sci. Forum. **683**, 213 (2011).
44. Y. Beygelzimer, R.Z. Valiev, V. Varyukhin, Mater. Sci. Forum. **667–669**, 97 (2011).
45. Y. Beygelzimer, Fiz. Tekh. Vys. Davl. **20**, № 4, 40 (2010).
46. Y. Beygelzimer, Fiz. Tekh. Vys. Davl. **20**, № 1, 26 (2010).
47. Y.E. Beygelzimer, O.V. Mikhailov, A.S. Synkov, M.B. Shtern, E. Olevsky, Fiz. Tekh. Vys. Davl. **18**, № 1, 69 (2008).
48. A. Synkov, in: Department of metal forming, Donetsk National Technical University, Donetsk (2011).
49. J.E. Beigelzimer, B.M. Efros, V.N. Varyukhin, A.V. Khokhlov, Engineering Fracture Mechanics **48**, 629 (1994).
50. Y. Beygelzimer, D. Prilepo, S. Synkov, Fiz. Tekh. Vys. Davl. **17**, № 2, 100 (2007).
51. W.G. Voorhes, in: USPTO (Ed.) USPTO, Wanskuck Company (Providence, RI), USA (1975), pp. 1–6.
52. V. Segal, in: U.S. Patent (Ed.) USPTO, USA (1996), pp. 1–6.
53. N. Pardis, R. Ebrahimi, Mater. Sci. Eng. **A527**, 355 (2009).
54. D. Hilbert, S. Cohn-Vossen, Geometry and the Imagination, 2 ed., AMS Chelsea Publishing, Providence, R.I. (1999).
55. V. Beloshenko, Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, Solid phase extrusion of polymers, Naukova dumka, Kiev (2008).

Я. Бейгельзимер, В. Варюхин, Р. Кулагин, Д. Орлов

## ВИНТОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ: ОБЗОР

Представлен обзор исследований по винтовой экструзии (ВЭ), выполненных в ДонФТИ начиная с 1999 г. Показано, что ВЭ имеет значительный коммерческий потенциал в связи со следующими физическими эффектами: интенсивным измельчением зеренной структуры материалов; гомогенизацией и перемешиванием на различных масштабных уровнях; интенсивной консолидацией порошковых материалов. Приведены инженерные соотношения для основных характеристик ВЭ. Показан прогресс в практическом применении ВЭ.

**Ключевые слова:** винтовая экструзия, интенсивная пластическая деформация, суб-микрористаллические материалы, простой сдвиг, измельчение зерен

PACS: 81.40.Vw

О.В. Михайлов<sup>1</sup>, Я.Е. Бейгельзимер<sup>2</sup>, М.Б. Штерн<sup>1</sup>

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ ПОРОШКОВЫХ ЗАГОТОВОК

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения НАН Украины

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 26 октября 2015 года

*Исследован процесс винтовой экструзии (ВЭ) порошковых заготовок. Рассмотрено влияние параметров процесса (противодавление, наличие оболочки из компактного металла, количество проходов) на распределение пористости и накопленной деформации материала твердой фазы. Установлено, что наличие противодавления позволяет предотвратить рост пористости и повысить равномерность ее распределения. С увеличением количества проходов происходит рост плотности и величины накопленной деформации. Одновременно с этим происходит выравнивание распределения свойств по объему изделия. Оболочка создает дополнительное гидростатическое давление. В то же время наличие оболочки не изменяет качественный вид распределения пористости по объему заготовки.*

**Ключевые слова:** винтовая экструзия, интенсивная пластическая деформация, порошковый материал, плотность, математическое моделирование

*Досліджено процес гвинтової екструзії (ГЕ) порошкових заготовок. Розглянуто вплив параметрів процесу (протитиск, наявність оболонки з компактного металу, кількість проходів) на розподіл пористості та накопленої деформації матеріалу твердої фази. Встановлено, що наявність протитиску дозволяє запобігти зростанню пористості та підвищити рівномірність її розподілу. Зі збільшенням кількості проходів відбувається зростання щільності й величини накопленої деформації. Одночасно з цим відбувається вирівнювання розподілу властивостей по об'єму виробу. Оболонка створює додатковий гідростатичний тиск. У той же час наявність оболонки не змінює якісний вид розподілу пористості по об'єму заготовки.*

**Ключові слова:** гвинтова екструзія, інтенсивна пластична деформація, порошkový матеріал, щільність, математичне моделювання

### Введение

В настоящее время актуальной задачей современного материаловедения является получение так называемых объемных ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов. Свойства последних и их поведение обычно значительно

отличаются от свойств материалов, подвергнутых обычной деформационной обработке [1].

Ультрамелкозернистую структуру материала можно получить, в частности, путем интенсивных пластических деформаций металлических заготовок методом ВЭ. При этом в результате больших пластических деформаций размеры кристаллитов уменьшаются и достигают субмикроструктурных значений [2].

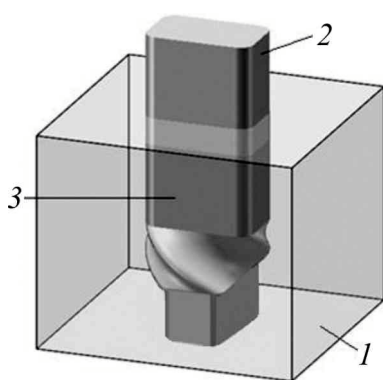
Сильнодеформированные металлы приобретают качественно новые свойства, многие из которых представляют практический интерес. В частности, они обладают аномально-высокой пластичностью в сочетании с большой прочностью, значительной усталостью и вязкостью, повышенными диффузионными свойствами и способностью к формообразованию, а также улучшенными магнитными свойствами и рядом других характеристик [1].

При использовании ВЭ наблюдается различие структуры материала в разных частях изделий. Повышение равномерности свойств достигается за счет многократной обработки [2].

Дополнительные и очень широкие возможности открывает обработка порошковых заготовок. Применение порошковой технологии позволяет снизить энергосиловые параметры процесса получения субмикроструктурного материала, повысить стойкость деформирующего инструмента, значительно расширить спектр материалов и структур [2,3].

Реализация процессов интенсивных пластических деформаций связана с риском повышения темпа накопления повреждений и роста пористости [4]. В связи с этим исследование закономерностей поведения порошковых заготовок при ВЭ представляет безусловный интерес. Решение поставленной задачи выполнено методом компьютерного моделирования.

### Схема деформирования



**Рис. 1.** Схема винтовой экструзии: 1 – матрица, 2 – пуансон, 3 – порошковая заготовка

Схема ВЭ порошковой пористой заготовки приведена на рис. 1. Форма заготовки призматическая. Канал винтовой матрицы состоит из трех участков: заходного, винтового и калибрующего. Поперечные сечения всех участков одинаковы. Указанные особенности геометрии канала приводят к тому, что при выдавливании через него форма заготовки не изменяется. Это позволяет осуществлять многократную экструзию с целью накопления деформаций. В результате такой деформационной обработки происходит изменение структуры и свойств заготовки при сохранении идентичности начальной и конечной ее формы.

### Методика моделирования

Моделирование выполнено методом конечных элементов. Для описания поведения порошкового материала использовали соотношения теории пластичности пористого тела [4–7].

Уравнение поверхности нагружения имеет вид

$$F = \frac{(p - p_0)^2}{\psi} + \frac{\tau^2}{\varphi} - \tau_s^2 = 0, \quad (1)$$

где  $p_0$  – значение гидростатического давления, при котором не происходит изменение объема.

Величина  $p$ -полуоси эллипсоидального контура зависит от  $p$ :

$$\begin{cases} \psi = \psi_1 & \text{при } p \leq p_0, \\ \psi = \psi_2 & \text{при } p \geq p_0. \end{cases} \quad (2)$$

Величины  $\varphi$ ,  $\psi$  и  $p_0$  определяются по следующим формулам:

$$\varphi = \frac{1}{(1+m)^2} (1-\theta)^3 (1-|2a-1|)^2, \quad (3)$$

$$\psi_1 = \frac{8}{3} \frac{(1-\theta)^4}{\theta} \frac{(1-a)^2}{(1+m)^2}, \quad (4)$$

$$\psi_2 = \frac{8}{3} \frac{(1-\theta)^4}{\theta} \frac{a^2}{(1+m)^2}, \quad (5)$$

$$p_0 = \sqrt{\frac{2}{3}} \tau_s \frac{(1-\theta)^2}{\sqrt{\theta}} \left( \frac{1-m-2a}{1+m} \right). \quad (6)$$

Параметрами модели являются: пористость  $\theta$ , приведенное напряжение течения твердой фазы  $\tau_s$ , а также  $a$  и  $m$ , которые изменяются в диапазонах  $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq m \leq 1$ . Параметр  $a$  характеризует несимметричность формы контура нагружения, а параметр  $m$  – величину смещения этого контура относительно гидростатической оси.

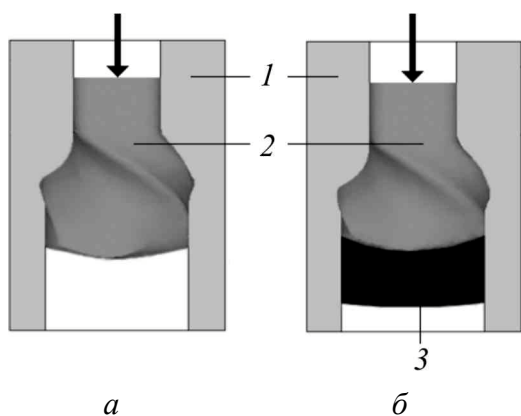
### Результаты моделирования

Целью моделирования являлось исследование особенностей пластического течения пористой заготовки в процессе ее продавливания через винтовую матрицу. Изучали распределение остаточной пористости и накопленной деформации в материале твердой фазы. Указанные факторы исследовали в зависимости от отсутствия или наличия противодействия. Учитывали влияние внешнего трения заготовки о матрицу. Анализ носил сравнительный характер и был направлен главным образом на оценку роли противодействия в процессе ВЭ. Кроме того, расчеты проводили для различных моментов де-

формирования, что давало возможность отследить некоторые закономерности формирования искомых полей при наличии или отсутствии противодействия.

Считали, что исходная пористость заготовки равна 0.3, а ее неоднородным распределением в начале ВЭ можно пренебречь. При проведении расчетов полагали, что на границе заготовка–матрица справедлив закон трения Кулона. Коэффициент трения предполагался равным 0.15, что соответствует применению смазки.

Рассматривали два варианта приложения противодействия. В первом случае учет противодействия проводили в предположении, что все точки подпятника (нижняя поверхность заготовки) подвержены действию равномерно приложенного нормального к его поверхности напряжения. Во втором случае противодействие осуществляли за счет применения дополнительной заготовки из компактного металла («фальш-заготовка»), которую помещали в матрицу перед порошковой заготовкой (рис. 2).



**Рис. 2.** Винтовая экструзия в отсутствии (а) и при наличии (б) противодействия: 1 – матрица, 2 – порошковая заготовка, 3 – «фальш-заготовка»

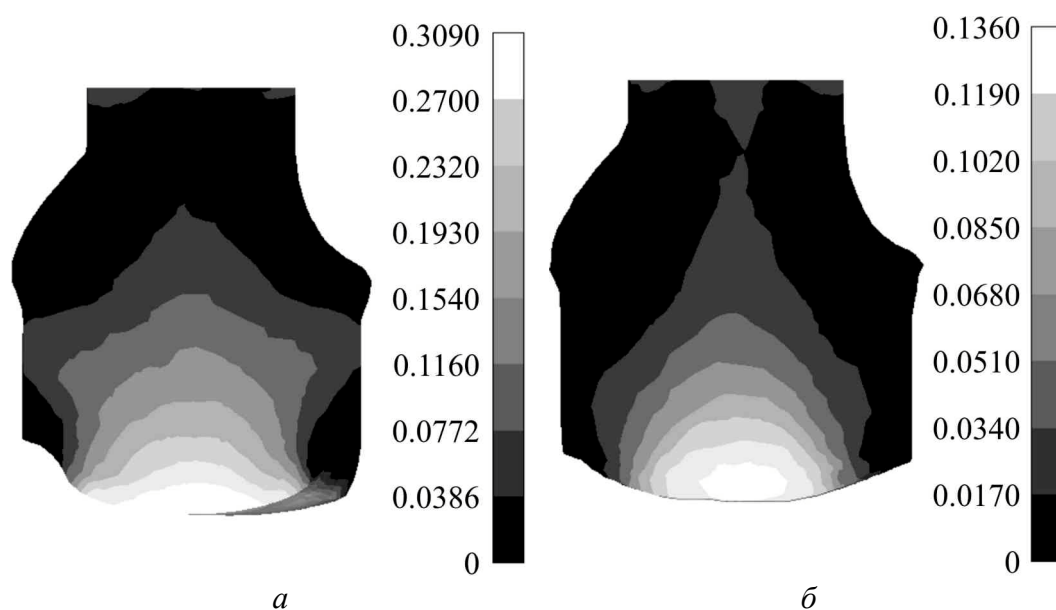
При совместной ВЭ вначале деформируется заготовка из компактного металла, что приводит к возникновению противодействия, действующего на пористую заготовку. Происходит уплотнение пористой заготовки. После выхода «фальш-заготовки» из винтового участка канала матрицы начинается процесс экструзии уплотненной порошковой заготовки.

Как показали результаты моделирования, в обоих случаях влияние противодействия на процесс деформирования пористой порошковой заготовки было аналогичным.

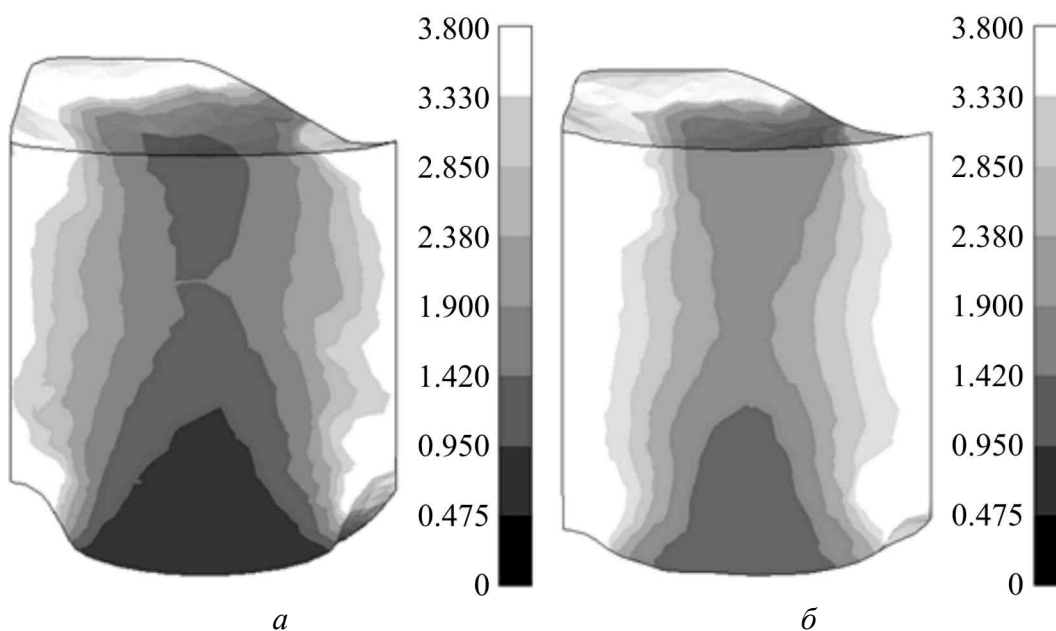
Наличие противодействия приводит к уменьшению пористости (увеличению относительной плотности) получаемых изделий. Наименее плотным участком является область, примыкающая к подпятнику. В отсутствии противодействия относительная пористость в ней составляет 0.309. Наличие противодействия препятствует процессу разрыхления и снижает относительную пористость в данной области до величины 0.136 (рис. 3).

Величины пористости у оси порошковой заготовки и около ее боковых поверхностей отличаются. Области, расположенные у оси заготовки, уплотняются менее интенсивно.

Рассмотрим распределение накопленной деформации твердой фазы (рис. 4). Наличие противодействия при ВЭ является фактором, связывающим течение пористого материала, поскольку налагает на поле скоростей кинематическое



**Рис. 3.** Распределение пористости по сечению заготовки в отсутствии (а) и при наличии (б) противодействия



**Рис. 4.** Распределение накопленной деформации твердой фазы по сечению заготовки в отсутствии (а) и при наличии (б) противодействия

ограничение: выдавливание материала происходит с меньшей скоростью, чем это имеет место в отсутствии противодействия. С другой стороны, приложенное противодействие приводит к росту накопленной деформации твердой фазы, обусловленному процессом изменения объема.

Наиболее интенсивно деформируются области, прилегающие к поверхностям трения, расположенным около боковой поверхности заготовки. Ближе к оси заготовки наблюдаются резкое снижение темпа накопления деформации.

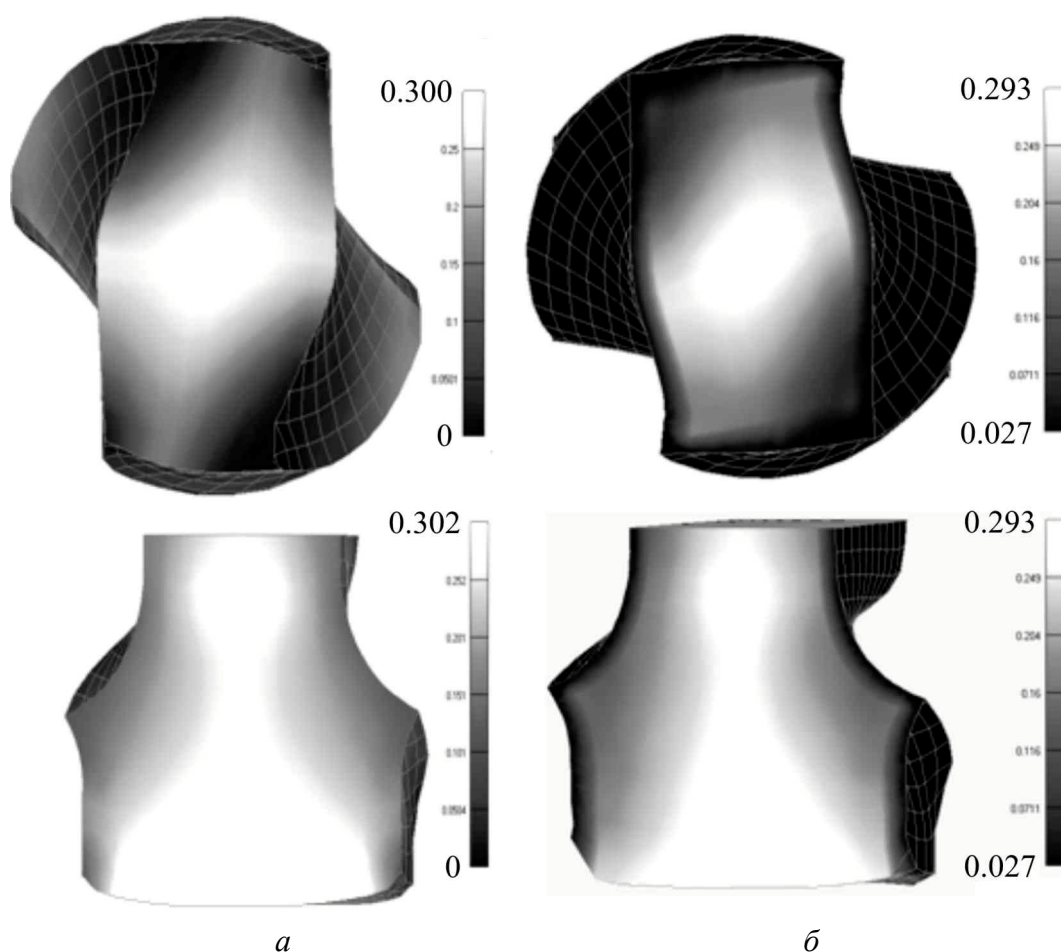


**Рис. 5.** Контейнер для винтовой экструзии порошковых заготовок

ции и фактическая ее локализация в указанных периферийных областях. Наличие противодействия повышает общий уровень накопленной деформации твердой фазы пористого тела и приводит к более равномерному ее распределению по объему изделия. При этом повышается уровень накопленной деформации в областях, расположенных у оси заготовки.

При ВЭ используют два вида порошковых заготовок: с оболочкой из компактного металла и без оболочки. Оболочка-контейнер (рис. 5) применяется также при ВЭ неспеченного порошка.

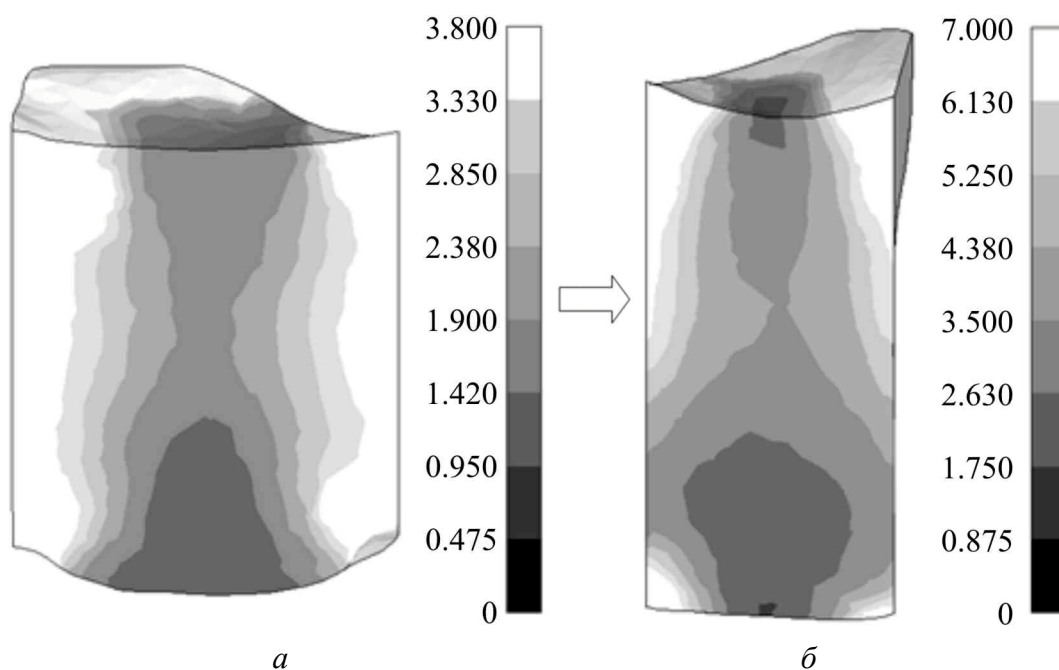
На рис. 6 приведено распределение пористости для двух заготовок характерных сечений (горизонтального и вертикального), одна из которых была без оболочки, а вторая находилась в оболочке из компактного металла. Противодействие отсутствовало.



**Рис. 6.** Распределение пористости при винтовой экструзии без оболочки (а) и с оболочкой (б) из компактного металла

Оболочка создает дополнительное гидростатическое давление и тем самым препятствует разуплотнению и последующему разрушению изделий. В то же время, как показали результаты моделирования, характер распределения величины пористости по объему заготовки остается качественно одинаковым.

Количество проходов ВЭ оказывает влияние на свойства получаемых изделий. На рис. 7 приведены данные по распределению величины накопленной деформации твердой фазы пористого тела после первого и второго проходов ВЭ. Можно отметить, что с увеличением количества проходов общий уровень накопленной деформации повышается. Кроме того, возрастает величина деформации внутренней части заготовки. Одновременно происходит выравнивание распределения относительной плотности по объему изделия.



**Рис. 7.** Распределение величины накопленной пластической деформации по сечению заготовки (расчет): *а* – первый проход, *б* – второй проход

Результаты моделирования подтверждают данные экспериментов, проведенных в ДонФТИ НАН Украины<sup>1</sup>. Было установлено, что при ВЭ при температуре 200°C порошковой меди марки ПМ0Б уже после первого прохода можно получить образцы, обладающие почти максимальной плотностью (таблица). Однако данные по электропроводности и фотографии структуры (рис. 8) свидетельствуют об отсутствии связей между частицами порошка.

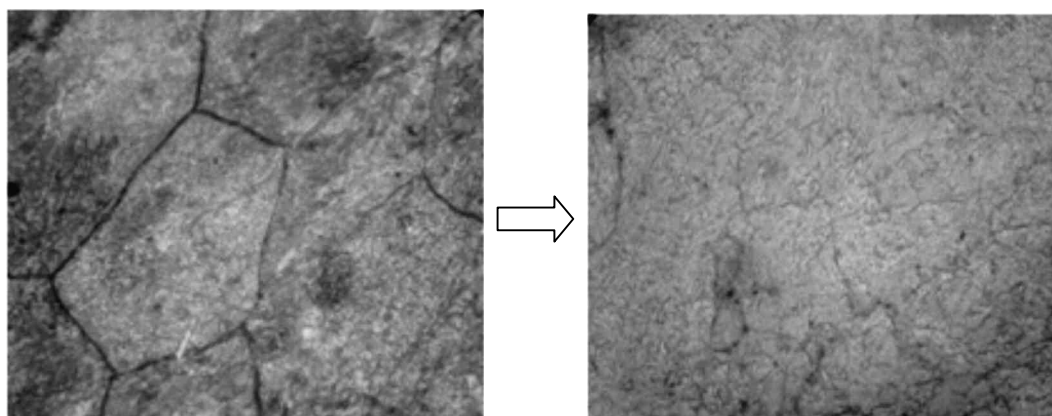
<sup>1</sup> Эксперимент выполнен к.т.н. А.С. Сынковым



Таблица

**Результаты измерения плотности и электропроводности  
порошковых заготовок после ВЭ**

Деформация	Относительная электропроводность	Относительная плотность
	%	
Подпрессовка	–	69
1 проход ВЭ	82	99.2
2 прохода ВЭ	99.6	99.6



**Рис. 8.** Структура поперечного сечения образца (эксперимент): *а* – после первого прохода, *б* – после второго прохода

После второго прохода ВЭ электропроводность возрастает до значений монолитного материала. Фотографии структуры показывают отсутствие границ раздела между частицами.

### Выводы

При ВЭ порошковых заготовок возможен рост пористости в области, расположенной у свободной от нагрузок поверхности. Наличие противодавления позволяет предотвратить этот рост и повысить равномерность распределения конечной плотности по объему изделий. Приложение противодавления повышает общий уровень накопленной деформации твердой фазы пористого тела и приводит к более равномерному ее распределению.

Оболочка из компактного металла создает дополнительное гидростатическое давление. В то же время наличие оболочки не изменяет качественный вид распределения пористости по объему заготовки.

С увеличением количества проходов общий уровень накопленной деформации повышается. Кроме того, возрастает величина деформации внутренней части заготовки. Одновременно с этим происходит выравнивание распределения относительной плотности по объему изделия.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства, Академкнига, Москва (2007).
2. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov, Mater. Sci. Eng. **A503**, 14 (2009).
3. Я.Е. Бейгельзимер, М.Б. Штерн, Т.А. Епифанцева, А.С. Сынков, ФТВД **19**, № 3, 120 (2009).
4. Y. Beygelzimer, Mechanics of Materials **37**, 753 (2005).
5. М.Б. Штерн, О.В. Михайлов, Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», Серія Машинобудування № 62, 13 (2011).
6. О.В. Михайлов, Автореф. дис. ... д-ра техн. наук, ІПМ НАН України, Київ (2011).
7. О.А. Розенберг, О.В. Михайлов, М.Б. Штерн, Наукові нотатки: Міжвузівський збірник (за напрямом «Інженерна механіка»), Луцьк (2011), вип. 31, с. 306–313.

*O.V. Mikhailov, Ya.E. Beygelsimer, M.B. Shtern*

## MODELING OF TWIST EXTRUSION OF POWDER BILLETS

The twist extrusion (TE) of porous billets is studied. The effect of processing and geometrical parameters (counterpressure, container sizes, number of passes) on the porosity distribution and the accumulated strain in solid phase is considered. It is shown that counterpressure allows the prevention of swelling and provides the uniformity of density distribution. The decrease in the number of passes leads to the growth of the mean density and the accumulated matrix strain. The given process is accompanied by the smoothing of density distribution. The container stipulates additional hydrostatic pressure within the volume of porous billet. It, nevertheless, does not change qualitative character of density distribution.

**Keywords:** twist extrusion, severe plastic deformation, powder materials, density, mathematical simulation

**Fig. 1.** Twist extrusion scheme: 1 – matrix, 2 – plunger, 3 – powder billet

**Fig. 2.** Twist extrusion without (a) and with counterpressure (b): 1 –matrix, 2 – powder billet, 3 – «false billet»

**Fig. 3.** Porosity distribution over the cross-section of the billet without (a) and with counterpressure (b)

**Fig. 4.** Accumulated strain distribution in the solid phase over the cross-section of the billet without (a) and with counterpressure (b)

**Fig. 5.** Container for the twist extrusion of the powder billets

**Fig. 6.** Porosity distribution in the course of twist extrusion without a shell (a) and with a shell made of compact metal (b)

**Fig. 7.** Accumulated plastic strain distribution over the cross-section of the billet (calculation): a – the first pass, b – the second pass

**Fig. 8.** Structure of the cross-section of the sample (experiment): a – after the first pass, b – after the second pass

PACS: 61.66.–f, 62.20.–x

E. Pashinskaya<sup>1</sup>, A. Zavdoveev<sup>1,2</sup>, V. Varyukhin<sup>1</sup>, V. Tkachenko<sup>1</sup>,  
A. Maksakova<sup>1</sup>, I. Alekseenko<sup>2</sup>

## DRAWING WITH SHEAR AS AN EFFECTIVE METHOD OF THE CONTROL OF THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES FOR LOW-CARBON STEEL

<sup>1</sup>Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin of the NAS of Ukraine

<sup>2</sup>Paton Electric Welding Institute of NAS of Ukraine

Received September 15, 2015

*Technology of drawing with shear has been developed for manufacturing of low-carbon steel wire without annealing. It has been established that a specific feature of the presented technology is a reduction of the structure anisotropy and an increase in the plasticity resource. This effect is associated with shear that forces a change of the metal flow direction.*

**Keywords:** drawing with shear, structure, properties, severe plastic deformation

*Розроблено технологію волочіння зі зсувом для виготовлення дроту з низьковуглецевої сталі без відпаду. Встановлено, що особливістю запропонованої технології є зниження анізотропії структури та збільшення ресурсу пластичності. Цей ефект пов'язаний зі зсувною деформацією, яка викликає зміну напрямку течії металу.*

**Ключові слова:** волочіння зі зсувом, структура, властивості, інтенсивна пластична деформація

### 1. Introduction

There is currently significant commercial interest in the development of materials with ultrafine grain (UFG) structures for structural applications [e.g. 1]. To obtain the materials with the UFG structure, different methods of severe plastic deformation (SPD) with shear are used both in a heated state and in a cold one [2]. Equal-channel angular pressing, multidimensional forging, twist extrusion and combinations of these methods with subsequent rolling, upsetting, drawing etc. are the most widely used [2–4]. The application of these processing methods allows substantial increase in the strength of the material at a certain conserved level of plasticity [5].

However the mentioned combinations of the methods cannot be realized in the wire drawing. For all that, the industry is very interested in obtaining new techno-

logical and operation characteristics of long-length wire products [6,7]. One of the restrictions encountered when producing an UFG-structured wire is that the amount of the produced materials by the above-listed SPD methods is of tens of kilograms and tons. By contrast, the required capacity of drawing production is about hundreds of thousands tons. In this connection the technologies of mass production of the metal with enhanced properties and lower power consumption are currently under development [8,9].

It has been shown that combination of different scheme of deformation reveals new facilities of steel treatment [8,10]. A solution of the problem for long-length wire products can be in use of drawing with shear. An increase in the plasticity resource of rod and wire allows possible cheapening and simplification of the manufacturing technology at the expense of elimination of the intermediate annealing.

In [6,11–18], different methods of severe plastic deformation of long-length metal products of varied shape are described. The works [13,14,17] are of special interest.

The authors of [13] consider the application of sign-alternating bending of cold-drawn steel wire without an additional heating. The main advantages of the method are continuity and possible application for production of long-length products with increased mechanical properties.

In [14], a method of plastic formation of the structure in long billets and the installation for its realization is presented. The work of the equipment is based on sign-alternating deformation within the intersecting channels. The deformation zone in the billet is formed due to the displacement of the axes symmetry of channels with uniaxial tension. Being discontinuous, this method allows to produce long products of several meters in length. Its advantage is formation of a fine-grain structure. Nevertheless the deforming block is even more complex than in the case of [13]. Besides, neither of methods [13,14] permits manufacturing of a wire of small diameter.

One more drawing-based method of manufacturing long products with UFG structure is presented in [17]. Its main advantage is continuity of the process and possible application in mass drawing production. Its demerit is labor intensity of drawing, because of utilization of a complex technical unit. The main disadvantage is required dismounting and new installation of the unit to replace the wire-drawing dies.

Techniques for the production of the fine-grained alloys are thus of considerable scientific and commercial interest. Of particular importance in this context are cost-effective approaches that can be used to produce large quantities of such materials [e.g. 19–21]. A combination of SPD methods with conventional deformation processes appears having a great potential in this area [7].

In this study, a feasibility of new drawing with shear technology for commercial wire production is evaluated [22,23]. To evaluate feasibility of the new approach, its effect on physical and mechanical properties and the grain structure was examined and compared with those of conventional wire-drawing.

## 2. Experimental procedure

The program material is consisted of commercial grade low-carbon steel whose nominal chemical composition is shown in Table 1. The material was produced as a hot roller bar with a diameter of 6.15 mm.

Table 1

**Chemical composition of the wire of low-carbon steel, %**

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	N
0.071	1.98	0.84	0.015	0.018	0.015	0.009	0.016	0.0055
Ti	As	B	Al	V	Mo	W	Co	
< 0.005	< 0.005	< 0.0005	0.005	0.006	< 0.01	0.024	0.01	

The drawing with shear was carried out by using a specially designed dies promoting the «twist» character of material flow (the experimental die had axial twisting with the speed of 3 revolutions per minute). For comparative purposes, ordinary drawing was also conducted by using conventional dies. These two approaches were defined throughout as experimental and classical technologies, respectively. The drawing routes for both processes are detailed in Table 2. In all cases, the material was drawn at ambient temperature and no intermediate annealing steps were applied.

Table 2

**Drawing routes of the wire produced by the experimental and classical technologies**

Technology	Die diameter, mm
Experimental	Ø6.15 → Ø5.45* → Ø5.0 → Ø4.7* → Ø4.20 → Ø3.85 → Ø3.30 → Ø2.95 → Ø2.75 → Ø2.42 → Ø2.13 → Ø1.88 → Ø1.70 → Ø1.55
Classical	Ø6.15 → Ø5.45 → Ø5.0 → Ø4.40 → Ø3.85 → Ø3.30 → Ø2.95 → Ø2.75 → Ø2.42 → Ø2.13 → Ø1.88

\* A die with shear (providing twist flow of the metal)

To characterize the metal structure imperfection, material density was measured by hydrostatic weighing with using the weigh scales AX-200 by Shimadzu. 10 mm-long samples of each diameter were measured six times. The relative error of this method was 0.3%. Such accuracy allowed us to detect microimperfections. The maximum changes in density, by increasing dislocation and vacancy densities, was 0.1%. In our experiment, we observed the density changes to be more than the accuracy of the method.

To establish the effect of the drawing strain on material strength, Vickers microhardness data were obtained by applying a load of 200 g for 10 s; at least 10 measurements were made to obtain the average value.

Microstructural observations were performed by optical microscopy and electron backscatter diffraction (EBSD). For optical microscopy, the microstructural specimens were mechanically polished in conventional fashion and finally chemically etched by using a 4% Nital solution. The quantitative estimation of the grain

size and its fragments was made in both transversal and longitudinal directions. 100 measurements were made on every photo. The elongation ratio was calculated by the formula

$$k = D_1/D_2,$$

where  $D_1$ ,  $D_2$  ( $\mu\text{m}$ ) were the grain lengths in the longitudinal section of the sample across the grain elongation and along it, respectively. The closer  $k$  to 1, the higher isotropy of the tested structure was registered.

A final surface finish for EBSD was obtained by electro-polishing in a solution of 65% orthophosphoric acid + 15% sulphuric acid + 6% chromic anhydride + + 14% water. The important electro-polishing parameters included: temperature 70–90°C, anodic current density 1 A/cm<sup>2</sup>, voltage 23 V, and exposure 19 s.

EBSD analysis was conducted using a JSM-6490LV scanning-electron microscope equipped with HKL EBSD software. Depending on particular material condition, orientation mapping was performed using scan step size of 0.3 or 0.5  $\mu\text{m}$ . To improve the reliability of the EBSD data, EBSD maps were «cleaned» using standard clean-up option of the HKL software. In addition, to eliminate spurious boundaries caused by orientation noise, a lower-limit boundary-misorientation cut-off of 2° was used. A 10° criterion was used to differentiate low-angle boundaries (LABs) and high-angle boundaries (HABs).

### 3. Experimental results

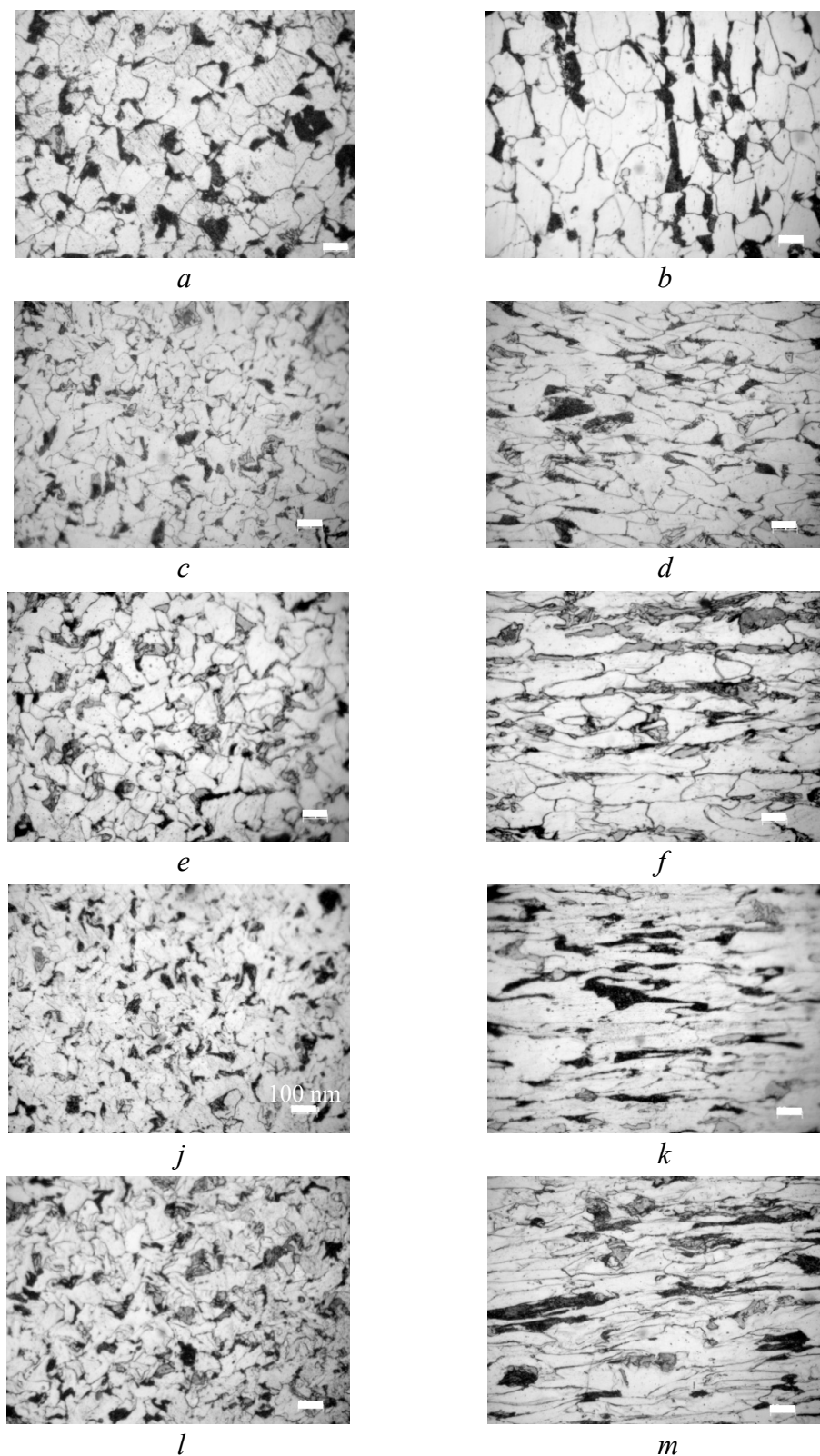
One of the specific features of the experimental technology is reduction of the structure anisotropy. Compared with the «experimental» samples in the longitudinal section, the anisotropy is expressed more in the «classical» samples: the ferrite grain is smaller, and the perlite colonies are stretched in stripes. The perlite colonies in the «experimental» samples are less elongated, but more rounded (Fig. 1). The same effect is observed in the cross-section. This fact is confirmed by the data about the elongation ratio while increasing the degree of deformation, see Table 3.

Table 3

Elongation ratio  $k$  for the low-carbon steel wire

Technology	$k$			
	Ø6.15	Ø5.0	Ø3.9	Ø1.55/Ø1.88
Experimental	1	0.47	0.72	0.28
Classical		0.65	0.44	0.12

The classical drawing technology is associated with a decrease in the elongation ratio when the diameter of the samples is reduced. The reason is that drawing is a kind of uniaxial deformation. In the course of processing, the grains are oriented and stretched along the deformation axis, with consequent decrease in the width. That is why the elongation ratio has been gradually reduced from 0.65 to 0.12 while the classical drawing.



**Fig. 1.** Microstructure of low-carbon steel wire after drawing: as-received state (*a, b*), Ø6.15 mm; classical technology (*c, d, j, k*); experimental technology (*e, f, l, m*): *c, d, e, f* – Ø5.0 mm; *j, k, l, m* – Ø3.9 mm; *a, c, e, j, l* – cross; *b, d, f, k, m* – longitudinal section; magnification  $\times 1000$ . Scale bar 20  $\mu\text{m}$  except *j*

A certain non-linear decrease in the elongation ratio is also observed after the experimental technology. The increase up to 0.72 characterizes the sample Ø3.9 compared with 0.47 for the Ø5.0. This effect is related to the application of a die with shear that forces a change in the metal flow.

The analysis with the use of the optical microscopy allowed fixing the following principal structure features.

1. When drawing by the classical technology, an increase of the deformation degree is associated with a grain size reduction according to the Taylor–Polani principle (Table 4). It has been established that the classical technology results in an increase in the grain size in the longitudinal section and its reduction in the cross-section. Contrary to the classical drawing, the modification of the grain size in the course of the experimental drawing is non-monotonic and the processes of grain fragmentation are periodically substituted with a grain size increase. In the longitudinal section, the experimental technology generates a decrease in the grain size, not an increase (compare 9.02 and 4.53  $\mu\text{m}$ ). This effect can be explained by both the changes in the metal flow within the dies with shear and a possible progress in the competing processes of fragmentation and dynamical polygonization/re-crystallization.

Table 4

Grain size after drawing of the low-carbon steel wire

Diameter, mm	Grain size, $\mu\text{m}$			
	Drawing technology			
	classical		experimental	
	along the drawing axis	across the drawing axis	along the drawing axis	across the drawing axis
5.0	8.70	5.72	8.78	4.14
3.9	9.02	4.02	4.53	3.28

The dilemma can be solved at the rate of utilization of other experimental technologies, for instance, structure analysis by a scanning electron microscope. The data of the EBSD analysis listed below detail the conception of the structure formation.

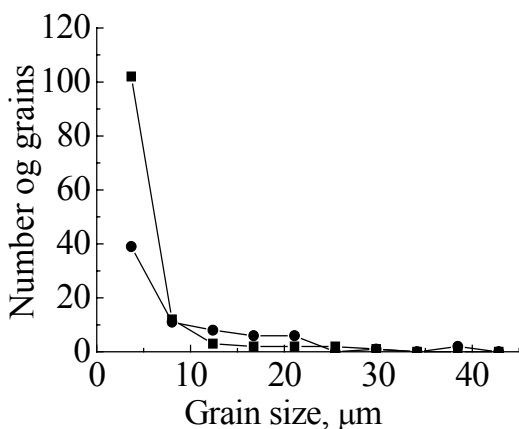


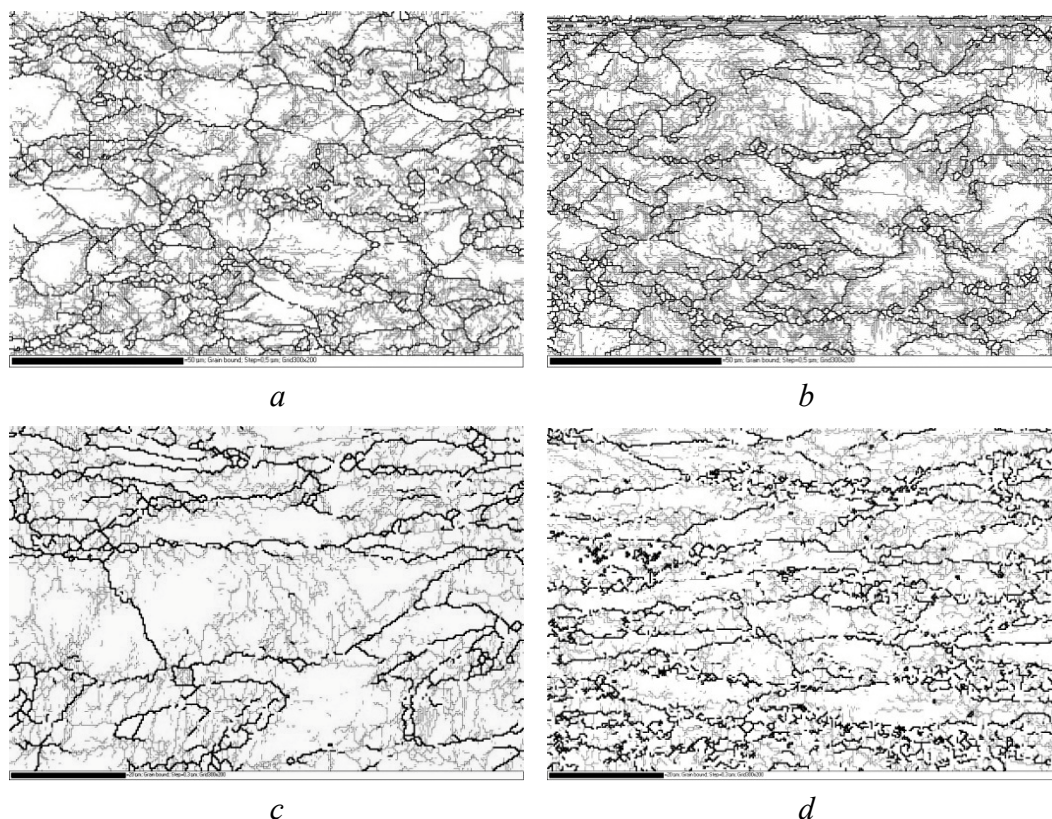
Fig. 2. Grain size histograms in the samples of the low-carbon steel wire Ø3.9 mm

2. The curves illustrating the grain size distribution are presented in the section along the drawing axis (Fig. 2). It is well seen that the experimental drawing technology results in a substantial increase of the fraction of small grains (less of 4  $\mu\text{m}$ ) and a decrease in the fraction of coarse grains. For instance, if the classical drawing technology has been applied, the presence



of the grains larger than  $44\text{ }\mu\text{m}$  is registered. After the experimental drawing, the grains larger of  $32\text{ }\mu\text{m}$  are not fixed.

The tests have demonstrated that the state of the grain boundaries is similar at low degree of deformation for both technologies: relatively coarse grains surrounded by HABs are observed (Fig. 3, *a* and *b*). Inside these grains a fine structure has been formed in the shape of pileup of dislocations, cells and LABs (sub-boundaries). However the total density of the LABs after the experimental drawing is higher than after the drawing by the classical scheme.



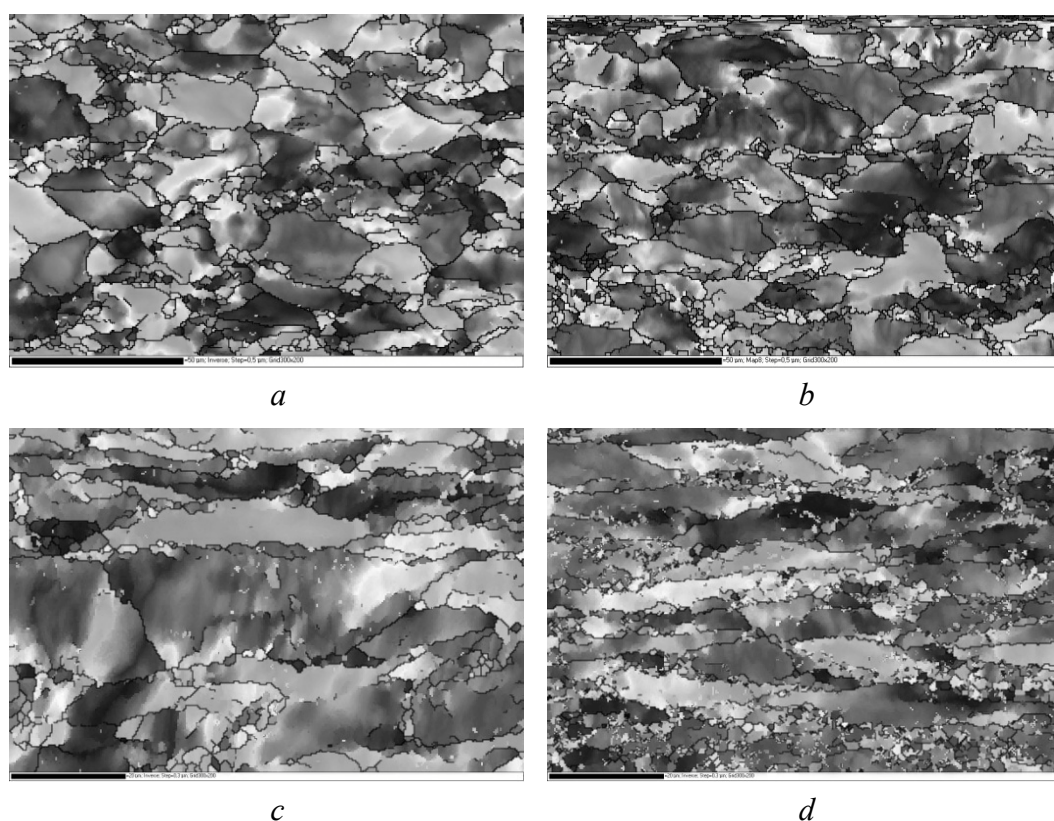
**Fig. 3.** Maps of the grain boundaries of low-carbon steel wire samples (longitudinal section), obtained by the classical technique (*a*, *c*) and by the experimental technique (*b*, *d*): *a*, *b* –  $\varnothing 5.0\text{ mm}$  scale bar  $50\text{ }\mu\text{m}$ ; *c*, *d* –  $\varnothing 3.9\text{ mm}$  scale bar  $20\text{ }\mu\text{m}$ . HABs and LABs are marked black and gray, respectively

At the same time, when the degree of deformation increases, the character of the formed boundaries changes. After the classical drawing, the dislocations are arranged in the sub-boundaries against the background of the general grain reduction. Due to this fact, areas relatively free of defects appear within the grains. After the experimental drawing, the fraction of the HABs grows substantially both on account of very small fragmented grains less than  $3\text{ }\mu\text{m}$  in size and at the rate of relatively large grains that increase the grain-boundary angle in the course of deformation. Some segments of deformation-induced subboundaries within grains accumulated misorientation exceeding  $10^\circ$  thus transforming into HABs (several examples are arrowed in Fig. 3). This perhaps indicates a development of *dynamical* recrystallization, that is not ex-

pected for this material at ambient temperature. As follows from the comparison of Figs 3,c and 3,d, the LAB-to-HAB transformation was more pronounced in the drawn with shear material than that in the material processed by classical technology. This presumably explains faster grain refinement and thus higher strength.

Besides, electron backscatter diffraction allowed the analysis of grains of different types: deformed, substructural, recrystallized. The grains are classified as follows: 1 – a criterion of the grain selection is established (the misorientation angle is above  $10^\circ$ , being associated with the HABs); 2 – the threshold value of misorientation is selected that corresponds to the standard instrumental error ( $2^\circ$ ); 3 – if the average value of misorientation of the points within a grain exceeds the selected threshold value, the grain is identified as a deformed one; 4 – if the grain is composed of subgrains and the average value of misorientation within the subgrains does not exceed the threshold value but there is an excess between the subgrains, the grain is a substructural one; 5 – if the average misorientation within a grain does not exceed the selected threshold value, the grain is a recrystallized one.

In Figs. 4 and 5 the maps of crystallographic orientations and the grain types after different kinds of drawing are presented. The maps confirm the idea that the formed small grains (less of  $3\ \mu\text{m}$ ) are recrystallized. A possible mechanism of formation of this type of grains is fragmentation of coarse grains to the grain size

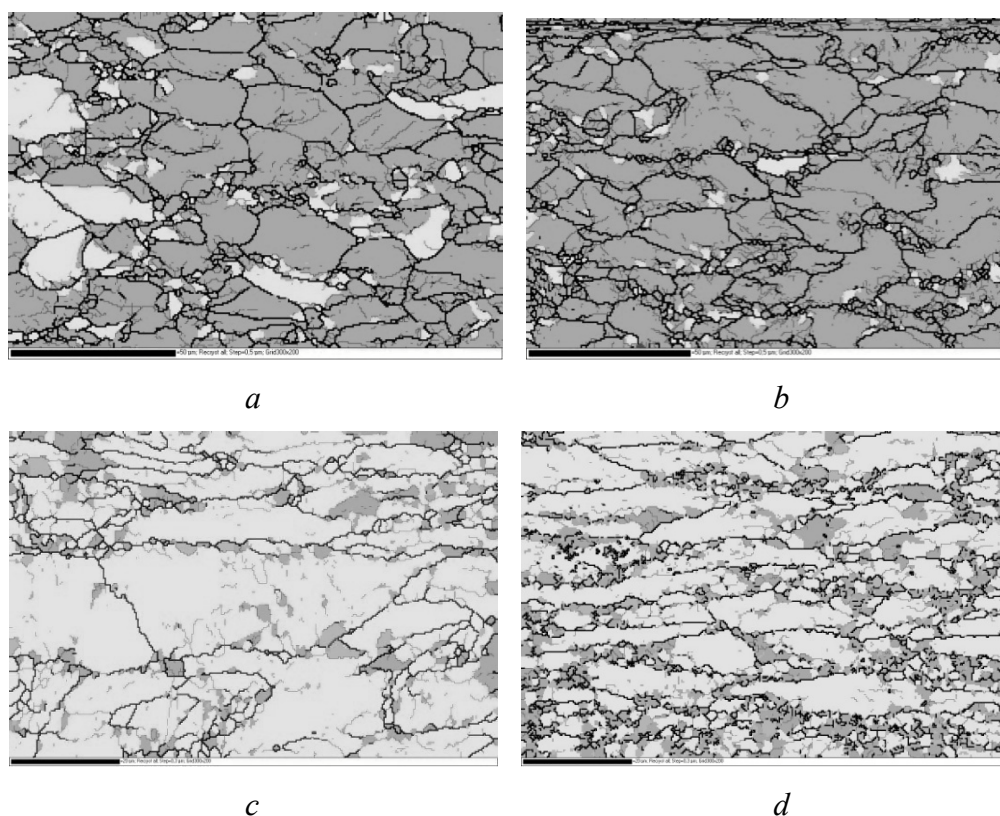


**Fig. 4.** Maps of the crystallographic orientations of low-carbon steel wire samples (longitudinal section), obtained by the classical technique (*a, c*) and by the experimental technique (*b, d*): *a, b* –  $\varnothing 5.0\ \text{mm}$  scale bar  $50\ \mu\text{m}$ ; *c, d* –  $\varnothing 3.9\ \text{mm}$  scale bar  $20\ \mu\text{m}$ .



down to 3  $\mu\text{m}$ . This type of grains should demonstrate structure imperfection due to a large amount of defects and related noticeable lattice distortion. However it has been established that the change of crystallographic orientations within the grains is stepwise, not smooth due to the bending of crystallographic planes (Fig. 4,*d*). In other words, the grains are structurally perfect, the lattice inside the small grains is not distorted. This fact characterizes the case of formation of deformed structure due to the grain boundary sliding (GBS) or GBS combined with dynamical recrystallization. A consequence of these processes is the change of the character of the grain boundaries from smooth to serrated and formation of incom-  
pleted HABs.

The data presented in Fig. 5,*c* and *d* count in favor of the last statement. After the drawing with the experimental technology, the amount of the recrystallized grains increases from 2.5 to 4.8% in comparison with the classical drawing technology. Besides, an increase in the fraction of the deformed grains is enhanced from 12.5 to 22%. The presence of recrystallized grains is an evidence of occurred mechanically activated dynamical recrystallization.

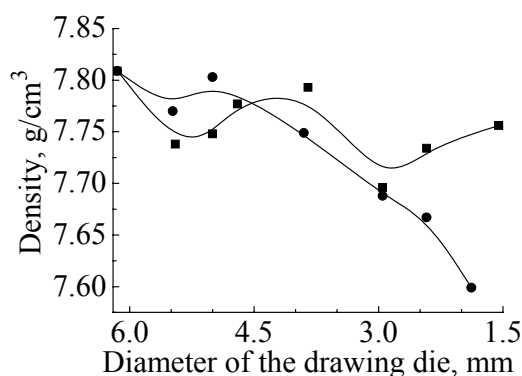


**Fig. 5.** Maps of the grain types in the samples of low-carbon steel wire samples (longitudinal section), obtained by the classical technique (*a*, *c*) and by the experimental technique (*b*, *d*): *a*, *b* –  $\varnothing 5.0$  mm scale bar 50  $\mu\text{m}$ ; *c*, *d* –  $\varnothing 3.9$  mm scale bar 20  $\mu\text{m}$ . The deformed, substructural and re-crystallized grains are marked middle gray, light gray and gray, respectively

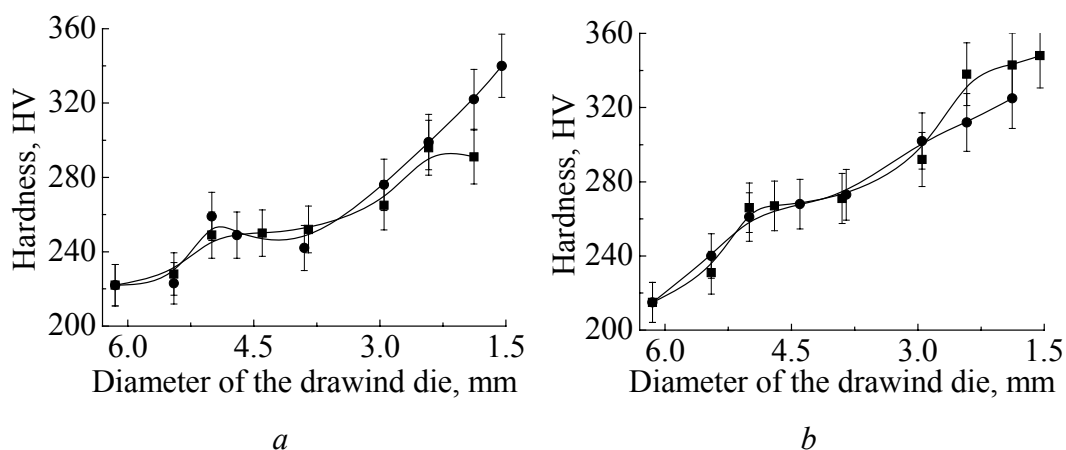
Thus, at high degree of deformation, the structure formed by the classical and experimental drawing technologies differs drastically. After the experimental processing, the grain is reduced more substantially. The experimental technology results in a noticeable increase in the fraction of small grains (less than 3  $\mu\text{m}$  in size) and a reduction in the fraction of large grains. A large amount of small grains with HABs is registered on the boundary.

The study of unetched specimens by optical metallography demonstrated that pores are formed when wire passes the first die with shear. These pores are healed to a large degree in the course of the subsequent drawing. This fact is confirmed by the data about the density (Fig. 6). The utilization of the second die with shear results in a process of density recovery up to the wire of small diameter  $\varnothing 1.55$ . On the whole, the density of the experimental drawn samples is substantially larger that provides high drawing ability without annealing.

The comparative analysis of the hardness tests has demonstrated that the hardness increases with decreasing the sample diameter after the classical and the experimental drawing as well (Fig. 7). The difference is that the hardness grows linearly after the classical drawing and the increase after the experimental drawing is stepwise. The linear increase of the hardness after the classical drawing is related to a decrease in the grain size and formed enhanced density of LABs and dislocations.



**Fig. 6.** Density of the wire from the low-carbon steel produced by different technologies



**Fig. 7.** Hardness of the wire from low-carbon steel produced by the classical (●) and the experimental (■) technologies: *a* – cross-section, *b* – longitudinal section

When using the experimental technology, an important specific feature is the fact that the hardness exceeds on about 300 HV than in classical drawing both in the longitudinal and the transversal diameter (starting from  $\varnothing 2.42$ ). This behavior of curves confirms certain progress in the processes that differs from occurring while the classical drawing. An increase in hardness after the experimental drawing is associated with an appearance of a large amount of small grains with high-angle boundaries. From author's opinions, this kind of the structure modification is a consequence of the development of dynamical recrystallization against the background of the persisting grain fragmentation during drawing. The nuclei of new grains appear and start growing at the boundaries of the deformed primary grains. When the size of new grains increases gradually, they become involved into the deformation process. As a result, their uniaxial shape becomes elongated and the lattice becomes distorted. Thus, the progressing dynamical recrystallization is associated with an increment of the hardness, not a decrease.

Stepwise increase in the hardness correlates with the enhanced density that can be explained by healing of pores and cavities. An explanation could be in change of the metal flow direction when the wire passes the conventional dies after a die with shear.

### Conclusions

Feasibility of drawing with shear for production of low-carbon steel wire was examined. As compared to conventional drawing technology, the new approach was shown to enhanced grain refinement, reduction of the structure anisotropy and thus imparted additional material strengthening. All of these benefits were attributed to a specific «twist» character of material flow.

1. At high degree of deformation, the structure formed by classical and experimental drawing differs drastically: the grain reduction is stronger in the course of experimental drawing processing. The experimental drawing technology results in an extensive increase in the fraction of small grains (less than 3  $\mu\text{m}$  in size) and a decrease in the fraction of large grains. A large amount of small grains with HABs is registered on the boundary.

2. Formation of this kind of grains is explained by the progress in competing processes of large grain fragmentation and dynamical recrystallization. The result is the change of the character of the grain boundaries from smooth to serrated ones and formation of incompleting HABs. Besides, it has been demonstrated that a certain part of small grains provides grain boundary sliding.

3. A specific feature of the experimental technology is a reduction of the structure anisotropy. This effect is related to the application of dies with shear that make the metal flow to change the direction.

4. When the wire passes the first shear die, pores are formed. The utilization of the second shear die results in progressing recovery of the samples density up to the level of a small-diameter wire  $\varnothing 1.55$ . This fact is associated with the change of the metal flow when the wire passes the conventional dies after the die with shear.

The work was done with the support of the economic contracts project #13-13 DonIPE NAS of Ukraine «Wire drawing technology to improve ductility without the use of the heat treatment».

1. *R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov*, Nanostructured materials produced by severe plastic deformation, Logos, Moscow (2000).
2. *Y. Estrin, A. Vinogradov*, Acta Mater. **61**, 782 (2013).
3. *E.G. Pashinska, M.M. Myshlyaev, S.Yu. Mironov, V.N. Varyukhin*, Phys. Met. Metallogr. **105**, 79 (2008).
4. *E. Pashinska, V. Varyukhin, S. Dobatkin, A. Zavdoveev*, Emerg. Mater. Res. **2**, 139 (2013).
5. *H. Hoppel, R. Valiev, Z. Metall.* **93**, 641 (2002).
6. *E.G. Astafurova, G.G. Zaharova, E.V. Najdenkin, G.I. Raab, P.D. Odesskij, S.V. Dobatkin*, Lett. Mater. **1**, 198 (2011).
7. *E. Astafurova, G. Zaharova, E. Najdenkin, S. Dobatkin, G. Raab*, Physics of Metals and Metallography **110**, 260 (2010).
8. *E. Pashinska, V. Varyukhin, M. Myshlaev, and A. Zavdoveev*, Adv. Eng. Mat. **16**, 26 (2014).
9. *M. Carruth, J. Allwood*, J. Mater. Proc. Technol. **212**, 1640 (2012).
10. *A. Samet-Meziou, A. Etter, T. Baudin, R. Penelle*, Mater. Sci. Eng. **A473**, 342 (2008).
11. *N. Kolbasnikov, O. Zotov, V. Duranichev*, Metall Treatm. **4**, 25 (2009).
12. *S. Jakovleva, S. Maharova*, Proc. of the Samara Scientific Center, Russian Academy of Sciences **12**, 589 (2010).
13. *E. Kireev, M. Shhuljak, A. Stoljarov*, Steel **3**, 56 (2009).
14. *Patent of RF № 2440865*, The method of plastic material structuring of long workpieces and device for its implementation, A.S. Matveev, R.A. Kazakov, Ju.S. Shumkina, V.V. Kurganskij, Application № 2010121631/02, 27.05.2010.
15. *E. Astafurova, G. Zaharova, E. Najdenkin, G. Raab, S. Dobatkin*, Phys. Mech. Mater. **13**, 91 (2010).
16. *A. Zakirova, R. Zaripova, V. Semenov*, Mech. Eng. and Mater. Sci. **11**, 123 (2012).
17. *Patent of RF № 2347633*, A method for producing ultrafine semifinished products by drawing shift, G.I. Raab, A.G. Raab, Application № 2007141899/02, 12.11.2007.
18. *E. Pashinska, V. Varyukhin, A. Maksakov, A. Maksakova, A. Tolpa, A. Makarova*, Fiz. Tekhn. Vysok. Davl. **24**, № 1, 120 (2014).
19. *Sun Kwang Hwanga, Hyun Moo Baek, Yong-Taek, Heon Son, Chul Min Bae, HoWon Lee*, J. Mater. Proc. Technol. **214**, 1398 (2014).
20. *Sun Kwang Hwang, Hyun Moo Baek, Il-Heon Son, Yong-Taek Im, Chul Min Bae*, Mater. Sci. Eng. **A579**, 118 (2013).
21. *Krzysztof Muszka, Lukasz Madej, Janusz Majta*, Mater. Sci. Eng. **A574**, 68 (2013).
22. *E. Pashinska, A. Maksakova, A. Zavdoveev, V. Tkachenko*, Influence of drawing with shear technology on the structure and properties of low-carbon wire, Mechanical Technologies And Structural Materials, Split, Croatia (2014), pp. 125–130.
23. *E.G. Pashinskaya, V.N. Varyukhin, A.A. Maksakova, A.I. Maksakov, A.A. Tolpa, A. Zavdoveev*, Effect of the technique of drawing with shear on the structure and the properties of low-carbon wires, arXiv:1408.0125 [cond-mat.mtrl-sci], 1–5.

*Е. Пашинская, А. Завдоев, В. Варюхин, В. Ткаченко, А. Максакова, И. Алексеенко*

## ВОЛОЧЕНИЕ СО СДВИГОМ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Разработана технология волочения со сдвигом для изготовления проволоки из малоуглеродистой стали без отжига. Установлено, что особенностью предлагаемой технологии являются снижение анизотропии структуры и увеличение ресурса пластичности. Этот эффект связан со сдвиговой деформацией, которая вызывает изменение направления течения металла.

**Ключевые слова:** волочение со сдвигом, структура, свойства, интенсивная пластическая деформация.

PACS: 72.80.Tm, 75.47.Lx, 61.72.Ji, 75.47.-m, 76.60.Lz

А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко,  
А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, Н.А. Леденев

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ , РЕЗИСТИВНЫЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ  
( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ) $_{1-x}$ ( $\text{LaCu}_2\text{O}_4$ ) $_x$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 19 октября 2015 года

*Рентгеноструктурным, резистивным, магнитным, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  и магниторезистивным (МР) методами исследована спеченная при 1240°C композиционная керамика ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ) $_{1-x}$ ( $\text{LaCu}_2\text{O}_4$ ) $_x$ . Показано, что медь перераспределяется между основной ромбоэдрической  $R\bar{3}c$  перовскитовой структурой и фазой  $\text{CuO}$ . Установлена корреляция между концентрационными изменениями параметра решетки и среднего ионного радиуса. Экспериментально определены молярные формулы перовскитовой структуры. Показано, что реальная структура является дефектной и содержит анионные и катионные вакансии, а также наноструктурные кластеры плоскостного типа. Обнаружен аномальный гистерезис магнитных свойств, обусловленный однонаправленной анизотропией. На основании анализа спектров ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  определены поля сверхтонкого взаимодействия и сделан вывод, что марганец в В-позициях находится в трех неэквивалентных состояниях в результате неоднородности его ближайшего окружения другими ионами и дефектами. Сильно выраженный МР-эффект туннельного типа обусловлен процессами туннелирования на мезоструктурных межкристаллитных границах.*

**Ключевые слова:** манганиты, композиционная керамика, структура перовскита, дефектность, фазовые переходы, магнитное упорядочение, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ , магниторезистивный эффект

*Рентгеноструктурним, резистивним, магнітним, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  та магніторезистивним (МР) методами досліджено спечену при 1240°C композиційну кераміку ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ) $_{1-x}$ ( $\text{LaCu}_2\text{O}_4$ ) $_x$ . Показано, що мідь перерозподіляється між основною ромбоєдрично спотвореною  $R\bar{3}c$  перовскитовою структурою та фазою  $\text{CuO}$ . Встановлено кореляцію між концентраційними змінами параметра решітки та середнього іонного радіуса. Експериментально визначено молярні формули перовскитової структури. Показано, що реальна структура є дефектною та містить аніонні й катіонні вакансії, а також наноструктурні кластери площинного типу. Виявлений аномальний гістерезис магнітних властивостей обумовлено односпрямованою анізотропією. На підставі аналізу*



*спектрів ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  визначено поля надтонкої взаємодії та зроблено висновок, що марганець у В-позиціях знаходиться в трьох нееквівалентних станах в результаті неоднорідності його найближчого оточення іншими іонами та дефектами. Сильно виражений МР-ефект тунельного типу обумовлено процесами тунелювання на мезоструктурних міжкристалічних границях.*

**Ключові слова:** манганіти, композиційна кераміка, структура перовскиту, дефектність, фазові переходи, магнітне упорядкування, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ , магніторезистивний ефект

## Введение

Одним из наиболее актуальных направлений физики конденсированного состояния как в научном, так и в прикладном плане является изучение сильнокоррелированных систем с конкурирующими типами взаимодействий, к которым относятся металлооксидные редкоземельные (РЗ) купраты [1] и манганиты [2] с дискуссионной природой высокотемпературной сверхпроводимости и колоссального МР-эффекта. Для этих металлооксидов, имеющих существенные различия функциональных свойств, характерен близкий структурный тип перовскитоподобной кристаллической решетки, в состав которой входят  $3d$ -ионы переменной валентности – ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{+}$  или ионы марганца  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Проводимость нормального состояния для некоторых составов высокотемпературных сверхпроводников, например  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [3], имеет такой же прыжковый характер «моттовского типа» [4] с проявлением МР-свойств магнитоупорядоченного состояния, как и в магниторезистивных РЗ-манганитах [5].

В зависимости от степени электронного или дырочного допирования [6] составы высокотемпературных сверхпроводников проявляют свойства либо «моттовского» изолятора, типичными представителями которого являются РЗ-манганиты с преобладающим характером сверхобменных взаимодействий, либо высокотемпературных сверхпроводников, к которым относятся РЗ-купраты с сильным электрон-фононным взаимодействием [7]. Необходимо также отметить, что в гранулированных высокотемпературных сверхпроводниках сверхпроводимость возникает в результате джозефсоновского туннелирования между микроскопическими сверхпроводящими гранулами, находящимися в несверхпроводящей матрице [8].

Имеется несколько работ [9–11], в которых исследовали влияние  $\text{Cu}$  на свойства РЗ-манганитоперовскитов. Практически отсутствуют сведения о влиянии РЗ-купратов на структуру и свойства РЗ-манганитов. Ввиду вышесказанного повышенный научный и практический интерес представляют создание и исследование композиционной керамики, состоящей из МР-матрицы РЗ-манганита, в которой находятся микроскопические гранулы РЗ-купрата. С целью получения и изучения таких композиционных керамических материалов с особыми функциональными свойствами была выполнена эта работа.

## 1. Методы получения и исследования образцов

Двустадийным твердофазным синтезом из порошковых смесей  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CuO}$  марок ЧДА при температурах синтеза  $t_{\text{synth}} = 850^\circ\text{C}$  (24 h) и  $870^\circ\text{C}$  (18 h) в режиме медленного нагрева и охлаждения на воздухе были получены два индивидуальных состава со структурой перовскита – лантан-стронциевый манганит  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$  и купрат лантана  $\text{LaCu}_2\text{O}_4$ . Композиционные керамические образцы различных составов  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  с концентрацией  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  и  $0.5$  были получены после смешивания полученных порошков в стехиометрическом соотношении, тщательного измельчения, прессования и последующего спекания их при температуре  $t_{\text{ann}} = 1240^\circ\text{C}$  (24 h).

Образцы исследовали следующими методами:

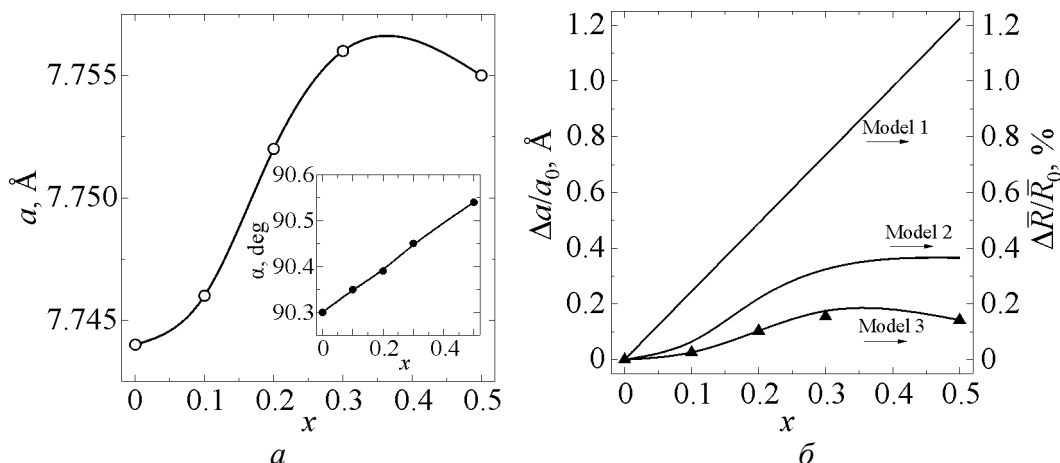
- 1) термогравиметрическим – определяли относительные изменения массы образцов за счет изменения содержания кислорода;
- 2) рентгеноструктурным в  $\text{Cu}$ -излучении на установке ДРОН-3 – устанавливали фазовый состав, тип структуры и ее параметры;
- 3) четырехконтактным резистивным – измеряли удельное сопротивление  $\rho$  в температурном интервале 77–400 K и температуру фазового перехода металл–полупроводник  $T_{\text{ms}}$ ;
- 4) магниторезистивным – определяли величину МР-эффекта:  $\text{MR} = \Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_H)/\rho$  в поле  $H = 5$  kOe и температурном интервале 77–400 K;
- 5) магнитным методом дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi_{\text{ac}}$  при частоте модуляционного поля  $f_{\text{ac}} = 600$  Hz напряженностью  $h_{\text{ac}} = 0.1$  Oe с учетом размагничивающего фактора  $N$  образца определяли абсолютные значения магнитной восприимчивости  $4\pi N\chi_{\text{ac}}$ , ее температурные  $4\pi\chi_{\text{ac}}(T)$  и полевые  $4\pi\chi_{\text{ac}}(H)$  зависимости, температуру фазового перехода ферро–парамагнетик  $T_C$ , температуру появления ферромагнитных (ФМ) корреляций  $T_C^{\text{onset}}$ , поле коэрцитивности  $H_c$  и содержание ферромагнитной фазы FM;
- 6) ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  методом «спинового эха» – устанавливали резонансную частоту, магнитное и валентное состояния ионов марганца, а также неоднородность его ближайшего магнитного окружения.

## 2. Результаты и их обсуждение

### 2.1. Структурные свойства

Согласно рентгеноструктурным данным керамические образцы  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  содержали в основном ромбоэдрическую  $R\bar{3}c$  перовскитовую структуру и следы  $\sim 5\%$   $\text{CuO}$  для  $x > 0.3$ .

Рост параметра  $a$  (при росте концентрации  $x$ ) от  $7.744$  Å ( $x = 0$ ) до  $7.755$  Å ( $x = 0.5$ ) (рис. 1,  $a$ ) можно объяснить замещением в  $B$ -позициях ионов  $\text{Mn}_{0.7}^{3+}$  ( $0.785$  Å) и  $\text{Mn}_{0.3}^{4+}$  ( $0.67$  Å) [12] со средним ионным радиусом  $\bar{R}_B = 0.75$  Å большими ионами  $\text{Cu}^{2+}$  ( $0.87$  Å) или, что менее вероятно, – ионами  $\text{Cu}^+$  ( $0.91$  Å).



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости:  $a$  – параметра решетки  $a$  (○) и степени ромбоэдрического искажения  $\alpha$  (●, вставка);  $b$  – относительных изменений параметра  $\Delta a/a_0$  (▲) и среднего ионного радиуса  $\Delta \bar{R}/\bar{R}_0$  для трех моделей дефектности (см. таблицу) ромбоэдрической  $R\bar{3}c$ -структуры твердых растворов  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$

Увеличение угла  $\alpha$  от  $90.30^\circ$  ( $x = 0$ ) до  $90.54^\circ$  ( $x = 0.5$ ) (см. вставку на рис. 1,а), т.е. повышение степени ромбоэдрического искажения, связано с кислородной нестехиометрией, т.е. с изменением концентрации анионных вакансий. Отдельный интерес представляет влияние концентрации  $x$  на дефектность кристаллической структуры манганит-лантан-стронций-медных перовскитов. При определении дефектности использовали установленный ранее механизм дефектообразования [13,14], основанный на возможности марганца находиться в виде суперпозиции разновалентных состояний  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$  [15,16].

В результате термической диссоциации при циклических изменениях температуры в процессе синтеза и спекания происходят циклические изменения содержания кислорода и валентности марганца. При нагреве в процессе восстановления марганца  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  образуются анионные вакансии  $V^{(a)}$ , а при охлаждении образцов с окислительным процессом  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  связано образование катионных вакансий  $V^{(c)}$  [17]. Учитывая такой механизм дефектообразования, определяли молярные формулы дефектной перовскитовой структуры (таблица). Расчет молярных формул  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  проводили для 3 моделей дефектности:

модель 1 – решетка не имеет вакансий, а содержит только в  $A$ -позициях сверхстехиометрический кластеризованный марганец  $\text{Mn}_A^{2+}$ ;

модель 2 – слабокластеризованная решетка содержит анионные  $V^{(a)}$  и катионные  $V^{(c)}$  вакансии, образовавшиеся вследствие циклических изменений содержания кислорода и валентности ионов марганца, и компенсация заряда для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  достигается только за счет образования анионных вакансий  $V^{(a)}$ ;

модель 3 – по своей сути соответствует условиям для модели 2, но с учетом того, что при замещении  $B$ -катионов марганца ионами меди  $\text{Cu}_{2x}^{2+}$  по-

нижение заряда катионной подрешетки компенсируется для одной половины ионов  $\text{Cu}_x^{2+}$  за счет изменения валентности марганца  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ , а для другой – за счет образования анионных вакансий  $V^{(a)}$ .

Согласование характеров концентрационных изменений (рис. 1,б) экспериментальных значений параметра решетки  $\Delta a/a_0$  и рассчитанных согласно [18] относительных изменений среднего ионного радиуса перовскитовой структуры  $\Delta \bar{R} / \bar{R}_0$  является критерием правомерности изложенных выше представлений о дефектности перовскитовой структуры, ее изменении при допировании и правильности определения молярных формул реальной структуры (таблица). Наиболее вероятной является модель 3, для которой практически отсутствуют расхождения между концентрационными изменениями  $\Delta a/a_0$  и  $\Delta \bar{R} / \bar{R}_0$ .

Таблица

**Молярные формулы реальной перовскитовой структуры**  
 **$(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  для различных моделей ее дефектности**

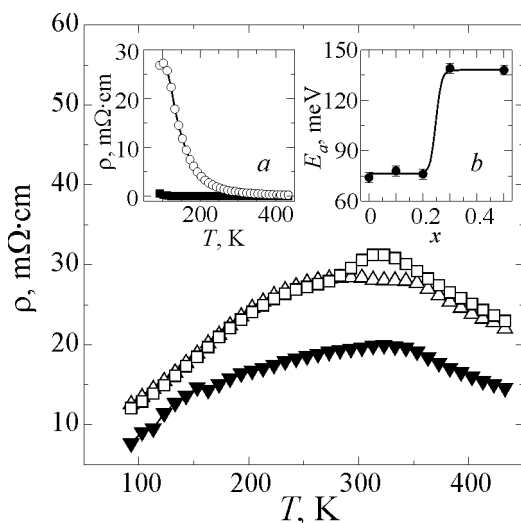
x	Мо- дель	Молярные формулы перовскитовой структуры	t	D, %	
				$V^{(c)}$	$V^{(a)}$
0	1	$\left\{ \text{La}_{0.6}^{3+} \text{Sr}_{0.3}^{2+} (\text{Mn}_{0.1}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.6}^{3+} \text{Mn}_{0.4}^{4+} \right]_B \text{O}_{3.0}^{2-}$	0.970	0	0
	2	$\left\{ \text{La}_{0.58}^{3+} \text{Sr}_{0.29}^{2+} (\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{\text{cl}} V_{0.09}^{(c)} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.70}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} V_{0.15}^{(a)}$	1.021	4.5	5.0
0.1	1	$\left\{ \text{La}_{0.64}^{3+} \text{Sr}_{0.27}^{2+} (\text{Mn}_{0.09}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.54}^{3+} \text{Mn}_{0.36}^{4+} \text{Cu}_{0.10}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.95}^{2-} V_{0.05}^{(a)}$	0.964	0	2.7
	2	$\left\{ \text{La}_{0.62}^{3+} \text{Sr}_{0.26}^{2+} \text{Mn}_{0.04}^{2+} V_{0.08}^{(c)} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.64}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{Cu}_{0.06}^{2+} V_{0.02}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2.81}^{2-} V_{0.19}^{(a)}$	1.004	5.0	6.3
	3	$\left\{ \text{La}_{0.62}^{3+} \text{Sr}_{0.26}^{2+} \text{Mn}_{0.04}^{2+} V_{0.08}^{(c)} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.62}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \text{Cu}_{0.06}^{2+} V_{0.02}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2.82}^{2-} V_{0.18}^{(a)}$	1.005	5.0	6.0
0.2	1	$\left\{ \text{La}_{0.68}^{3+} \text{Sr}_{0.24}^{2+} (\text{Mn}_{0.08}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.48}^{3+} \text{Mn}_{0.32}^{4+} \text{Cu}_{0.20}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.90}^{2-} V_{0.10}^{(a)}$	0.959	0	3.3
	2	$\left\{ \text{La}_{0.66}^{3+} \text{Sr}_{0.22}^{2+} \text{Mn}_{0.04}^{2+} V_{0.08}^{(c)} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.56}^{3+} \text{Mn}_{0.25}^{4+} \text{Cu}_{0.17}^{2+} V_{0.02}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2.76}^{2-} V_{0.24}^{(a)}$	0.996	5.0	8.0
	3	$\left\{ \text{La}_{0.66}^{3+} \text{Sr}_{0.22}^{2+} \text{Mn}_{0.04}^{2+} V_{0.08}^{(c)} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.50}^{3+} \text{Mn}_{0.31}^{4+} \text{Cu}_{0.17}^{2+} V_{0.02}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	0.999	5.0	7.0
0.3	1	$\left\{ \text{La}_{0.72}^{3+} \text{Sr}_{0.21}^{2+} (\text{Mn}_{0.07}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.42}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{Cu}_{0.30}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} V_{0.15}^{(a)}$	0.953	0	5.0
	2	$\left\{ \text{La}_{0.72}^{3+} \text{Sr}_{0.21}^{2+} V_{0.07}^{(c)} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.52}^{3+} \text{Mn}_{0.18}^{4+} \text{Cu}_{0.30}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.73}^{2-} V_{0.27}^{(a)}$	0.994	3.5	9.0
	3	$\left\{ \text{La}_{0.72}^{3+} \text{Sr}_{0.21}^{2+} V_{0.07}^{(c)} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.44}^{3+} \text{Mn}_{0.26}^{4+} \text{Cu}_{0.30}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.77}^{2-} V_{0.23}^{(a)}$	0.999	3.5	7.7
0.5	1	$\left\{ \text{La}_{0.80}^{3+} \text{Sr}_{0.15}^{2+} (\text{Mn}_{0.05}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.30}^{3+} \text{Mn}_{0.20}^{4+} \text{Cu}_{0.50}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.75}^{2-} V_{0.25}^{(a)}$	0.942	0	8.3
	2	$\left\{ \text{La}_{0.79}^{3+} \text{Sr}_{0.15}^{2+} V_{0.06}^{(c)} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.41}^{3+} \text{Mn}_{0.11}^{4+} \text{Cu}_{0.48}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.65}^{2-} V_{0.35}^{(a)}$	0.976	3.0	11.7
	3	$\left\{ \text{La}_{0.79}^{3+} \text{Sr}_{0.15}^{2+} V_{0.06}^{(c)} \right\}_A \left[ \text{Mn}_{0.29}^{3+} \text{Mn}_{0.23}^{4+} \text{Cu}_{0.48}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.71}^{2-} V_{0.29}^{(a)}$	0.983	3.0	9.7

Заслуживает внимания тот факт, что фактор толерантности  $t = (\bar{R}_A + R_X) / (\sqrt{2}(\bar{R}_B + R_X))$  [19] стремится к единице с ростом дефектности структуры  $D$ , т.е. с увеличением концентрации катионных  $V^{(c)}$  и анионных  $V^{(a)}$  вакансий. Неравенство  $t < 1$  означает, что радиус  $A$ -позиции больше среднего радиуса  $A$ -катиона и  $A$ -катион свободно перемещается в пространстве, в результате чего структура становится менее устойчивой. Для повышения устойчивости структура твердых растворов  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  при синтезе становится дефектной, причем до такой концентрации  $V^{(a)}$  и  $V^{(c)}$ , при которой фактор толерантности  $t \rightarrow 1$ .

Повышение степени ромбоэдрического искажения, с которой связана кислородная нестехиометрия и концентрация анионных вакансий, происходит вследствие нарушения равномерного распределения ионов и дефектов, а также в результате плоскостного наноструктурного расслоения. Такая наноструктурная неоднородность должна проявиться в «размытии» резистивных и магнитных фазовых переходов.

## 2.2. Резистивные свойства

На температурных зависимостях удельного сопротивления  $\rho$  керамики  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  (рис. 2) для составов с  $x = 0, 0.1$  и  $0.2$  наблюдается фазовый переход металл–полупроводник при температуре  $T_{\text{ms}} \approx 325$  К, которая слабо зависит от концентрации  $x$ . Для  $x = 0.3$  и  $0.5$  фазовый переход при  $T_{\text{ms}} = 77\text{--}400$  К отсутствует, и на зависимостях  $\rho(T)$  наблюдается только полупроводниковый тип проводимости. Такое поведение резистивных свойств для больших значений  $x$  обусловлено высокими концентрациями анионных вакансий  $V^{(a)}$  и содержания меди в  $B$ -позициях (таблица), нарушающих двойной обмен  $\text{Mn}_B^{3+}(3d^4) - \text{O}^{2-}(2p^6) - \text{Mn}_B^{4+}(3d^3)$ . Тенденция к уменьшению удельного сопротивления  $\rho$  при изменении  $x$  от 0 до 0.1 и его минимальные значения для  $x = 0.1$  связаны с изменением соотношения  $\text{Mn}_B^{3+} / \text{Mn}_B^{4+}$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  ( $\Delta$  –  $x = 0$ ,  $\nabla$  –  $0.1$ ,  $\square$  –  $0.2$ ; вставка  $a$ :  $\blacksquare$  –  $0.3$ ,  $\circ$  –  $0.5$ ) и концентрационные изменения энергии активации  $E_a$  (вставка  $b$ ) композиционной керамики  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$

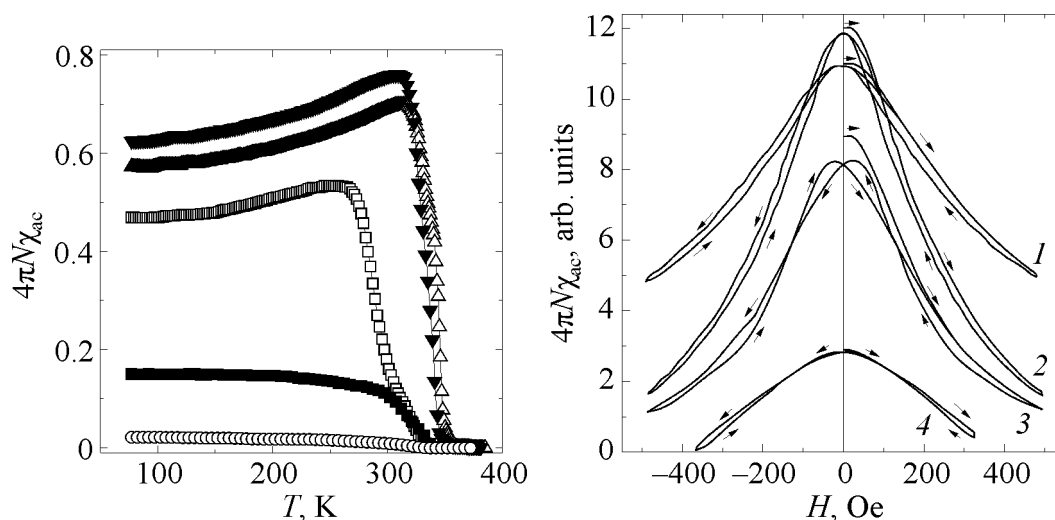
при неизовалентном замещении катионов марганца ионами  $\text{Cu}_B^{2+}$ . Данный вывод подтверждают результаты магнитных измерений (см. рис. 3), свидетельствующие о максимальном количестве ФМ-фазы и, следовательно, о большем вкладе двойного обмена в установление магнитного порядка в образце с  $x = 0.1$ . Резкое увеличение в  $\sim 1000$  раз удельного сопротивления  $\rho$  для составов с  $x = 0.3$  и  $0.5$  (см. вставку *a* на рис. 2) обусловлено нарушением вакансиями и ионами меди высокочастотного двойного обмена [10,20].

Отдельный интерес представляет концентрационная зависимость энергии активации  $E_a$  (см. вставку *b* на рис. 2), рассчитанная согласно [15] для полупроводниковой области из уравнения диффузионного типа  $\rho(T) \sim T \exp(E_a/k_B T)$  [4]. Увеличение  $E_a$  с ростом концентрации  $x$  от 74 meV ( $x = 0$ ) до 138 meV ( $x = 0.5$ ) вызвано нарушением ионами  $\text{Cu}_B^{2+}$  и вакансиями высокочастотного электронного обмена, что подтверждает понижение электропроводности.

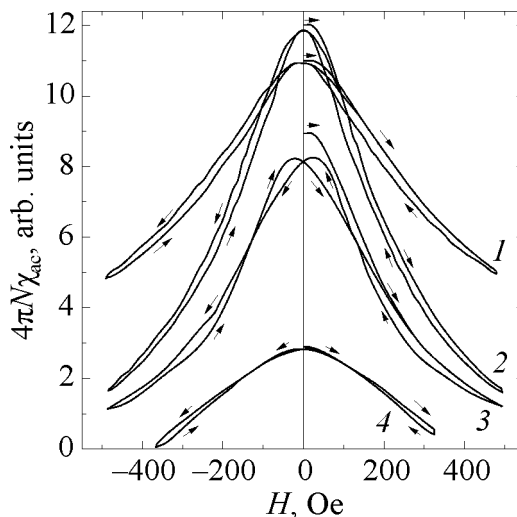
### 2.3. Магнитные свойства

Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости  $4\pi\chi_{ac}(T)$  (рис. 3) свидетельствуют о наличии в образцах  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  с концентрацией  $x = 0, 0.1, 0.2$  и  $0.3$  фазового перехода ферро–парамагнетик. Температура Кюри  $T_C$ , определенная по максимальному значению магнитной восприимчивости на зависимостях  $4\pi\chi_{ac}(T)$ , и температура появления ФМ-корреляций  $T_C^{\text{onset}}$ , при которой  $4\pi\chi_{ac}(T_C^{\text{onset}}) \rightarrow 0$ , определяют ширину ФМ-перехода  $\Delta T_C = T_C - T_C^{\text{onset}}$ . С ростом концентрации  $x$  температура Кюри  $T_C$  и ширина перехода  $\Delta T_C$  понижаются от 325–350 K ( $x = 0$ ) до 260–330 K ( $x = 0.2$ ). При температурах ниже  $T_C$  в магнитное состояние этих образцов заметный вклад вносит и антиферромагнетизм, что видно из наклона температурных зависимостей  $4\pi\chi_{ac}(T)$  в области низких температур для  $x = 0, 0.1$  и  $0.2$ . Такое поведение связано с наличием в ФМ-матрице перовскитовой структуры антиферромагнитного кластера, образованного ионами  $\text{Mn}_A^{2+}$  (см. таблицу) [17]. Для образца с  $x = 0.3$  характерно наличие мезоскопического фазового расслоения при сравнительно малом содержании составляющей ферромагнитной фазы FM. С повышением концентрации  $x$  от 0 до 0.1 наблюдается увеличение FM при  $T_C$  от 70 до 76%, а при  $x = 0.2$  – ее резкое падение до 53% с дальнейшим уменьшением до 17% ( $x = 0.3$ ) и 2% ( $x = 0.5$ ). Наблюдаемый максимум FM = 76% в образце с  $x = 0.1$  коррелирует с его минимальным сопротивлением (см. рис. 2), что является подтверждением усиления двойного обмена в этом образце с оптимальным соотношением 2:1 разновалентных ионов марганца  $\text{Mn}_B^{3+}/\text{Mn}_B^{4+}$  (см. таблицу).

На полевых зависимостях магнитной восприимчивости  $4\pi N\chi_{ac}(H)$  при температуре  $T = 77$  K в образце с концентрацией  $x = 0.2$  обнаружен аномальный магнитный гистерезис (рис. 4). Поле коэрцитивности  $H_c$  с увеличением  $x$



**Рис. 3.** Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости  $4\pi N\chi_{ac}$  композиционной керамики  $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$  для  $x = 0$  ( $\Delta$ ),  $0.1$  ( $\blacktriangledown$ ),  $0.2$  ( $\square$ ),  $0.3$  ( $\blacksquare$ ),  $0.5$  ( $\circ$ )

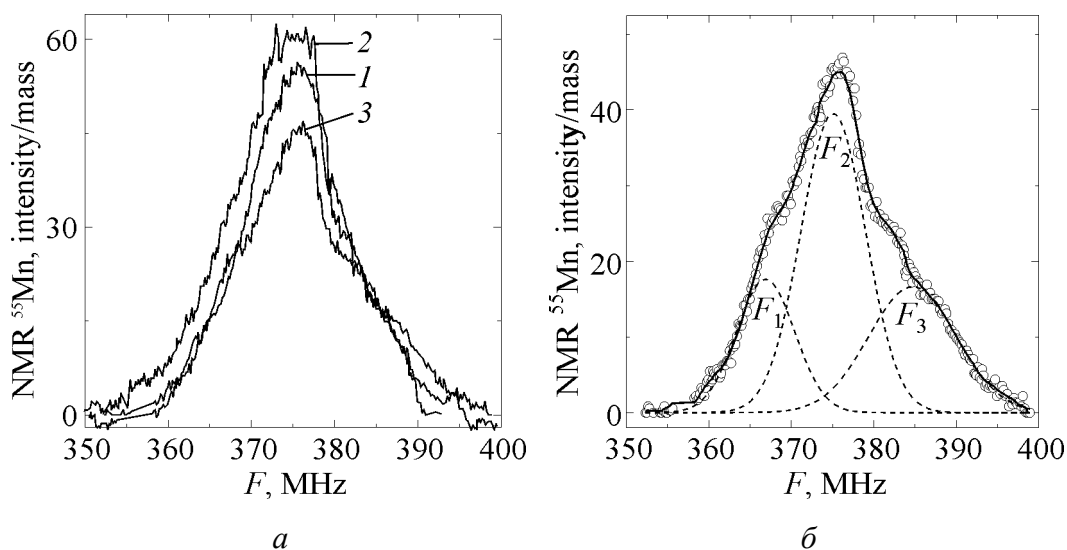


**Рис. 4.** Гистерезис магнитной восприимчивости  $4\pi N\chi_{ac}(H)$  при  $T = 77$  К композиционной керамики  $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$  для  $x = 0$  (1),  $0.1$  (2),  $0.2$  (3),  $0.3$  (4)

изменяется от  $+12 \pm 1$  Ое ( $x = 0$ ) до  $-2 \pm 1$  Ое ( $x = 0.1$ ),  $-23 \pm 1$  Ое ( $x = 0.2$ ) и  $+10 \pm 1$  Ое ( $x = 0.3$ ). Появление отрицательного значения  $H_c$  при  $x = 0.2$  является результатом наноструктурной плоскостной кластеризации, возникающей в результате наличия в матричной перовскитовой ФМ-структуре плоскостного АФМ-кластера, образованного ионами  $Mn_A^{2+}$  с пониженным анионными вакансиями  $V^{(a)}$  координационным числом [21]. Появление аномального гистерезиса вызвано однонаправленной обменной анизотропией [22]. Такой аномальный гистерезис ранее наблюдали в кобальтитах [23], ферритах [24] и манганитах [25].

#### 2.4. ЯМР $^{55}Mn$ и магниторезистивные свойства

Ценную информацию о локальной магнитной неоднородности представляют спектры ЯМР  $^{55}Mn$ , снятые при  $T = 77$  К (рис. 5,а) для составов  $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$  с  $x = 0, 0.1, 0.2$ . Повышение нормированной на массу образцов интенсивности ЯМР-сигнала с ростом концентрации  $x$  от 0 до 0.1 согласуется с увеличением количества ФМ-фазы от  $FM = 57\%$  ( $x = 0$ ) до  $62\%$  ( $x = 0.1$ ) по данным температурных зависимостей восприимчивости (см. рис. 3). Широкие асимметричные спектры свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене  $Mn^{3+}(3d^4) \leftrightarrow O^{2-}(2p^6) \leftrightarrow Mn^{4+}(3d^3)$ . Компьютерное разложение ЯМР-спектра образца с  $x = 0.2$  и основной резонансной частотой  $F_0 = 375.4$  МГц на 3 составляющие (рис. 5,б) подтверждает локальную магнитную и валентную неоднородности состояний ионов марганца. Усредненные значения валентности  $\omega$  и магнитного момента  $\mu$  ионов марганца, на ядрах которых в результате поляризационных эффектов

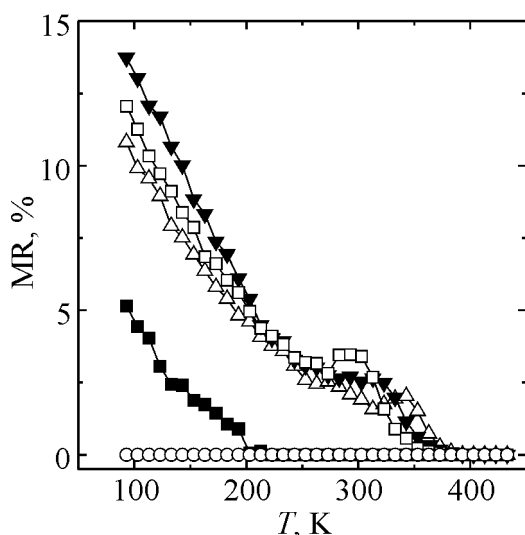


**Рис. 5.** Спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  композиционной керамики  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  при  $T = 77\text{ K}$  (а: 1 –  $x = 0$ , 2 – 0.1, 3 – 0.2) и компьютерное разложение ЯМР-спектра для состава с  $x = 0.2$  (б:  $F_0 = 375.4\text{ MHz}$ ,  $F_1 = 366.9\text{ MHz}$ ,  $F_2 = 375.1\text{ MHz}$ ,  $F_3 = 384.7\text{ MHz}$ ;  $H_{\text{HF}}(F_1) = 347.6\text{ kOe}$ ,  $H_{\text{HF}}(F_2) = 355.3\text{ kOe}$ ,  $H_{\text{HF}}(F_3) = 364.4\text{ kOe}$ )

и дипольных взаимодействий возникает эффективное локальное поле сверхтонкого взаимодействия  $H_{\text{HF}}$ , определены из условия резонанса  $2\pi F = \gamma H_{\text{HF}}$  для каждой компоненты разложения ЯМР-спектра (см. рис. 5, б), где  $F$  – резонансная частота,  $\gamma = 1055.59\text{ (s}\cdot\text{Oe)}^{-1}$  – гиромагнитное отношение для ядер  $^{55}\text{Mn}$  [26].

Появление составляющей спектра с пониженной резонансной частотой  $F_1 = 366.9 \pm 0.5\text{ MHz}$  обусловлено поглощением энергии высокочастотного электромагнитного поля ядрами ионов марганца повышенной валентности  $\omega_1 = +3.5$  со средним значением магнитного момента  $\mu(\text{Mn}^{3.5+}) = 4.37\mu_{\text{B}}$ , в окружении которых из принципа локальной электронейтральности находятся катионные вакансии  $V^{(c)}$  и ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Центральный пик с резонансной частотой  $F_2 = 375.1 \pm 1.2\text{ MHz}$  связан с ионами  $\text{Mn}^{3.39+}$  с магнитным моментом  $\mu(\text{Mn}^{3.39+}) = 4.50\mu_{\text{B}}$ , находящимися в состоянии высокочастотного двойного обмена. Эти ионы занимают  $B$ -позиции бездефектной перовскитовой структуры, в ближайшем окружении которых находятся преимущественно ионы  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Высокочастотный спектр с  $F_3 = 384.7 \pm 0.5\text{ MHz}$  обусловлен частичной локализацией ионов марганца с пониженной усредненной валентностью  $\text{Mn}^{3.28+}$  и магнитным моментом  $\mu(\text{Mn}^{3.28+}) = 4.61\mu_{\text{B}}$ , в ближайшем окружении которых находятся анионные вакансии  $V^{(a)}$ . Необходимо отметить, что усредненная валентность марганца в манганитах с двойным обменом означает вероятность локализации  $e_g$ -электрона на  $B$ -позиции марганца. При расчете усредненной валентности марганца  $\text{Mn}^{\omega+}$  за резонансные частоты локализованных состояний  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  принимали значения 320 и 410 MHz соответственно [21]. Для каждой из трех частот  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F_3$  были





**Рис. 6.** Температурные зависимости магниторезистивного эффекта MR в поле  $H = 5$  kOe композиционной керамики  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  для  $x = 0$  ( $\Delta$ ),  $0.1$  ( $\blacktriangledown$ ),  $0.2$  ( $\square$ ),  $0.3$  ( $\blacksquare$ ),  $0.5$  ( $\circ$ )

наблюдением у них колоссального МР-эффекта. На температурных зависимостях  $\text{MR}(T)$  керамики  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  в магнитном поле  $H = 5$  kOe для  $x = 0$ – $0.3$  наблюдается МР-эффект (рис. 6), причем он сравнительно слабо выражен при температуре пика МР-эффекта  $T_p$  вблизи температур фазовых переходов  $T_{\text{ms}}$  и  $T_C$  и значительно сильнее проявляется в низкотемпературной области. Магниторезистивный эффект при  $T_p$  связан с рассеянием на внутрикристаллитных магнитных неоднородностях наноструктурированной кристаллической перовскитовой структуры и принимает минимальные значения  $\sim 2\%$  для состава с  $x = 0$ . Низкотемпературный туннельный тип магнитосопротивления связан с туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах, протяженность которых зависит от размера межкристаллитных зон [27], повышается с понижением температуры и принимает максимальные значения 12–14% при  $T = 77$  K для составов с  $x = 0.1$  и  $0.2$ .

### Выводы

Из анализа результатов экспериментальных исследований, выполненных рентгеноструктурным, термогравиметрическим, резистивным, магнитным, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  и МР-методами, по влиянию состава на структуру, ее дефектность, фазовый состав и свойства композиционной керамики  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  сделаны следующие выводы.

С ростом концентрации  $x$  параметры основной ромбоэдрически искаженной  $R\bar{3}c$  перовскитовой фазы увеличиваются от  $a = 7.744$  Å и  $\alpha = 90.30^\circ$  ( $x = 0$ ) до  $a = 7.756$  Å и  $\alpha = 90.45^\circ$  ( $x = 0.3$ ) вследствие замещения меньших  $B$ -катионов

рассчитаны эффективные локальные поля сверхтонкого взаимодействия  $H_{\text{HF}}(F_1) = 347.6 \pm 0.5$  kOe,  $H_{\text{HF}}(F_2) = 355.3 \pm 1.1$  kOe и  $H_{\text{HF}}(F_3) = 364.4 \pm 0.5$  kOe. Три различных значения  $H_{\text{HF}}$ , полученные для одной  $B$ -позиции перовскитовой структуры, свидетельствуют, как минимум, о трех неэквивалентных позициях марганца с различными валентными, электронными и магнитными состояниями. Появление неэквивалентных состояний Mn происходит в результате неоднородности его ближайшего окружения другими ионами и точечными дефектами вакансионного типа.

Допированные манганит-лантановые перовскиты вызывают повышенный интерес в связи с проявлением

марганца  $\text{Mn}^{3+}$  (0.785 Å) и  $\text{Mn}^{4+}$  (0.67 Å) большими ионами  $\text{Cu}^{2+}$  (0.87 Å) и в результате повышения концентрации анионных вакансий  $V^{(a)}$ . Дальнейший рост  $x$  до 0.5 приводит к появлению и увеличению количества другой фазы – оксида меди  $\text{CuO}$ . С учетом механизма дефектообразования определены молярные формулы реальной структуры  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ . Реальная перовскитовая структура является дефектной и вместе с ионами марганца, находящимися в состоянии переменной валентности, содержит точечные дефекты вакансионного типа – анионные  $V^{(a)}$  и катионные  $V^{(c)}$  вакансии. Согласование концентрационных зависимостей относительных изменений параметра  $\Delta a/a_0$  и рассчитанного с учетом дефектности структуры среднего ионного радиуса  $\Delta \bar{R}/\bar{R}_0$  подтверждает вывод о дефектности перовскитовой структуры и ее сложном характере, связанном с проявлением наноструктурной плоскостной кластеризации.

Из анализа температурных зависимостей удельного сопротивления сделан вывод о наличии фазового перехода металл–полупроводник при температуре  $T_{\text{ms}}$  в образцах с  $x = 0, 0.1$  и  $0.2$ . Немонотонный характер изменения  $\rho(T)$  и минимальные значения удельного сопротивления  $\rho$  для  $x = 0.1$  вызваны изменением вклада «двойного обмена» в перенос заряда за счет изменения соотношения  $\text{Mn}_B^{3+}/\text{Mn}_B^{4+}$  при неизовалентном замещении  $B$ -катионов марганца ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Резкое понижение проводимости и увеличение энергии активации  $E_a$  для образцов с  $x > 0.2$  обусловлены ростом количества другой менее проводящей фазы  $\text{CuO}$  и нарушением ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и вакансиями высокочастотного электронного двойного обмена.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости слабо допированных образцов с  $x = 0–0.3$  свидетельствуют о наличии фазового перехода ферро–парамагнетик при  $T_c$ , температура которого и количество ФМ-фазы понижаются с ростом концентрации  $x$ . Для состава с  $x = 0.2$  при температуре  $T = 77$  К обнаружен аномальный магнитный гистерезис, появление которого связано с наноструктурной плоскостной кластеризацией и обусловлено действием однонаправленной обменной анизотропии.

Широкие асимметричные спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене  $\text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(2p^6) \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}(3d^3)$  и подтверждают локальную магнитную и валентную неоднородности состояний ионов марганца. Найдены средние значения валентности ионов марганца  $\omega = +(3.5–3.28)$  с магнитным моментом  $\mu = (4.37–4.61)\mu_B$ . Определены три различных значения эффективного локального поля сверхтонкого взаимодействия  $H_{\text{HF}} = 347.6, 355.3$  и  $364.4$  kOe для одной  $B$ -позиции перовскитовой структуры, которые свидетельствуют, как минимум, о трех неэквивалентных позициях марганца с различными валентными, электронными и магнитными состояниями. Появление неэквивалентных состояний Mn происходит в результате неоднородности его ближайшего окружения другими ионами и точечными дефектами вакансионного типа.

В образцах с  $x = 0, 0.1, 0.2$  и  $0.3$  наблюдаются два типа МР-эффекта. Первый тип, слабо выраженный, наблюдается вблизи температур фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$  и связан с процессами рассеяния на внутрикристаллитных магнитных неоднородностях. Второй тип, более существенный, имеет туннельный характер, обусловлен рассеянием на мезоструктурных межкристаллитных границах и повышается с понижением температуры до 12–14% для составов с  $x = 0.1$  и  $0.2$ .

1. *E. Dagotto*, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
2. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
3. *B.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, V.N. Savitsky, A.S. Panfilov, I.S. Braude, A.V. Bondarenko*, Low Temp. Physics **30**, 551 (2004).
4. *N.F. Mott*, Adv. Phys. **50**, 865 (2001).
5. *Э.А. Нейфельд, Н.А. Угрюмова, В.Е. Архипов, А.В. Королев, С.Ф. Дубинин, Я.М. Муковский*, ФТТ **55**, 2227 (2013).
6. *Y. Kohsaka, C. Taylor, K. Fujita, A. Schmidt, C. Lupien, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, J.C. Davis*, Science **315**, 1380 (2007).
7. *K.M. Shen, J.C. Davis*, Materials Today **11**, 14 (2008).
8. *K.M. Lang, V. Madhavan, J.E. Hoffman, E.W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis*, Nature **415**, 412 (2002).
9. *G. De Marzi, Z.V. Popović, A. Cantarero, Z. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, J. Bok, F. Sapina*, Phys. Rev. **B68**, 064302-1 (2003).
10. *A.I. Tovstolytkin, A.N. Pogorilyi, A.G. Belous, O.Z. Yanchevski*, Low Temp. Physics **27**, 500 (2001).
11. *В. Захвалинский, А. Laskhul, E. Lahderanta, M. Savitskiy, E. Пилюк, М. Шахов*, ФТТ **55**, 61 (2013).
12. *R.D. Shannon*, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
13. *В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев*, Неорг. материалы **35**, 1509 (1999).
14. *А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, Б.М. Эфрос, В.П. Комаров, Л.Г. Гусакова*, Металлоф. новейшие технол. **32**, 487 (2010).
15. *В.П. Пащенко, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий, А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, Г.Г. Левченко*, ЖЭТФ **141**, 572 (2012).
16. *R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, V.N. Stamov, Yu.P. Stepanov, V.S. Zakhvalinskii*, J. Phys. Chem. Solids **64**, 2313 (2003).
17. *A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, V.K. Prokopenko, A.A. She-myakov, G.G. Levchenko, N.E. Pismenova, V.V. Kitaev, Yu.M. Gufan, A.G. Sil'cheva, V.P. Dyakonov*, J. Magn. Magn. Mater. **369**, 122 (2014).
18. *A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, Yu.S. Prylipko, N.A. Ledenev, G.G. Levchenko, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, Acta Materialia **70**, 218 (2014).
19. *J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molna*, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
20. *R.I. Dass, J.B. Goodenough*, Phys. Rev. **B67**, 014401-1 (2003).

21. А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, А.Г. Сильчева, Ю.Ф. Ревенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.П. Комаров, В.Я. Сычева, С.В. Горбань, С.В. Погребняк, ФТТ **54**, 720 (2012).
22. J. Nogues, I.K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1999).
23. W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, Phys. Rev. **102**, 1413 (1956).
24. К.П. Белов, УФН **169**, 797 (1999).
25. В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.П. Пащенко, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, Н.В. Давыдейко, В.Я. Сычева, В.П. Дьяконов, А.В. Климов, Г. Шимчак, ФНТ **29**, 380 (2003).
26. G.H. Fuller, J. Phys. Chem. Ref. Data **5**, 835 (1976).
27. A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, K.I. Kugel, M.Yu. Kagan, I.V. Brodsky, J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 296 (2003).

A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, V.K. Prokopenko, A.A. Shemyakov,  
A.G. Sil'cheva, M.O. Liedienov

# STRUCTURE, PHASE TRANSITIONS, NMR $^{55}\text{Mn}$ , RESISTIVE AND MAGNETIC PROPERTIES OF COMPOSITE CERAMICS $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$

The composite ceramics  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  sintered at 1240°C has been investigated by X-ray diffraction, resistive, magnetic, NMR  $^{55}\text{Mn}$  and magnetoresistive methods. It has been found out that copper is redistributed between the main rhombohedral  $R\bar{3}c$  perovskite structure and  $\text{CuO}$ -phase. The correlation between concentration changes of lattice parameter and average ionic radius has been established. Molecular formulas of perovskite structure have been experimentally determined. It has been shown that the real structure is, in fact, defective and contains anionic and cationic vacancies, as well as nanostructured clusters of planar type. An anomalous hysteresis of magnetic properties due to the unidirectional anisotropy has been found. On the basis of NMR spectra  $^{55}\text{Mn}$  analysis hyperfine interaction fields have been determined and made a conclusion that manganese in the  $B$ -sites appears in 3 non-equivalent states as a result of its environment heterogeneity by other ions and defects. Strongly expressed magnetoresistive effect of tunnel type is caused by tunneling processes on mesostructural grain boundaries.

**Keywords:** manganites, composite ceramics, perovskite structure, defects, phase transitions, magnetic ordering, NMR  $^{55}\text{Mn}$ , magnetoresistive effect

**Fig. 1.** Concentration dependences:  $a$  – the lattice parameter  $a$  ( $\circ$ ) and the degree of rhombohedral distortion  $\alpha$  ( $\bullet$ , inset);  $\delta$  – the relative parameter changes  $\Delta a/a_0$  ( $\blacktriangle$ ) and the average ionic radius  $\bar{R}/\bar{R}_0$  for three models (see Table) of rhombohedral structure defects of the  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  solid solutions

**Fig. 2.** Temperature dependences of resistance  $\rho$  ( $\Delta$  –  $x = 0$ ,  $\blacktriangledown$  – 0.1,  $\square$  – 0.2; insert  $a$ :  $\blacksquare$  – 0.3,  $\circ$  – 0.5) and concentration changes of the activation energy  $E_a$  (insert  $\delta$ ) of the  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$  composite ceramics

**Fig. 3.** Temperature dependences of absolute differential magnetic susceptibility  $4\pi N\chi_{ac}$  of the  $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$  composite ceramics

**Fig. 4.** Hysteresis of magnetic susceptibility  $4\pi N\chi_{ac}(H)$  at  $T = 77$  K of the  $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$  composite ceramics for  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$

**Fig. 5.**  $^{55}Mn$  NMR spectra of the  $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$  composite ceramics at  $T = 77$  K (*a*: 1 –  $x = 0$ , 2 – 0.1, 3 – 0.2) and computer decomposition of NMR spectra for the sample with  $x = 0.2$  (*b*)

**Fig. 6.** Temperature dependences of magnetoresistance effect MR in the field  $H = 5$  kOe of the  $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$  composite ceramics

PACS: 72.15.Jf

В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, С.М. Соловьев

## ТЕРМОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ НА ОСНОВЕ SmS ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Статья поступила в редакцию 21 июля 2015 года

*Рассмотрен термовольтаический эффект в объемной гетероструктуре на основе сульфида самария (SmS) с составом  $Sm_{1-x}Eu_xS$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Измерения произведены при температурах 300–450 К и давлениях до 500 МПа. Установлено, что величина эффекта уменьшается при воздействии давления. Влияние давления объясняется уменьшением энергетических зазоров между донорными уровнями и дном зоны проводимости в SmS, а также понижением концентрации примесных донорных уровней под действием давления.*

**Ключевые слова:** сульфид самария, гетероструктура, высокие давления, термовольтаический эффект

*Розглянуто термовольтаїчний ефект в об'ємній гетероструктурі на основі сульфиду самарію (SmS) зі складом  $Sm_{1-x}Eu_xS$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Вимірювання проведені при температурах 300–450 К і тисках до 500 МПа. Встановлено, що величина ефекту зменшується при впливі тиску. Вплив тиску пояснюється зменшенням енергетичних зазорів між донорними рівнями і дном зони провідності в SmS, а також зниженням концентрації домішкових донорних рівнів під дією тиску.*

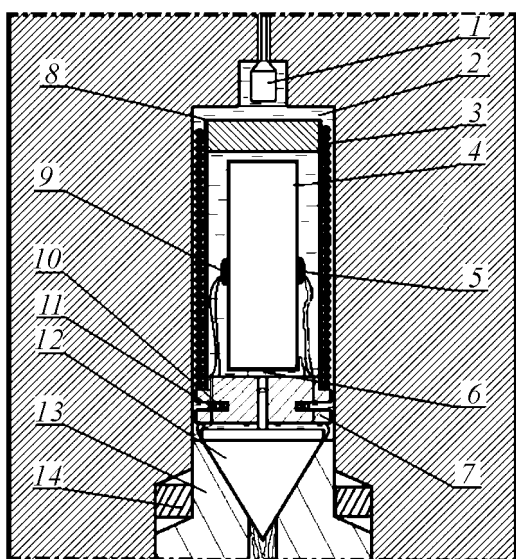
**Ключові слова:** сульфід самарію, гетероструктура, високі тиски, термовольтаїчний ефект

В работах [1–3] был обнаружен и описан термовольтаический эффект, а в работе [4] дано его описание в структурах на основе SmS. В последствие данный эффект наблюдался и в других полупроводниках: на основе кремния [5] и в оксиде цинка [6]. Суть эффекта заключается в том, что в образце с градиентом концентрации донорной примеси при определенной температуре происходит коллективный заброс электронов в зону проводимости (переход Мотта) в той его части, в которой концентрация примеси максимальна. Это выводит систему из состояния термодинамического равновесия, что вызывает генерацию электрического напряжения. Подробнее данный процесс описан в [6,7].

Поскольку электрофизические свойства SmS весьма чувствительны к воздействию механических напряжений и этот материал обладает рекордно низким давлением фазового перехода полупроводник–металл [8], представляет интерес исследование влияния гидростатического сжатия на величину термовольтаического эффекта в нем. Это и было сделано в настоящей работе. Проведение такого исследования может представлять и некоторый практический интерес. Поскольку в настоящее время в стадии разработки находятся генераторы электрического напряжения, работающие на принципе преобразования тепловой энергии в электрическую за счет термовольтаического эффекта в SmS [9,10], полезно иметь данные о возможности их применения в специальных условиях, в частности при повышенном давлении.

В экспериментах использованы поликристаллические образцы состава  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ , где величина  $x$  монотонно изменяется по толщине образца от 0 до 1 в направлении расположения контактов, с которых снимался термовольтаический сигнал. Аналогичные образцы исследованы нами в [4]. Твердый раствор SmS/EuS выбран по той причине, что оба образующих его полупроводника имеют одинаковый структурный тип  $Fm\bar{3}m$  (NaCl) и практически одинаковую постоянную кристаллической решетки ( $a = 5.97 \text{ \AA}$ ). Образцы получены, как и в работе [4], путем спекания слоев материала с разными значениями  $x$  и последующего их отжига. Согласно результатам рентгеновского анализа, а также измерений электропроводности поверхности, на которых располагались контакты, имели составы SmS и EuS.

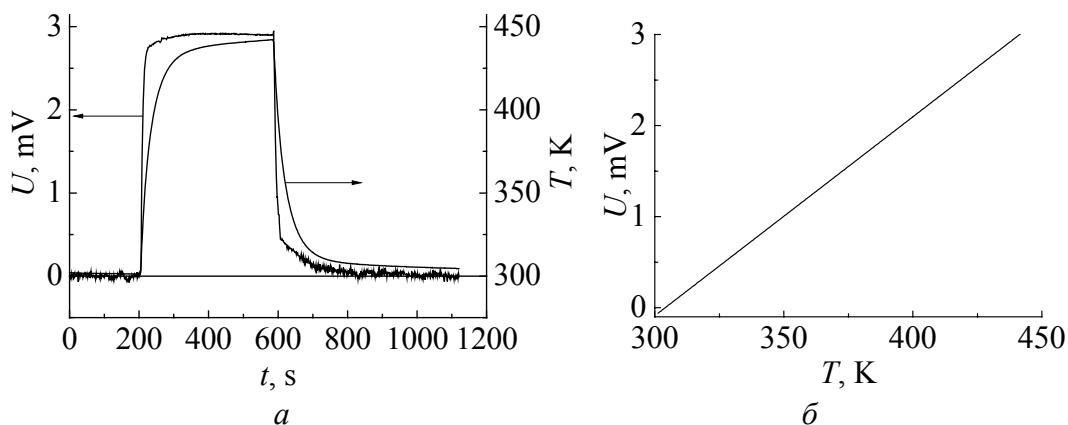
Эксперименты проводили в автономной клапанной камере высокого давления (рис. 1) в среде полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5 2. Давление в камере создавали закачивающим устройством, аналогичным описанному в [11]. Образец 4 в виде прямоугольного параллелепипеда ( $\sim 10 \times 6.5 \times 6.5 \text{ mm}$ ) помещали в вертикально расположенную цилиндрическую печь 3, где его устанавливали на пористой теплоизолирующей прокладке 6. Контроль температур на противоположных гранях образца осуществляли с помощью



**Рис. 1.** Сборка ячейки с установленным образцом для исследования термовольтаического эффекта под давлением: 1 – запорный клапан камеры; 2 – жидкость, передающая давление, ПЭС-5; 3 – нагреватель; 4 – образец SmS/EuS; 5, 9 – термодатчики; 6 – пористая подставка под образец (асбест); 7 – стойка для образца и нагревателя (стеклотекстолит); 8 – металлическая крышка (Cu); 10 – манганиновый датчик; 11 – термодатчик; 12 – запирающий конус для электровводов; 13 – пробка; 14 – прокладка

припаянных на одном уровне медь-константановых термопар 5, 9, одновременно с медных ветвей последних снимали термовольтаический сигнал. Печь в камере высокого давления устанавливали на стеклотекстолитовой стойке 7 и закрывали сверху металлической крышкой 8 с целью предотвращения образования конвекционных тепловых потоков жидкости ПЭС-5. В нижней части стойки выполнена прорезь, в которой располагали манганиновый датчик давления 10 и еще одну термопару медь-константан 11 для контроля его температуры.

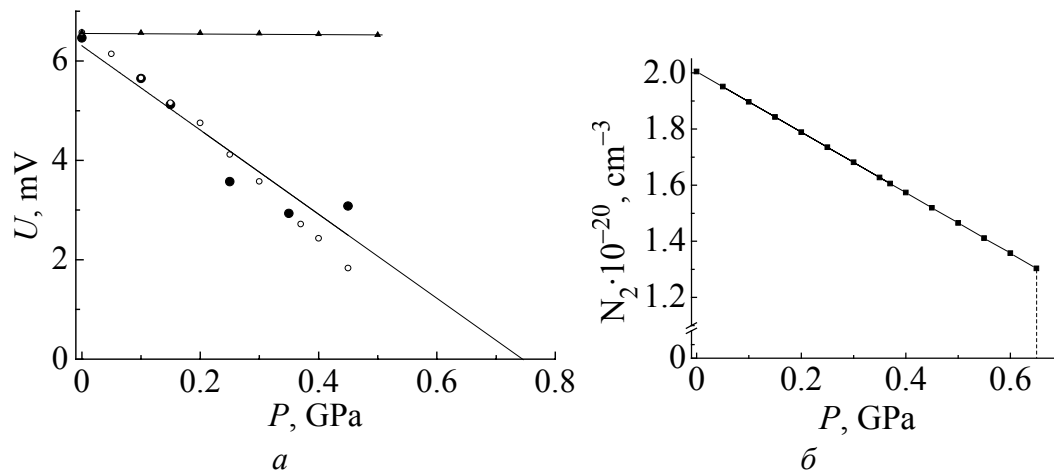
В ходе эксперимента при фиксированных в камере давлениях осуществляли нагрев образца до температур  $\sim 450$  К. При этом на вход приборов подавали сигналы с термопар. В качестве примера на рис. 2,а представлены результаты, полученные для давления 350 МПа на экране ЭВМ. При всех давлениях наблюдаются рост выходного сигнала с образца при повышении его температуры и уменьшение сигнала при понижении температуры (рис. 2,б). Зависимость, приведенная на рис. 2,б, получена из данных рис. 2,а в предположении, что инерционность термовольтаического эффекта существенно меньше инерционности нагрева. Во всех случаях нагревание происходило до температуры  $T \approx 450$  К, при которой достигалось максимальное значение сигнала термовольтаического эффекта.



**Рис. 2.** Зависимости выходного сигнала термовольтаического эффекта и температуры образца от времени при давлении 350 МПа (а) и температурная зависимость величины выходного сигнала термовольтаического эффекта (б)

Зависимость величины эффекта от давления в камере при  $T \sim 450$  К представлена на рис. 3. Как видно, с повышением давления величина термовольтаического эффекта монотонно уменьшается. Важной особенностью полученной зависимости является то, что ее экстраполяция к нулевому значению термовольтаического эффекта показывает, что оно должно иметь место при давлении, равном давлению фазового перехода полупроводник–металл в SmS (650–800 МПа [12]). Это естественно, поскольку термовольтаический эффект присущ лишь полупроводникам. При давлениях ниже давления фазового перехода мы имеем постепенное уменьшение энергетических зазоров между  $4f$ -уровнями и уровнями доноров относительно дна зоны проводимости.





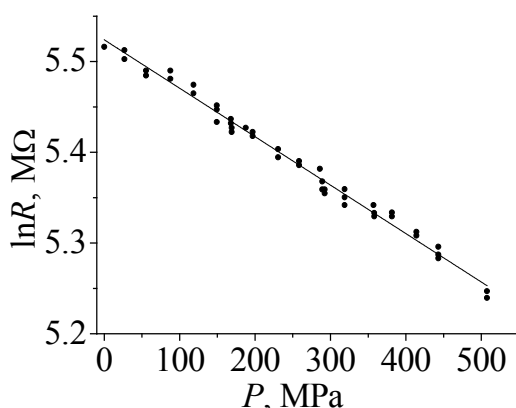
**Рис. 3.** Зависимость от давления электрического напряжения, генерируемого за счет термовольтаического эффекта при  $T \sim 450$  К (*а*:  $\bullet$  – экспериментальные данные,  $\blacktriangle$  – расчет с учетом барического сдвига энергетических уровней,  $\circ$  – расчет с учетом барического сдвига энергетических уровней и изменение концентрации доноров под действием давления), и концентрации доноров (*б*)

С целью упрощения теоретического анализа влияния давления на величину термовольтаического эффекта в рассматриваемой гетероструктуре было выдвинуто предположение о том, что в указанной термобарической области всестороннее сжатие не влияет на электрические свойства EuS. Вследствие этого последний можно рассматривать как слабо электропродящую инертную матрицу по отношению к процессам электропереноса, протекающим в испытываемом образце.

Для проверки данного предположения в гидростатических условиях была исследована барическая зависимость электросопротивления поликристалла EuS (рис. 4). Барический коэффициент электросопротивления, рассчитанный на основе экспериментальных данных:  $B = \partial(\ln R)/\partial P = -5 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-1}$  на порядок меньше такового для SmS. Поэтому для выяснения механизма изменения термовольтаического эффекта при всестороннем сжатии следует рассмотреть его влияние на величину напряжения, генерируемого в части образца с составом, близким к SmS.

Теоретический анализ влияния давления на величину термовольтаического эффекта был проведен на основании соотношения, связывающего величину генерируемого напряжения  $U$  с параметрами полупроводникового материала: концентрациями донорных и  $4f$ -уровней  $N_{1,2}$  и  $N_f$ , а также глубинами их залегания  $E_i$  и  $E_f$  (вывод см. в приложении):

$$U_{1,2} = \frac{kT}{e^-} \ln \frac{1 + \left( \frac{N_2}{N_f} \exp \frac{E_f - E_2}{kT} \right)^{1/2}}{1 + \left( \frac{N_1}{N_f} \exp \frac{E_f - E_1}{kT} \right)^{1/2}}. \quad (1)$$



**Рис. 4.** Барическая зависимость натурального логарифма электросопротивления поликристалла EuS при  $T = 300$  К; сплошная линия – линейная интерполяция экспериментальных данных

Расчет по формуле (1) с учетом барических сдвигов для уровней  $E_i$  и  $E_f$ , равных соответственно  $\Xi_i = -105$  meV/GPa и  $\Xi_f = -162$  meV/GPa [13], показал уменьшение напряжения в рассматриваемом интервале давлений на величину  $\sim 1\%$ . В эксперименте напряжение уменьшалось в два раза (рис. 3,а). Это несоответствие расчета и эксперимента устраняется, если предположить, что под действием давления уменьшается концентрация доноров. На рис. 3,б представлена зависимость концентрации примесных донорных уровней от давления, позволяющая рассчитать по формуле (1) теоретическую зависимость  $U(P)$ , хорошо согласующуюся с экспериментом. Если учесть, что концентрация доноров  $N_i$  в объемных образцах SmS составляет  $(2 \pm 1) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , под действием давления в нашем эксперименте величина  $N_i$  уменьшилась на 20–25% (на  $\sim 0.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , исходя из данных рис. 3,б). Такая величина представляется вполне реальной и может быть объяснена неравномерностью распределения доноров по объему образца, а также наличием достаточно большого количества доноров с энергией активации, меньшей, чем 0.045 eV [14]. Обе эти причины должны при повышении давления приводить к возникновению ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и включений металлической фазы SmS, что понижает концентрацию  $N_i$ , причем в большей степени в той области образца, где величина  $N_i$  больше. Это слой образца вблизи его контакта со стороны SmS. К нему и относится зависимость, приведенная на рис. 3,б.

Из вышеизложенного следует, что наибольшее значение для величины термовольтаического эффекта в SmS имеет концентрация донорных уровней. Это позволяет оценить максимальную величину генерируемого напряжения, которую можно достичь в SmS стехиометрического состава. Поскольку в таких образцах величина  $N_i$  лежит в интервале от  $1 \cdot 10^{20}$  до  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , эти значения и следует взять в качестве  $N_1$  и  $N_2$  при расчете по формуле (1). В результате получаем  $U \approx 11$  mV, что соответствует полученным в экспериментах значениям.

Таким образом, под действием гидростатического сжатия в гетероструктурах на основе SmS термовольтаический эффект уменьшается. Это

объясняется барическим сдвигом донорных уровней и понижением их концентрации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-08-00591. В.В. Каминский и С.М. Соловьев благодарят ООО «СмСтензотерм Рус» за финансовую поддержку работы.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Вывод формулы (1) по сути аналогичен приведенному в [15] для разности потенциалов, возникающей в полупроводниках с неравномерно распределенной концентрацией донорных примесей. Напряженность внутреннего электрического поля  $E$ , которая появляется вследствие протекания диффузионного тока  $j_d$ :

$$E = -j_d/\sigma, \quad (\text{П1})$$

где  $\sigma = e^-un$  – удельная электропроводность, заряд электрона, подвижность электронов проводимости и их концентрация соответственно.

Поскольку

$$j_d = e^-D \text{grad}(n) = e^-D(\partial n/\partial x), \quad (\text{П2})$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,

$$E = \frac{D}{u} \frac{\partial(\ln n)}{\partial x}. \quad (\text{П3})$$

Согласно соотношению Эйнштейна  $u = e^-D/kT$  (где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура), и можно записать:

$$E = \frac{kT}{e^-} \frac{\partial(\ln n)}{\partial x}. \quad (\text{П4})$$

Разность потенциалов  $U_{1,2}$ , возникающая на противоположных гранях гетероструктуры SmS–EuS по линии градиента концентрации электронов проводимости (точки 1 и 2):

$$U_{1,2} = \int_{n(x_1)}^{n(x_2)} E dx = \frac{kT}{e^-} \ln \frac{n(x_2)}{n(x_1)}. \quad (\text{П5})$$

Запишем выражения для концентраций свободных носителей в точках  $x_1, x_2$ :

$$n(x_{1,2}) = n_{1,2} + n_f = (gN_c N_{1,2})^{1/2} \exp(E_i/2kT) + (gN_c N_f)^{1/2} \exp(E_f/2kT), \quad (\text{П6})$$

где  $g$  – отношение факторов вырождения [16]  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ ;  $N_c$  – плотность состояний зоны проводимости;  $E_i$  и  $E_f$  – энергии активации  $4f$ -электронов, находящихся на «дефектных» и «регулярных» ионах  $\text{Sm}^{2+}$  в областях вблизи

точек измерения  $U_{1,2}$ . Окончательный результат для разности потенциалов  $U_{1,2}$  получаем, подставляя (6) в (5):

$$U_{1,2} = \frac{kT}{e} \ln \frac{1 + \left( \frac{N_2}{N_f} \exp \frac{E_f - E_2}{kT} \right)^{1/2}}{1 + \left( \frac{N_1}{N_f} \exp \frac{E_f - E_1}{kT} \right)^{1/2}}. \quad (\text{П7})$$

1. М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьев, ЖТФ **70**, 136 (2000).
2. В.В. Каминский, С.М. Соловьев, ФТТ **43**, 136 (2001).
3. В.В. Каминский, В.А. Дидик, М.М. Казанин, М.В. Романова, С.М. Соловьев, ПЖТФ **35**, 16 (2009).
4. В.В. Каминский, М.М. Казанин, А.Н. Клишин, С.М. Соловьев, А.В. Голубков, ЖТФ **81**, 150 (2011).
5. М.С. Саидов, А.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, К.А. Камонов, Гелиотехника **4**, 102 (2009).
6. И.А. Пронин, И.А. Аверин, А.С. Божникова, А.Ц. Георгиева, Д.Ц. Димитров, А.А. Карманов, В.А. Мошников, К.И. Папазова, Е.И. Теруков, Н.Д. Якушова, ПЖТФ **41**, 22 (2015).
7. В.В. Каминский, ПЖТФ **39**, 12 (2013).
8. A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R.G. Maines, Phys. Rev. Lett. **25**, 1430 (1970).
9. В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьев, Н.В. Шаренкова, Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора, Патент РФ на изобретение № 2303834. Приоритет от 22.06.2005.
10. В.В. Каминский, Ю.В. Маркова, Н.И. Ерофеев, Фотоэлектрический преобразователь, Патент РФ на полезную модель № 128396. Приоритет от 20.11.2012.
11. М.Л. Шубников, А.А. Аверкин, ПТЭ **2**, 188 (1980).
12. В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, Л.Н. Васильев, Ю.Н. Харченко, И.А. Смирнов, ФТТ **27**, 77 (1985).
13. В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, Н.М. Володин, Ю.Н. Мишин, Вестник ФГУП НПО им. С.А. Лавочкина **1**, 11 (2013).
14. А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.А. Капустин, М.В. Романова, И.А. Смирнов, ФТТ **22**, 3561 (1980).
15. П.С. Киреев, Физика полупроводников. Учеб. пособие для втузов, Высшая школа, Москва (1975).
16. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашиников, Физика полупроводников, Наука, Москва (1977).

*V.V. Kaminski, N.N. Stepanov, S.M. Solov'ev*

## THERMOVOLTAIC EFFECT IN THE SmS BASED HETEROSTRUCTURE UNDER PRESSURE

The thermovoltaic effect in the bulk heterostructure on the basis of samarium sulfide (SmS) with composition  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) has been considered. The measurements were performed in the temperature range of 300–450 K and the pressure up to 500 MPa. It is shown that the magnitude of this effect decreases with pressure. The pressure effect is explained by the decrease in the energy gap between the donor levels and the bottom of the conduction band in SmS and reduction of the concentration of impurity donor levels under pressure.

**Keywords:** samarium sulfide, heterostructure, high pressure, thermovoltaics effect

**Fig. 1.** Assembling of a cell with the fixed sample for the study of the thermovoltaic effect under pressure: 1 – shut-off valve chamber; 2 – liquid that transmits the pressure, PES-5; 3 – heater; 4 – the sample of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ ; 5, 9 – thermocouples; 6 – porous sample holder (asbestos); 7 – stand for the sample and the heater (glass fiber); 8 – metal cover (Cu); 10 – manganin sensor; 11 – thermocouple; 12 – locking cone for inputs; 13 – plug; 14 – strip

**Fig. 2.** Time dependence of the output signal of the thermovoltaic effect and the sample temperature at a pressure of 350 MPa (*a*) and the temperature dependence of the output signal of thermovoltaic effect (*b*)

**Fig. 3.** The pressure dependence generated by thermovoltaic effect of electric voltage at  $T \sim 450$  K (*a*: ● – experimental data, ▲ – calculation taking into account the pressure shift of the energy levels, ○ – calculation with account of the pressure shift of the energy levels and the change in the concentration of donors under the action of pressure) and the concentration of donors (*b*)

**Fig. 4.** The baric dependences of natural logarithm of the electrical resistivity of polycrystalline EuS at  $T = 300$  K; solid line is the linear fitting of the experimental data

PACS: 91.60.Ba

Ю.А. Костандов, Л.Я. Локшина

## ВЛИЯНИЕ КОНТАКТНОГО ТРЕНИЯ НА ПОЛОЖЕНИЕ ГРАНИЦЫ ЗОН ПОЛНОГО КОНТАКТА И ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ ПРИ СЖАТИИ ОБРАЗЦОВ ИЗ ХРУПКИХ МАТЕРИАЛОВ

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского

Статья поступила в редакцию 15 июля 2015 года

*На основании экспериментальных и теоретических исследований разрушения образцов при их одноосном сжатии в зависимости от контактных условий сделан вывод о том, что касательное напряжение на поверхности контакта может быть равно нулю на его внешних частях. Это позволяет предположить, что разрушение начинается на границе зон полного контакта и проскальзывания. Проведен анализ влияния коэффициента контактного трения на положение границы зон полного контакта и проскальзывания при сжатии образцов из хрупких материалов прямоугольной формы с различным соотношением ширины и высоты и различными значениями коэффициента Пуассона. При условии, что на поверхности приложения нагрузки применим закон трения Амонтона–Кулона, предложен способ определения границы зон полного контакта и проскальзывания для различных значений коэффициента контактного трения и коэффициента Пуассона. Установлено хорошее согласие полученных результатов с экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** сжатие, разрушение, хрупкий материал, поверхность приложения нагрузки, полный контакт, проскальзывание, коэффициент контактного трения, коэффициент Пуассона

*На підставі експериментальних і теоретичних досліджень руйнування зразків при їхньому одноосному стискуванні залежно від контактних умов зроблено висновок про те, що дотичне напруження на поверхні контакту може дорівнювати нулю на його зовнішніх частках. Це дозволяє припустити, що руйнування починається на межі зон повного контакту й прослизання. Проведений аналіз впливу коефіцієнта контактного тертя на положення межі зон повного контакту та прослизання при стискуванні зразків з крихких матеріалів прямокутної форми з різним співвідношенням ширини й висоти та різними значеннями коефіцієнта Пуассона. За умови, що на поверхні прикладення навантаження застосований закон тертя Амонтона–Кулона, запропоновано спосіб визначення межі зон повного контакту та прослизання для різних значень коефіцієнта контактного тертя й коефіцієнта Пуассона. Встановлено добре узгодження отриманих результатів з експериментальними даними.*

**Ключові слова:** стискування, руйнування, крихкий матеріал, поверхня прикладення навантаження, повний контакт, прослизання, коефіцієнт контактного тертя, коефіцієнт Пуассона

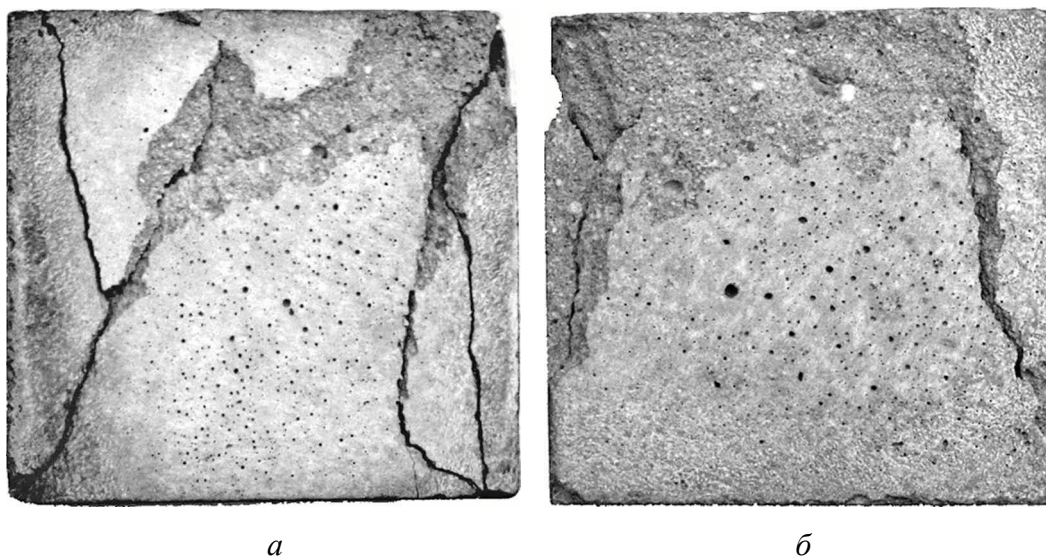
Решение проблемы разрушения хрупких и квазихрупких твердых тел и сред, которыми являются, например, многие горные породы, строительные материалы и изделия из них, – актуальная задача современной геомеханики и механики деформируемого твердого тела. Существующие модели разрушения [1–3] не учитывают в полной мере влияния внешнего (контактного) трения на формирование в материале напряженно-деформированного состояния, а следовательно, и на развитие в нем разрушения.

При экспериментальном исследовании [4] характера разрушения образцов из песчано-цементного материала (ПЦМ) в зависимости от величины контактного трения, возникающего на поверхности приложения нагрузки при одноосном сжатии, установлено, что разрушение образца может начинаться не от угла нагружаемой поверхности, как полагается во многих работах [5–8], а на некотором расстоянии от него (рис. 1).

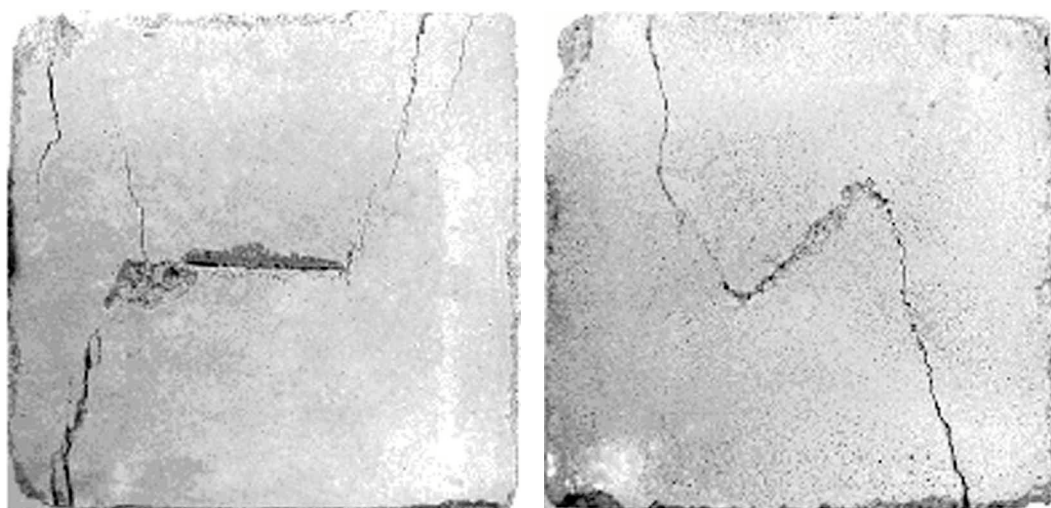
При проведении экспериментов по разрушению образцов из ПЦМ, ослабленных сквозной трещиной, различно ориентированной по отношению к направлению действующей нагрузки [9], также оказалось, что разрушение образца начинается на некотором расстоянии от угла нагружаемой поверхности (рис. 2).

Аналогичный вывод следует и в результате аналитического рассмотрения сжатия образца между жесткими штампами [10].

В работе [11] при экспериментальном исследовании параметров предельного состояния образцов из ПЦМ, габбро (рис. 3) и гранита (рис. 4) установлено, что изменение контактных условий между плитами пресса и нагружаемыми гранями образцов от практически проскальзывания до их приклеивания приводит к повышению значений предельных напряжений сжатия  $\sigma^*$  и модулей упругости  $E$  испытываемых образцов.



**Рис. 1.** Фотографии разрушенных образцов из ПЦМ размерами  $55 \times 55 \times 20$  mm при значениях коэффициента контактного трения  $k$ : *а* – 0.03, *б* – 0.24



*a*

*б*

**Рис. 2.** Развитие трещин в образцах из ПЦМ размерами  $55 \times 55 \times 20$  mm с различными углами наклона  $\alpha$  начальных сквозных трещин при их осевом сжатии: *a* –  $\alpha = 0$ , *б* –  $\pi/4$



*a*

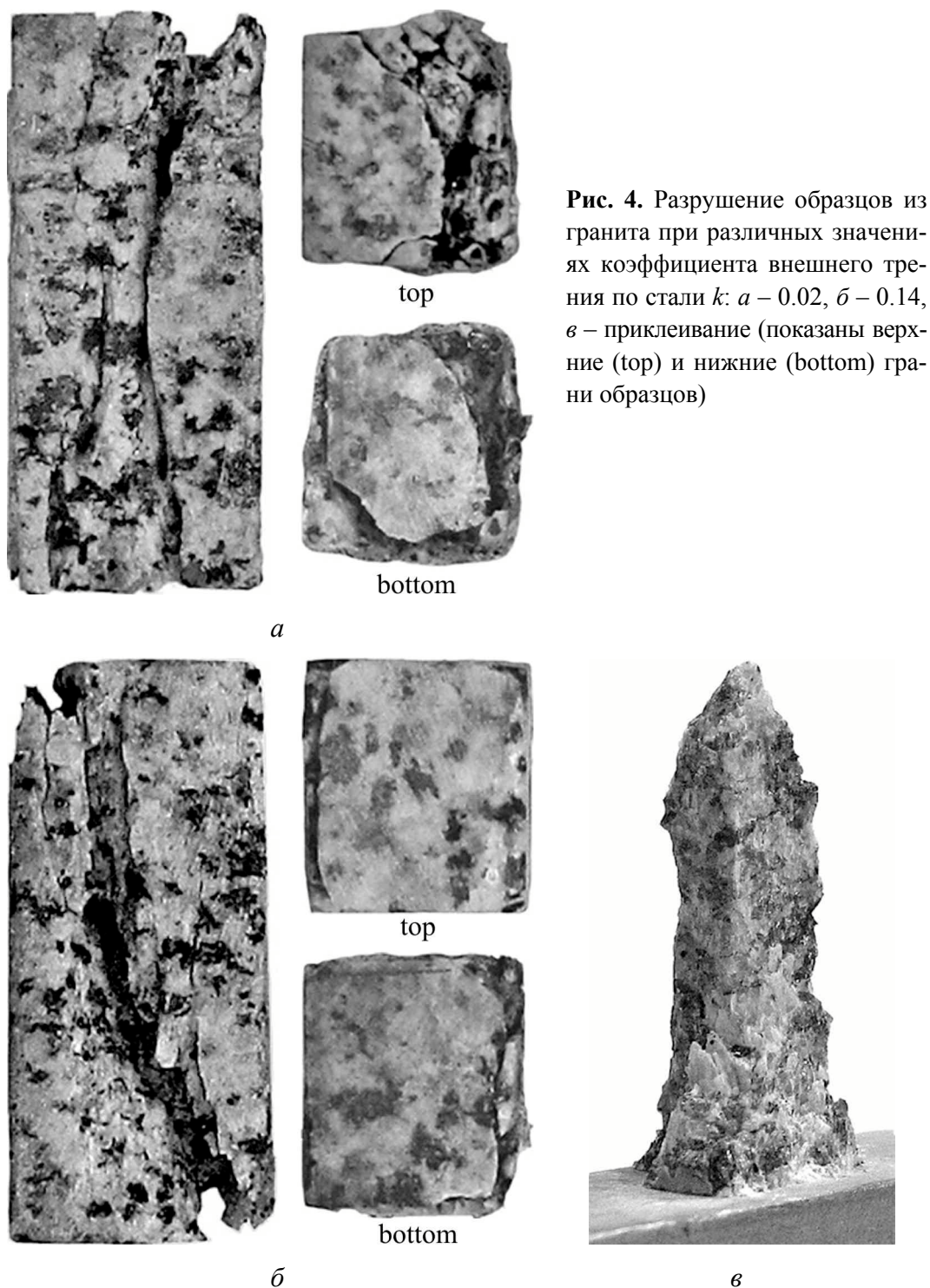
*б*



*в*

**Рис. 3.** Разрушение образцов из габбро при различных значениях коэффициента внешнего трения по стали *k*: *a* – 0.02, *б* – 0.11, *в* – 0.47 (приклеивание)





Необходимо отметить, что возрастание величин  $\sigma^*$  и  $E$  при повышении коэффициента контактного трения вплоть до приклеивания граней образцов к плитам пресса можно объяснить только тем, что в случае приклеивания нагружаемых граней образца к стальным плитам пресса на контактных поверхностях существует только одна зона полного контакта, находящаяся в их срединной части. При непосредственном же контакте нагружаемых гра-

ней образца со стальными плитами пресса без приклеивания на контактных поверхностях возникают две зоны: полного контакта и проскальзывания.

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что касательное напряжение на поверхности контакта не только не является постоянным вдоль нее (что следует также из работ [5,12,13]), но и может быть равно нулю на внешних частях поверхности контакта. Это позволяет предположить, что разрушение начнется именно на границе зон полного контакта и проскальзывания.

В данной работе рассматриваются контактные условия при одноосном сжатии между плитами пресса образца из хрупкого материала с учетом контактного трения на поверхности приложения нагрузки. Считается, что на поверхности приложения нагрузки применим закон трения Амонтона–Кулона:

$$\tau_k = k\sigma_y,$$

где  $\tau_k$  – контактное касательное напряжение,  $k$  – коэффициент внешнего (контактного) трения,  $\sigma_y$  – нормальное напряжение при одноосном сжатии.

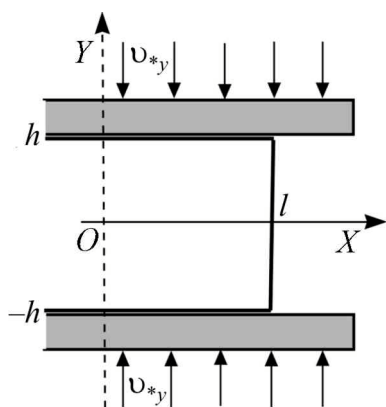


Рис. 5. Схема нагружения образца (его правой половины)

Рассмотрим образец из хрупкого материала шириной  $2l$  и высотой  $2h$  при одноосном сжатии вдоль оси  $OY$  между плитами пресса с заданным перемещением  $v_*$  (рис. 5).

Поскольку нагружение и деформирование образца симметричны относительно его продольной оси, рассматривается только правая половина образца.

Аналитическое решение данной задачи было получено в [14]. Из этого решения следует, что на поверхности контакта возникают две зоны: зона идеального контакта, примыкающая к оси  $OY$   $x = 0$ , и зона проскальзывания прилегающая к свободной

поверхности  $x = l$ . Граница раздела этих зон  $x = l_2$  может быть найдена из трансцендентного уравнения

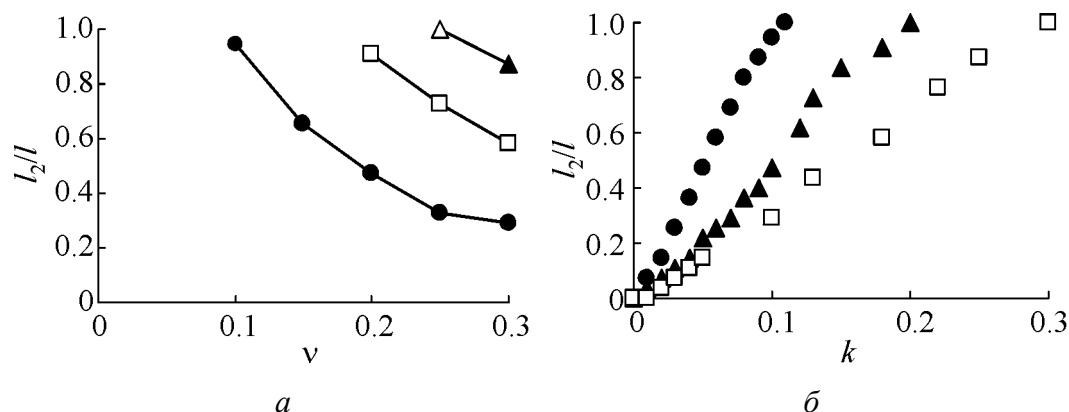
$$(1 - v_*^2) \exp\left(\frac{kv_*(l - l_2)}{h}\right) \left(\frac{kv_* \operatorname{cth}(\alpha l_2)}{h\alpha} + 1\right) = 1, \quad (1)$$

где  $v_* = \frac{v}{1 - v}$  ( $v$  – коэффициент Пуассона),  $\alpha = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{3(1 - v)}{2}}$ .

В настоящей работе уравнение (1) решалось численно для различных значений коэффициента Пуассона и коэффициента контактного трения, а также для различных соотношений высоты  $2h$  и ширины  $2l$  образца.

Были рассмотрены образцы четырех видов: «квадрат» ( $l/h = 1$ ), «столбик» (0.5), «полоса» (2), «широкая полоса» (4). Коэффициент Пуассона изменялся от 0.09 до 0.3, коэффициент контактного трения – от 0 (полное проскальзывание) до 0.5 для «широкой полосы».

Для всех указанных случаев найдены границы зон полного контакта и проскальзывания. На рис. 6 для случая  $l = h$  приведены графики зависимостей относительной ширины зоны полного контакта  $l_2/l$  от коэффициента Пуассона и коэффициента контактного трения.



**Рис. 6.** Зависимости относительной ширины зоны полного контакта  $l_2/l$  от коэффициента Пуассона для различных значений коэффициента контактного трения (а: ● –  $k = 0.1$ , □ – 0.2, ▲ – 0.3) и от коэффициента контактного трения  $k$  для различных значений коэффициентов Пуассона (б: ● –  $\nu = 0.1$ , ▲ – 0.2, □ – 0.3)

Из приведенных данных следует, что зона полного контакта уменьшается с ростом коэффициента Пуассона  $\nu$  и увеличивается с ростом коэффициента контактного трения  $k$ , а при  $k \geq k^*$  на контактных поверхностях существует одна зона – зона полного контакта. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [4,10,11] и данными о зависимости характера разрушения от контактного трения для образцов из габбро (см. рис. 4) и гранита (см. рис. 5).

Таким образом, можно сделать вывод о важности учета влияния внешнего (контактного) трения на формирование в хрупком материале напряженно-деформированного состояния и на развитие в нем разрушения, а также справедливости предположения о наличии на поверхности образца зон полного контакта и проскальзывания. Хорошее согласие полученных расчетов с экспериментальными данными позволяет применять описанный метод расчета для определения границы зон полного контакта и проскальзывания для образцов из хрупких материалов.

1. Л.М. Качанов, Основы механики разрушения, Наука, Москва (1974).
2. Л.И. Слепнян, Механика трещин, Судостроение, Ленинград (1990).
3. Г.М. Бартенев, Прочность и механизм разрушения полимеров, Химия, Москва (1984).
4. Ю.А. Костандов, В.С. Медведев, Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр., ИГТМ НАНУ, Днепрпетровск (2012), вып. 97, с. 231–240.

5. Л.М. Васильев, Д.Л. Васильев, Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр., ИГТМ НАНУ, Днепропетровск (2003), вып. 42, с. 73–80.
6. Л.Я. Локишина, Ю.А. Костандов, Материалы XV Междунар. науч. конф. «Современные проблемы механики сплошной среды» 3–7 декабря 2011 г., Южный федеральный ун-т, Ростов-на-Дону (2011), с. 901–905.
7. М.В. Сторожев, Е.А. Попов, Теория обработки металлов давлением, Машиностроение, Москва (1977).
8. Л.М. Качанов, Основы теории пластичности, Наука, Москва (1969).
9. Ю.А. Костандов, П.В. Макаров, М.О. Еремин, И.Ю. Смолин, И.Е. Шиповский, Прикладная механика **49**, № 1, 113 (2013).
10. Л.Я. Локишина, Ю.А. Костандов, Физико-технические проблемы горного производства. Сб. науч. тр., Институт физики горных процессов НАНУ, Донецк (2013), вып. 16, с. 41–49.
11. Ю.А. Костандов, Материалы XXIII Международной научной школы им. акад. С.А. Христиановича, ТНУ, Симферополь (2013), с. 149–157.
12. Л.А. Галин, Контактные задачи теории упругости, Гостехиздат, Москва (1953).
13. С.П. Тимошенко, Курс теории упругости, Наукова думка, Киев (1972).
14. А.Е. Алексеев, ПМТФ **43**, № 4, 161 (2002).

*Yu.A. Kostandov, L.Ya. Lokshyna*

## EFFECT OF CONTACT FRICTION ON THE POSITION OF THE ZONE OF FULL CONTACT AND SLIPPAGE BOUNDARY AT COMPRESSION OF THE SAMPLES OF BRITTLE MATERIALS

With basing on the experimental and theoretical studies of the samples fracture at the monoaxial compression depending on contact conditions, the conclusion is made that the tangential stress on a surface of contact can be equal to zero on its external parts. This fact allows an assumption that the fracture begins at the boundary of the zones of full contact and a slippage. The effect of contact friction factor on the position of the boundary of the full contact zones and a slippage was tested under compression of rectangular shape samples of brittle materials with a varied ratio of width and height and different values of Poisson's ratio. Provided that on a loaded surface the Amonton–Coulomb friction law is valid, the method of definition of the boundary of zones of full contact and a slippage for different values of the contact friction factor and the Poisson's ratio is offered. The obtained results are in good agreement with the experimental data.

**Keywords:** compression, fracture, brittle material, loading surface, full contact, slippage, contact friction factor, Poisson's ratio

**Fig. 1.** Photos of the fractured samples of  $55 \times 55 \times 20$  mm in size at the contact friction coefficient  $k$ :  $a - 0.03$ ,  $b - 0.24$

**Fig. 2.** Crack evolution in the samples of  $55 \times 55 \times 20$  mm in size at the varied inclination angle  $\alpha$  of the initial through cracks under the axial compression:  $a - \alpha = 0$ ,  $b - \pi/4$

**Fig. 3.** Fracture of gabbro samples at the varied coefficient of contact friction on steel  $k$ :  $a - 0.02$ ,  $b - 0.11$ ,  $c - 0.47$  (gluing)

**Fig. 4.** Fracture of granite samples at the varied coefficient of contact friction on steel  $k$ :  $a - 0.02$ ,  $b - 0.14$ ,  $c -$  gluing (the top and bottom faces of the samples are demonstrated)

**Fig. 5.** Loading scheme (the right-hand part of the sample)

**Fig. 6.** The relative width of the full contact zone  $l_2/l$  vs the Poisson coefficient  $\nu$  at the varied contact friction ( $a$ :  $\bullet - k = 0.1$ ,  $\square - 0.2$ ,  $\blacktriangle - 0.3$ ) and vs the contact friction coefficient  $k$  at the varied Poisson coefficient ( $b$ :  $\bullet - \nu = 0.1$ ,  $\blacktriangle - 0.2$ ,  $\square - 0.3$ )

PACS: 62.20.–x

Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, Н.И. Даниленко

## ОСОБЕННОСТИ УПРОЧНЕНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ДЕФОРМАЦИОННОЙ НАНОСТРУКТУРЫ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

Статья поступила в редакцию 9 сентября 2015 года

*Проведен сравнительный анализ законов упрочнения металлов с разным типом кристаллической решетки в области больших деформаций. Сопоставлены значения параметра  $C$ , определяемого как отношение скорости упрочнения к деформирующему напряжению в области перехода от слаборазориентированных структур к нанозернам. Показано, что в ОЦК- и ГПУ-материалах этот параметр значительно выше, чем в ГЦК-металлах. Его величина растет с уменьшением размера зерна, достигая значений, превышающих единицу при малых размерах зерен. Установлено, что металлы с ОЦК- и ГПУ-решеткой демонстрируют резкую температурную зависимость параметров упрочнения, что обусловлено определяющей ролью дислокаций в механизмах формирования деформационной наноструктуры.*

**Ключевые слова:** пластическая деформация, упрочнение, скорость упрочнения, наноструктура, структурная чувствительность

*Проведено порівняльний аналіз законів зміцнення металів з різним типом кристалічної ґратки в області великих деформацій. Зіставлено значення параметра  $C$ , визначуваного як відношення швидкості зміцнення до деформуючої напруги в області переходу від слаборозорієнтованих структур до нанозерен. Показано, що в ОЦК- і ГПУ-матеріалах цей параметр значно вищий, ніж в ГЦК-металах. Його величина збільшується зі зменшенням розміру зерна, досягаючи значень, що перевищують одиницю при малих розмірах зерен. Встановлено, що метали з ОЦК- і ГПУ-ґраткою демонструють різку температурну залежність параметрів зміцнення, що обумовлено визначальною роллю дислокацій в механізмах формування деформаційної наноструктури.*

**Ключові слова:** пластична деформація, зміцнення, швидкість зміцнення, наноструктура, структурна чутливість

Несмотря на огромный интерес к материалам деформационного происхождения, вопросы о механизмах формирования разориентированных нанозерен остаются дискуссионными. Причина этого состоит в сложности экспериментального наблюдения структурных перестроек *in situ* при деформировании. Основной метод исследования таких структур – электронная микроскопия, однако электронный микроскоп фиксирует лишь дискретные изме-

нения структуры после разгрузки образцов, причем на стадии формирования деформационной наноструктуры даже при существенном изменении степени деформации наблюдаются лишь незначительные изменения размеров структурных элементов.

В этом случае кривые деформационного упрочнения становятся главным источником информации о процессах, происходящих в материале. При больших деформациях анализ законов упрочнения существенно облегчается благодаря линейной связи между напряжением и деформацией [1–6]. Производная напряжения по деформации на этой стадии сохраняет постоянное значение в зависимости как от деформации, так и от напряжения. Поскольку на ранних стадиях деформации эти зависимости более сложные, переход к стадии формирования наноструктуры легко фиксируется, а величины напряжения и деформации в момент перехода характеризуют механизмы структурных перестроек.

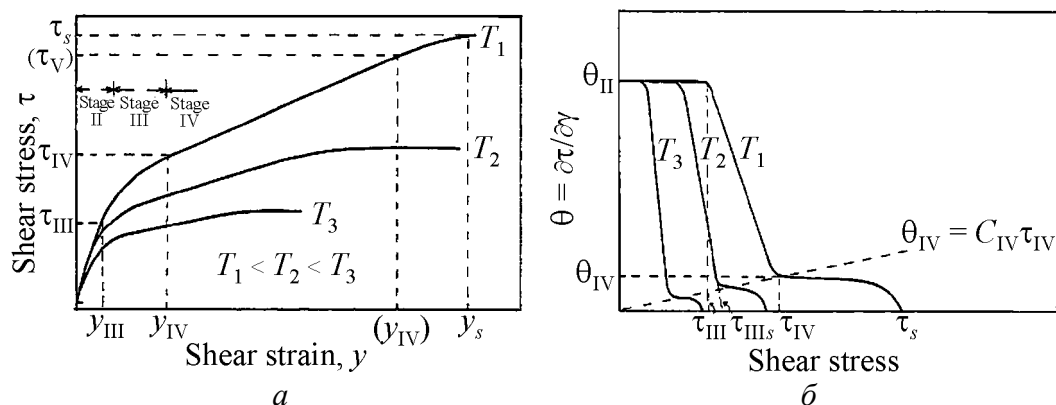
На ранних стадиях деформации особенности упрочнения ОЦК- и ГЦК-металлов заметно отличаются ввиду различий в механизмах размножения дислокаций. Это предопределяет различия в формировании кривых упрочнения в материалах с разным типом кристаллической структуры [5–7]. При больших деформациях различия не столь очевидны. Наличие стадии линейного упрочнения характерно для материалов с разным типом кристаллической решетки [1,2,8–11]. Степени деформации, при которых осуществляется переход к разориентированным структурам, и размеры наноструктурных элементов у материалов разных классов также достаточно близки. Тем не менее, учитывая различия в генезисе структурообразования на начальных стадиях деформирования, резонно ожидать различий в механическом поведении и при больших деформациях. В данной работе мы хотим обратить внимание на ряд таких особенностей.

Авторы работ [1,2], посвященных структурной чувствительности деформационного упрочнения ГЦК-металлов, указывали на установленную в экспериментах на кручение связь между скоростью упрочнения  $dt/d\gamma$  при сдвиге и напряжением сдвига  $\tau$  в области перехода от третьей к четвертой стадии упрочнения. Эта связь наглядно представлена в работе Неса [6] в виде пунктирной линии на графиках, описывающих температурную чувствительность кривых деформационного упрочнения Al (рис. 1,а), перестроенных в координатах  $dt/d\gamma = f(\tau)$  (рис. 1,б).

Из графиков видно, что зависимость оказывается очень простой и описывается выражением

$$dt/d\gamma = C\tau. \quad (1)$$

Величина параметра  $C$ , определяемая как отношение скорости упрочнения к деформирующему напряжению в точке перехода между стадиями, в экспериментах на ГЦК-металлах в широком интервале температур испытаний демонстрирует значение 0.1 [1,2]. Физический смысл уравнения (1) представляет большой интерес, поскольку оно формально определяет условие

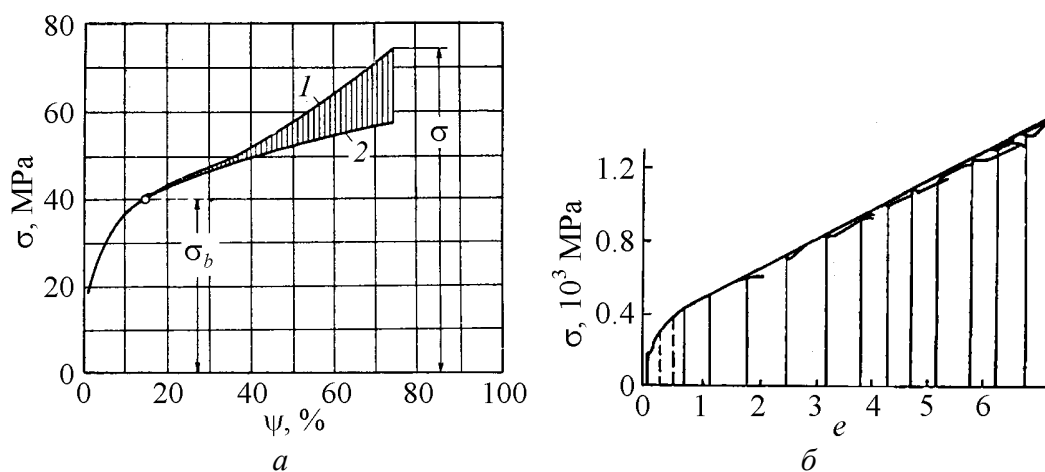


**Рис. 1.** Схематические кривые напряжение–деформация (а) и скорость упрочнения–напряжение (б) для ГЦК-металлов [6]

перехода от стадии слабоориентированных ячеек к стадии нанозеренной структуры. В работе [6] дается физическая трактовка этого уравнения на основании анализа законов структурообразования на указанных двух стадиях и обосновывается численное значение константы. Интересно также то, что при  $C = 1$  уравнение (1) превращается в условие Консидера, характеризующее процесс локализации деформации. Этот парадоксальный факт в цитируемых работах не обсуждается.

Эксперименты, выполненные на ОЦК-металлах, показывают более высокие значения параметра  $C$ , чем в ГЦК-металлах. Линейная стадия деформационного упрочнения в железе была обнаружена Давиденковым [11] и Лонгфордом [12] (рис. 2). В этих работах особо подчеркивается, что закономерности деформационного упрочнения целесообразно изучать на кривых упрочнения, построенных в истинных координатах.

В работе [13] мы проанализировали эти экспериментальные данные и путем несложного пересчета установили, что в обоих экспериментах значение  $C = 0.3\text{--}0.4$ . Отметим, что, хотя полученное значение коэффициента существенно



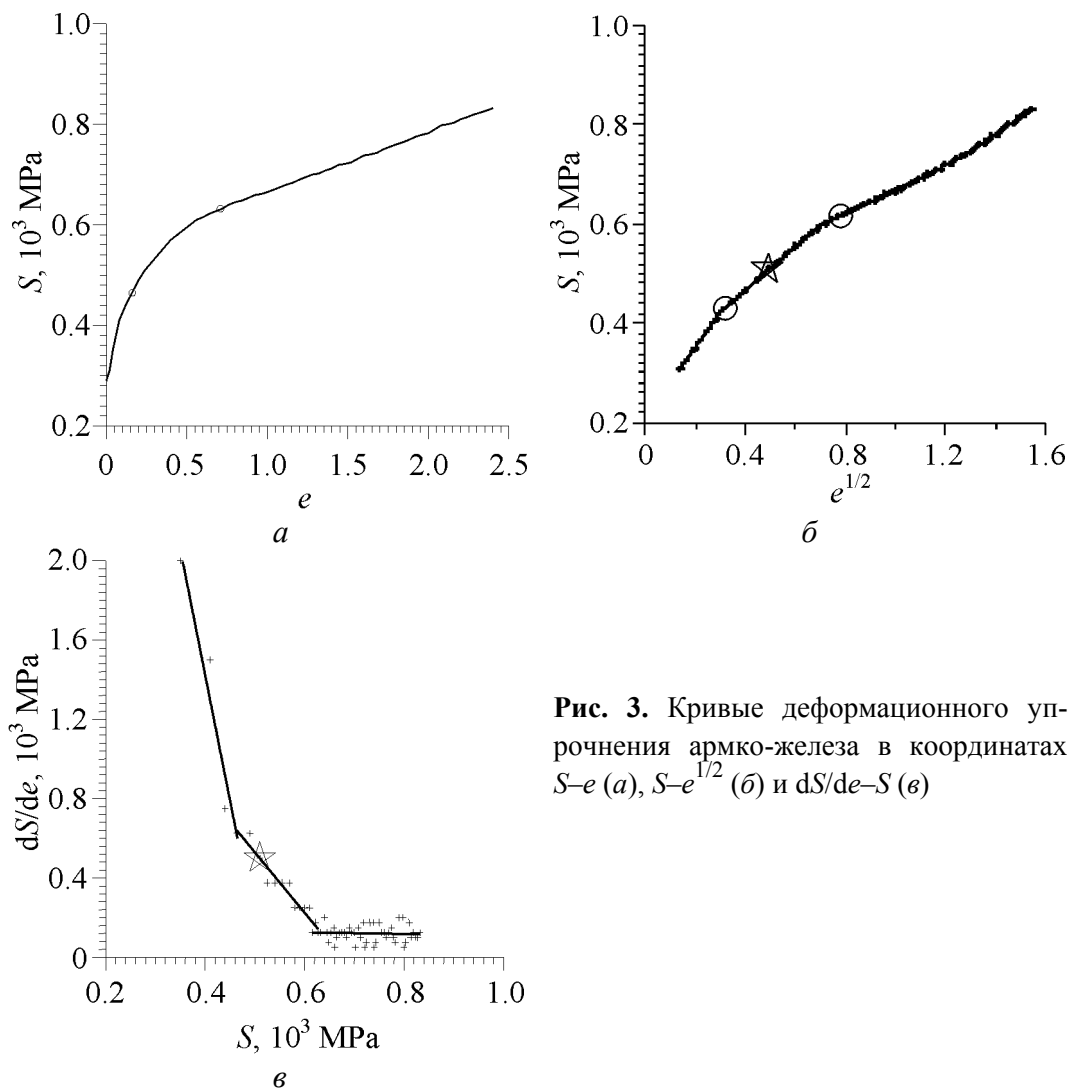
**Рис. 2.** Зависимости истинного напряжения от деформации железа по данным Давиденкова [11] (а) и Лонгфорда [12] (б)



больше, чем для ГЦК-металлов, оно все же существенно меньше единицы, и, следовательно, при испытаниях на одноосное растяжение стадия линейного упрочнения находится далеко за пределами области равномерной деформации. Поэтому в работах Давиденкова истинные кривые нагружения рассчитывались с использованием методики фотографирования образца, а у Лонгфорда использован метод повторного нагружения.

В работе В.А. Крохи [14] кривые деформационного упрочнения железа с различным содержанием углерода рассчитывались по результатам испытания на одноосное сжатие. Благодаря использованию специальных торцевых смазок удалось получить кривые нагрузка–деформация для широкого диапазона деформаций (до  $e \sim 2$ ). К тому же, при испытаниях на сжатие исключаются недостатки кручения – неравномерное распределение деформаций по сечению.

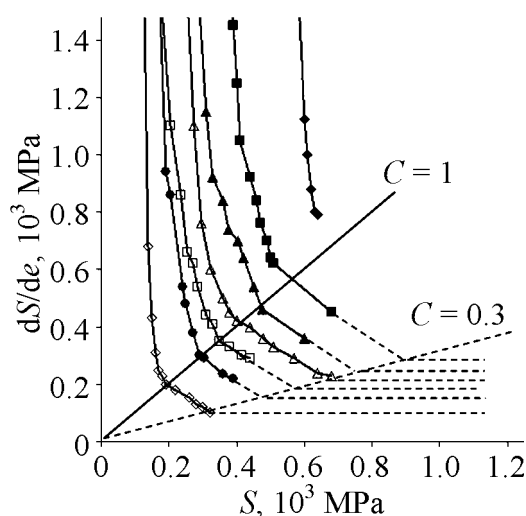
Обработка этих кривых, выполненная нами в работе [9], показала, что истинная диаграмма деформационного упрочнения железа технической чистоты представляет собой ярко выраженную параболу (рис. 3,а). После обработки



**Рис. 3.** Кривые деформационного упрочнения армко-железа в координатах  $S$ – $e$  (а),  $S$ – $e^{1/2}$  (б) и  $dS/de$ – $S$  (в)

этой кривой в координатах  $S-e^{1/2}$  (рис. 3,б) и  $dS/de-S$  (рис. 3,в) выявляется стадийность на трех различных участках упрочнения. Значения деформации в точках перегиба соответствуют переходу от леса дислокаций к слабоориентированным ячейкам и от слабоориентированных ячеек – к разориентированным структурам (рис. 3,в). На зависимости  $S-e^{1/2}$  (рис. 3,б) кружками отмечены точки, в которых наблюдаются перегибы на кривой, обработанной в координатах  $dS/de-S$  (рис. 3,в). Звездочкой обозначена точка, которая в экспериментах на растяжение соответствует началу шейкообразования ( $C = 1$ ). Из представленных данных видно, что процесс шейкообразования начинается значительно раньше, чем переход к линейной стадии упрочнения. Определенный по результатам испытаний на одноосное сжатие параметр  $C$ , характеризующий переход от параболической стадии к линейной, для малоуглеродистого железа достигает значения 0.25.

Для сопоставления характера температурной зависимости параметров упрочнения для ГЦК-металлов (см. рис. 1) с результатами, полученными на ОЦК-металлах, в работе [15] нами была исследована температурная зависимость деформационного упрочнения молибдена, испытанного на растяжение в диапазоне температур 20–1000°C и проанализирована чувствительность коэффициентов упрочнения молибдена на разных стадиях упрочнения в широком диапазоне температур испытаний. Истинные кривые упрочнения, перестроенные в координатах  $dS/de-S$ , представлены на рис. 4.



**Рис. 4.** Кривые упрочнения молибдена в координатах  $dS/de-S$ :  $\blacklozenge$  – 20°C,  $\blacksquare$  – 100,  $\blacktriangle$  – 220,  $\triangle$  – 330,  $\square$  – 450,  $\bullet$  – 610,  $\diamond$  – 1000

В работах Трефилова и Моисеева [7,8], а позднее Печковского [16] отмечалось, что проведение термоактивационного анализа упрочнения в ОЦК-металлах осложнено тем, что термоактивационная природа упрочнения проявляется не только на стадиях развитой деформации, как в ГЦК-металлах, но намного раньше, когда формируется предел текучести. Поскольку формирование предела текучести заканчивается на начальной стадии пластической деформации (при 0.2% пластичности), а кривая деформационного упрочнения формируется при больших деформациях, возникает обманчивое впечатление, что эти процессы легко разделить по степени деформации.

Согласно принципу аддитивности сопротивление движению дислокаций со стороны дефектной структуры в обобщенном виде можно описать тремя слагаемыми

$$\sigma_T = \sum \sigma_{1i} + \sum \sigma_{2i} + \sum \sigma_{3i}, \quad (2)$$

где  $\sum \sigma_{1i}$  – сумма вкладов микромеханизмов упрочнения, которые имеют термоактивационную природу;  $\sum \sigma_{2i}$  – суммарное упругое поле дальнего действующего напряжения от различных препятствий;  $\sum \sigma_{3i}$  – суммарное сопротивление, обусловленное структурными параметрами типа границ зерен, субграниц, дисперсных частиц и т.п., прохождение которых невозможно без концентрации напряжения.

В первое слагаемое  $\sum \sigma_{1i}$  в качестве основной составляющей входит напряжение Пайерлса–Набарро – сопротивление движению дислокаций со стороны кристаллической решетки. Именно наличие этого слагаемого обуславливает для ОЦК-металлов резкую температурную зависимость предела текучести в области низких температур (до  $0.2T_{\text{melt}}$ ). Напряжение Тейлора входит во вторую группу слагаемых  $\sum \sigma_{2i}$ , где сопротивление движению дислокации вызвано упругими полями. Чувствительность упругих полей к температуре определяется только чувствительностью упругих характеристик, изменение которых с изменением температуры в ОЦК-металлах много меньше, чем изменение предела текучести. Следуя этой логике, температурная зависимость коэффициентов упрочнения должна быть достаточно слабой и определяться, как и в случае ГЦК-металлов, либо температурной зависимостью упругих констант, либо процессами коллективного взаимодействия между дислокациями.

Однако эксперименты говорят о другом. В работе [7] В.Ф. Моисеев с сотрудниками при исследовании параметров упрочнения молибдена и его сплавов в широком интервале температур показал (рис. 5), что практически во всем изученном интервале температур отношение коэффициента упрочнения  $K_1$  к пределу текучести  $\sigma_{0.2}$  является постоянной величиной.

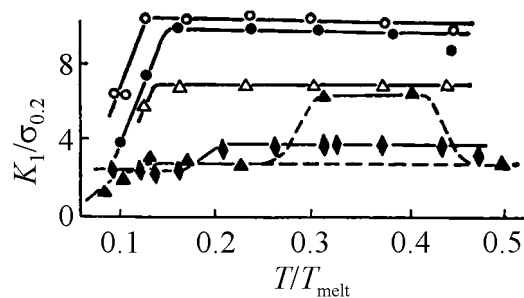


Рис. 5. Влияние температуры на соотношение параметров деформационного упрочнения  $K_1/\sigma_e$  [7]:  $\circ$  – МЧВП ( $D = 100 \mu\text{m}$ ),  $\bullet$  – МЧВП ( $D = 40 \mu\text{m}$ ),  $\triangle$  – Mo + 4.5% TiN,  $\blacktriangle$  – V,  $\blacklozenge$  – Fe + 3.2% Si

Физическая причина резкой температурной зависимости коэффициентов упрочнения связана с тем, что в первое слагаемое уравнения (2) кроме силы Пайерлса–Набарро входит параметр  $\sigma_f$ , характеризующий сопротивление со стороны дислокаций леса при их пересечении подвижными дислокациями. Поскольку температурная чувствительность этого напряжения такая же, как для напряжения Пайерлса–Набарро, коэффициенты упрочнения проявляют

чувствительность к температуре, подобную той, которая наблюдается для предела текучести.

В соответствии с теорией упрочнения ГЦК-металлов [5,6] при анализе температурной зависимости параметров упрочнения молибдена в работе [15] нами была проведена нормировка скорости упрочнения  $\theta$  на температурную зависимость модуля упругости молибдена. Однако поскольку в исследованном диапазоне температур изменение модуля незначительно (не более 20%), такая нормировка не позволила получить единую кривую упрочнения, как это имеет место для ГЦК-металлов [5].

Учитывая данные В.Ф. Моисеева, представленные на рис. 5, мы провели повторную нормировку параметра, характеризующего скорость упрочнения при заданной температуре, на величину предела текучести при этой температуре. Нормированное значение скорости упрочнения рассчитывалось из выражения:  $\theta^* = \theta \left( \sigma_{02}^{(20)} / \sigma_{02}^T \right) \left( E^{(20)} / E^T \right)$ . Полученное значение откладывалось на оси ординат. Поскольку деформационное упрочнение материала начинается за пределом текучести, ось абсцисс на рис. 4 также была преобразована путем вычитания значения предела текучести молибдена при заданной температуре из величины приложенного напряжения:  $\sigma_{\partial y} = \sigma - \sigma_{02}^T$ . После нормировки было обнаружено достаточно хорошее совпадение кривых упрочнения, полученных при разных температурах, что свидетельствует о целесообразности проведения такой нормировки.

В то же время тщательный анализ нормированных кривых показал, что параметры упрочнения, рассчитанные для разных температур, несколько отличаются. Значения коэффициентов упрочнения параметров на второй и третьей стадиях при комнатной температуре существенно (в 2–3 раза) выше, чем при более высоких температурах. В то же время в диапазоне температур 100–450°C значение этих параметров практически постоянно. При повышенных температурах 610–1000°C значение коэффициентов упрочнения резко возрастает. Таким образом, в интервале температур 100–450°C нормированные коэффициенты упрочнения на второй и третьей стадиях не изменяются с ростом температуры. То есть в этом температурном интервале механизмы коллективного взаимодействия между дислокациями, ответственные за формирование дислокационной субструктуры, остаются неизменными. При повышении температуры более 450°C в связи с увеличением коэффициента диффузии вакансии повышается способность дислокации к поперечному скольжению, что приводит к изменению механизма взаимодействия между дислокациями и, как следствие, к изменению коэффициентов деформационного упрочнения. Физическая природа увеличения коэффициентов упрочнения в области низких температур может быть объяснена активацией винтовой компоненты дислокаций у ОЦК-металлов при низких температурах [17].

К сожалению, в стандартных высокотемпературных испытаниях на одноосное растяжение невозможно фиксировать формоизменение шейки в про-

цессе деформации. Поэтому для сопоставления полученных результатов с данными, представленными на рис. 1, в области развитой деформации была проведена экстраполяция третьей стадии кривой упрочнения (штриховые линии на рис. 4) до пересечения с прямой, описываемой соотношением  $d\sigma_{\text{ист}}/de = 0.3S$  (значение  $C = 0.3$  выбрано на основе результатов, полученных на железе). Точка пересечения соответствует границе между стадиями. После нее начинается горизонтальный участок, характеризующийся скоростью упрочнения на линейном участке  $\theta_{IV}$ . Несложно показать, что температурная зависимость параметра  $\theta_{IV}$  подобна температурной зависимости предела текучести.

Невозможность прямого измерения размеров шейки в процессе деформации при повышенных температурах потребовала использовать ряд допущений для построения обобщенных зависимостей упрочнения. Эксперименты, выполненные при комнатной температуре, позволяют исключить этот недостаток и проводить непрерывное фотометрирование профиля шейки. Такой прием был использован нами в работе [18] при анализе кривых упрочнения молибдена в широком интервале деформаций для установления структурной чувствительности параметров упрочнения на разных участках кривой деформирования вплоть до стадии линейного упрочнения. Полученные результаты, в частности, позволяют определить зависимость параметра  $C$  от размера зерна. График структурной чувствительности этого параметра представлен на рис. 6. Из приведенных результатов следует, что значение параметра  $C$  сильно зависит от размера зерна. Для зерен больших размеров (сотни микрометров) значение параметра  $C$  находится в пределах 0.3–0.5, для средних размеров (десятки микрометров) – в пределах 0.6–0.8 и для нанозерен может достигать величин больше единицы. Обнаруженная чувствительность параметра  $C$  к размеру зерна связана с особой ролью границ зерен в зарождении дисклинационных дефектов, ответственных за формирование разориентированной наноструктуры [19,20].

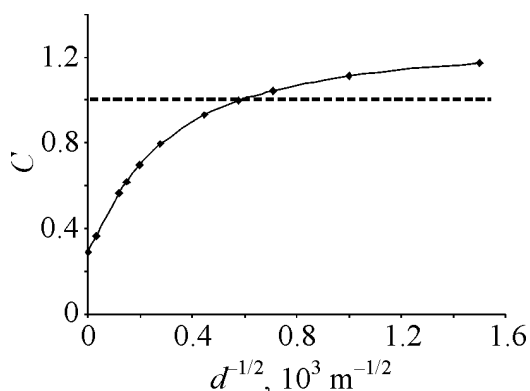


Рис. 6. Зависимость коэффициента  $C$  от размера зерна рекристаллизованного молибдена

Формальным следствием такой зависимости является смещение стадии линейного упрочнения в область равномерной деформации в образцах, испытанных на одноосное растяжение. В этом случае появляется возможность

определять коэффициент линейного упрочнения непосредственно из экспериментов на растяжение по значению так называемого модуля пластичности. Его величина рассчитывается по тангенсу угла наклона отрезка прямой на истинной диаграмме упрочнения, который соединяет точку с координатами «истинное напряжение» и «истинная деформация» в момент шейкообразования с точкой, соответствующей истинным значениям напряжения и деформации в момент разрушения. При значении  $C = 1$  его величина в точности совпадает с параметром  $\theta_{IV}$ .

Эффект повышения параметра  $C$  с уменьшением размера зерна был обнаружен нами и на материалах с ГПУ-решеткой. В работе [21] приведены результаты исследования параметров линейного упрочнения малолегированного титанового сплава BT1.0, рекристаллизованного на размер зерна  $50 \mu\text{m}$  и испытанного на сжатие по схемам непрерывного и повторного нагружения. В первом случае параметр  $C = 0.5$ , во втором  $C = 0.35$ .

Исследование этого же сплава в наноструктурном состоянии, полученном методом винтовой экструзии, показало [22], что в таком материале значение параметра  $C$  близко к единице не только при комнатной, но и при повышенных температурах. Анализ кривых упрочнения этого материала, испытанного на одноосное сжатие, свидетельствует, что переход к стадии линейного упрочнения происходит при сравнительно малых (5–10%) степенях деформации, а величина коэффициента линейного упрочнения превосходит значения предела текучести практически при всех исследованных температурах (таблица).

Таблица

**Влияние температуры испытаний на параметры упрочнения титана, продеформированного методом ВЭ**

Температура, °C	Параметры упрочнения, МПа			
	растяжение		сжатие	
	$\sigma_{02}$	$\theta_{IV}$	$\sigma_{02}$	$\theta_{IV}$
20	660	640	655	720
100	630	769	564	810
200	540	618	445	605
300	482	417	370	480
400	350	310	343	440
500	192	164	302	281

Высокое значение параметра  $C$  в этих образцах позволило реализовать метод измерения модуля пластичности для определения коэффициента линейного упрочнения при испытаниях на одноосное растяжение в широком интервале температур. В этом случае нет необходимости мониторить текущее изменение шейки, поскольку точка, соответствующая началу шейкообразования, берется непосредственно из диаграммы, а истинная деформация в момент разрушения определяется размерами разрушенного образца. Пред-

ставленные в таблице значения параметра  $\theta_{IV}$  для одноосного растяжения близки к значениям этого параметра, полученного из экспериментов на одноосное сжатие, что свидетельствует о корректности использования обеих методик.

Если нанести на один график температурные зависимости предела текучести и параметра  $\theta$ , то обнаружится, что характер этих зависимостей практически идентичен (рис. 6). В отличие от метода экстраполяции, использованного при исследовании молибдена (рис. 7), в данном случае зависимость линейного упрочнения от температуры получена из прямого эксперимента. Представленные результаты свидетельствуют о том, что термоактивационные процессы, ответственные за формирование предела текучести в ОЦК- и ГПУ-материалах, играют определяющую роль на развитых стадиях пластической деформации.

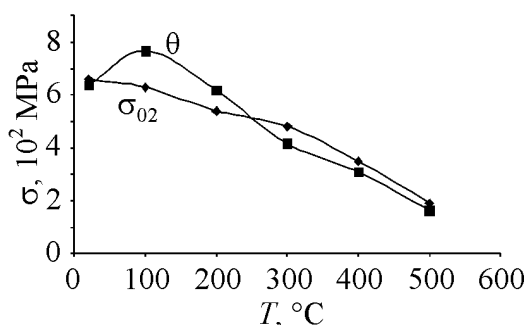


Рис. 7. Зависимости предела текучести  $\sigma_{02}$  (♦) и скорости линейного упрочнения  $\theta$  (■) от температуры испытаний для титана, продеформированного ВЭ

Возвращаясь к сравнительному анализу упрочнения ГЦК-металлов с данными, полученными для ОЦК- и ГПУ-металлов, отметим, что термоактивационная природа упрочнения последних проявляется во всем интервале деформаций вплоть до области разориентированных нанозерен. Она связана с определяющей ролью дислокаций в формировании деформационной наноструктуры.

Структурная чувствительность параметров упрочнения в области перехода от слабаразориентированных к разориентированным структурам в ОЦК- и ГПУ-металлах формально обусловлена тем, что существенный вклад в значение деформирующего напряжения вносит величина предела текучести. Вследствие этого уравнение (1) для данного класса материала должно быть преобразовано к виду

$$d\tau / dy = C(\tau_{02} + \tau_{dy}). \quad (3)$$

Поскольку, как было показано нами в работе [18], каждая из характеристик упрочнения, входящих в уравнение (2), демонстрирует разную чувствительность к размеру зерна, коэффициент  $C$  также оказывается структурно чувствительной величиной.

Отмеченное различие уравнений (1) и (3) может повлиять и на существенную разницу абсолютных значений параметра  $C$ . Однако в этом случае важнее, что в экспериментах на алюминии и меди [1,2] деформация сдвига

определялась по углу закручивания, который в экспериментах на кручение характеризует относительную деформацию. Ее величина значительно больше, чем истинная (логарифмическая). Как следствие, скорость упрочнения и значение параметра  $C$  в ГЦК-металлах оказываются существенно ниже, чем в ОЦК- и ГПУ-материалах.

Работа выполнена в рамках договора 42-08-15 от 27.04.2015 г.

1. M. Zehetbauer, V. Seumer, *Acta metall. mater.* **41**, 577 (1993).
2. M. Zehetbauer, D. Trattner, *Mater. Sci. Eng.* **89**, 93 (1987).
3. H. Mughrabi, *Mater. Sci. Eng.* **85**, 15 (1987).
4. Y. Estrin, L.S. Toth, A. Molinari, Y. Brechet, *Acta Mater.* **46**, 5509 (1998).
5. U.F. Kocks, H. Mecking, *Prog. Mater. Sci.* **48**, 171 (2003).
6. E. Nes, *Prog. Mater. Sci.* **41**, 129 (1998).
7. В.И. Трефилов, В.Ф. Мусеев, Э.П. Печковский, Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов, Наукова думка, Киев (1987).
8. В.Ф. Мусеев, *Металлофиз. новейшие технол.* **3**, 389 (2000).
9. Ю.Н. Подрезов, С.А. Фирстов, *ФТВД* **16**, № 4, 37 (2006).
10. Yu.N. Podrezov, *ФТВД* **15**, № 1, 11 (2005).
11. Н.Н. Давиденков, Н.Н. Спиридонова, *Заводская лаборатория* **11**, 583 (1945).
12. G. Langford, M. Cohen, *Trans. ASM* **62**, 623 (1969).
13. Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, в сб.: *Электронная микроскопия и прочность материалов*, ИПМ НАН Украины, Киев (2012), вып. 18, с. 92–103.
14. В.А. Кроха, *Кривые упрочнения металлов при холодной деформации*, Машиностроение, Москва (1968).
15. Ю.Н. Подрезов, И.Д. Горная, В.И. Даниленко, в сб.: *Электронная микроскопия и прочность материалов*, ИПМ НАН Украины, Киев (2008), вып. 15, с. 43–50.
16. E.P. Pechkovskii, *Strength Mater.* **32**, 381 (2000).
17. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов, *Физические основы прочности тугоплавких металлов*, Наукова думка, Киев (1975).
18. Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, Н.И. Даниленко, Н.М. Марченко, С.А. Фирстов, *ФТВД* **25**, № 1–2, 66 (2015).
19. G.F. Sarafanov, V.N. Perevezentsev, *Tech. Phys. Lett.* **31**, 936 (2005).
20. G. Salishchev, S. Mironov, S. Zhrebtsov, A. Belyakov, *Materials Characterization* **61**, 732 (2010).
21. Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.Н. Борисовская, Н.П. Бродниковский, Н.В. Минаков, С.А. Фирстов, *Металлофиз. новейшие технол.* **26**, 659 (2004).
22. Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, в сб.: *Электронная микроскопия и прочность материалов*, ИПМ НАН Украины, Киев (2009), вып. 16, с. 67–78.



*Yu.N. Podrezov, V.I. Danilenko, N.I. Danilenko*

## PECULIARITIES OF HARDENING IN THE COURSE OF FORMATION OF THE DEFORMATION NANOSTRUCTURE

Comparative analysis of hardening laws of metals with various types of crystal lattices is made for the cases of high deformation rate. The values of parameter  $C$  defined as the ratio of the hardening rate and the deformation stress are analyzed in the region of transition from low disorientated grains to nanograins. It is shown that for bcc and hcp metals, the parameter is significantly higher than for fcc metals. The parameter increases with lowering of the grain size up to the values higher than unity when the grains become small. It is found that bcc and hcp metals demonstrate strong temperature dependence of hardening parameters due to determining role of dislocations in the mechanisms of formation of the deformation nanostructure.

**Keywords:** plastic deformation, hardening, hardening rate, nanostructure, structural sensitivity

**Fig. 1.** Stress-strain ( $\sigma$ ) and hardening rate-stress ( $\dot{\sigma}$ ) schematic curves on fcc metals [6]

**Fig. 2.** Strain dependences of the true stress in iron by Davidenkov [11] ( $\sigma$ ) and Longford [12] ( $\dot{\sigma}$ )

**Fig. 3.** Deformation hardening curves of armco-iron in  $S$ - $e$  ( $\sigma$ ),  $S$ - $e^{1/2}$  ( $\dot{\sigma}$ ) and  $dS/de$ - $S$  ( $\theta$ ) coordinates

**Fig. 4.** Hardening curves of molybdenum in  $dS/de$ - $S$  coordinates:  $\blacklozenge$  – 20°C,  $\blacksquare$  – 100,  $\blacktriangle$  – 220,  $\triangle$  – 330,  $\square$  – 450,  $\bullet$  – 610,  $\diamond$  – 1000

**Fig. 5.** Temperature effect on the ratio of the deformation hardening parameters  $K_1/\sigma_e$  [7]:  $\circ$  – МЧВП (pure molybdenum vacuum smelting) ( $D = 100 \mu\text{m}$ ),  $\bullet$  – МЧВП ( $D = 40 \mu\text{m}$ ),  $\triangle$  – Mo + 4.5% TiN,  $\blacktriangle$  – V,  $\blacklozenge$  – Fe + 3.2% Si

**Fig. 6.** Grain size dependence of  $C$  in re-crystallized molybdenum

**Fig. 7.** Temperature dependences of the yield stress  $\sigma_{02}$  ( $\blacklozenge$ ) and the rate of linear hardening  $\theta$  ( $\blacksquare$ ) in titanium processed by twist extrusion

PACS: 81.15.Gh, 52.40.Hf, 81.07.-b, 51.60.+a

А.М. Прудников, А.И. Линник, Р.В. Шалаев, Ю.Г. Пашкевич,  
В.Н. Варюхин, М.И. Мохненко, С.А. Костыря, Т.А. Линник

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАГНЕТРОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК Ni–C: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 18 августа 2015 года

*С помощью магнетронного распыления композитной Ni–C-мишени были выращены три группы пленок с отношением C/Ni (vol.%) = 30/70; 40/60; 60/40. Методом атомной силовой микроскопии (AFM) установлен кластерный характер осаждения пленок на поверхность подложки. Рентгеноструктурный анализ трех групп пленок позволил исследовать влияние температуры подложки на структуру и размер нанокристаллитов никеля с углеродной оболочкой, которые формируют пленку. Индуктивно-частотным методом измерена намагниченность насыщения  $4\pi M_s$  никелевых наночастиц и изучена ее зависимость от температуры подложки. Показано, что пленки с минимальной концентрацией углерода проявляют ферромагнетизм уже при осаждении на холодную подложку. Пленки с увеличенным содержанием углерода проявляют магнетизм при осаждении только на горячие подложки.*

**Ключевые слова:** нанокластеры, магнетронное осаждение, процессы зародышеобразования, намагниченность насыщения

*За допомогою магнетронного розпилення композитної Ni–C-мішені були вирощені три групи плівок з відношенням C/Ni (vol.%) = 30/70; 40/60; 60/40. Методом атомної силової мікроскопії (AFM) встановлено кластерний характер осадження плівок на поверхню підкладки. Рентгеноструктурний аналіз трьох груп плівок дозволив дослідити вплив температури підкладки на структуру і розмір нанокристалітів нікелю з вуглецевою оболонкою, які формують плівку. Індуктивно-частотним методом виміряно намагніченість насичення  $4\pi M_s$  нікелевих наночастинок і вивчено її залежність від температури підкладки. Показано, що плівки з мінімальною концентрацією вуглецю виявляють ферромагнетизм вже при осадженні на холодну підложку. Плівки зі збільшеним вмістом вуглецю виявляють магнетизм при осадженні тільки на гарячі підкладки.*

**Ключові слова:** нанокластери, магнетронне осадження, процеси зародкоутворення, намагніченість насичення

## 1. Введение

После открытия углеродных (углерод-азотных) наноматериалов (нанотрубок/нановолокон) многочисленные исследования посвящались изучению их ростовых механизмов [1,2]. С технологической точки зрения особый интерес представляют трубки, заполненные различными видами материалов, среди которых наиболее важными являются магнитные металлы. В этом случае нанотрубка играет роль оболочки для металлической нанопроволоки, находящейся в однодоменном магнитно-упорядоченном состоянии.

Обычные методы [3–5] получения углеродных нанотрубок с наполнением атомами переходных металлов требуют использования металлических катализаторов, высоких (900–1100 К) температур роста и технологически сложной постростовой обработки.

В то же время необходимая активация углерода и азота при выращивании таких материалов возможна и в низкотемпературной плазме. Последнее является важным фактором для нанесения этих материалов на полимеры и другие объекты с низкой рабочей температурой, что значительно расширяет возможности использования подобных материалов.

Альтернативным путем получения наноструктур, подобных нанотрубкам/нановолокнам, может быть бескаталитический метод формирования нанокolonарных пленочных структур. В частности, магнетронное распыление (метод, совместимый с полупроводниковыми технологиями) при определенных условиях роста позволяет получать нанокolonарные массивы из различных материалов (углерод, металлы). Особенно интересными объектами являются гибридные нанокolonарные структуры, состоящие из нанокластеров «ядро–оболочка», такие как магнитный металл (Ni, Fe, Co), покрытый углеродом. Структура и свойства этих материалов интенсивно изучаются в связи с многообещающим потенциальным применением. Углеродное покрытие способно обеспечить биосовместимость и предотвратить деградацию и окисление металлических наночастиц во время их хранения или практического использования.

В 2010 г. нами была разработана низкотемпературная технология получения колонарных наноструктур системы C–N, которые растут перпендикулярно поверхности подложки и не требуют применения металлических катализаторов. Данная технология базируется на магнетронном распылении углерода в низкотемпературной плазме при температурах подложки 150–200°C [6–8]. Было установлено, что колонарные наноструктуры образуются при низких (120–200°C) температурах подложки, концентрациях азота 4–10 at.% и кислорода 2–3 at.%. Дальнейшие исследования показали возможность получения в низкотемпературной плазме металлсодержащих нанокolonарных структур системы Ni–C–N [9,10]. Однако следует подчеркнуть, что структурное и фазовое состояния нанообъектов со структурой металлическое ядро–углеродная оболочка изучены недостаточно. Это связано в основном с многообразием способов синтеза, каждый из которых вносит свои особенности в структуру таких композитов.

Цель данной работы состояла в исследовании структуры и магнитных свойств гибридных пленок Ni–C, синтезированных при низкотемпературном магнетронном осаждении никель-углеродных кластеров.

## 2. Эксперимент

Наноклонарные пленочные структуры системы Ni–C–N получали методом магнетронного распыления композитной никель-углеродной мишени в атмосфере аргона и азота на подложках из кварцевого стекла размерами  $5 \times 10$  mm. Использовали планарный магнетрон постоянного тока с плоским катодом и кольцевым анодом. Расстояние от мишени до подложки составляло 2.0 cm, держатель подложки заземлялся. Мощность разряда магнетрона при получении образцов не превышала 20 W. Давление газа внутри ростовой камеры равнялось 26 Pa. Температуру подложек для различных образцов варьировали в пределах 30–320°C, время роста пленок – в пределах от 10 s (при исследованиях процесса зародышеобразования на поверхности подложки) до 10 min.

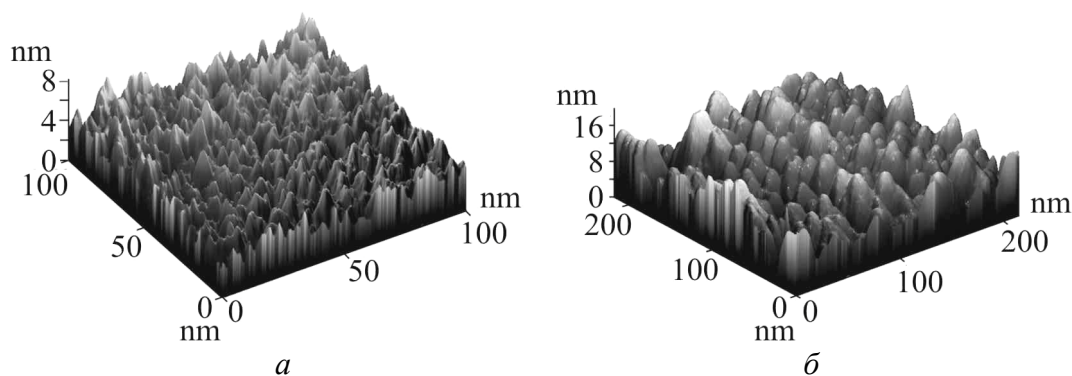
В качестве мишени применяли двухдисковую структуру, в которой на сплошной диск из графита (чистотой 99.9%) накладывали никелевый диск с отверстиями. Были выращены три серии пленок толщиной до 100 nm, различающиеся отношением атомов C/Ni (vol.%) (*A* – 30/70, *B* – 40/60 и *C* – 60/40).

Морфологию поверхности пленок исследовали методом атомной силовой микроскопии при помощи зондовой нанолаборатории Ntegra Aura. Рентгеновский анализ полученных образцов проводили на установке ДРОН-3 в Co  $K_\alpha$ -излучении. Намагниченность насыщения материала пленок измеряли с помощью индуктивно-частотной установки по изменению резонансной частоты  $\Delta F \propto \Delta M = f(H)$  колебательного контура, в катушку которого помещали образец [11].

## 3. Результаты и обсуждение

Методом атомной силовой микроскопии исследовали процессы зародышеобразования и динамику роста наноструктурных пленок системы Ni–C–N на поверхности подложки. Для этих целей мы использовали подложки из полированного кварцевого стекла с шероховатостью порядка 1 nm. Это дало возможность контролировать сложную морфологию поверхности получаемых образцов с точностью, также сравнимой с 1 nm.

На рис. 1 представлены изображения поверхности Ni–C–N-наноструктур после 30 и 300 s роста, полученные методом атомной силовой микроскопии. Как видно, после 30 s роста вся поверхность подложки покрыта кластерными элементами размером  $\sim 10$  nm. Это позволяет заключить, что при использованном методе магнетронного распыления имеет место кластерный характер напыления пленок системы Ni–C–N: на поверхность подложки осаждаются уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала



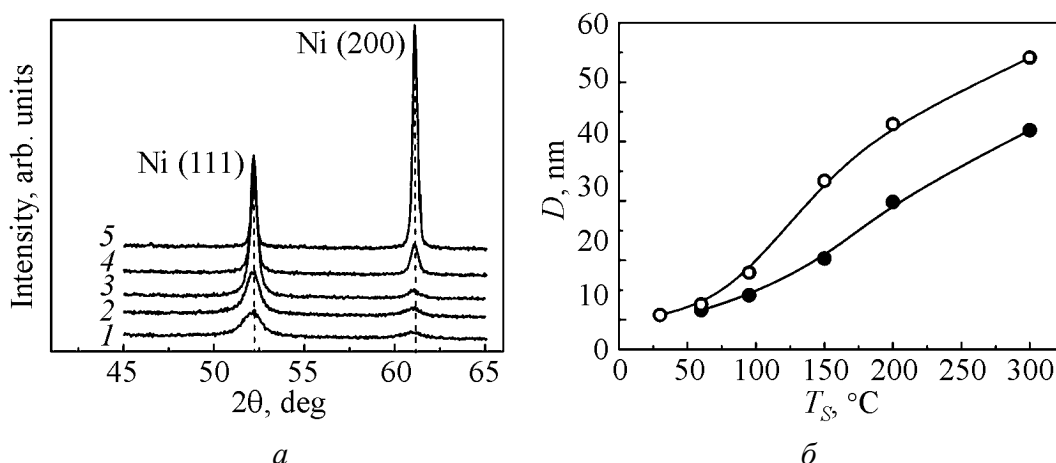
**Рис. 1.** AFM-изображения поверхности гибридных наноструктурных пленок Ni-C-N при времени роста,  $s$ :  $a$  – 30,  $b$  – 300

нанометровых размеров. Возникновение кластеров, очевидно, обусловлено достаточно большим давлением буферного газа [12] (в нашем случае  $\sim 26$  Pa). Это давление почти на порядок выше обычно используемого в экспериментах по магнетронному распылению при низкой (20 W) мощности магнетронной плазмы. В результате небольшая область плазмы характеризуется высокой концентрацией распыленных атомов. Благодаря этому при относительно невысокой температуре начинают протекать процессы самоорганизации – образование в плазме кластеров из материала мишени и буферного газа. При этом последний непрерывно прокачивается через зону разряда магнетрона. Скорость течения буферного газа мала по сравнению с тепловыми скоростями его атомов и атомов мишени и не оказывает влияния на концентрацию и распространение распыленных атомов.

Данный результат требует переосмысления процессов роста наноструктурных пленок методом магнетронного распыления и построения новых моделей, в частности моделей роста нанокolonн из заряженных кластеров.

На рис. 1,  $b$  приведены 3D-изображения поверхности пленки, полученной после 300 s роста. Хорошо видна «острая» игольчатая структура, сформированная отдельными тонкими нанокolonнами. Для этой поверхности характерно нормальное (гауссово) распределение высот нанокolonн на выбранной области со средним значением высоты, колеблющимся  $\sim 50.9$  nm. Однако 80% резких перепадов колонарных образований заключены в диапазоне высот от 30 до 70 nm. Средняя арифметическая шероховатость (по ISO 4287/1) для данной области составляет  $Sa = 8.6$  nm. При этом фурье-анализ структуры не выявил ближнего порядка такой морфологии.

Остальные исследования, кроме процессов зародышеобразования, были выполнены на пленках упомянутых трех серий  $A$ ,  $B$  и  $C$ , которые осаждали в течение 10 min. Анализ дифрактограмм пленок серии  $A$  показал, что присутствуют только рефлексы, соответствующие (111), (200) и (220) плоскостям ГЦК-решетки никеля (рис. 2,  $a$ ). Постоянная решетки составила  $3.529 \text{ \AA}$ , что



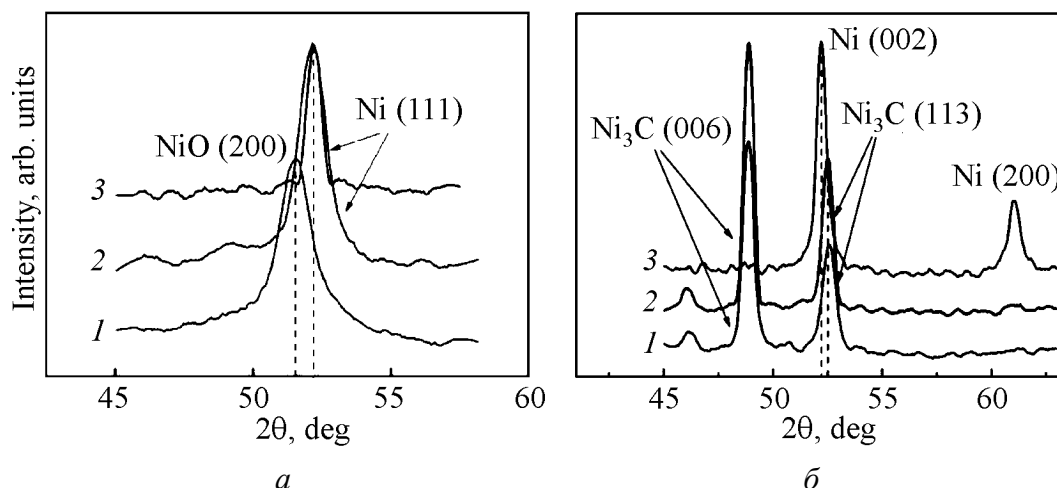
**Рис. 2.** Влияние температуры подложки  $T_S$  на рентгеновскую дифракцию ( $a$ :  $T_S$ , °C: 1 – 30, 2 – 95, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 300) и размер  $D$  ( $b$ : ○ – Ni (111), ● – Ni (200)) Ni-нанокристаллитов пленок группы  $A$

близко к значению для объемного никеля (3.56 Å). Отличие заключается лишь в некотором уширении рентгеновских рефлексов. Это свидетельствует о сравнительно малом размере Ni-кристаллитов, из которых построены пленки. В то же время наличие в составе пленок углерода свидетельствует, как это показано в работах [1,2], о существовании углеродной оболочки вокруг нанокристаллитов никеля.

На рис. 2,б приведены зависимости размера  $D$  нанокристаллитов Ni никель-углеродных пленок серии  $A$  (оценивали по уширению рентгеновских рефлексов по формуле Дебая–Шеррера) от температуры подложки  $T_S$ . С повышением  $T_S$  размер  $D$  плавно увеличивается и имеет различные значения для рефлексов (111) и (200). Следует отметить, что при низких температурах такого различия нет. Это указывает на то, что при низких температурах осаждаемые на подложку кластеры имеют сферическую форму.

Дифрактограммы пленок серии  $B$  (рис. 3,а) показывают, что пленки, осажденные при высоких температурах подложки и содержащие в своем составе 40 vol.% углерода и 60 vol.% никеля, фиксируют ГЦК-фазу никеля. При температурах подложки  $\leq 150^\circ\text{C}$  наблюдается появление рефлексов новой фазы, которая была идентифицирована нами как NiO.

Можно предположить, что повышение концентрации углерода в пленках вызывает изменение структуры углеродного покрытия никелевых нанокластеров. Увеличение концентрации углерода в нанокластерах Ni–C приводит к тому, что углеродные оболочки вокруг нанокристаллитов металла не являются замкнутыми, а состоят из несовершенных изогнутых фрагментов с наличием пор. Вследствие этого при взаимодействии нанокластеров с атмосферой происходит окисление никеля. Рост температуры подложки приводит к увеличению толщины углеродной оболочки и повышает степень упорядоченности искривленных углеродных фрагментов и защищает Ni-кристаллиты от окисления.



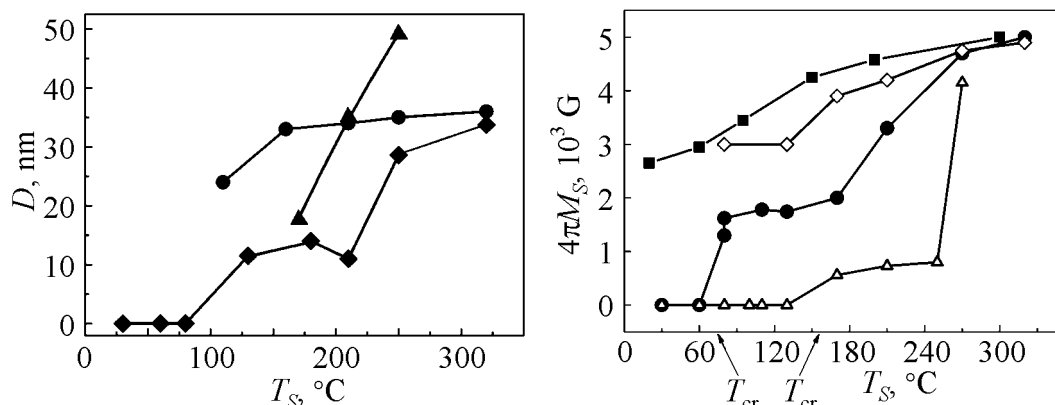
**Рис. 3.** Влияние температуры подложки  $T_S$  на рентгеновскую дифракцию пленок групп В (а:  $T_S$ , °С: 1 – 130, 2 – 170, 3 – 320) и С (б:  $T_S$ , °С: 1 – 210, 2 – 250, 3 – 265)

Диффрактограммы пленок серии С (рис. 3,б) показывают, что пленки, осажденные при температурах подложки ниже 250°С и содержащие в своем составе 60 vol.% углерода и 40 vol.% никеля, фиксируют ГПУ-фазу карбида никеля  $\text{Ni}_3\text{C}$ . При повышении температуры присутствуют только рефлексы, соответствующие (111), (200) и (220) плоскостям ГЦК-решетки никеля (см. рис. 3,б).

На рис. 4 приведены зависимости размера  $D$  нанокристаллитов карбида никеля  $\text{Ni}_3\text{C}$  от температуры подложки Ni–С-пленок серии В. С ростом температуры размер кристаллитов увеличивается, и существует критическая температура  $T_{\text{cr}}$  подложки около 80°С, ниже которой размер частиц никеля приближается к нулю. Следует отметить, что при температуре подложки 130°С мы наблюдаем кристаллиты окиси никеля. На рис. 4 приведены зависимости размера нанокристаллитов в направлении (113) от температуры подложки Ni–С-пленок серии С. При повышении температуры от 170 до 250°С размер кристаллитов резко увеличивается, и существует критическая температура  $T_{\text{cr}}$  подложки около 150°С, ниже которой размер частиц карбида никеля приближается к нулю.

Использование индуктивно-частотного метода позволяет прямо измерить намагниченность насыщения  $4\pi M_S$  ферромагнитного образца [8,11]. Возможности метода обусловлены пленочной формой образца. При этом наличие немагнитных примесей (например, углерода) не искажает результата измерений. Намагниченность насыщения всех образцов определяли при комнатной температуре.

Рис. 5 фиксирует влияние температуры подложки  $T_S$  во время роста пленок на намагниченность насыщения  $4\pi M_S$  их ферромагнитной составляющей для всех трех групп пленок Ni–С. Как видим, пленки группы А с наименьшим содержанием углерода проявляют ферромагнетизм уже при осаждении на холодную подложку. Этот результат подтверждает данные рентгеновской дифракции, представленные выше на рис. 2, где Ni-фаза фиксируется



**Рис. 4.** Влияние температуры подложки  $T_S$  на размер  $D$  Ni-нанокристаллитов пленок групп  $B$  (◆) и  $C$  (▲);  $B_{ann}$  (●) – пленки группы  $B$  после отжига

**Рис. 5.** Зависимость намагниченности насыщения  $4\pi M_S$  от температуры подложки  $T_S$  для пленок групп  $A$  (■),  $B$  (●) и  $C$  (△) системы Ni–C;  $B_{ann}$  (◇) – пленки группы  $B$  после отжига

уже для самых низких температур подложки. Некоторое увеличение  $4\pi M_S$  с повышением температуры подложки  $T_S$  также можно легко объяснить размерным эффектом [8], связанным с ростом размера кристаллитов  $D$  (рис. 2,б). Данные результаты хорошо согласуются с представлениями о том, что при малой концентрации углерода кластеры, осаждающиеся на подложку, имеют структуру типа «Ni–ядро/C–оболочка». Причем формируются они еще в магнетронной плазме путем кристаллизации атомов никеля внутри аморфного никель-углеродного кластера. С повышением температуры подложки увеличивается размер никелевого ядра кластера благодаря диффузионным процессам на поверхности подложки и растет намагниченность насыщения  $4\pi M_S$  кристаллитов. Ясно, что когда размер Ni-кристаллитов при температуре  $T_S \approx 300^\circ\text{C}$  достигает макроскопических значений,  $4\pi M_S$  приближается к намагниченности объемного никеля.

В то же время пленки групп  $B$  и  $C$  с большим содержанием углерода при осаждении на холодную подложку оказывались немагнитными. Они начинали проявлять ферромагнетизм при осаждении на нагретые подложки. Причем с увеличением отношения C/Ni растет критическая температура возникновения ферромагнетизма  $T_{cr}$ : при C/Ni = 40/60 vol.%  $T_{cr} \approx 80^\circ\text{C}$ , при C/Ni = 60/40 vol.%  $T_{cr} \approx 150^\circ\text{C}$ . Обращает на себя внимание и тот факт, что после возникновения ферромагнетизма намагниченность выходит на насыщение и остается неизменной в некотором диапазоне температур. В дальнейшем при более высоких температурах подложки намагниченность осаждаемых кластеров быстро растет, пока при температурах  $\sim 300^\circ\text{C}$  не приблизится к величине намагниченности объемного никеля. Такое поведение ферромагнетизма пленок групп  $B$  и  $C$  можно объяснить растворением атомов углерода в никелевых кристаллитах осаждаемых кластеров при наличии магнетронной



плазмы с образованием слабромагнитного твердого раствора углерода в никеле, а при большой концентрации углерода – образованием немагнитной карбидной фазы. Это подтверждается результатами рентгеновской дифракции.

Рис. 3,а показывает уширение и сдвиг в сторону меньших углов рефлексов никелевой фазы для образцов из группы В, полученных при низких температурах подложки. Это свидетельствует, с одной стороны, о малом размере кристаллитов никеля, а с другой – об увеличении параметра кристаллической решетки никеля и, значит, об ослаблении обменных взаимодействий и уменьшении намагниченности. Рис 3,б фиксирует гексагональную фазу карбида  $\text{Ni}_3\text{C}$  для образцов из группы С, также полученных при низких температурах подложки.

Отметим, что аналогичное поведение ферромагнитного момента наблюдалось нами в никель-азотных пленках [13]. Кроме того, намагниченность зависит от размера кристаллита никелевой фазы в центре осаждаемого кластера. Спонтанный ферромагнитный момент возникает только, когда размер кристаллита превысит некоторую критическую величину [8]. Мы видим, что с ростом концентрации углерода повышается температура подложки, при которой достигается упомянутый критический размер. Помимо этого, с увеличением концентрации углерода намагниченность уменьшается в полном соответствии с моделью, предполагающей образование все более насыщенного твердого раствора углерода в никеле. В дальнейшем с повышением температуры подложки вначале происходит кристаллизация никелевой фазы в отдельных кластерах и чем больше углерода в составе осаждаемого кластера, тем ниже намагниченность никелевого кристаллита и меньше его размер [13]. Этот процесс имеет место в диапазоне температур подложки  $T_S = 80\text{--}180^\circ\text{C}$  для пленок группы В и  $150\text{--}250^\circ\text{C}$  – для пленок группы С. При более высоких  $T_S$ , благодаря диффузионным процессам на подложке и выделению углерода из никелевой фазы, происходит увеличение намагниченности и слияние отдельных кластеров с увеличенным никелевым ядром и общей углеродной оболочкой. Для подтверждения такой модели мы выполнили эксперимент по отжигу образцов группы В. Эксперимент проводили на воздухе при температуре  $370^\circ\text{C}$  в течение 10 min. Результаты эксперимента представлены на рис. 5 (кривая  $B_{\text{ann}}$ ). Как видим, эта кривая фиксирует увеличение намагниченности после отжига для образцов, полученных при низких температурах подложки, что подтверждает диффузионный механизм роста кристаллитов никеля при высоких температурах подложки. Об увеличении размера Ni-кристаллитов свидетельствуют и рентгеновские данные для образцов группы В, подвергнутых упомянутому отжигу (см. рис. 4, кривая  $B_{\text{ann}}$ ).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. При больших отношениях  $\text{C/Ni}$  формирующиеся в плазме никель-углеродные кластеры представляют собой аморфные образования в виде смеси атомов Ni и C. При осаждении на холодную подложку такие кластеры формируют немагнитные пленки. При температурах подложки  $T_{\text{cr}}$  начинают формироваться никелевые

ферромагнитные кристаллиты, причем чем выше отношение  $C/Ni$ , тем выше  $T_{сг}$ . Следует отметить еще две особенности, характерные для пленок групп *B* и *C*. При малом размере кристаллитов никеля и неплотной углеродной оболочке возможно полное окисление некоторой их части и появление фазы  $NiO$  при вынесении образцов на воздух. Именно это наблюдается в пленках группы *B*, полученных при температуре подложки  $130^{\circ}C$  (рис. 3,а).

В пленках группы *C* при температурах подложки  $170$ – $250^{\circ}C$  благодаря высокому содержанию углерода в магнетронной плазме в основном формируются кластеры, содержащие гексагональную фазу карбида  $Ni_3C$  (см. рис. 3,б), а ферромагнитные кристаллиты никелевой фазы имеют малый размер и хорошо защищены углеродной оболочкой. При температурах подложки выше  $250^{\circ}C$  карбид никеля разлагается, и осаждающиеся кластеры имеют обычную структуру: кристаллическое  $Ni$ -ядро/углеродная оболочка.

#### 4. Выводы

Выращены три группы пленок системы  $Ni-C$  с отношением  $C/Ni$  (vol.%) =  $30/70$  (группа *A*);  $40/60$  (группа *B*);  $60/40$  (группа *C*). Исследования методом атомной силовой микроскопии показали, что при данных условиях магнетронное осаждение пленок носит кластерный характер: на поверхность подложки осаждаются уже сформированные в плазме  $Ni-C$ -кластеры нанометровых размеров. Дифрактограммы пленок группы *A* фиксируют фазу никеля, а с увеличением температуры подложки растет размер кристаллитов  $Ni$ . Для пленок групп *B* и *C* дифрактограммы фиксируют фазу никеля только при высоких температурах подложки, на холодных подложках формируются пленки с нанокристаллитами карбида никеля  $Ni_3C$ . Магнитные измерения показали, что образцы группы *A* проявляют ферромагнитные свойства при осаждении на холодную подложку, в то время как для групп *B* и *C* ферромагнетизм возникает при достижении подложкой некоторой критической температуры  $\sim 80$  и  $\sim 150^{\circ}C$  соответственно.

1. V. Sunny, D. Kumar, Ya. Yoshida, M. Makarewicz, W. Tabis, and M. Anantharaman, Carbon **48**, 1643 (2010).
2. A. El Mel, E. Gautron, B. Angleraud, A. Granier, and P. Tessier, Carbon **49**, 4595 (2011).
3. V. Merkulov, A. Melechko, M. Guillorn, D. Lowndes, and M. Simpson, Appl. Phys. Lett. **80**, 476 (2002).
4. D. Navas, M. Hernandez-Velez, M. Vazquez, W. Lee, and K. Nielsch, Appl. Phys. Lett. **90**, 192501 (2007).
5. G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, and R. Ferrando, Phys. Rev. Lett. **93**, 105503 (2004).
6. R. Shalaev, A. Ulyanov, A. Prudnikov, G. Shin, S. Yoo, and V. Varyukhin, Phys. Status Solidi **A207**, 2300 (2010).
7. R. Shalaev, A. Prudnikov, A. Ulyanov, G. Shin, S. Yoo, A. Linnik, and T. Linnik, Phys. Status Solidi **A209**, 1287 (2012).

8. A. Linnik, A. Prudnikov, R. Shalaev, V. Varyukhin, S. Kostyrya, and V. Burkhovetski, *Technical Physics Letters* **30**, 499 (2012).
9. S. Sacanna, L. Rossi, and D.J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6112 (2012).
10. Gy. Kovács, A. Koós, G. Bertoni, G. Sáfrán, O. Geszti, V. Serin, C. Colliex, and G. Radnóczy, *J. Appl. Phys.* **98**, 034313 (2005).
11. V. Dovgii, A. Linnik, V. Pashchenko, V. Derkachenko, V. Prokopenko, V. Turchenko, and N. Davydeiko, *Technical Physics Letters* **29**, 610 (2003).
12. P. Kashtanov, B. Smirno, and R. Hippler, *Phys. Usp.* **50**, 455 (2007).
13. A. Linnik, A. Prudnikov, R. Shalaev, T. Linnik, V. Varyukhin, S. Kostyrya, V. Burkhovetskii, *Technical Physics Letters* **39**, 143 (2013).

A.P. Prudnikov, A.I. Linnik, R.V. Shalaev, Yu. Pashkevitch, V.N. Varyukhin,  
M.I. Mokhnenko, S.A. Kostyrya, T.A. Linnik

## LOW TEMPERATURE MAGNETRON DEPOSITION OF THE Ni–C NANOSTRUCTURAL FILMS: SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES

Three groups of films with the ratio of C/Ni (vol.%) = 30/70; 40/60; 60/40 have been grown up by means of magnetron sputtering of the composite Ni–C target. The cluster nature of film deposition onto a substrate surface has been established by method of atomic force microscopy (AFM). X-ray analysis of three groups of films has allowed investigating influence of substrate temperature on the structure and the size of the nickel nanocrystallites with a carbon shell that form a film. Saturation magnetization  $4\pi M_S$  of nickel nanoparticles was measured by inductive-frequency method and its dependence on the substrate temperature was studied. It is shown, that the films with the minimum concentration of carbon have ferromagnetism at deposition onto a cold substrate already. The films with the increased concentration of carbon demonstrate the magnetism at deposition only onto hot substrates.

**Keywords:** nanoclusters, magnetron deposition, nucleation processes, saturation magnetization

**Fig. 1.** AFM-images of hybrid Ni–C–N nanostructural films surfaces at growth time, s: *a* – 30, *b* – 300

**Fig. 2.** Influence of substrate temperature  $T_S$  on X-ray diffraction (a:  $T_S$ , °C: 1 – 30, 2 – 95, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 300) and size  $D$  (b: ○ – Ni (111), ● – Ni (200)) of Ni-nanocrystallites of *A* group films

**Fig. 3.** Influence of substrate temperature  $T_S$  on X-ray diffraction of *B* (a:  $T_S$ , °C: 1 – 130, 2 – 170, 3 – 320) and *C* (b:  $T_S$ , °C: 1 – 210, 2 – 250, 3 – 265) groups films

**Fig. 4.** Influence of substrate temperature  $T_S$  on size  $D$  of Ni-nanocrystallites of *B* (◆) and *C* (▲) groups films;  $B_{ann}$  (●) – *B* group films after annealing

**Fig. 5.** Dependences of saturation magnetization  $4\pi M_S$  from substrate temperature  $T_S$  for *A* (■), *B* (●) and *C* (Δ) groups films of Ni–C system;  $B_{ann}$  (◇) – *B* group films after annealing

PACS: 02.10.De, 02.40.Hw, 03.30.+p, 45.20.-d

С.В. Терехов

## ФИЗИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИПЕРПРОСТРАНСТВА.

### II. БАЗИСНЫЕ КВАТЕРНИОНЫ. МЕХАНИКА МАТЕРИАЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 5 мая 2014 года

*Исследованы геометрические характеристики мировой линии (экстремали) и установлены зависимости норм скоростей изменения базисных кватернионов от геометрических параметров траектории движения материальной точки в гиперпространстве. В рамках физической алгебры получены выражения для кватернионов импульса, силы и их моментов; показано, что они определяются касательным кватернионом при его естественной параметризации.*

**Ключевые слова:** кватернион положения, мировая линия, энергия, импульс, сила

*Досліджено геометричні характеристики світової лінії (екстремалі) і встановлено залежності норм швидкостей зміни базисних кватерніонів від геометричних параметрів траєкторії руху матеріальної точки в гіперпросторі. У рамках фізичної алгебри отримано вирази для кватерніонів імпульсу, сили та їхніх моментів; показано, що вони визначаються дотичним кватерніоном при його природній параметризації.*

**Ключові слова:** кватерніон положення, світова лінія, енергія, імпульс, сила

## 1. Введение

В работе [1] была рассмотрена физическая алгебра, возникающая при совместном применении алгебры гиперкомплексных структур Гамильтона и векторного исчисления Гиббса. В рамках этой алгебры точка в гиперпространстве характеризуется кватернионом положения  $r(s)$  ([1], формула (27)), нормой которого в  $(1 + 3)$ -пространстве является интервал между событиями  $s$  ([1], формула (29)). Если события в гиперпространстве бесконечно близки, то изменение интервала между событиями в инерциальной системе отсчета [2, с. 16] равно норме бесконечно малого изменения кватерниона положения

$$ds = \|dr\| = \sqrt{d\tau^2 - |d\mathbf{r}|^2} = d\tau\sqrt{1 - u^2}, \quad (1)$$

где  $\tau = ct/l$ ,  $c$  и  $l$  – соответственно предельная скорость и характерное значение длины для рассматриваемой задачи,  $t$  – время;  $u = v/c$  – безразмерная скорость движения точки,  $v = |\mathbf{v}|$  – модуль размерной скорости движения точки в 3-мерном пространстве. Из формулы (1) видно, что изменение интервала между событиями: а) равно промежутку времени, если система координат покоится ( $u = 0$ ) или движется со скоростью, значительно меньшей скорости  $c$  ( $u \ll 1$ ); б) принадлежит области вещественных чисел (времениподобная область гиперпространства) тогда, когда скорость движения точки не превышает скорость  $c$  ( $u < 1$ , теорема 2 из [1]); в) равно нулю (кватернион положения гиперточки становится изохронным ( $ds = \|\mathbf{dr}\| = 0$ )), если скорость перемещения точки достигает величины скорости  $c$  ( $u = 1$ ); г) становится комплексной величиной (частица переходит в пространственноподобную область гиперпространства), если гиперточка перемещается со скоростью, превышающей скорость  $c$  ( $u > 1$ ).

Бесконечно малое изменение евклидова расстояния  $L$  в гиперпространстве равно

$$dL = d\tau\sqrt{1+u^2}, \quad (2)$$

следовательно, величины (1) и (2) связаны между собой соотношением

$$dL = ds\sqrt{\frac{1+u^2}{1-u^2}}, \quad (3)$$

т.е. интервал между событиями является такой же характеристикой мировой линии, как и ее длина. При малых скоростях движения ( $u \ll 1$ ) евклидово расстояние и интервал между событиями практически неразличимы.

Рассмотрим поведение тройки базисных кватернионов инерциальной системы отсчета, если в качестве естественного параметра мировой линии выбрать интервал между событиями  $s$ .

## 2. Геометрические характеристики мировой линии

Исследуем свойства касательного кватерниона, так как он определяет сопряженные характеристики к кватерниону положения и два других базисных кватерниона гиперпространства. Касательный кватернион  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \gamma\mathbf{k}$  определяется нормированным значением бесконечно малого изменения кватерниона положения [1] и имеет вид

$$\mathbf{k} = \frac{d\mathbf{r}}{\|\mathbf{dr}\|} = \frac{d\tau}{ds} + \gamma \frac{d\mathbf{r}}{ds} = \mathbf{k}_0 + \gamma\mathbf{k}, \quad (4)$$

причем его норма равна единице ( $\|\mathbf{k}_0 + \gamma\mathbf{k}\|^2 = \mathbf{k}_0^2 - |\mathbf{k}|^2 = 1$ ). Гиперструктура  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \gamma\mathbf{k}$  лежит в пространстве, касательном к мировой линии, при этом ее скалярная и векторная части задаются формулами

$$\kappa_0 = \frac{1}{\sqrt{1-u^2}}, \quad \mathbf{\kappa} = \kappa_0 \mathbf{u} \quad (5)$$

( $\mathbf{\kappa}$  – касательный вектор к мировой линии) и определяются безразмерной скоростью движения  $\mathbf{u}$  и ее модулем  $u = |\mathbf{u}|$ . Вектор  $\mathbf{\kappa}$  будет ортом ( $|\mathbf{\kappa}| = 1$ ), если гиперточка будет двигаться по мировой линии со скоростью  $u = \sqrt{2}/2$ . Изменения времени  $d\tau$  и радиус-вектора  $d\mathbf{r}$  равны

$$d\tau = \kappa_0 ds, \quad d\mathbf{r} = \mathbf{\kappa} ds = \kappa_0 \mathbf{u} ds. \quad (6)$$

Согласно формулам (8) и (9) работы [1] базисные кватернионы нормали  $n = n_0 + \gamma \mathbf{n}$  и бинормали  $b = b_0 + \gamma \mathbf{b}$  задаются выражениями

$$n = \frac{K_2}{K_3 \omega^2} \frac{d^2 \kappa}{ds^2} + \frac{K_1}{\omega^2} \frac{d\kappa}{ds} + \frac{K_2}{K_3} \kappa, \quad (7)$$

$$b = \frac{K_1}{K_3 \omega^2} \frac{d^2 \kappa}{ds^2} - \frac{K_2}{\omega^2} \frac{d\kappa}{ds} + \frac{K_1}{K_3} \kappa, \quad (8)$$

где первая и вторая производные равны  $\frac{d\kappa}{ds} = \frac{d\kappa_0}{ds} + \gamma \frac{d\mathbf{\kappa}}{ds}$  и

$\frac{d^2 \kappa}{ds^2} = \frac{d^2 \kappa_0}{ds^2} + \gamma \frac{d^2 \mathbf{\kappa}}{ds^2}$ . В этих равенствах  $\frac{d\kappa_0}{ds} = \kappa_0^4 u w$ ,  $\frac{d\mathbf{\kappa}}{ds} = \frac{d\kappa_0}{ds} \mathbf{u} + \kappa_0^2 \mathbf{w}$ ,

$\frac{d^2 \kappa_0}{ds^2} = \kappa_0^5 \left( 4\kappa_0^2 u^2 w^2 + w^2 + u \frac{dw}{d\tau} \right)$ ,  $\frac{d^2 \mathbf{\kappa}}{ds^2} = \frac{d^2 \kappa_0}{ds^2} \mathbf{u} + 3\kappa_0 \frac{d\kappa_0}{ds} \mathbf{w} + \kappa_0^3 \frac{d\mathbf{w}}{d\tau}$

( $w = |\mathbf{w}| = \frac{l}{c^2} a$  – безразмерное ускорение,  $a = \left| \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right|$  – модуль размерного ускорения точки).

Норма кватерниона  $\frac{d\kappa}{ds}$  равна

$$\left\| \frac{d\kappa}{ds} \right\| = \kappa_0^3 w \sqrt{4u^2 \sin^2 \left( \frac{\phi}{2} \right) - 1}, \quad (9)$$

где  $\phi$  – угол между направлениями скорости и ускорения частицы. Она веще-

ственна при выполнении неравенств совокупности  $\begin{cases} 2u \sin \left( \frac{\phi}{2} \right) \leq -1 \\ 2u \sin \left( \frac{\phi}{2} \right) \geq 1 \end{cases}$ . В силу

ограниченности синуса скорость перемещения частицы должна принадлежать интервалу  $[0.5; 1]$ . В этом случае подкоренное выражение (45) неотрицательно, а тригонометрическая функция  $\sin \left( \frac{\phi}{2} \right)$  принимает значения из интервалов

$\left[-1; -\frac{1}{2u}\right]$  или  $\left[\frac{1}{2u}; 1\right]$ . При малых скоростях движения частицы ( $0 \leq u < 0.5$ )

норма  $\left\|\frac{d\mathbf{k}}{ds}\right\|$  является мнимой величиной.

Для исследования геометрии мировой линии предположим, что базисные кватернионы  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \gamma\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \gamma\mathbf{n}$  и  $\mathbf{b} = \mathbf{b}_0 + \gamma\mathbf{b}$  с единичными нормами ( $\|\mathbf{k}\| = \|\mathbf{n}\| = \|\mathbf{b}\| = 1$ ) удовлетворяют системе дифференциальных уравнений вида (1) из [1]. Тогда квадраты норм естественных скоростей изменения кватернионов равны

$$\begin{cases} \left\|\frac{d\mathbf{k}}{ds}\right\|^2 = \omega_{10}^2 - \omega_1^2 \\ \left\|\frac{d\mathbf{n}}{ds}\right\|^2 = \omega_{20}^2 - \omega_2^2, \\ \left\|\frac{d\mathbf{b}}{ds}\right\|^2 = \omega_{30}^2 - \omega_3^2 \end{cases} \quad (10)$$

где частоты собственных колебаний  $\omega_{i0}$  кватернионов  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \gamma\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \gamma\mathbf{n}$  и  $\mathbf{b} = \mathbf{b}_0 + \gamma\mathbf{b}$  и частоты колебаний фазовых множителей  $\omega_i$  равны

$$\begin{aligned} \omega_{10}^2 &= K_1^2 + K_2^2, \quad \omega_1^2 = z_1 \text{Sc}(\mathbf{n}\mathbf{b}^*), \\ \omega_{20}^2 &= K_1^2 + K_3^2, \quad \omega_2^2 = z_2 \text{Sc}(\mathbf{b}\mathbf{k}^*), \\ \omega_{30}^2 &= K_2^2 + K_3^2, \quad \omega_3^2 = z_3 \text{Sc}(\mathbf{k}\mathbf{n}^*), \end{aligned} \quad (11)$$

величины  $z_i$  –

$$\begin{cases} z_1 = 2K_1K_2 = \sqrt{\omega_{10}^4 - (\omega_{20}^2 - \omega_{30}^2)^2} \\ z_2 = 2K_1K_3 = \sqrt{\omega_{20}^4 - (\omega_{30}^2 - \omega_{10}^2)^2}, \\ z_3 = 2K_2K_3 = \sqrt{\omega_{30}^4 - (\omega_{10}^2 - \omega_{20}^2)^2} \end{cases} \quad (12)$$

а фазовые множители –  $\text{Sc}(\mathbf{n}\mathbf{b}^*) = n_0b_0 - \mathbf{n} \cdot \mathbf{b}$ ,  $\text{Sc}(\mathbf{b}\mathbf{k}^*) = b_0k_0 - \mathbf{b} \cdot \mathbf{k}$ ,  $\text{Sc}(\mathbf{k}\mathbf{n}^*) = k_0n_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}$ .

Из формул (10)–(12) следует, что вид мировой линии и процесс движения по ней определяют: 1) собственные частоты колебаний базисных кватернионов  $\omega_{i0}$  и характеристики  $z_i$ , которые связаны с кривизной и кручениями пространства–времени; 2) фазовые множители (например,  $\text{Sc}(\mathbf{n}\mathbf{b}^*) = 0.5(\mathbf{n}\mathbf{b}^* + (\mathbf{n}\mathbf{b}^*)^*)$ ), обнуление которых приводит к тому, что нормы естественных скоростей изменения базисных кватернионов равны своим собственным частотам. Из формул

лы (12) следует, что аналогичная картина наблюдается и тогда, когда обнуляется один из геометрических факторов  $K_i$  (две из трех характеристик  $z_i$  обращаются в нуль).

Таким образом, физико-геометрические свойства мировой линии существенно зависят от изменения потенциального рельефа, по которому происходит движение материальных точек. Поэтому исследуем механику материальной точки в гиперкомплексном пространстве с учетом указанных особенностей их траекторий движения.

### 3. Механика материальной точки

а) *Поступательное движение.* Размерную скорость движения материальной точки (например, атома какого-либо вещества) в гиперпространстве вычислим по формуле (с учетом (5))

$$V = c \frac{dr}{ds} = \frac{c}{\sqrt{1-u^2}} + \gamma \frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-u^2}} = c\kappa_0(1 + \gamma\mathbf{u}) = c\kappa, \quad (13)$$

а ее кватернион энергии-импульса (частица имеет массу покоя  $m_0$ ) –

$$P = m_0 V = \frac{m_0 c}{\sqrt{1-u^2}} + \gamma \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1-u^2}} = \frac{E}{c} + \gamma \mathbf{P} = m_0 c \kappa = P_0 \kappa, \quad (14)$$

где  $E = mc^2$  – энергия,  $\mathbf{P} = m\mathbf{v}$  – импульс атома, а  $P_0 = \frac{E_0}{c} = m_0 c$  – его импульс в состоянии покоя,

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-u^2}} \quad (15)$$

– масса движущейся частицы. Норма кватерниона (14) равна

$$\|P\|^2 = PP^* = P^*P = \frac{E^2}{c^2} - |\mathbf{P}|^2 = P_0^2 \|\kappa\|^2 = P_0^2 = \frac{E_0^2}{c^2}. \quad (16)$$

При малых скоростях движения ( $u \ll 1$ ,  $m \approx m_0 \left(1 + \frac{1}{2}u^2\right)$ ) энергия атома равна

$$E = mc^2 \approx E_0 + \frac{m_0 v^2}{2} = E_0 + K, \quad (17)$$

где  $E_0 = m_0 c^2$  – энергия частицы в неподвижной системе отсчета,  $K = \frac{m_0 v^2}{2}$  – кинетическая энергия атома. Отметим, что формулы (1), (15)–(17) совпадают с соответствующими формулами специальной теории относительности [2]. Разделив выражение (14) на импульс в состоянии покоя  $P_0 = \frac{E_0}{c} = m_0 c$ , получим касательный кватернион  $\kappa$ , который запишем в физическом представлении



$$P = \frac{P}{P_0} \kappa = \frac{E}{E_0} + \gamma \frac{\mathbf{P}}{m_0 c} = \varepsilon + \gamma \mathbf{p}, \quad (18)$$

где безразмерные величины энергии  $\varepsilon = \kappa_0$  и импульса  $\mathbf{p} = \kappa_0 \mathbf{u} = \varepsilon \mathbf{u}$ . Последнее равенство показывает, что импульс частицы определяет поток энергии.

Определим механический момент импульса частицы кватернионом  $L = L_0 + \gamma \mathbf{L}$ , причем векторная часть  $\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ . Из кватернионов положения (формула (27) работы [1]) и импульса (18) (с учетом формулы (19) работы [1] и равенства  $[A, B^*] = -[A, B]$ ) можно создать две гиперкомплексные структуры механического момента импульса, при этом их скалярные части будут прямо пропорциональны фазам плоских волн, первая из которых распространяется в противоположном направлении по отношению к радиус-вектору  $\mathbf{r}$ , а вторая – вдоль его направления. Эти кватернионы имеют вид:

1) с фазовой скоростью волны, противоположно направленной к вектору  $\mathbf{r}$ ,

$$L_1 = \frac{1}{2} (rP + r^* P^*)^* = \text{Sc}(rP) - \frac{1}{2} [r, P] = \varepsilon \tau + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} + \gamma [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]; \quad (19)$$

2) с фазовой скоростью волны, сонаправленной с вектором  $\mathbf{r}$ ,

$$L_2 = \frac{1}{2} (rP^* + r^* P) = \text{Sc}(rP^*) + \frac{1}{2} [r, P^*] = \varepsilon \tau - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} + \gamma [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]. \quad (20)$$

Разница кватернионов (19) и (20) равна

$$\Delta L_{12} = L_1 - L_2 = 2\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}. \quad (21)$$

Обозначим через  $\varphi$  угол между радиус-вектором  $\mathbf{r}$  и импульсом частицы  $\mathbf{p}$ . Если этот угол принадлежит промежутку от  $0 + 2\pi n$  ( $n$  – целое число,  $\mathbf{r} \uparrow \uparrow \mathbf{p}$ ,  $\mathbf{L} = 0$ ) до  $\pi + 2\pi n$  ( $\mathbf{r} \uparrow \downarrow \mathbf{p}$ ,  $\mathbf{L} = 0$ ), то изменение кватернионного момента импульса  $\Delta L_{12}$  принимает непрерывный ряд значений от  $2|\mathbf{p}||\mathbf{r}|$  до  $-2|\mathbf{p}||\mathbf{r}|$ , а параллелограмм, построенный на векторах  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$ , характеризуется положительной площадью ( $|\mathbf{L}| = |\mathbf{p}||\mathbf{r}| \sin \varphi$ ,  $\sin \varphi \geq 0$ ). Дальнейшее увеличение угла  $\varphi$  от  $\pi + 2\pi n$  до  $2\pi + 2\pi n$  порождает обратный переход значений  $\Delta L_{12}$  от  $-2|\mathbf{p}||\mathbf{r}|$  до  $2|\mathbf{p}||\mathbf{r}|$ , но площадь указанного параллелограмма будет отрицательной ( $\sin \varphi \leq 0$ ), что указывает на существование запрещенных значений кватернионов (19) и (20). Таким образом, критический угол, при котором выражения (19) и (20) теряют физический смысл, равен  $\varphi_c = 2\pi \left( n + \frac{1}{2} \right)$ . Для

этого значения угла  $\varphi$  векторы  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$  коллинеарные и противоположно направленные, а механический момент импульса  $\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = 0$ . При значениях угла  $\varphi$ , равных  $2\pi \left( n + \frac{1}{4} \right)$  ( $|\mathbf{L}| = |\mathbf{p}||\mathbf{r}| = \max$ ), векторы  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$  перпендикулярны друг к другу, а кватернионы (19) и (20) равны между собой.

Сила  $F$ , действующая на частицу в гиперпространстве, равна

$$F = \frac{c}{l} \frac{dP}{ds} = \frac{dE}{cdt\sqrt{1-u^2}} + \gamma \frac{d\mathbf{P}}{dt\sqrt{1-u^2}} = \frac{dE}{cdt_0} + \gamma \frac{d\mathbf{P}}{dt_0} = F_0 + \gamma \mathbf{F}, \quad (22)$$

здесь  $dt_0 = dt\sqrt{1-u^2}$  – временной промежуток в покоящейся системе отсчета.

В консервативной системе (отсутствует скалярная сила  $F_0 = 0$ , ответственная за диссипацию энергии, т.е. механическая энергия сохраняется) действует только векторная сила, поэтому  $F = \gamma \mathbf{F}$ . При малых скоростях движения ( $u \ll 1$ ,  $m \approx m_0$ ,  $\mathbf{p} \approx m_0 \mathbf{v}$ ) вектор  $\mathbf{F}$  принимает вид силы в теории Ньютона [4]  $\mathbf{F} \approx \frac{d\mathbf{p}}{dt} = m_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m_0 \mathbf{a}$ . Обращение силы  $\mathbf{F}$  в нуль приводит к сохранению импульса частицы  $\mathbf{P}$ .

Момент силы, действующей на гиперточку, задается производной по интервалу между событиями от кватернионного момента импульса  $L = L_0 + \gamma \mathbf{L}$ :

$$M = \frac{dL}{ds} = \frac{dL_0}{ds} + \gamma \frac{d\mathbf{L}}{ds} = M_0 + \gamma \mathbf{M}, \quad (23)$$

где векторный момент силы  $\mathbf{M} = [\mathbf{r} \times \mathbf{f}]$ , а сила  $\mathbf{f} = \frac{d\mathbf{p}}{ds}$ . Если скалярная часть кватерниона (23) равна нулю, то в процессе движения материальной точки в гиперпространстве сохраняется величина  $L_{01} = \varepsilon\tau + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$  или  $L_{02} = \varepsilon\tau - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$ . При обращении в нуль векторной составляющей кватерниона момента силы ( $\mathbf{M} = 0$ ) сохраняется механический момент импульса  $\mathbf{L}$  частицы.

Рассмотрим случай, когда кватернионный момент импульса определен однозначно (угол  $\varphi$  между радиус-вектором  $\mathbf{r}$  и импульсом частицы  $\mathbf{p}$  равен  $\varphi_0 = 2\pi\left(n + \frac{1}{4}\right)$ , а механический момент импульса достигает максимального значения  $|\mathbf{L}| = |\mathbf{p}||\mathbf{r}| = \max$ ) и задается формулой

$$L = \varepsilon\tau + \gamma[\mathbf{r} \times \mathbf{p}], \quad (24)$$

т.е. при вращательном движении. Совпадение состояний, которые описываются формулами (19) и (20), указывает на вырожденность движения частицы с механическим моментом (24). Любое бесконечно малое отклонение угла  $\varphi$  от критического значения  $\varphi_0 = 2\pi\left(n + \frac{1}{4}\right)$  переводит частицу в одно из состояний (19) или (20). Кроме того, согласно гипотезе де Бройля [3] о корпускулярно-волновом дуализме материальных объектов можно записать ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  – постоянная Планка), что

$$E = \hbar\omega, \quad \mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}, \quad (25)$$

т.е. любому материальному объекту можно поставить в соответствие волну с определенной частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Покажем, что равенства

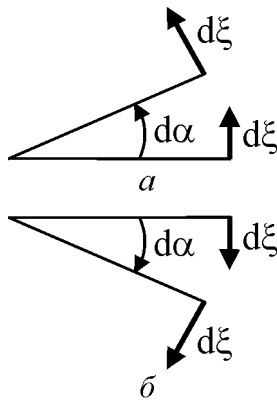


Рис. Левый (а) и правый (б) углы

(25) возникают в случае пропорциональности изменений кватернионов положения (см. формулу (27) работы [1]) и вращения.

б) *Вращение*. Для описания угловых характеристик вращательного движения введем в рассмотрение ориентированный угол (см. рис.) с помощью кватерниона вращения

$$\Phi = \alpha + \gamma \xi, \quad (26)$$

где  $\alpha$  определяет величину угла, а  $\xi$  – вектор-ориентир угла. Вычислим размерную производную по интервалу между событиями от выражения (26) (скорость вращения) в покоящейся системе отсчета:

$$\Omega = \frac{1}{l} \frac{d\Phi}{ds} = \frac{d\alpha}{cdt_0} + \gamma \frac{d\xi}{cdt_0} = \frac{\omega}{c} + \gamma \mathbf{k}, \quad (27)$$

здесь  $\omega$  – циклическая частота вращения,  $\mathbf{k}$  – волновой вектор ( $\omega = \frac{d\xi}{dt_0} = c\mathbf{k}$  – угловая скорость). Если кватернионы (14) и (27) пропорциональны, то выполняются равенства (25):

$$P = \hbar \Omega. \quad (28)$$

Вращательные моменты скорости частицы равны

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{l}{2} (r\Omega + r^* \Omega^*)^* = \omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \gamma [\mathbf{r} \times \mathbf{k}], \\ \Psi_2 &= \frac{l}{2} (r\Omega^* + r^* \Omega) = \omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \gamma [\mathbf{r} \times \mathbf{k}], \end{aligned} \quad (29)$$

следовательно, механический и вращательный моменты связаны между собой равенством

$$L_i = \hbar \Psi_i \quad (i = 1, 2). \quad (30)$$

Формулы (28) и (30) показывают, что гипотезе де Бройля [3] соответствует пропорциональность бесконечно малых изменений кватернионов положения (см. формулу (27) работы [1]) и вращения (26), которые связаны между собой соотношением

$$dr = a d\Phi, \quad (31)$$

где  $a = \frac{\hbar}{m_0 c l}$  – безразмерный коэффициент пропорциональности. Из равенства (31) следует, что бесконечно малые изменения времени и радиус-вектора точки на мировой линии задаются равенствами

$$cdt_0 = a l d\alpha, \quad d\mathbf{r} = a l d\xi. \quad (32)$$

Из формул (32) находим, что безразмерная скорость движения материальной точки

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{v}}{c} = \frac{d\mathbf{r}}{cdt_0} = \frac{d\xi}{d\alpha}. \quad (33)$$

Из равенства (33) получим следующие соотношения:

$$\text{а) } \frac{d\alpha}{cdt_0} \mathbf{u} = \frac{d\xi}{cdt_0} \text{ или } \frac{\omega}{c^2} \mathbf{v} = \mathbf{k}, \text{ т.е. } \mathbf{v} \parallel \mathbf{k};$$

$$\text{б) } \mathbf{v} d\alpha = \frac{d\alpha}{dt_0} d\mathbf{r} = \omega d\mathbf{r}, \text{ т.е. } \mathbf{v} \parallel d\mathbf{r}.$$

Скалярное произведение полученных соотношений а) и б) приводит к выражению  $u^2 d\alpha = \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r}$ , интегрирование которого по любой замкнутой траектории движения порождает неравенство ( $u^2 \leq 1$ ,  $n$  – целое число полных оборотов)

$$\oint \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} = \oint u^2 d\alpha \leq \oint d\alpha = 2\pi n. \quad (34)$$

При вращении по окружности линейная скорость представляется в виде суммы нормальной  $\mathbf{v}_n$  и тангенциальной  $\mathbf{v}_\tau$  составляющих: 
$$\begin{cases} \mathbf{v}_n = \mathbf{v} \cos \alpha \\ \mathbf{v}_\tau = \mathbf{v} \sin \alpha \end{cases}.$$

Для малых углов  $d\alpha$  эти скорости равны 
$$\begin{cases} \mathbf{v}_n \approx \mathbf{v} \\ \mathbf{v}_\tau \approx \mathbf{v} d\alpha \end{cases}.$$
 В пространстве скоростей эти формулы описывают движение по спирали (самоподобной линии [5, с. 16]) к полюсу полярной системы координат или от него в зависимости от направления скорости  $\mathbf{v}$ . Таким образом, пропорциональность кватернионов положения и вращения не только отображает корпускулярно-волновой дуализм частиц, но и указывает на спиральный тип движения частицы в пространстве скоростей.

Механическое поведение систем с большим числом частиц существенно отличается от перемещений одиночных атомов. Поэтому для описания их эволюции в следующей работе будет развит кватернионный дифференциальный анализ.

#### 4. Заключение

Естественная параметризация кватерниона положения материальной точки в гиперпространстве позволяет ввести в рассмотрение базисные кватернионы, причем их векторные части соответствуют базисной тройке векторов Серре–Френе. При малых скоростях движения точки по мировой линии норма скорости изменения касательного кватерниона имеет комплексный характер. Это указывает на то, что частота собственных осцилляций касательного кватерниона не превышает частоту колебаний связанных с ним кватернионов нормали и бинормали.

Физические характеристики материальной точки (скорость, импульс, момент импульса, сила и момент силы) определяются касательным кватернионом и его производными по интервалу между событиями. Неоднозначность в определении момента импульса указывает на существование двух состояний, для которых радиус-вектор и импульс частицы являются коллинеарными, при этом их направления совпадают или противоположны. Превышение углом между радиус-вектором и импульсом частицы значения развернутого угла приводит к отрицательному значению модуля векторной части кватерниона момента импульса. Для описания непрямолинейного движения вводится кватернион вращения, пропорциональность которого кватерниону положения отвечает введению гипотезы де Бройля. Таким образом, физический изоморфизм алгебры Гамильтона верно отображает поведение реальных объектов. В заключение отметим, что для изучения поведения достаточно большого числа частиц, суммарное поведение которых приводит к возникновению среды в том или ином агрегатном состоянии, требуется развитие гиперкомплексного дифференциального исчисления.

1. С.В. Терехов, ФТВД **25**, № 1–2, 5 (2015).
2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. II. Теория поля, Наука, Москва (1973).
3. А. Гааз, Волны материи и квантовая механика, Либроком, Москва (2010).
4. Я.Л. Геронимус, Теоретическая механика (очерки об основных положениях), Наука, Москва (1973).
5. С.В. Терехов, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).

*S.V. Terekhov*

## PHYSICAL AND GEOMETRICAL CHARACTERISTICS OF HYPERSPACE. II. BASIC QUATERNIONS. MECHANICS OF A MATERIAL POINT

The geometrical characteristics of the world line (extremals) are investigational and the relations of the norms of rate-of-change of the base quaternions and the geometrical parameters of the trajectory of a motion of a material point in hyperspace are set. Within the framework of physical algebra, expressions are got for the quaternions of impulse, force and their moments; it is shown that they are determined by a tangent quaternion during its natural parametrization.

**Keywords:** quaternion of position, world line, energy, impulse, force

**Fig.** Left (*a*) and right (*b*) corners

PACS: 72.80.-r, 72.90.+y, 81.70.Ex

Э.П. Фельдман, Л.И. Стефанович, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов

## ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРЕЩИНОВАТОСТИ УГЛЯ.

### I. СУХОЙ ОБРАЗЕЦ

Институт физики горных процессов НАН Украины

Статья поступила в редакцию 21 октября 2015 года

*В рамках модели эффективной среды теоретически исследовано влияние трещиноватости сухого угля на его комплексное сопротивление (импеданс). На основе результата исследования влияния изолированной трещины на импеданс угля найден эффективный импеданс ансамбля случайно расположенных параллельных трещин близкого размера на комплексный импеданс угольного образца. Получено аналитическое выражение для комплексного импеданса такой системы. Построена серия годографов для образцов угля разной степени трещиноватости, которая показывает, что возрастание последней приводит к увеличению радиуса кривых годографов. Найден частотные зависимости действительной и мнимой частей эффективного импеданса и проанализировано влияние трещиноватости угля на их форму. Получено аналитическое выражение, согласно которому для нахождения коэффициента трещиноватости угля  $\nu$  достаточно экспериментально определить частоту, соответствующую максимуму мнимой части импеданса, а также измерить экспериментально статическое электрическое сопротивление угольной матрицы.*

**Ключевые слова:** трещиноватость угля, импедансная спектроскопия, эквивалентная электрическая схема замещения, эффективный импеданс, статическое сопротивление угольной матрицы, эффективная емкость, диаграмма Найквиста, частотные зависимости импеданса угля

*У рамках моделі ефективного середовища теоретично досліджено вплив тріщинуватості сухого вугілля на його комплексний опір (імпеданс). На основі результату дослідження впливу ізольованої тріщини на імпеданс вугілля знайдено ефективний імпеданс ансамблю випадково розташованих паралельних тріщин близького розміру на комплексний імпеданс вугільного зразка. Отримано аналітичний вираз для комплексного імпедансу подібної системи. Побудовано серію годографів для вугільних зразків різного ступеня тріщинуватості, яка свідчить про те, що зростання ступеня останньої призводить до збільшення радіуса кривих годографів. Знайдено частотні залежності дійсної та мнімої частин ефективного імпедансу та проаналізовано вплив тріщинуватості вугілля на їх форму. Отримано аналітичний вираз, згідно з яким для знаходження коефіцієнта тріщинуватості вугілля  $\nu$  достатньо експериментально визначити частоту, яка*

*відповідає максимуму мнімої частини імпедансу, а також виміряти експериментально статичний електричний опір вугільної матриці.*

**Ключові слова:** тріщинуватість вугілля, імпедансна спектроскопія, еквівалентна електрична схема заміщення, ефективний імпеданс, статичний опір вугільної матриці, ефективна ємність, діаграма Найквіста, частотні залежності імпедансу вугілля

### Введение

Одними из основных показателей выбороопасности при разработке угольных месторождений являются ориентация трещин в пласте и его трещиноватость. Наличие в материале трещин существенно влияет на его физические свойства, в частности на прохождение электрического тока. Ископаемые угли, содержащие трещины, поры, инородные включения и т.п., представляют собой по сути сложные гетерогенные структуры (ГС). Уголь по своей природе является нерегулярной ГС с хаотически ориентированными трещинами в матрице и случайно расположенными порами и поэтому он в среднем изотропен. В силу малости размеров неоднородностей и их случайного распределения по объему  $V$  образца в нем можно выделить некоторые объемы  $l^3$  (так называемые представительные объемы), свойства которых одинаковы и соответствуют свойствам всего образца как целого [1]. Иными словами, на масштабах  $L \gg l$  уголь как гетерогенную систему можно считать макроскопически однородным и характеризовать набором эффективных параметров, в том числе электропроводностью и диэлектрической проницаемостью.

Несмотря на то, что вышеупомянутые параметры являются лишь интегральными электрофизическими характеристиками материала, используя методы импедансной спектроскопии (ИС), можно выявить такие важные на практике свойства углей, как его трещиноватость и пористость.

Как было показано в [2], изменение сопротивления угля за счет трещин существенно превосходит сопротивление, обусловленное порами, при одинаковых значениях пористости и трещиноватости. Настоящая работа посвящена рассмотрению влияния отдельной изолированной трещины на частотную зависимость комплексного электрического сопротивления (импеданса) угольного образца, а также влияния системы случайно расположенных параллельных трещин на импеданс угольного образца. Наше рассмотрение будет базироваться на нахождении эффективных электрофизических характеристик угольного образца с целью выяснения принципиальной возможности определения коэффициента трещиноватости угольного пласта.

### Влияние изолированной трещины на импеданс угля

Пусть угольный образец имеет форму плоскопараллельной пластины с площадью поперечного сечения  $S$  и толщиной  $d$ , заключенной между двумя

плоскими параллельными электродами, на которые подается квазистационарное переменное напряжение гармонического вида

$$\tilde{U}(t) = U_m \cos \omega t, \quad (1)$$

где  $U_m$  – амплитуда напряжения (на практике  $U_m \sim 10^{-2}$  В),  $\omega = 2\pi f$  – циклическая частота (rad/s). Частотный диапазон измерений  $\Delta f$  обычно составляет 1 Hz–1 MHz.

Рассмотрим, как влияют трещины, имеющиеся в угле, на комплексное сопротивление (импеданс) образца. В случае статического напряжения ( $U = \text{const}$ ) газонаполненные трещины не проводят электрический ток и, как было показано в [2,3], могут создавать лишь дополнительное омическое сопротивление. В случае же переменного напряжения трещины с высоким сопротивлением среды внутри них, работая как электрические конденсаторы, станут пропускать электрический ток. Этот эффект будет рассмотрен для условий, когда частота изменения электрических полей, будучи достаточной для его проявления, в то же время не слишком велика, так что распределение электрического поля вокруг трещин в каждый момент времени можно считать удовлетворяющим стационарным уравнениям (т.е. для расстояний порядка размеров трещины скин-эффектом можно пренебречь). Глубина проникновения поля в уголь (глубина скин-слоя) может быть выражена формулой [4]:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu_0 \sigma_0 f}}, \quad (2)$$

где  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Н/м – магнитная проницаемость вакуума;  $f$  – частота, на которой проводится измерение импеданса;  $\sigma_0$  – статическая электропроводность угля, зависящая от его марки, влажности и ряда других факторов.

Для типичных значений электропроводности угля средней стадии метаморфизма можно принять значение  $10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  [5]. Если в качестве частоты  $f$  взять верхнюю границу измеряемого диапазона  $f = 10^6$  Hz, то из (2) находим, что глубина скин-слоя  $\delta = 500$  м, т.е. достаточно велика для исследуемого образца.

Рассмотрим вначале ситуацию, когда образец угля содержит одну единственную изолированную трещину дискообразной формы, т.е. в виде эллипсоида вращения, с полярной осью  $c$  и радиусом экватора  $a$  (причем эллипсоид сплюснут, т.е.  $c/a \ll 1$ ). Учитывая, что полураскрытие трещины определяется выражением

$$w(r) = \frac{c}{a} \sqrt{a^2 - r^2}, \quad (3)$$

где  $r^2 = x^2 + y^2$ , а внутри трещины находится газ при атмосферном давлении (относительная диэлектрическая проницаемость которого  $\varepsilon \simeq 1$ ), для емкости трещины получаем выражение



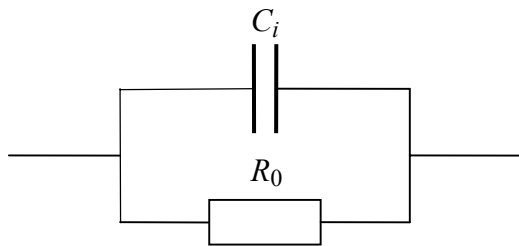
$$C_i = \frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 a^2}{c}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость газообразного флюида, заполняющего полость трещины ( $\varepsilon \approx 1$ ). При этом мы предполагаем, что электрические поля и токи слабы, т.е. они не создают механических напряжений, которые могли бы заметно влиять на раскрытие трещины.

Активное сопротивление образца в отсутствие трещин (сопротивление угольной матрицы) будет иметь вид

$$R_0 = \frac{d}{\sigma_0 S}, \quad (5)$$

где  $\sigma_0 = \sigma(\omega)|_{\omega=0} = \sigma(0)$  – статическая электропроводность угольной матрицы,  $d$  – толщина образца,  $S$  – площадь его поперечного сечения.



**Рис. 1.** Эквивалентная электрическая схема замещения угольного образца, содержащего одну трещину

Чтобы определить величины  $\sigma_0$  или  $R_0$ , достаточно измерить статическую проводимость образца при высоком гидростатическом давлении  $\sigma_s(p_{\max})$ , когда трещиноватость практически подавлена. Как показано в работе [6], при давлении 2 GPa удельное сопротивление угля уменьшается на порядок. Тогда в выражении (5) можно положить, что  $\sigma_0 \approx \sigma_s(p_{\max})$ . Если предположить, что образец угля не обладает заметной индуктивностью ( $L = 0$ ), то эквивалентная электрическая схема замещения в данном случае может быть представлена параллельной  $R_0 C_i$ -цепью (рис. 1), где  $C_i$  – емкость трещины в предположении, что статическая проводимость газа внутри трещины близка к нулю, а  $R_0$  – это активное сопротивление угольной матрицы, представленное выражением (5). Из закона Ома для участка с переменным напряжением  $\tilde{U}(t)$  (выражение (1)) имеем

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\underline{U}(\omega)}{\underline{I}(\omega)}, \quad (6)$$

где  $\underline{Z}(\omega)$  – комплексное сопротивление (импеданс) всей цепи. Так как конденсатор  $C_i$  и резистор  $R_0$  соединены параллельно, их адмиттансы складываются, и тогда адмиттанс всей цепи оказывается

$$Y(\omega) = i\omega C_i + 1/R_0. \quad (7)$$

Импеданс  $\underline{Z}(\omega)$  всей цепи вычислим как величину, обратную адмиттансу  $\underline{Y}(\omega)$ :

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{1}{\underline{Y}(\omega)} = \frac{1}{1/R_0 + i\omega C_i} = \frac{R_0}{1 + i\omega C_i R_0}. \quad (8)$$

Выделяя действительную и мнимую части импеданса  $\underline{Z}(\omega)$ , получаем

$$\underline{Z}(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega), \quad (9)$$

где

$$Z'(\omega) = \frac{R_0}{1 + (\omega C_i R_0)^2}, \quad Z''(\omega) = \frac{-\omega C_i R_0^2}{1 + (\omega C_i R_0)^2}. \quad (10)$$

Можно заметить, что они связаны друг с другом простым соотношением

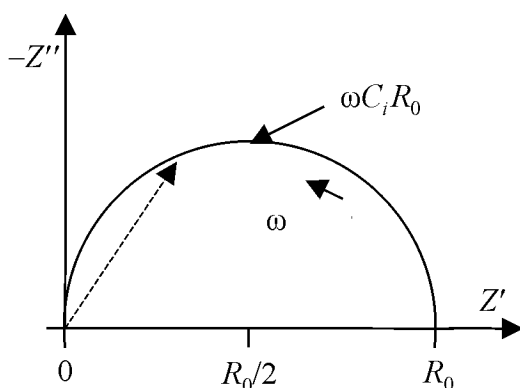
$$Z'' = -\omega C_i R_0 Z'. \quad (11)$$

Используя (11) в виде  $\omega C_i R_0 = -Z''/Z'$ , можно из первого выражения (10) исключить частоту  $\omega$ :

$$Z'' = \frac{R_0}{1 + (Z''/Z')^2}. \quad (12)$$

Легко показать, что выражение (12) можно преобразовать к виду

$$(Z' - R_0/2)^2 + Z''^2 = (R_0/2)^2, \quad (13)$$



**Рис. 2.** Диаграмма Найквиста (годограф импеданса) угольного образца с трещиной

что представляет собой уравнение окружности в координатах  $Z'-Z''$ . Физический смысл имеет только верхняя полуокружность, показанная на рис. 2 (диаграмма Найквиста или годограф импеданса). Ее радиус равен  $R_0/2$ , а центр расположен на оси  $Z'$  на расстоянии  $R_0/2$  от начала координат. Если частота переменного тока  $\omega$  увеличивается (в пределе  $\omega \rightarrow \infty$ ), то импеданс параллельной  $RC$ -цепи (рис. 1) стремится к нулю, т.е. конденсатор шунтирует резистор. При нулевой частоте импеданс

конденсатора бесконечно велик, т.е. весь ток протекает через резистор и соответственно  $\underline{Z} \approx Z' \approx R_0$ . Согласно (10) имеем

$$Z(\infty) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = 0, \quad Z(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = R_0. \quad (14)$$

Как видно из выражений (10) и рис. 2, мнимая часть импеданса, создаваемая емкостным сопротивлением трещины, имеет максимальное абсолютное значение, равное  $|Z''(\omega)| = Z'(\omega) = R_0/2$ , при частоте, удовлетворяющей условию  $\omega = 1/C_i R_0$ .

### Эффективный импеданс угля, содержащего систему параллельных трещин

Основной интерес представляют эффективные электрические характеристики, выражающие связь между средними по объему (см., напр., [4]) значениями тока и напряжения в образце угля, содержащем большое количество трещин. В общем виде решение данной задачи сопряжено с большими трудностями. Поэтому для ее решения можно воспользоваться простыми модельными представлениями. Предположим, что в исследуемом образце угля имеется система  $N$  параллельных одинаковых дискообразных (в виде сплюснутых эллипсоидов вращения) трещин, распределенных случайным образом по объему. Рассмотрим случай малой концентрации трещин, когда их взаимодействием можно пренебречь. Тогда закон Ома для всего образца можно записать в виде

$$\underline{Z_{\text{eff}}} = \frac{\langle \tilde{U} \rangle}{\langle \tilde{I} \rangle}, \quad (15)$$

где угловыми скобками обозначены средние значения по объему образца. Здесь  $\underline{Z_{\text{eff}}}$  – эффективный импеданс угольного образца. Ввиду случайного расположения трещин образец можно считать статистически однородным. Для характеристики горной породы, содержащей трещины, вводят коэффициент трещиноватости  $\nu$  [6], который определяют отношением объема трещин к объему породы, заключающей в себе эти трещины:

$$\nu = V_{\text{cr}}/V \quad (16)$$

(где  $V_{\text{cr}}$  – полный объем трещин в образце,  $V$  – объем образца), либо пользуются величиной  $\gamma$  – коэффициентом объемной трещиноватости, равным числу трещин в единице объема горной породы. Эти величины связаны соотношением

$$\nu = \gamma \nu_0, \quad (17)$$

где  $\nu_0$  – средний объем одной трещины. Как было показано в [3], эффективная статическая электропроводность образца в направлении, перпендикулярном плоскости трещин, выражается соотношением

$$\sigma_{\perp} = \frac{\sigma_0}{(1 + 4\nu/3)^2}. \quad (18)$$

Тогда с учетом соотношения (18) активное сопротивление образца в направлении, перпендикулярном плоскости трещин, может быть выражено через коэффициент трещиноватости угля  $\nu$ :

$$R(\nu) \approx R_0(1 + 8\nu/3). \quad (19)$$

При получении выражения (19) мы использовали предположение, что коэффициент трещиноватости угля обычно мал, т.е. выполняется соотношение  $\nu \ll 1$ .

Поскольку для переменного напряжения газонаполненные трещины играют роль емкостей, можно ввести полную эффективную емкость угольного образца. Если предположить, что трещины являются примерно одинаковыми, имеющими емкость, равную  $C_i$ , которая определяется выражением (4), то полную эффективную емкость образца угля, содержащего трещины, можно определить следующим образом. Поскольку трещины, расположенные в слое толщиной, меньшей, чем среднее расстояние между трещинами, можно отождествить с системой конденсаторов, соединенных параллельно, то их емкости складываются, и результирующая емкость такой системы оказывается равной

$$C_{\parallel} = C_i N_{\parallel} = C_i N_{\text{cr}}^{2/3}. \quad (20)$$

Чтобы определить полную эффективную емкость образца, необходимо найти общую емкость всех слоев, соединенных последовательно. С учетом статистической однородности образца емкости всех этих слоев можно считать одинаковыми и равными  $C_{\parallel}$ . Тогда результирующая эффективная емкость образца оказывается

$$C(\gamma) = C_i (N_{\parallel} / N_{\perp}) = C_i N_{\text{cr}}^{1/3} = C_i \gamma^{1/3} V^{1/3} = C_i \nu^{1/3} (V / \nu_0)^{1/3}, \quad (21)$$

где  $\nu_0$  – объем трещины,  $V = Sd$  – объем образца. Полный эффективный импеданс всего угольного образца с коэффициентом трещиноватости  $\nu$  можно найти, проведя в выражениях (9) и (10) замены  $R_0 \rightarrow R(\nu)$  и  $C_i \rightarrow C(\nu)$ . Тогда получим

$$\underline{Z}_{\text{eff}}(\omega, \nu) = Z'(\omega, \nu) + iZ''(\omega, \nu), \quad (22)$$

где действительная и мнимая части импеданса образца могут быть представлены соответственно выражениями

$$Z'(\omega, \nu) = \frac{R(\nu)}{1 + (\omega C(\nu) R(\nu))^2}; \quad (23)$$

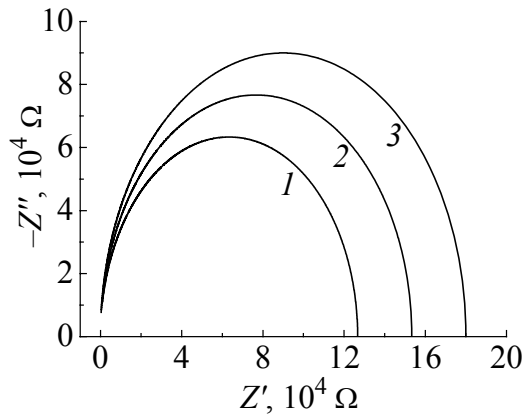
$$Z''(\omega, \nu) = \frac{-\omega C(\nu) R^2(\nu)}{1 + (\omega C(\nu) R(\nu))^2}. \quad (24)$$

Поскольку левые части выражений (23), (24) легко измерить, используя методы импедансной спектроскопии, найденные соотношения определяют в неявном виде трещиноватость угольного образца. Решая эти уравнения относительно величины  $\nu$ , можно найти трещиноватость исследуемого угля. Но проще всего найти коэффициент трещиноватости, построив годограф импеданса образца угля с трещинами (рис. 3). Легко заметить, что для частоты, при которой наблюдается максимум годографа импеданса, выполняется тождество

$$\omega C(\nu) R(\nu) = 1, \quad (25)$$

которое в неявном виде определяет коэффициент трещиноватости  $\nu$  образца. Подставляя из (19) и (21) в (25) явные выражения для  $R(\nu)$  и  $C(\gamma)$ , получаем уравнение для определения коэффициента  $\nu$

$$2\pi f_m R_0 (1 + 8\nu/3) C_i \nu^{1/3} (V/\nu_0)^{1/3} = 1. \quad (26)$$



**Рис. 3.** Годограф импеданса угля при различных коэффициентах трещиноватости  $\nu$ : 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.3

Для численных оценок трещиноватости угольного образца сопротивление угольной матрицы на нулевой частоте  $R_0$  можно заменить на экспериментально измеряемое статическое сопротивление образца при высоком гидростатическом давлении  $R_s(p_{\max})$ , когда трещиноватость угля практически подавлена. С учетом того, что на практике величина  $\nu \ll 1$ , из уравнения (26) легко найти коэффициент трещиноватости угля

$$\nu \approx \frac{\nu_0}{8\pi^3 f_m^3 R_s^3(p_{\max}) C_i^3 V}. \quad (27)$$

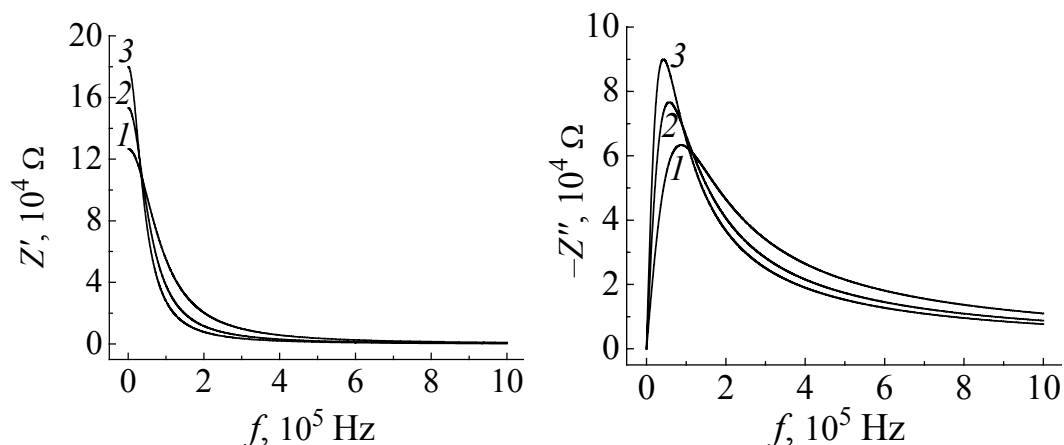
Для того чтобы воспользоваться формулой (27), необходимо предварительно найти объем трещины  $\nu_0$  и оценить емкость одной изолированной трещины. Учитывая, что мы считаем трещину сфероидом, получаем

$$\nu_0 = \frac{4}{3} \pi a^2 c \approx 4 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3.$$

Воспользовавшись формулой (4) и полагая в ней  $a \sim 10^{-4} \text{ м}$ , а  $c \sim 10^{-6} \text{ м}$ , получаем емкость одной трещины  $C_i \approx 2.8 \cdot 10^{-13} \text{ Ф}$ . Пусть образец имеет вид квадратной пластины площадью  $S = 10^{-4} \text{ м}^2$  и толщиной  $d = 10^{-3} \text{ м}$ , а измеренное статическое сопротивление  $R_s(p_{\max})$  образца оказалось равным  $10^5 \Omega$ . Тогда для частоты  $f \sim 105 \text{ с}^{-1}$  по формуле (27) для коэффициента трещиноватости угля получаем значение  $\nu \approx 0.07 \approx 0.1 \approx 10\%$ , что представляет собой вполне разумную величину.

### Частотные зависимости импеданса угля

Используя выражения (24) и (25), мы построили серию годографов эффективного импеданса в переменных  $Z' - Z''$  (рис. 3), а также спектральные зависимости действительной (рис. 4,а) и мнимой (рис. 4,б) частей импеданса для образцов угля, имеющих различную степень трещиноватости. Как видно из рис. 3, кривые годографа импеданса представляют собой части полуокружностей. При возрастании частоты изображающая точка движется вдоль этих кривых против часовой стрелки. Заметим, что повышение степени трещиноватости угля увеличивает радиусы этих кривых, смещая максимумы кривых вправо.



**Рис. 4.** Частотная зависимость действительной  $Z'(f)$  (а) и мнимой  $-Z''(f)$  (б) частей импеданса при различных коэффициентах трещиноватости  $\nu$ : 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.3

Представляет интерес проанализировать частотные зависимости действительной и мнимой частей импеданса угольного образца. Из рис. 4,а видно, что частотные зависимости вещественной части импеданса представляют собой монотонно спадающие зависимости с максимумом на минимальной частоте, причем повышение степени трещиноватости угольного образца приводит к возрастанию максимумов кривых по высоте. По мере роста трещиноватости угля скорость спадания кривых существенно увеличивается. Что же касается мнимых частей импеданса, то, как видно из рис. 4,б, они представляют собой кривые с максимумом. Причем повышение степени трещиноватости угольного образца приводит к возрастанию максимумов кривых по высоте и сдвигу их в сторону низких частот. Как следует из рис. 4, частотные зависимости действительной и мнимой частей импеданса качественно описывают аналогичные зависимости импеданса, полученные экспериментально в работе [8] для антрацитового угля.

### Заключение

В работе теоретически рассмотрено влияние трещиноватости угля на его электрохимический импеданс. На основе результатов исследования влияния изолированной трещины на импеданс угольного образца изучено воздействие ансамбля случайно расположенных параллельных трещин примерно равного размера на комплексный импеданс угольного образца. Построена серия годографов для образцов разной степени трещиноватости, которая показывает, что рост степени трещиноватости приводит к увеличению радиуса кривых годографов. Кроме того, проанализировано влияние степени трещиноватости угля на частотные зависимости действительной и мнимой частей эффективного импеданса.

Показано, что для нахождения коэффициента трещиноватости угля  $\nu$  достаточно теоретически оценить величину емкости  $C_i$ , создаваемую отдельной изолированной трещиной. Измеряя экспериментально статическое сопро-

тивление образца при высоком гидростатическом давлении  $R_s(p_{\max})$ , по формуле (19) можно найти активное сопротивление  $R_0$  угольной матрицы на постоянном токе. Используя метод импедансной спектроскопии, строим годограф эффективного импеданса образца и определяем частоту, соответствующую максимуму мнимой части импеданса  $Z''(\omega, \gamma)$ . Затем, используя экспериментальные данные и выражение (27), находим коэффициент трещиноватости угольного образца  $\psi$ .

1. *Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук*, Основы импедансной спектроскопии композитов, Изд-во БГУ, Минск (2005).
2. *Э.П. Фельдман, Е.А. Винник, Я.И. Грановский, Н.А. Калугина*, Физико-технические проблемы горного производства. Сборник научных трудов, ИФГП НАН Украины, вып. 14, 54 (2011).
3. *Р.Л. Салганик*, ИФЖ **27**, 1069 (1974).
4. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теоретическая физика, Т.8. Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва (1982).
5. *Геологический словарь*: в 2-х томах, К.Н. Паффегольц и др. (ред.), Недра, Москва (1978).
6. *V.V. Slyusarev, P.I. Polyakov*, Int. conf. «Functional materials», Abstracts, Ukraine, Partenit, Oct. 1–6, 2007, p. 284.
7. *И.И. Аммосов, И.В. Еремин*, Трещиноватость углей, Наука, Москва (1961).
8. *А.Д. Алексеев, Т.Е. Константинова, А.К. Кириллов, А.С. Дорошкевич, А.В. Сапрыкина*, Физико-технические проблемы горного производства. Сборник научных трудов, ИФГП НАН Украины, вып. 13, 22 (2010).

*E.P. Feldman, L.I. Stefanovich, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov*

## IMPEDANCE SPECTROSCOPY AS A DETERMINATION METHOD FOR COAL JOINTING.

### I. DRY SAMPLE

Within the frameworks of the effective medium model, the effect of the dry coal jointing on the complex resistance (impedance) has been studied. The result of the modeling of the effect of a single crack on the coal impedance allowed finding of the effective impedance of the ensemble of randomly-positioned parallel cracks of similar size on the complex impedance of a coal sample. An analytical expression for the complex impedance of the described system has been derived. A series of hodographs of coal of varied jointing has been drawn that demonstrates how an increase in jointing results in an increment in the radius of the hodograph curves. Frequency dependences of the real and imaginary components of the effective impedance have been found and the influence of the coal jointing on their shape has been analyzed. The found analytical expression states that in order to find the coefficient of coal jointing  $\psi$ , it is sufficient to determine the frequency associated with the maximum of the imaginary component of the impedance and to measure the static electric resistance of the coal matrix.

**Keywords:** coal jointing, impedance spectroscopy, equivalent electrical drawing of substitution, effective impedance, static resistance of the coal matrix, effective capacitance, Nyquist diagram, frequency dependences of coal impedance

**Fig. 1.** Equivalent electrical drawing of substitution of a coal sample containing a single crack

**Fig. 2.** Nyquist diagram (impedance hodograph) of a coal sample containing a single crack

**Fig. 3.** Hodograph of coal impedance at varied jointing coefficient  $\nu$ : 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.3

**Fig. 4.** Frequency dependence of the real  $Z'(f)$  (a) and imaginary  $-Z''(f)$  (b) component as of impedance at varied jointing coefficient  $\nu$ : 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.3



PACS: 62.20.–x

Cai Chen<sup>1,2</sup>, Yan Beygelzimer<sup>1,3</sup>, Laszlo S. Toth<sup>1,2</sup>, Yuri Estrin<sup>4,5</sup>,  
Roman Kulagin<sup>6</sup>

## YIELD STRENGTH OF A MATERIAL PRE-PROCESSED BY SIMPLE SHEAR

<sup>1</sup>Laboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for low-mass Structures (DAMAS),  
Université de Lorraine, Metz, France

<sup>2</sup>Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3),  
UMR 7239, CNRS / Université de Lorraine, F-57045 Metz, France

<sup>3</sup>Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, National Academy  
of Sciences of Ukraine

<sup>4</sup>Centre for Advanced Hybrid Materials, Department of Materials Engineering Monash  
University, Clayton VIC 3800, Australia

<sup>5</sup>Laboratory of Hybrid Nanostructured Materials, NITU MISIS, Moscow, Russia

<sup>6</sup>Institute of Nanotechnology (INT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT),  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen 76344, Germany

Received October 20, 2015

*Modern techniques of severe plastic deformation used as a means for grain refinement in metallic materials rely on simple shear as the main deformation mode. Prediction of the mechanical properties of the processed materials under tensile loading is a formidable task as commonly no universal, strain path independent constitutive laws hold. In this paper we derive an analytical relation that makes it possible to predict the mechanical response to uniaxial tensile loading for a material that has been pre-processed by simple shear and presents a linear strain gradient in it. A facile recipe for mechanical tests on solid bars required for this prediction to be made is proposed. As a trial, it has been exercised for the case of commercial purity copper rods. The results of the derivation of the true stress-strain curve for large tensile deformation of copper are presented. The method proposed is recommended for design with metallic materials that underwent pre-processing by simple shear.*

**Keywords:** strain hardening, torsion, tension, strain gradient, strain path change, copper

*Для прогнозу властивостей субмікрокристалічних металів, отриманих методами інтенсивних пластичних деформацій, необхідно знати напруження при одновісному пластичному розтягуванні після обробки великим простим зсувом (деформація зсуву більше 10). Механічні властивості матеріалів при таких непропорційних шляхах деформування вивчають в основному за допомогою трубчастих*

зразків. Через втрату стійкості трубок при крученні такі експерименти можливі лише для малих пружнопластичних деформацій, що не перевищують кількох відсотків. У статті запропоновано й обґрунтовано метод визначення напруги течії матеріалу, попередньо обробленого великим простим зсувом. Метод заснований на двох стандартних випробуваннях: крученні з вільними торцями й однобічному розтягуванні. Отримано співвідношення, що дозволяє по напрузі течії неоднорідного зразка, попередньо підданого крученню, знайти напругу пластичного розтягування його поверхневого шару з певною деформацією простого зсуву. Шляхом простих аналітичних оцінок показано, що пружні залишкові напруги першого роду, які виникають після розвантаження зразка, попередньо підданого крученню, практично не впливають на межу тікучості при розтягуванні.

**Ключові слова:** деформаційне зміцнення, кручення, розтягування, градієнт деформації, зміна шляху деформування, мідь

## 1. Introduction

Processing of metals by simple shear is a good way to improve their mechanical characteristics. This comes to bearing especially in the production of ultrafine grained materials by severe plastic deformation (SPD). SPD techniques, such as high-pressure torsion, high-pressure tube twisting, equal-channel angular pressing, twist extrusion, and shear extrusion have one thing in common – they all are based on simple shear [1,2] and almost all of them present a strain gradient in them. Products fabricated by these techniques are often designed for structures that operate under extremely large tensile loads. Design with such materials therefore requires a reliable tool for predicting the flow stress for metals, which underwent processing by gradient simple shear of a given magnitude.

The large strain behavior of metals is usually studied in torsion of cylindrical bars because very large strains can be readily achieved in torsion. Indeed, during tensile testing – which is the most commonly employed characterization technique – the uniform deformation is limited because of early necking. However, the mechanism of strain hardening is quite special for torsion because of the small number of the operating slip systems that lead to smaller equivalent stresses for torsion compared to tension or compression [3,4]. This presents difficulties in the characterization of the material behavior at large strains.

The problem of construction of stress-strain curves for torsion of solid bars has been resolved by Fields and Backofen [5] who established a formula for obtaining the flow stress at the outer radius of the twisted bar. However, no such formula is available for tension of a sample with a strain gradient, particularly when a bar is tested in tension after being pre-twisted in torsion. This problem is resolved in the present paper. The importance of such testing is that stress-strain curves can be obtained for tension for very large strains, up to the same strains as in torsion, by tension of pre-twisted bars. For this purpose only thin-walled tubes were pre-twisted so far where the strain gradient can be neglected [6–12]. However, the maximum plastic strain is very limited in torsion of such tubes, which is not the case for the torsion of solid bars.

In the following we first present the theoretical basis and then show that the role of the residual stresses, which are inherent in gradient structures, can be ne-

glected at large strains. Finally, the new technique is applied for the large strain torsion of copper bars.

## 2. Theoretical basis

We consider a solid cylindrical bar twisted in large strain torsion. It can be shown with using the equilibrium equation that for large uniform torsion, the local plastic shear strain  $\gamma_r$  is proportional to the local radius  $r$  [13]:

$$\gamma_r = \frac{r}{R} \gamma_R. \quad (1)$$

Here  $\gamma_R$  is the shear strain at the outer radius  $R$  of the sample. When the twisted bar is subjected to tensile testing, the local tensile flow stress depends on the tensile true strain  $\varepsilon$  and on the local shear pre-strain  $\gamma_r$ ;  $\sigma(r) = \sigma(\varepsilon, \gamma_r)$ . The force required for plastic stretching of a rod previously subjected by torsion is given by

$$F(\varepsilon, \gamma_R) = 2\pi \int_0^R \sigma(\varepsilon, \gamma_r) r dr. \quad (2)$$

This integral can be developed as follows:

$$F(\varepsilon, \gamma_R) = 2\pi \int_0^R \sigma\left(\varepsilon, \frac{r\gamma_R}{R}\right) r dr = \frac{2S}{\gamma_R^2} \int_0^{\gamma_R} \sigma(\varepsilon, \gamma_r) \gamma_r d\gamma_r, \quad (3)$$

where  $S$  is the cross-sectional area of the bar. We introduce the quantity  $\bar{\sigma}(\varepsilon, \gamma_R)$ , which is the apparent tensile flow stress of the bar:

$$\bar{\sigma}(\varepsilon, \gamma_R) = \frac{F(\varepsilon, \gamma_R)}{S} = \frac{2}{\gamma_R^2} \int_0^{\gamma_R} \sigma(\varepsilon, \gamma_r) \gamma_r d\gamma_r. \quad (4)$$

After differentiation with respect to  $\gamma_R$ , the following expression is obtained:

$$\frac{\partial \bar{\sigma}(\varepsilon, \gamma_R)}{\partial \gamma_R} = \frac{2}{\gamma_R} [\sigma(\varepsilon, \gamma_R) - \bar{\sigma}(\varepsilon, \gamma_R)]. \quad (5)$$

Hence, it follows:

$$\sigma(\varepsilon, \gamma_R) = \bar{\sigma}(\varepsilon, \gamma_R) + \frac{\gamma_R}{2} \frac{\partial \bar{\sigma}(\varepsilon, \gamma_R)}{\partial \gamma_R}. \quad (6)$$

This formula allows one to find the stress-strain curve  $\sigma = \sigma(\varepsilon, \gamma_R)$  using the experimentally measured curve for the apparent stress  $\bar{\sigma}(\varepsilon, \gamma_R)$  and its derivative with respect to  $\gamma_R$ .

## 3. The role of residual stresses

Residual stresses arise after unloading a plastically twisted solid bar sample [13]. Assuming that the entire cross section of the sample was in plastic state un-

der torsion, the local residual shear stress  $\tau_{\text{res}}(r, \gamma_R)$  after a shear strain  $\gamma_R$  reached at the outer radius of the bar is given by the following equation [14]:

$$\tau_{\text{res}}(r, \gamma_R) = \tau(r, \gamma_R) - \frac{4}{3} \frac{r}{R} \bar{\tau}(\gamma_R). \quad (7)$$

Here  $\tau(r, \gamma_R)$  is the local shear flow stress before unloading and  $\bar{\tau}$  is the mean shear stress across the bar,

$$\bar{\tau}(\gamma_R) = \frac{3}{R^3} \int_0^R \tau(r, \gamma_R) r^2 dr. \quad (8)$$

The effect of the residual stresses during the subsequent tensile testing is a reduction of the yield stress of the rod in tension, as they are present in the yield condition. It can be shown, however, that the residual stresses can be ignored when the technique presented above is applied. This is due to a rapid relaxation of the residual stresses at the beginning of plastic deformation. As will be shown below, the strain required for this relaxation is very small. The residual elastic strain  $\gamma_{\text{res}}$  associated to the residual elastic stress  $\tau_{\text{res}}$  is

$$\gamma_{\text{res}} = \frac{\tau_{\text{res}}}{G}, \quad (9)$$

where  $G$  is the elastic shear modulus. According to the associated flow rule, the following relation between the components of the strain increments and the acting stresses is valid:

$$d\gamma = \frac{3\tau_{\text{res}}}{\sigma} de_{VM}, \quad (10)$$

where  $e_{VM}$  is the von Mises equivalent strain. It follows then from Eqs. (9) and (10) that

$$d\gamma_{\text{res}} = -\gamma_{\text{res}} \frac{3G}{\sigma} de_{VM}. \quad (11)$$

Here the negative sign takes into account that  $\gamma_{\text{res}}$  decreases in absolute value, so that the sign of  $d\gamma_{\text{res}}$  is opposite to the sign of  $\gamma_{\text{res}}$ . By integrating Eq. (11) at a constant stress  $\sigma$ , we obtain

$$\gamma_{\text{res}} \sim \exp\left(-\frac{3G}{\sigma} e_{VM}\right). \quad (12)$$

Therefore, the characteristic equivalent plastic strain  $e_{VM}$  required for the relaxation of residual stresses for torsion-tension can be estimated as

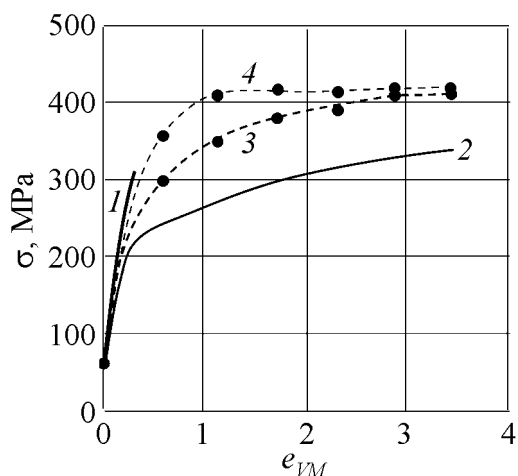
$$e_{VM} = \frac{\sigma}{3G}. \quad (13)$$

Using characteristic stress values that correspond to the tensile test of copper after torsion, the following estimate is obtained:  $e_{VM} \sim 10^{-3}$ . This estimate shows that already after a very small tensile strain, the effect of the residual stresses can be

neglected. The physical meaning of the above analysis is that the stress state moves along the yield surface very rapidly from a combined tension-torsion into a pure tension state during the initial stage of the tensile test.

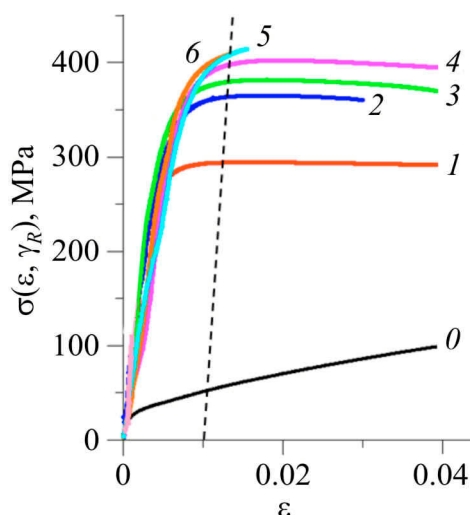
#### 4. Experimental results

Experiments were carried out on commercially pure copper samples at room temperature. The initial microstructure of the material can be characterized by an average grain size of about 30  $\mu\text{m}$  with a weak crystallographic texture. The dimensions of the deforming part of the samples were as follows: 7 mm in diameter and 40 mm in gauge length. The torsion testing was done in a free-end torsion machine to different rotation angles at a constant angular speed of 0.2 rad/s. The selected values of the rotation angle (in radian) were: 11.43, 22.85, 34.29, 45.71, 57.14, and 68.57. They correspond to a shear strain of 1, 2, 3, 4, 5, and 6, at the outer radius of the sample, respectively. These values were converted into the von Mises equivalent strain using the formula  $e_{VM} = \gamma/\sqrt{3}$ . The small lengthening of the bar during the free end torsion testing (less than 2%) was neglected in the analysis of the experimental data. The shear flow stress acting at the outer radius of the bar was calculated by the Fields and Backofen formula [5] and converted into equivalent von Mises stress using the formula  $\sigma = \sqrt{3}\tau$ . The obtained stress-strain curve for torsion curve is displayed in Fig. 1 (curve 2).



**Fig. 1.** Stress-strain curves obtained for pure copper solid bars in tension (curve 1), in torsion (curve 2) and in tension after torsion with different magnitude of the twist (curve 3). Curve 4 was constructed using Eq. (6)

The tensile tests were done in a 10 ton Zwick machine at a strain rate of 0.05 mm/s. The results are shown in Fig. 2 for the twisted samples and in Fig. 1 for the non-twisted ones for larger strain (curve 1). After torsion rupture took place under tension already after about 2–4% plastic strain. With the available specimens, six points on the average stress-strain curve were obtained (labeled 3 in Fig. 1). They were taken from the tensile curves at 1% strain. A continuous curve was fitted to these points to calculate the derivative in Eq. (6), and the resulting large strain tensile test curve based on Eq. (6) was plotted as curve 4. It can be seen that the initial part of this curve matches the continuous tensile curve well. At large deformations, from about a strain of 1.5, the curve levels off at a constant stress level of about 415 MPa.



**Fig. 2.** Stress-strain curves in tension obtained without pre-torsion (0) and after different amounts of shear in torsion  $\gamma$ : 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4, 5 – 5, 6 – 6

The stress-strain curve 4 in Fig. 1 obtained for tensile testing after torsion was constructed for the material behavior at the outer radius of the twisted bar, but it is also valid for the inner points in the bulk of the bar.

## 5. Discussion

As can be seen from Fig. 1, the monotonic torsion and tensile stress-strain curves do not coincide, despite the use of the equivalent stress and strain quantities as a common platform: the torsion curve lies below the tensile one. This effect known for a long time and was examined in the past [3,4]. The main reason for it was mentioned in Section 1, *viz.* the scarcity of slip systems in torsion compared to tension.

One particularity of the present results is that for low tensile strains the tensile flow stress after torsion agrees well with the flow stress in monotonic tension. Indeed, lower stresses are expected for a strain path change because the microstructure that develops in the first path is not stable for the new path, thus many dislocations that were immobile in the first path can glide in the second one. However, it has been shown in Ref. [4] that the dislocation density is higher in torsion compared to tension, which can compensate for this effect.

Another particularity of the results in Fig. 1 is that the tensile flow stress is constant after torsion at large strains, starting from about 1.5 strain. This effect was observed for the first time because the present technique is the first one to provide access to tensile flow stress after large strain torsion. Its origin might be rooted in the fragmentation of the grains which is occurs under severe plastic deformation [3,15]. Further studies are needed to identify the exact reasons for this material behavior.

An interesting observation can be drawn from the stress-strain curves in Fig. 1, namely, it is apparent that the equivalent flow stress is higher in tension than in torsion. This effect is due to the anisotropy that develops within the bar; a non-isotropic orientation distribution of grain orientations, *i.e.* a shear texture, appears [3,16]. Therefore, the tensile yield strength can be significantly enhanced through

pre-processing the material by simple shear. It then follows that less energy is required for strengthening the material by simple shear compared to tensile straining.

## 6. Conclusions

In this work we presented a new theoretical derivation for obtaining tensile stress-strain curves for the bars pre-strained by torsion. Experiments on Cu providing exemplary data for the proposed derivation were conducted. The following main conclusions can be drawn:

1. In spite of the strain gradient inherent in a torsion-deformed bar, it is possible to obtain tensile stress-strain curves for it. The procedure includes a series of torsion tests of bars to different amounts of strains, followed by deforming them in uniaxial extension.
2. Application of the proposed algorithm to large strain torsion of Cu yielded a tensile stress-strain curve which saturates quite early, from an equivalent von Mises strain of about 1.

This work was funded by the French State program «Investment in the future» operated by the National Research Agency (ANR) ANR-11-LABX-0008-01, LabEx DAMAS. Cai Chen acknowledges the doctorate scholarship of the China Scholarship Council No. 20120807 0035. Yuri Estrin acknowledges funding support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Grant # 14.A12.31.0001)

1. R.Z. Valiev, T.G. Langdon, *Adv. Eng. Mater.* **12**, 677 (2010).
2. Y. Estrin, A.V. Vinogradov, *Acta Mater.* **61**, 782 (2013).
3. C. Tome, G.R. Canova, U.F. Kocks, N. Christodoulou, J.J. Jonas, *Acta Metall.* **32**, 1637 (1984).
4. T. Ungar, L.S. Toth, J. Illy, I. Kovacs, *Acta Metall.* **34**, 1257 (1986).
5. D.S. Fields, Jr, W.A. Backofen, *Proc. Am. Soc. Test. Mater.* **57**, 1259 (1957).
6. A.A. Ilyushin, V.S. Lensky, *Strength of Materials*, Pergamon Press, Oxford (1967).
7. J. Bell, A.S. Khan, *Int. J. Solids Structures* **16**, 683 (1980).
8. P. Delobelle, P. Robinet, P. Geyer, P. Bouffieux, *J. Nuclear Mater.* **238**, 135 (1996).
9. H. Takahashi, K. Fujiwara, T. Nakagawa, *Int. J. Plasticity* **14**, 489 (1998).
10. A.S. Khan, R. Liang, *Int. J. Plasticity* **16**, 1443 (2000).
11. J. Faleskog, I. Barsoum, *Int. J. Solids and Structures* **50**, 4241 (2013).
12. R. Mehrabi, M.T. Andani, M. Kadkhodaei, M. Elahinia, *Experimental Mechanics* **55**, 1151 (2015).
13. L.M. Kachanov, *Foundations of the Theory of Plasticity*, Chapter 4. Torsion, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1971), pp. 123–144.
14. J.J. Jonas, F. Montheillet, S. Shrivastava, *Scripta Metall.* **19**, 235 (1985).
15. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu, *JOM* **58**, 33 (2006).
16. F. Montheillet, M. Cohen, J.J. Jonas, *Acta Metall.* **32**, 2077 (1984).

*Кай Чен, Ян Бейгельзимер, Ласло С. Тот, Ю. Эстрин, Роман Кулагин*

## ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ, ОБРАБОТАННЫХ ПРИ ПОМОЩИ ПРОСТОГО СДВИГА

Для прогноза свойств субмикрокристаллических металлов, полученных методами интенсивных пластических деформаций, необходимо знать напряжение их течения при одноосном растяжении после обработки простым сдвигом большой величины (деформация сдвига более 10). Механические свойства материалов при таких непропорциональных путях деформирования изучают в основном с помощью трубчатых образцов. Из-за потери устойчивости трубок при кручении такие эксперименты возможны лишь для малых упругопластических деформаций, не превышающих нескольких процентов. В статье предложен и обоснован метод определения напряжения течения материала, предварительно обработанного большим простым сдвигом. Метод основан на двух стандартных испытаниях: кручении со свободными торцами и одноосном растяжении. Получено соотношение, позволяющее по напряжению течения неоднородного образца, предварительно подвергнутого кручению, найти напряжение пластического растяжения его поверхностного слоя с определенной деформацией простого сдвига. Путем простых аналитических оценок показано, что упругие остаточные напряжения первого рода, возникающие после разгрузки образца, предварительно подвергнутого кручению, практически не влияют на предел текучести при растяжении.

**Ключевые слова:** деформационное упрочнение, кручение, растяжение, градиент деформации, изменение пути деформирования, медь



PACS: 81.40.Pq, 64.60.Mu

Н.Б. Эфрос<sup>1</sup>, Л.Г. Коршунов<sup>2</sup>, Б.М. Эфрос<sup>1</sup>, В.С. Тютенко<sup>1</sup>

## КОНТАКТНАЯ ПРОЧНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ АУСТЕНИТНЫХ СПЛАВОВ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 4 октября 2015 года

*Исследовано влияние частиц высокопрочной карбидной фазы TiC на трибологические свойства хромомарганцевых аустенитных сплавов при сухом трении скольжения и абразивном воздействии. Показано, что наличие в структуре частиц TiC приводит к росту коэффициента трения и интенсивности адгезионного изнашивания.*

**Ключевые слова:** углеродистые аустенитные сплавы, поверхностный слой с нанокристаллической структурой, интенсивность адгезионного изнашивания, абразивная износостойкость

*Досліджено вплив частинок високоміцної карбідної фази TiC на трибологічні властивості хромомарганцевих аустенітних сплавів при сухому терті ковзання й абразивному впливі. Показано, що наявність у структурі частинок TiC призводить до зростання коефіцієнта тертя й інтенсивності адгезійного зношування.*

**Ключові слова:** вуглецеві аустенітні сплави, поверхневий шар з нанокристалічною структурою, інтенсивність адгезійного зношування, абразивна зносостійкість

### Введение

Известно, что фрикционное воздействие может приводить к образованию нанокристаллических структур (НКС) в поверхностном слое различных металлических материалов [1]. Формирование таких структур обусловлено интенсивной пластической деформацией материала, которая осуществляется по ротационному механизму. Уровень прочности НКС, возникающих при трении в поверхностных слоях, определяется не только их высокой дефектностью, но и способностью данных структур к дальнейшему деформированию. Прочность существенно зависит от химического и фазового состава контактирующих материалов и, следовательно, может быть повышена с помощью оптимального легирования и предварительной термопластической обработки.

Ранее было показано, что как присутствие  $\epsilon$ -мартенсита в структуре железомарганцевых сплавов, так и их легирование азотом являются причинами значительного снижения коэффициента трения и интенсивности адгезионного изнашивания данных сплавов [1,2]. Поскольку  $\epsilon$ -мартенсит (как и атомы азота) присутствует и в хромомарганцевых метастабильных и стабильных аустенитных сплавах, представляет определенный научный и практический интерес вопрос влияния различных факторов на трибологические свойства технически важных материалов. При этом очень важно проанализировать также влияние частиц карбидно-нитридных фаз на поведение сплавов данного класса при трении скольжения и абразивном воздействии.

### Материалы и методика исследования

Химический состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1. Параллельно с хромомарганцевыми аустенитными сплавами испытывали железомарганцевый сплав Г20, содержащий в структуре кроме аустенита:  $\sim 45\%$   $\epsilon$ -мартенсита; нержавеющей сплав 12Х18Н9, метастабильный к  $\gamma \rightarrow \alpha$ -мартенситному превращению при пластической деформации; аустенитный стабильный сплав 40Х25Н20. Слитки всех сплавов гомогенизировали при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 8 h и ковали в прутки сечением  $10 \times 10 \text{ mm}$  с последующей закалкой от  $1100^\circ\text{C}$  в воде. Из прутков после термообработки изготавливали образцы для трибологических и структурных исследований.

Таблица 1

Химический состав исследованных сплавов

Сплав	Содержание элементов, mass%					
	C	Mn	Cr	Si	Ni	Ti
02Г17Х11Н	0.02	17.2	11.5	0.3	0.7	0.06
20Г18Х7Т	0.20	18.4	7.4	0.3	—	0.40
30Г17Х10Т1	0.30	17.2	9.7	0.3	—	1.40
40Г19Х11Т2	0.40	18.6	10.9	0.2	—	1.90
Г20	0.03	20.4	—	0.3	—	—
12Х18Н9	0.12	—	17.6	0.3	9.1	—
40Х25Н20	0.42	—	25.4	0.3	20.1	—

Трибологические испытания сплав–сталь и сплав–абразив проводили на лабораторных установках в условиях трения скольжения. Адгезионное изнашивание осуществляли по схеме палец–пластина (сталь 45) без смазки при средней скорости скольжения  $0.035 \text{ m/s}$  и нагрузке  $294 \text{ N}$ . В данных условиях трения объемная средняя температура в поверхностном слое не превышала  $40^\circ\text{C}$ .

Проведен анализ прочностных (микротвердость, сопротивление сдвигу и др.) и трибологических (коэффициент трения, интенсивность изнашивания и др.) свойств НКС металлических материалов. Структуру сплавов исследовали металлографическим, рентгеноструктурным и электронно-микроскопическим методами [3,4].

### Результаты исследования и обсуждение

После закалки структура сплава 02Г17Х11Н состояла из аустенита и заметного (до 15 vol.%) количества  $\varepsilon$ -фазы. Остальные хромомарганцевые сплавы, кроме аустенита, в структуре содержали карбидные частицы TiC. Так, например, в сплавах 20Г18Х7Т, 30Г17Х10Т1 и 40Г19Х11Т2 присутствовало соответственно около 1.0, 3.0 и 4.5 vol.% TiC. Количество карбидной фазы в сплавах определяли методом стереометрического микроанализа (точечный метод) [5], а также по методике, описанной в работе [6]. Полученные результаты затем усредняли. Средний размер частиц TiC составлял около 3  $\mu\text{m}$ .

В табл. 2 приведены результаты испытаний аустенитных сплавов на абразивное и адгезионное изнашивание. Как следует из рассматриваемой таблицы, наличие в структуре сплавов 20Г18Х7Т, 30Г17Х10Т1 и 40Г19Х11Т2 соответственно 1, 3 и 4.5 vol.% высокопрочной карбидной фазы TiC существенно повышает исходную микротвердость данных сплавов, но почти не влияет на их абразивную износостойкость.

Таблица 2

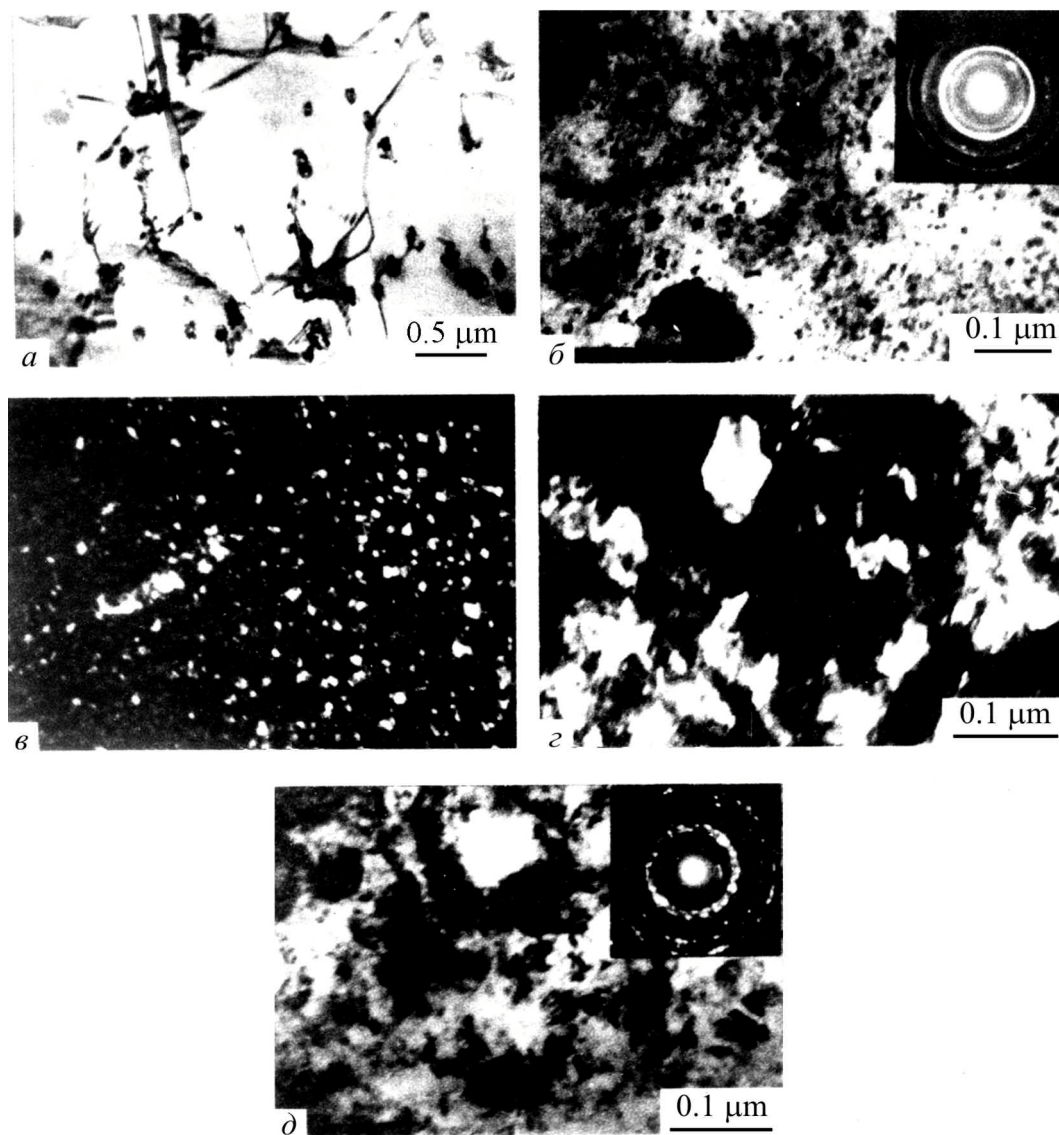
**Абразивная износостойкость  $\varepsilon$ , интенсивность адгезионного изнашивания  $Ih$ , коэффициент трения  $K$ , микротвердость  $H$  и количество мартенсита ( $\varepsilon$ ,  $\alpha$ ) в аустенитных сплавах**

Сплав	$\varepsilon$	$Ih \times 10^7$	$K$	$H$ , МПа		Количество мартенсита в сплавах после трения, vol.%	
				закалка	трение	слой толщиной $\sim 5 \mu\text{m}$	продукты изнашивания
02Г17Х11Н	1.7	3.5	0.25	2600	6230	90% $\varepsilon$	80% $\varepsilon$ + 20% $\alpha$
20Г18Х7Т	1.8	4.0	0.30	2800	6770	75% $\varepsilon$	70% $\varepsilon$ + 20% $\alpha$
30Г17Х10Т1	1.8	4.1	0.27	3260	6550	90% $\varepsilon$	75% $\varepsilon$ + 20% $\alpha$
40Г19Х11Т2	1.8	3.2	0.35	3700	6770	60% $\varepsilon$	40% $\varepsilon$ + 40% $\alpha$
Г20	1.5	3.1	0.28	3300	5500	90% $\varepsilon$ + 10% $\alpha$	> 90% $\alpha$
12Х18Н9	1.9	10.0	0.40	1600	7100	90% $\alpha$	> 90% $\alpha$
40Х25Н20	1.5	50.0	0.42	2100	6200	—	—

Из данных табл. 2 следует, что метастабильные к  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращению сплавы 20Г18Х7Т, 30Г17Х10Т1 и 40Г19Х11Т2, содержащие в структуре карбидные частицы TiC, не имеют преимущества в сопротивлении адгезионному изнашиванию перед сплавом 02Г17Х11Н. Микротвердость на поверхности трения хромомарганцевых сплавов, легированных титаном, также не увеличивается по мере роста карбидной фазы в их структуре, сохраняясь на уровне 6600–6800 МПа, и близка к величине микротвердости на поверхности трения сплава 02Г17Х11Н (6200 МПа). Рост количества карбидной фазы в структуре хромомарганцевых аустенитных сплавов сопровождается увеличением их коэффициента трения. У сплава 40Г19Х11Т2, содержащего наибольшее количество карбидной фазы, коэффициент тре-

ния почти столь же высок, как и у хромоникелевого аустенитного сплава 12X18Н9. При этом полнота реализации  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращения на поверхности трения у сплава 40Г19Х11Т2 существенно ниже, чем у других исследуемых сплавов (табл. 2).

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии структуры сплава 30Г17Х10Т1. Видно, что в закаленном сплаве, кроме аустенита, присутствуют



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии структуры сплава 30Г17Х10Т1 после закалки от 1100°C в воду (*а*) и фрикционного нагружения при скорости скольжения 0.07 m/s и нагрузке 294 N (*б–д*): *а* – светлопольное изображение ( $\times 60000$ ); *б* – на расстоянии несколько микрометров от поверхности трения, светлопольное изображение ( $\times 135000$ ); *в* – темнопольное изображение в рефлекс (участке кольца Дебая) (111) карбида TiC ( $\times 135000$ ); *г* – на расстоянии около 5  $\mu\text{m}$  от поверхности трения, темнопольное изображение в рефлекс (участке кольца Дебая) (002)  $\varepsilon$ -фазы ( $\times 130000$ ); *д* – на расстоянии 5–10  $\mu\text{m}$  от поверхности трения, светлопольное изображение ( $\times 130000$ )

частицы TiC (рис. 1,а). В аустените наблюдаются дефекты упаковки, возникающие преимущественно вблизи карбидных частиц – в микрообъемах матрицы, обедненных углеродом. Фрикционное нагружение формирует в поверхностном слое (толщиной несколько микрометров) НКС, основу которой составляют кристаллы  $\epsilon$ -фазы и TiC (рис. 1,б,в). Кроме того, в НКС присутствует небольшое количество кристаллов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз. Размеры фрагментов НКС составляют 0.005–0.05  $\mu\text{m}$  (рис. 1,в). В НКС сплава 30Г17Х10Т1 наблюдаются отдельные относительно крупные (нераздробленные) карбидные частицы размером около 0.15  $\mu\text{m}$  (рис. 1,б). С увеличением расстояния от поверхности трения до 5–10  $\mu\text{m}$  размер элементов НКС существенно возрастает (рис. 1,д). При этом значительно снижается количество карбидной фазы в НКС. На микроэлектронogramмах рефлекссы карбидной фазы выявляются слабо (рис. 1,д) и не образуют сплошных колец Дебая, как на микроэлектронogramмах, соответствующих более тонкому приповерхностному слою (рис. 1,б). Наблюдаемое вблизи поверхности трения сплава 30Г17Х10Т1 скопление карбидных частиц (рис. 1,б,в), очевидно, является результатом интенсивной пластической деформации поверхностного слоя сплава по ротационному механизму [7,8], а также следствием воздействия высоких контактных напряжений. Ротации элементов НКС, происходящие в поле высоких сжимающих контактных напряжений, могут, по-видимому, приводить к вытеснению карбидных частиц, имеющих пониженную плотность ( $\rho \approx 4.5 \text{ g/cm}^3$ ), на поверхность трения сплава. Повышенное количество карбидной фазы вблизи контактной поверхности сплава 30Г17Х10Т1 может быть также следствием преимущественного локального удаления материала матрицы сплава при ее адгезионном взаимодействии с контртелом.

Аналогичный факт накопления карбидных частиц на поверхности изнашивания зафиксирован и при трении высокомарганцевого аустенитного сплава, содержащего частицы карбида VC [2]. Следует отметить, что возникновение на поверхности трения сплава 30Г17Х10Т1 тонкого слоя с повышенной концентрацией высокодисперсных карбидных частиц не обеспечивает данному сплаву преимущества в трибологических свойствах перед сплавом 02Г17Х11Н, не содержащим карбидной фазы (табл. 2).

В табл. 3 приведены результаты испытаний аустенитных сплавов при трении со смазкой И-20 (испытания осуществляли по схеме палец–пластина при средней скорости скольжения 0.07 м/с и нагрузке 1760 Н в паре со сталью 45 (пластина)). Из таблицы видно, что в данных условиях нагружения, как и при сухом трении (см. табл. 2), самыми низкими трибологическими свойствами обладает стабильный аустенитный нержавеющий сплав 40Х25Н20. Наиболее высокими трибологическими свойствами характеризуется сплав 02Г17Х11Н. Коэффициент трения данного сплава почти в 2 раза, а интенсивность изнашивания – в 1.7 раза ниже, чем у сплава 12Х18Н9. Рентгеновское исследование показало, что в поверхностном слое (толщиной  $\sim 10 \mu\text{m}$ ) сплава 02Г17Х11Н образуется (как и при сухом трении) структура  $\epsilon$ -мартенсита.

Таблица 3

**Интенсивность изнашивания  $Ih$ , коэффициент трения  $K$   
и средняя объемная температура в поверхностном слое  $t$  аустенитных сплавов  
при трении со смазкой по стали 45**

Сплав	$Ih \times 10^6$	$K$	$t, ^\circ\text{C}$
02Г17Х11Н	1.1	0.09	50
20Г18Х7Т	1.7	0.18	60
30Г17Х10Т1	2.8	0.18	60
40Г19Х11Т2	24.0	0.20	75
Г20	2.5	0.10	50
12Х18Н9	1.9	0.17	60
40Х25Н20	42.0	0.28	80

Кроме  $\varepsilon$ -фазы, в данном слое присутствует небольшое количество  $\alpha$ -мартенсита. Сплав Г20, претерпевающий в рассматриваемых условиях трения практически полное  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращение (в слое толщиной  $\leq 10 \mu\text{m}$ ), характеризуется столь же низким коэффициентом трения, как и сплав 02Г17Х11Н ( $K = 0.1$ ). Присутствие в структуре хромомарганцевых аустенитных сплавов карбидных частиц TiC в общем случае приводит к росту коэффициента трения и интенсивности изнашивания данных материалов. Особенно ярко это проявляется у сплава 40Г19Х11Т2, интенсивность изнашивания которого более чем в 20 раз, а коэффициент трения – в 2 раза выше, чем у сплава 02Г17Х11Н. В поверхностном слое сплава 40Г19Х11Т2 наблюдается повышенное, по сравнению со сплавом 03Г16Х11Н, тепловыделение, о котором свидетельствует увеличение средней объемной температуры в поверхностном слое сплава до  $75^\circ\text{C}$  (табл. 3). Усиление тепловыделения в данном случае характеризует ухудшение условий смазки и активизацию деформационных процессов в зоне трения сплава 40Г19Х11Т2. Рентгеновский фазовый анализ рассматриваемого сплава не обнаружил наличия  $\varepsilon$ -фазы в ее поверхностном слое (толщиной  $5 \mu\text{m}$ ), что свидетельствует о полной термической стабилизации сплава к  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращению. Значительная термическая стабилизация аустенита к  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращению имела место и у сплавов 20Г18Х7Т и 30Г17Х10Т1. В их поверхностном слое после испытания фиксируется лишь небольшое ( $< 10 \text{ vol.}\%$ ) количество  $\varepsilon$ -фазы.

Таким образом, наличие в структуре исследуемых сплавов карбидных частиц TiC значительно снижает активность протекания  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращения в их поверхностном слое при испытании со смазкой, когда имеет место заметный ( $\sim 50\text{--}75^\circ\text{C}$ ) фрикционный нагрев. Это оказывает отрицательное влияние на трибологические свойства рассматриваемых материалов при трении со смазкой.

Табл. 4 иллюстрирует влияние скорости скольжения на параметры трения и изнашивания хромомарганцевых аустенитных сплавов. Испытания осуществляли по схеме палец–диск в паре со сталью X12М без смазки при нагрузке 98 N.

Таблица 4

**Влияние скорости скольжения на интенсивность адгезионного изнашивания  $Ih$ , коэффициент трения  $K$  и температуру в поверхностном слое  $t$  аустенитных сплавов**

Сплав	Параметр	Скорость скольжения, m/s			
		0.14	0.75	1.50	3.00
02Г17Х11Н	$Ih \times 10^7$	1.7	0.53	1.0	120.0
	$K$	0.34	0.55	0.50	0.80
	$t, ^\circ\text{C}$	30	80	130	325
30Г17Х10Т1	$Ih \times 10^7$	1.7	0.8	5.6	110.0
	$K$	0.37	0.66	0.50	0.73
	$t, ^\circ\text{C}$	30	80	160	500
40Г19Х11Т2	$Ih \times 10^7$	1.3	0.9	18.0	120.0
	$K$	0.43	0.56	0.52	0.75
	$t, ^\circ\text{C}$	30	130	200	500

Видно, что при повышении скорости скольжения от 0.14 до 3.0 m/s температура в поверхностном слое сплавов увеличивается от 30 до 325–500°C, что обуславливает рост интенсивности изнашивания исследуемых сплавов в результате активизации процессов термического разупрочнения в их поверхностных слоях. При скоростях скольжения 0.75 и 1.5 m/s сплавы 30Г17Х10Т1 и 40Г19Х11Т2 характеризуются значительно большими интенсивностью изнашивания и температурой в зоне трения, чем сплав 02Г17Х11Н. При скорости скольжения 3.0 m/s интенсивность изнашивания рассматриваемых сплавов возрастает на 1–2 порядка, достигая уровня  $Ih = 1 \times 10^{-5}$  (табл. 4). Изнашивание всех сплавов в данном случае носит характер катастрофического теплового схватывания [8]. Рентгеновский фазовый анализ показал, что при скорости скольжения 0.14 m/s, когда температура в зоне трения не превышает 30°C, в поверхностном слое исследуемых хромомарганцевых аустенитных сплавов активно происходит  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращение (табл. 5).

Таблица 5

**Влияние скорости скольжения на количество мартенсита, возникающего в поверхностном слое (толщиной  $\sim 5 \mu\text{m}$ ) хромомарганцевых аустенитных сплавов**

Сплав	Тип мартенсита	Количество мартенсита (vol.%), возникающего при скоростях скольжения, m/s			
		0.14	0.75	1.50	3.00
02Г17Х11Н	$\alpha$	15	20	30	—
	$\varepsilon$	70	40	25	—
30Г17Х10Т1	$\alpha$	5	—	—	—
	$\varepsilon$	75	30	—	—
40Г19Х11Т2	$\alpha$	—	—	—	—
	$\varepsilon$	25	10	—	—

Это обеспечивает рассматриваемым материалам минимальные значения коэффициента трения и невысокую интенсивность адгезионного изнашивания. В сплаве 02Г17Х11Н, кроме  $\varepsilon$ -фазы, образуется заметное ( $\sim 15$  vol.%) количество  $\alpha$ -мартенсита, что свидетельствует об активизации мартенситного  $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращения на поверхности трения данного материала. С увеличением скорости скольжения до 0.75 m/s, вызывающим рост температуры в поверхностном слое образцов до 80°C, имеет место резкое уменьшение количества  $\varepsilon$ -фазы, возникающей вблизи поверхности трения хромомарганцевых аустенитных сплавов. Это обусловлено термической стабилизацией сплавов по отношению к  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращению, а также протеканием в них  $\varepsilon \rightarrow \gamma$ -мартенситного превращения [2]. После испытаний со скоростью 1.5 m/s  $\varepsilon$ -фаза в структуре сплавов 30Г17Х10Т1 и 40Г19Х11Т2 не была обнаружена, а в поверхностном слое сплава 02Г17Х11Н присутствовали 25 vol.%  $\varepsilon$ -фазы и 30 vol.%  $\alpha$ -мартенсита. Полная термическая стабилизация сплава 02Г17Х11Н к образованию мартенсита ( $\varepsilon$ ,  $\alpha$ ) наблюдается лишь при скорости 3.0 m/s (табл. 5). Сравнивая результаты, приведенные в табл. 4 и 5, можно предположить, что полная термическая стабилизация исследуемых метастабильных аустенитных сплавов к образованию мартенсита деформации ( $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ), имеющая место при скоростях скольжения 1.5 и 3.0 m/s, резко снижает сопротивление сплавов тепловому адгезионному изнашиванию.

У сплавов 30Г17Х10Т1 и 40Г19Х11Т2, содержащих в структуре карбидную фазу TiC, полная термическая стабилизация к образованию мартенсита деформации ( $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ) имеет место при меньшей скорости скольжения ( $V = 1.5$  m/s), чем у сплава 02Г17Х11Н ( $V = 3.0$  m/s). Это активизирует рост интенсивности теплового адгезионного изнашивания у рассматриваемых материалов при относительно невысоких средних температурах в зоне трения ( $t = 160\text{--}200^\circ\text{C}$ ) (табл. 4, 5).

Таким образом, полученные результаты показывают (см. табл. 2–4), что присутствие карбидных частиц TiC в структуре исследуемых метастабильных хромомарганцевых аустенитных сплавов, как правило, снижает сопротивление адгезионному изнашиванию и увеличивает коэффициент трения рассматриваемых материалов. Частицы высокопрочной карбидной фазы, по-видимому, существенно увеличивают сопротивление сдвигу тонкого поверхностного слоя сплавов и тем самым нейтрализуют положительное влияние легкого базисного скольжения  $\varepsilon$ -мартенсита на трибологические свойства хромомарганцевых аустенитных сплавов. В данном случае повышение сопротивления сдвигу поверхностного слоя рассматриваемых материалов, очевидно, препятствует локализации пластической деформации материала непосредственно вблизи поверхности трения сплавов и тем самым создает условия для активизации процессов схватывания.



### Выводы

Термическая стабилизация аустенита к  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращению, а также протекание  $\varepsilon \rightarrow \gamma$ -превращения в условиях значительного фрикционного нагрева поверхностного слоя сплавов приводят к резкому падению их трибологических свойств.

Присутствие в структуре хромомарганцевых аустенитных сплавов, метастабильных к  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращению, частиц карбидной фазы TiC в количестве 1–4.5 vol.% оказывает отрицательное влияние на трибологические свойства (коэффициент трения и интенсивность адгезионного изнашивания) сплавов.

Обнаружено увеличение количества дисперсных частиц TiC в приповерхностном (1–5  $\mu\text{m}$ ) слое хромомарганцевых аустенитных сплавов, легированных титаном, в процессе фрикционного нагружения. Это, по-видимому, является следствием интенсивной пластической деформации поверхностного слоя сплавов, а также результатом преимущественного адгезионного удаления материала матрицы сплава с контактной поверхности.

1. Л.Г. Коршунов, Б.М. Эфрос, Н.Л. Черненко, Ю.Н. Гойхенберг, ФТВД **11**, № 1, 75 (2001).
2. N. Efros, L. Korshunov, B. Efros, N. Chernenko, Nanostructured materials by high pressure severe plastic deformation, Y. Zhu, V. Varyukhin (eds.) **212**, 271 (2006).
3. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.И. Иванов, Л.Н. Рассторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
4. Н.Б. Эфрос, Л.В. Лоладзе, Т.П. Заика, Н.В. Шишкова, В.С. Тютенко, Б.М. Эфрос, В.Н. Варюхин, ФТВД **17**, № 1, 141 (2007).
5. С.А. Салтыков, Стереометрическая металлография, Металлургия, Москва (1976).
6. В.Ф. Моисеев, Состав стали и количество карбидной фазы, МетМ **№ 8**, 67 (1970).
7. P. Heilmann, W.A. Clark, D.A. Rigney, Acta Met. **31**, 1293 (1983).
8. Л.Г. Коршунов, ФММ **№ 8**, 3 (1992).

N.B. Efros, L.G. Korshunov, B.M. Efros, V.S. Tyutenko

### CONTACT STRENGTH OF NANOCRYSTAL STRUCTURES OF THE FRICTION SURFACES OF CARBON AUSTENITE ALLOYS

The effect of the particles of high-strength carbide phase TiC on tribological properties of chromium-manganese austenite alloys under dry slipping friction and abrasive wear has been studied. It has been shown that the presence of the TiC particles within the structure results in an increase in the friction coefficient and the intensity of the adhesion wear.

**Key words:** carbon austenite alloys, surface layer with the nanocrystal structure, adhesion wear intensity, abrasive wear resistance

**Fig. 1.** Electron photomicrograms of the 30G17X10T1 alloy structure after the water quenching from 1100°C (a) and friction loading at the slipping rate of 0.07 m/s and the

loading of 294 N ( $\delta$ – $\partial$ ):  $a$  – bright-field image ( $\times 60000$ );  $\delta$  – at the distance of a few of micrometers from the friction surface, bright-field image ( $\times 135000$ );  $\epsilon$  – dark-field image in the reflex (a segment of the Debye ring) (111) of the TiC carbide ( $\times 135000$ );  $z$  – at the distance of 5  $\mu\text{m}$  from the friction surface, dark-field image in the reflex (a segment of the Debye ring) (002) of the  $\epsilon$ -phase ( $\times 130000$ );  $\partial$  – at the distance of 5–10  $\mu\text{m}$  from the friction surface, bright-field image ( $\times 130000$ )

# Авторский указатель за 2015 год

<b>Alekseenko I.</b> (см. Pashinskaya E.) .....	3–4	47
<b>Beygelzimer Y., Varyukhin V., Kulagin R., Orlov D.</b> Twist Extrusion: Review .....	3–4	8
<b>Beygelzimer Yan</b> (см. Chen Cai) .....	3–4	133
<b>Beygelzimer Yan</b> Equivalent strain in simple shear of metals .....	1–2	90
<b>Chen Cai, Beygelzimer Yan, Toth Laszlo S., Estrin Yuri, Kulagin Roman</b> Yield strength of a material pre-processed by simple shear .....	3–4	133
<b>Estrin Yuri</b> (см. Chen Cai) .....	3–4	133
<b>Kulagin R.</b> (см. Beygelzimer Y.) .....	3–4	8
<b>Kulagin Roman</b> (см. Chen Cai) .....	3–4	133
<b>Maksakova A.</b> (см. Pashinskaya E.) .....	3–4	47
<b>Orlov D.</b> (см. Beygelzimer Y.) .....	3–4	8
<b>Pashinskaya E., Zavdoveev A., Varyukhin V., Tkachenko V., Maksakova A., Alekseenko I.</b> Drawing with shear as an effective method of the control of the structure and the properties for low-carbon steel .....	3–4	47
<b>Tkachenko V.</b> (см. Pashinskaya E.) .....	3–4	47
<b>Toth Laszlo S.</b> (см. Chen Cai) .....	3–4	133
<b>Varyukhin V.</b> (см. Beygelzimer Y.) .....	3–4	8
<b>Varyukhin V.</b> (см. Pashinskaya E.) .....	3–4	47
<b>Zavdoveev A.</b> (см. Pashinskaya E.) .....	3–4	47
<b>Балбашов А.М.</b> (см. Довгий В.Т.) .....	1–2	20
<b>Бейгельзимер Я.Е.</b> (см. Михайлов О.В.) .....	3–4	38
<b>Бережная Л.В.</b> (см. Терехов С.А.) .....	1–2	31
<b>Бритун В.Ф., Ярош В.В., Курдюмов А.В., Даниленко А.И.</b> Влияние схемы нагружения на фазовые превращения в углероде при ударном сжатии .....	1–2	122
<b>Букин Г.В.</b> (см. Терехов С.А.) .....	1–2	31
<b>Варюхин В.Н.</b> (см. Пашинская Е.Г.) .....	1–2	107
<b>Варюхин В.Н.</b> (см. Прудников А.М.) .....	3–4	102
<b>Варюхин В.Н.</b> (см. Эфрос Б.М.) .....	1–2	41
<b>Василенко Т.А.</b> (см. Фельдман Э.П.) .....	3–4	122
<b>Василенко Т.А., Кириллов А.К., Слюсарев В.В.</b> Исследование иерархической структуры ископаемых углей методом прессования. Определение полной пористости .....	1–2	133
<b>Давыдейко Н.В.</b> (см. Довгий В.Т.) .....	1–2	20
<b>Даниленко А.И.</b> (см. Бритун В.Ф.) .....	1–2	122
<b>Даниленко В.И.</b> (см. Подрезов Ю.Н.) .....	1–2	66

Даниленко В.И. (см. Подрезов Ю.Н.) .....	3–4	90
Даниленко Н.И. (см. Подрезов Ю.Н.) .....	1–2	66
Даниленко Н.И. (см. Подрезов Ю.Н.) .....	3–4	90
Дерягин А.И. (см. Эфрос Б.М.) .....	1–2	41
Довгий В.Т., Линник А.И., Каменев В.И., Таренков В.Ю., Сидоров С.Л., Тодрис Б.М., Михайлов В.И., Давыдейко Н.В., Линник Т.А., Попов Ю.Ф., Балбашов А.М. Особенности импульсного и квазистатического перемагничивания и релаксационные свойства монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .....	1–2	20
Завдоев А.В. (см. Пашинская Е.Г.) .....	1–2	107
Ивченко В.А. (см. Эфрос Б.М.) .....	1–2	41
Каменев В.И. (см. Довгий В.Т.) .....	1–2	20
Каминский В.В., Степанов Н.Н., Соловьев С.М. Термовольтаический эффект в гетероструктуре на основе SmS под давлением .....	3–4	74
Кириллов А.К. (см. Василенко Т.А.) .....	1–2	133
Кириллов А.К. (см. Фельдман Э.П.) .....	3–4	122
Коршунов Л.Г. (см. Эфрос Н.Б.) .....	3–4	141
Костандов Ю.А., Локшина Л.Я. Влияние контактного трения на положение границы зон полного контакта и проскальзывания при сжатии образцов из хрупких материалов .....	3–4	82
Костыря С.А. (см. Прудников А.М.) .....	3–4	102
Курдюмов А.В. (см. Бритун В.Ф.) .....	1–2	122
Леденев Н.А. (см. Пашенко А.В.) .....	3–4	60
Линник А.И. (см. Довгий В.Т.) .....	1–2	20
Линник А.И. (см. Прудников А.М.) .....	3–4	102
Линник Т.А. (см. Довгий В.Т.) .....	1–2	20
Линник Т.А. (см. Прудников А.М.) .....	3–4	102
Локшина Л.Я. (см. Костандов Ю.А.) .....	3–4	82
Максакова А.А. (см. Пашинская Е.Г.) .....	1–2	107
Марченко Н.М. (см. Подрезов Ю.Н.) .....	1–2	66
Метлов Л.С. (см. Эфрос Б.М.) .....	1–2	41
Михайлов В.И. (см. Довгий В.Т.) .....	1–2	20
Михайлов О.В., Бейгельзимер Я.Е., Штерн М.Б. Моделирование процесса винтовой экструзии порошковых заготовок .....	3–4	38
Мохненко М.И. (см. Прудников А.М.) .....	3–4	102
Пашинская Е.Г., Завдоев А.В., Максакова А.А., Варюхин В.Н., Толпа А.А., Ткаченко В.М. Влияние волок со сдвигом на особенности структуры и свойств малоуглеродистой проволоки .....	1–2	107
Пашкевич Ю.Г. (см. Прудников А.М.) .....	3–4	102
Пашенко А.В., <u>Пашенко В.П.</u> , Ревенко Ю.Ф., Прокопенко В.К., <u>Шемяков А.А.</u> , Сильчева А.Г., Леденев Н.А. Структура, фазо-		

вые переходы, ЯМР $^{55}\text{Mn}$ , резистивные и магнитные свойства композиционной керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ .....	3–4	60
<b>Пащенко В.П.</b> (см. Пащенко А.В.) .....	3–4	60
<b>Подрезов Ю.Н., Даниленко В.И., Даниленко Н.И.</b> Особенности упрочнения при формировании деформационной наноструктуры .	3–4	90
<b>Подрезов Ю.Н., Даниленко В.И., Даниленко Н.И., Марченко Н.М., Фирстов С.А.</b> Структурная чувствительность равномерной деформации в области нанозерен .....	1–2	66
<b>Попов Ю.Ф.</b> (см. Довгий В.Т.) .....	1–2	20
<b>Прокопенко В.К.</b> (см. Пащенко А.В.) .....	3–4	60
<b>Прудников А.М., Линник А.И., Шалаев Р.В., Пашкевич Ю.Г., Варюхин В.Н., Мохненко М.И., Костыря С.А., Линник Т.А.</b> Низкотемпературное магнетронное осаждение наноструктурных пленок Ni–C: синтез, структура и магнитные свойства .....	3–4	102
<b>Ревенко Ю.Ф.</b> (см. Пащенко А.В.) .....	3–4	60
<b>Самаруков Г.В.</b> (см. Утяшев Ф.З.) .....	1–2	98
<b>Сидоров С.Л.</b> (см. Довгий В.Т.) .....	1–2	20
<b>Сильчева А.Г.</b> (см. Пащенко А.В.) .....	3–4	60
<b>Слюсарев В.В.</b> (см. Василенко Т.А.) .....	1–2	133
<b>Соловьев С.М.</b> (см. Каминский В.В.) .....	3–4	74
<b>Степанов Н.Н.</b> (см. Каминский В.В.) .....	3–4	74
<b>Стефанович Л.И.</b> (см. Фельдман Э.П.) .....	3–4	122
<b>Таренков В.Ю.</b> (см. Довгий В.Т.) .....	1–2	20
<b>Терехов С.А., Букин Г.В., Бережная Л.В.</b> Спиновый переход в группе координационных 2D-соединений $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ (M – Ni, Pd, Pt), индуцированный давлением при комнатной температуре и температурой при постоянном давлении .....	1–2	31
<b>Терехов С.В.</b> Физико-геометрические характеристики гиперпространства. I. Обобщенная система Серре–Френе. Физический изоморфизм кватернионной алгебры Гамильтона .....	1–2	5
<b>Терехов С.В.</b> Физико-геометрические характеристики гиперпространства. II. Базисные кватернионы. Механика материальной частицы .....	3–4	112
<b>Ткаченко В.М.</b> (см. Пашинская Е.Г.) .....	1–2	107
<b>Тодрис Б.М.</b> (см. Довгий В.Т.) .....	1–2	20
<b>Толпа А.А.</b> (см. Пашинская Е.Г.) .....	1–2	107
<b>Тютенко В.С.</b> (см. Эфрос Н.Б.) .....	3–4	141
<b>Урбанович В.С., Шипило Н.В., Шестель М.В.</b> Влияние высоких давлений и температур на микроструктуру и свойства нитрида алюминия .....	1–2	52
<b>Утяшев Ф.З., Самаруков Г.В.</b> Особенности раскатки полых валов газотурбинных двигателей в условиях сверхпластичности .....	1–2	98

<b>Фельдман Э.П., Стефанович Л.И., Василенко Т.А., Кириллов А.К.</b> Импедансная спектроскопия как способ определения трещиноватости угля. I. Сухой образец .....	3–4	122
<b>Фирстов С.А.</b> (см. Подрезов Ю.Н.) .....	1–2	66
<b>Шалаев Р.В.</b> (см. Прудников А.М.) .....	3–4	102
<b>Шемяков А.А.</b> (см. Пащенко А.В.) .....	3–4	60
<b>Шестель М.В.</b> (см. Урбанович В.С.) .....	1–2	52
<b>Шипило Н.В.</b> (см. Урбанович В.С.) .....	1–2	52
<b>Штерн М.Б.</b> (см. Михайлов О.В.) .....	3–4	38
<b>Эфрос Б.М.</b> (см. Эфрос Н.Б.) .....	3–4	141
<b>Эфрос Б.М., Дерягин А.И., Метлов Л.С., Ивченко В.А., Эфрос Н.Б., Варюхин В.Н.</b> Концентрационное расслоение и структурные изменения в Fe–Cr–Ni-сплаве при тепловой винтовой деформации .....	1–2	41
<b>Эфрос Н.Б.</b> (см. Эфрос Б.М.) .....	1–2	41
<b>Эфрос Н.Б., Коршунов Л.Г., Эфрос Б.М., Тютенко В.С.</b> Контактная прочность нанокристаллических структур поверхностей трения углеродистых аустенитных сплавов .....	3–4	141
<b>Ярош В.В.</b> (см. Бритун В.Ф.) .....	1–2	122

### Правила оформления рукописей для авторов журнала «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

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

#### Комплектность рукописи

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

**1. Текст статьи.** На первой странице указываются:

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

*Название* статьи должно быть кратким, но информативным. Не допускается применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

*Размерности* физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

**2. Таблицы** должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин. Необходимо предоставить перевод таблиц на английский язык.

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

**4. Рисунки (иллюстрации)** требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины стра-

ницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.

**5. Аннотация** (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском, украинском (для граждан Украины) и английском языках на отдельных страницах.

**6. Ключевые слова** (не более 10 терминов) на русском, украинском (для граждан Украины) и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

**7. Список литературы** приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

*А.Ф. Иоффе*, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

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

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

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

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

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

*Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.*

*Обращаем внимание авторов* на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским реферативным журналом «Джерело».

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.