

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



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 21  
**1** 2011

## Содержание

<i>МИЛЬМАН Ю.В.</i> Фазовые превращения под давлением при инден- тировании .....	7
<i>ТЕРЕХОВ С.В., ЛОКТИОНОВ И.К.</i> Расчет термодинамических свойств чистых веществ по методу Гиббса .....	14
<i>САМСОНЕНКО С.Н.</i> Одномерная дислокационная электрическая проводимость поликристаллических алмазных компактов .....	26
<i>НАЗАРЧУК С.Н., СВИРИД Е.А., ГАВРИЛОВА В.С., РОМАНКО Л.А., БОЧЕЧКА А.А.</i> Свойства композита алмаз–карбид вольфрама на основе алмазного порошка АСМ 1/0 .....	33
<i>БЕЖЕНАР Н.П., КОНОВАЛ С.М., ГАРБУЗ Т.А., БОЖКО С.А., БЕЛЯ- ВИНА Н.Н.</i> Твердые растворы в системах $c\text{BN-Al}$ и $c\text{BN-Al-TiB}_2$ , полученные при высоких давлениях и температурах .....	38
<i>НОВИКОВ Н.В., ШВЕДОВ Л.К., КРИВОШЕЯ Ю.Н., БРИТУН В.Ф., ТКАЧ В.Н.</i> Исследование нанодисперсного $w\text{BN}$ , полученного в аппарате высокого давления при комнатной температуре и сдвиго- вой деформации .....	46

<i>ТРУХАНОВ С.В., ТРУХАНОВ А.В., КОЗЛЕНКО Д.П., ВАСИЛЬЕВ А.Н.</i> Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру анион-дефицитного манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$ .....	54
<i>ДОВГИЙ В.Т., ЛИННИК А.И., ПРИЛИПКО С.Ю., АКИМОВ Г.Я., РЕВЕНКО Ю.Ф., НОВОХАЦКАЯ А.А., ЛИННИК Т.А., ДАВЫДЕЙКО Н.В., СПИРИДОНОВ В.Н.</i> Особенности магнитных свойств нанокристаллических манганитов La–Sr-системы .....	62
<i>МАМАЛУЙ Ю.А., СИРЮК Ю.А., СМЕРНОВ В.В.</i> Роль магнито-статического давления при изучении особенностей доменной структуры .....	72
<i>КОСОГОР А.А., ЛЬВОВ В.А.</i> Моделирование мартенситного превращения сплава Ti–Ni под гидростатическим давлением .....	81
<i>ЭФРОС Н.Б., ЛОЛАДЗЕ Л.В., ЭФРОС С.Б., КОРШУНОВ Л.Г., ЭФРОС Б.М.</i> Трибологические свойства нанокристаллических хромомарганцевых сплавов .....	88
<i>БЕЛОШЕНКО В.А., ДМИТРЕНКО В.Ю., ЧИШКО В.В., МАТРОСОВ Н.И., ДЬЯКОНОВ В.П., GAJDA D., PIENTOSA J., PIENHOTA S.</i> Функциональные свойства многоволоконистых сверхпроводников на основе сплава ниобий–титан .....	94
<i>СТОРОЖИЛОВ Г.Е., АНДРИЕВСКАЯ Н.Ф., ТИХОНОВСКИЙ М.А., СТАРОЛАТ М.П., ШАПОВАЛ И.Н., БЕЛОШЕНКО В.А., МАТРОСОВ Н.И., ЧИШКО В.В.</i> Процессы струкурообразования в сплаве HT-50 при комбинированном воздействии различных видов интенсивной пластической деформации .....	102
<i>РЕШЕТОВ А.В., КОРШУНОВ А.И., СМОЛЯКОВ А.А., БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., ВАРЮХИН В.Н., КАГАНОВА И.И., МОРОЗОВ А.С.</i> Распределение механических свойств по объему титановой заготовки, обработанной методом винтовой экструзии .....	111
<i>ДЕГТЯРЕВ М.В., ПОКРЫШКИНА Д.К., КОПЫЛОВ В.И., ВОРОНОВА Л.М., ЧАЩУХИНА Т.И.</i> Влияние предварительной деформации равноканальным угловым прессованием на эволюцию структуры меди при сдвиге под давлением .....	121
<i>ТАЛУЦ Н.И., ДОБРОМЫСЛОВ А.В., КОЗЛОВ Е.А.</i> Структура и фазовый состав смеси порошков кварца и меди, подвергнутых нагружению сферически сходящимися ударными волнами .....	128
<i>ШЕЙКИН С.Е., ЕФРОСИННИН Д.В., РОСТОЦКИЙ И.Ю.</i> Изменение состояния поверхностного слоя при накатывании сплавов ВТ1-0 и ВТ22 инструментом из алмазного композиционного термостойкого материала .....	134

## Contents

<i>MILMAN Yu.V.</i> Phase transformations under pressure during indentation .....	7
<i>TEREKHOV S.V., LOKTIONOV I.K.</i> Calculation of thermodynamic properties of pure substances by the Gibbs method .....	14
<i>SAMSONENKO S.N.</i> One--dimensional dislocation electrical conductivity of the polycrystalline diamond compacts .....	26
<i>NAZARCHUK S.N., SVIRID E.A., GAVRILOBA V.S., ROMANKO L.A., BOCHECHKA A.A.</i> Properties of diamond–tungsten carbide composite based on diamond powder ASM 1/0 .....	33
<i>BEZHENAR N.P., KONOVAL S.M., GARBUZ T.A., BOZHKO S.A., BELJAVINA N.N.</i> Solid solutions in systems $c\text{BN-Al}$ and $c\text{BN-Al-TiB}_2$ obtained at high pressures and temperatures .....	38
<i>NOVIKOV N.V., SHVEDOV L.K., KRIVOSHEYA Yu.N., BRITUN V.F., TKACH V.N.</i> The research of dispersed $w\text{BN}$ obtained in high-pressure apparatus at room temperature and shear deformation .....	46

<i>TRUKHANOV S.V., TRUKHANOV A.V., KOZLENKO D.P., VASILIEV A.N.</i> Effect of high pressure on crystalline and magnetic structures of anion- deficient manganite $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$ .....	54
<i>DOVGII V.T., LINNIK A.I., PRYLYPKO S.Yu., AKIMOV G.Ya., RE- VENKO Yu.F., NOVOHATSKAYA A.A., LINNIK T.A., DAVYDEIKO N.V., SPIRIDONOV V.N.</i> Peculiarities of magnetic properties of nanocrystal- line La–Sr manganites .....	62
<i>MAMALUI Ju.A., SIRYUK Ju.A., SMIRNOV V.V.</i> The role of magne- tostatic pressure at studying the peculiarities of domain structure .....	72
<i>KOSOGOR A.O., L'VOV V.A.</i> Modeling of martensitic transformation of the Ti–Ni alloy under the hydrostatic pressure .....	81
<i>EFROS N.B., LOLADZE L.V., EFROS S.B., KORSHUNOV L.G., EFROS B.M.</i> Tribological properties of nanocrystalline chromium- manganese alloys .....	88
<i>BELOSHENKO V.A., DMITRENKO V.Yu., CHISHKO V.V., MATRO- SOV N.I., DYAKONOV V.P., GAJDA D., PIENTOSA J., PIECHOTA S.</i> Functional properties of multifibre superconductors based on niobium– titanium alloy .....	94
<i>STOROZHILOV G.E., ANDRIEVSKAYA N.F., TIKHONOVSKY N.A., STA- ROLAT M.P., SHAPOVAL I.N., BELOSHENKO V.A., MATROSOV N.I., CHISHKO V.V.</i> Processes of NT-50 alloy structure formation by com- bined effect of various severe plastic deformation types .....	102
<i>RESHETOV A.V., KORSHUNOV A.I., SMOLYAKOV A.A., BEYGEL- ZIMER Ya.E., VARYUKHIN V.N., KAGANOVA I.I., MOROZOV A.S.</i> Distribution of mechanical properties in volume of titanium billet proc- essed by twist extrusion .....	111
<i>DEGTYAREV M.V., POKRYSHKINA D.K., KOPYLOV V.I., VORO- NOVA L.M., CHASHCHUKHINA T.I.</i> Effect of prestrain by equal- channel angular pressing on structure evolution of copper upon shear under pressure .....	121
<i>TALUTS N.I., DOBROMYSLOV A.V., KOZLOV E.A.</i> Structure and phase composition of the mixture of quartz and copper powders loaded by spherical converging shock waves .....	128
<i>SHEYKIN S.E., IEFROSININ D.V., ROSTOCKIY I.Yu.</i> Changes in the state of surface layer during burnishing titanium alloys BT1-0 and BT22 by instrument made of diamond composite heat-resistant material .....	134



## Зміст

<i>МІЛЬМАН Ю.В.</i> Фазові перетворення під тиском при індентуванні .....	7
<i>ТЕРЕХОВ С.В., ЛОКТИОНОВ І.К.</i> Розрахунок термодинамічних властивостей чистих речовин за методом Гіббса .....	14
<i>САМСОНЕНКО С.М.</i> Одномірна дислокаційна електрична провідність полікристалічних алмазних компактів .....	26
<i>НАЗАРЧУК С.М., СВИРИД К.А., ГАВРИЛОВА В.С., РОМАНКО Л.А., БОЧЕЧКА О.О.</i> Властивості композиту алмаз–карбід вольфраму на основі алмазного порошку АСМ 1/0 .....	33
<i>БЕЖЕНАР М.П., КОНОВАЛ С.М., ГАРБУЗ Т.О., БОЖКО С.А., БІЛЯВИНА Н.М.</i> Тверді розчини в системах $c\text{BN-Al}$ і $c\text{BN-Al-TiB}_2$ , отримані при високих тисках і температурах .....	38
<i>НОВІКОВ М.В., ШВЕДОВ Л.К., КРИВОШИЯ Ю.М., БРІТУН В.Ф., ТКАЧ В.М.</i> Дослідження нанодисперсного $w\text{BN}$ , отриманого в апараті високого тиску при кімнатній температурі та зсувній деформації .....	46

<i>ТРУХАНОВ С.В., ТРУХАНОВ А.В., КОЗЛЕНКО Д.П., ВАСИЛЬЄВ А.Н.</i> Вплив високого тиску на кристалічну і магнітну структури аніон- дефіцитного манганіту $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$ .....	54
<i>ДОВГИЙ В.Т., ЛІННИК О.І., ПРИЛПКО С.Ю., Акімов Г.Я., РЕ- ВЕНКО Ю.Ф., НОВОХАЦЬКА А.О., ЛИННИК Т.О., ДАВИДЕЙКО Н.В., СПИРИДОНОВ В.Н.</i> Особливості магнітних властивостей нанокристалічних манганітів La–Sr-системи .....	62
<i>МАМАЛУЙ Ю.О., СІРЮК Ю.А., СМІРНОВ В.В.</i> Роль магніто- статичного тиску при вивченні особливостей доменної структури .....	72
<i>КОСОГОР А.О., ЛЬВОВ В.А.</i> Моделювання мартенситного пере- творення сплаву Ti–Ni під гідростатичним тиском .....	81
<i>ЕФРОС Н.Б., ЛОЛАДЗЕ Л.В., ЕФРОС С.Б., КОРШУНОВ Л.Г., ЕФРОС Б.М.</i> Трибологічні властивості нанокристалічних хромо- марганцевих сплавів .....	88
<i>БІЛОШЕНКО В.О., ДМИТРЕНКО В.Ю., ЧИШКО В.В., МАТРО- СОВ М.І., ДЬЯКОНОВ В.П., GAJDA D., PIENTOSA J., PIESHOTA S.</i> Функціональні властивості багатоволокнистих надпровідників на основі сплавів ніобій–титан .....	94
<i>СТОРОЖИЛОВ Г.Є., АНДРІЄВСЬКА Н.Ф., ТИХОНОВСЬКИЙ М.А., СТАРЛАТ М.П., ШАПОВАЛ І.М., БІЛОШЕНКО В.О., МАТРО- СОВ М.І., ЧИШКО В.В.</i> Процеси утворення структури у сплаві НТ-50 при комбінованому впливі різних видів інтенсивної пла- стичної деформації .....	102
<i>РЕШЕТОВ О.В., КОРШУНОВ О.І., СМОЛЯКОВ А.А., БЕЙГЕЛЬ- ЗІМЕР Я.Ю., ВАРЮХІН В.М., КАГАНОВА І.І., МОРОЗОВ О.С.</i> Розподіл механічних властивостей по обсягу титанових заготовок, оброблених методом гвинтової екструзії .....	111
<i>ДЕГТЯРЬОВ М.В., ПОКРИШКІН Д.К., КОПИЛОВ В.І., ВОРО- НОВА Л.М., ЧАЩУХІНА Т.І.</i> Вплив попередньої деформації рівноканальним кутовим пресуванням на еволюцію міді при зсуві під тиском .....	121
<i>ТАЛУЦ Н.І., ДОБРОМИСЛОВ А.В., КОЗЛОВ Є.А.</i> Структура і фа- зовий склад суміші порошків кварцу і міді, підданих навантажен- ню сферично збіжними ударними хвилями .....	128
<i>ШЕЙКІН С.Є., ЄФРОСІНІН Д.В., РОСТОЦЬКИЙ І.Ю.</i> Зміна ста- ну поверхневого шару під час накатування сплавів ВТ1-0 і ВТ22 інструментом з алмазного композиційного термостійкого ма- теріалу .....	134

PACS: 64.70.K-, 81.30.-t, 62.50.-p, 81.40.Vw, 62.20.Qp

Ю.В. Мильман

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПРИ ИНДЕНТИРОВАНИИ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев-142, 03680, Украина  
E-mail: milman@ipms.kiev.ua

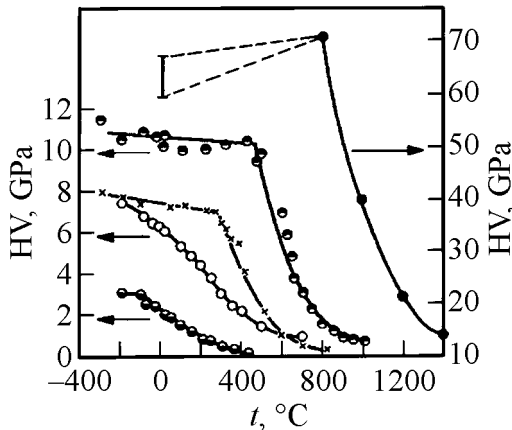
*Приведен обзор работ по фазовому превращению под давлением при индентировании (ФПИ). ФПИ наблюдается в кристаллах с решеткой алмаза и в ряде керамических материалов при условии, что твердость по Мейеру (НМ) больше критического давления фазового перехода  $P_c$ . При наличии ФПИ вокруг индентора находится тонкий слой металлической фазы с высокой электропроводностью. Явление ФПИ обнаружено и изучено в большом количестве исследований, включая методы электросопротивления, просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и рамановскую спектроскопию; интенсивно исследуется методом наноиндентирования; обнаружено также при пробивании керамических мишеней баллистическим ударником. ФПИ рассматривается как эффективный и простой метод изучения фазовых превращений под давлением.*

**Ключевые слова:** фазовые превращения под давлением, индентирование, рамановская спектроскопия, кремний, алмаз

### 1. Температурная зависимость твердости в кристаллах с решеткой алмаза

Впервые ФПИ было описано в работе [1]. Ранее, при изучении температурной зависимости твердости монокристаллических полупроводников (Si, Ge, InSb и алмаза) было обнаружено, что при снижении температуры наблюдается резкий рост твердости, как и в других кристаллах со значительной ковалентной составляющей в межатомной связи. Однако при некоторой критической температуре рост твердости прекращается, и вплоть до 0 наблюдается практически атермический участок [2,3]. Имеющиеся результаты по температурной зависимости твердости кристаллов с решеткой алмаза обобщены в работе [1] (рис. 1).

Известно, что обычно твердость пропорциональна критическому напряжению сдвига  $\tau_c$ , а  $\tau_c$  в ковалентных кристаллах с высоким напряжением Пайерлса–Набарро в соответствии с теоретическими представлениями должно резко и монотонно возрастать при снижении температуры. Атерми-



**Рис. 1.** Температурная зависимость микротвердости для кристаллов со структурой алмаза: Si (●) и Ge (×) (111); InSb (○) (111) [4]; GaAs, легированный Te, *n*-тип (○) (111); алмаз (●) (100) [1]

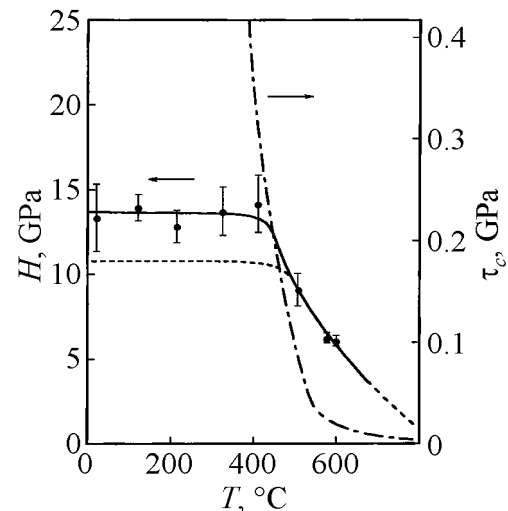
участке и  $P_c$  фазового перехода наблюдалось также для Ge и InSb. Это и дало основание предположить, что на атермическом участке на первых стадиях внедрения индентора давление под индентором превышает давление фазового перехода  $P_c$  и происходит переход полупроводник → металл. Индентор внедряется в более мягкую металлическую фазу, размер отпечатка растет, а давление, измеряемое отношением нагрузки на индентор  $P$  к площади отпечатка  $S$ , падает до тех пор, пока не сравняется с давлением фазового перехода.

Результаты работ [1–4] вызвали значительный интерес и дискуссию в литературе. Так, в [5] была изучена температурная зависимость нанотвердости кремния (разрушение при этом дает минимальный вклад), и результаты подтвердили наличие атермического участка в том же температурном интервале. В то же время на температурной зависимости критического напряжения сдвига атермический участок отсутствовал (рис. 2).

Таким образом, твердость на атермическом участке соответствует давлению фазового перехода  $P_c$ , а не  $\tau_c$ . Фазовое превращение под давлением при индентировании возможно при условии, что  $P_c < \text{НМ}$ . Так, в GaAs, где  $P_c > \text{НМ}$ , фазовое превращение

ческий участок твердости не соответствует существовавшим представлениям о дислокационном механизме деформации.

Оказалось, что твердость на атермических участках примерно совпадала с давлением фазового перехода полупроводник → металл (переход из решетки алмаза в более плотноупакованную фазу  $\beta$ -олова). В условиях чисто гидростатического сжатия переход полупроводник → металл в кремнии начинался при давлении  $P_c = 11.3$  GPa и завершался при 12.5 GPa, тогда как на атермическом участке  $\text{НМ} \approx 11$  GPa. Хорошее совпадение  $\text{НМ}$  на атермическом



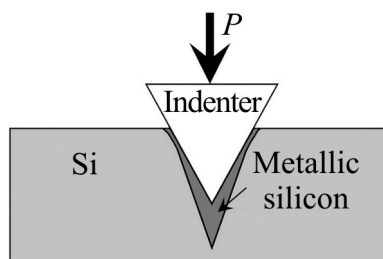
**Рис. 2.** Микротвердость HV (---) [1], нанотвердость  $H$  (—) [5] и критическое напряжение сдвига  $\tau_c$  (- · - · -) [6,7] для кремния в зависимости от температуры испытания [5]

при индентировании отсутствует. Фазовый переход при индентировании кристаллов с решеткой алмаза подтвержден в [8–11] и других работах.

Для объяснения характера температурной зависимости твердости, приведенной на рис. 1, были также разработаны модели туннелирования дислокаций через потенциальные барьеры Пайерлса [3,12]. Подобное движение дислокаций в ковалентных кристаллах представлялось возможным в связи с тем, что барьеры Пайерлса имеют большую высоту и малую ширину в ковалентных кристаллах. Дислокации в квантовомеханических теориях туннелирования рассматриваются как квазичастицы. При некоторых значениях параметров эти теории позволяли связать наличие атермического участка на кривой  $H(T)$  (см. рис. 1, 2) с процессом туннелирования дислокаций. Однако данное представление не коррелирует с резкой температурной зависимостью критического напряжения сдвига (рис. 2), тогда как ФПИ адекватно соответствует имеющимся экспериментальным результатам.

## 2. Электрическое сопротивление при индентировании кремния

Авторы [1] предположили, что если индентирование кремния сопровождается фазовым переходом в металлическую фазу, то к моменту остановки индентора вокруг него должен находиться тонкий металлический слой (рис. 3). Впоследствии такая структура отпечатка была подтверждена методом ТЕМ [13].

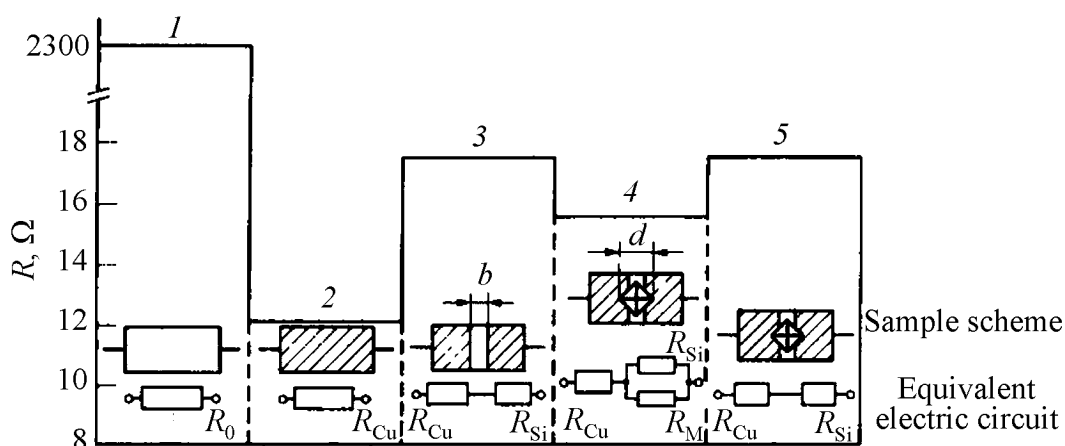


**Рис. 3.** Схема формирования металлического слоя в процессе индентирования кремния

Удельное электросопротивление высокоомного полупроводникового кремния примерно на 8 порядков превышает его сопротивление в металлической фазе. Поэтому в [1] методом электросопротивления удалось подтвердить фазовый переход при микроиндентировании в кремнии, несмотря на малый размер отпечатка микротвердости. К пластинке кремния сечением  $4 \times 5$  mm и длиной 10 mm были приварены омические контакты в виде медных проволочек с золотой подложкой. Сопротивление образца при этом было высоким

$R = 23$  k $\Omega$ . На полированную поверхность образца был нанесен тонкий слой меди с дорожкой шириной  $b = 7$   $\mu$ m (рис. 4).

Электросопротивление при этом существенно снизилось. Если при индентировании алмазным индентором Виккерса дорожка перекрывалась, то электросопротивление образца дополнительно снижалось на величину  $\Delta R = 1\text{--}2$   $\Omega$  (рис. 4). Снижение электросопротивления было объяснено как следствие наличия под индентором слоя металлического кремния. По величине  $\Delta R$  средняя толщина слоя была оценена в 50 nm, что оказалось близким к результатам, полученным позднее методом ТЕМ [5,13].



**Рис. 4.** Изменение электрического сопротивления образца  $R$  в процессе эксперимента. Схемы поверхности образца и эквивалентные электрические схемы приведены под кривой [1]: 1 – исходное состояние; 2 – слой Cu ( $\delta = 0.2 \mu\text{m}$ ) наносится на образец; 3 – в слое Cu делается прорезь шириной  $b = 7 \mu\text{m}$ ; 4 – в прорезь вводится индентор при нагрузке  $P = N$ ; 5 – снятие нагрузки,  $P = 0$

### 3. Структура отпечатка твердости

Фазовый переход при индентировании полупроводниковых кристаллов, алмаза и керамики был подтвержден в большом количестве исследований, включая прямые исследования методом ТЕМ. Так, в [5] тонкие фольги для исследования были приготовлены параллельно плоскости образца. Методом электронной микродифракции не удалось выявить линии  $\beta$ -фазы, но было обнаружено гало, соответствующее аморфному алмазу так же, как и в [8,14,15].

В [13] пленки для ТЕМ были приготовлены в поперечном к плоскости образца сечении. Форма слоя, в котором произошло фазовое превращение, была хорошо выявлена и оказалась подобной приведенной на рис. 2. Была показана высокая пластичность новой фазы, поскольку она затекала в микротрещины, образовавшиеся при индентировании. Такая пластичность присуща, вероятно, только металлической фазе.

Значительные успехи в изучении фазового состава отпечатков твердости в кристаллах с решеткой алмаза были достигнуты методом рамановской спектроскопии [11,16,17]. Было показано, что в Si и Ge под индентором образуются сначала металлические фазы высокого давления, а в последующем в зависимости от условий индентирования и, главное, от скорости разгрузки индентора формируются кристаллические, нанокристаллические и аморфные фазы. Последние формируются обычно при больших скоростях разгрузки, когда перекристаллизация затруднена.

### 4. Фазовый переход при индентировании алмаза

Тщательное изучение температурной зависимости твердости в [18] не выявило низкотемпературного атермического участка на зависимости  $\text{НМ}(T)$ .

Однако в [18] было показано, что в алмазе при низких температурах не соблюдается линейная зависимость между средним контактным давлением  $P$  и величиной НМ. Участок, близкий к атермическому, наблюдали на зависимости  $P(T)$  при температурах ниже 900 К. В [18] с целью обнаружения фазового перехода алмаз–металл исследовали электросопротивление алмаза под индентором по описанной выше методике [1] (см. рис. 4). Измерения проводили с помощью индентора Кнуппа, электропроводную пленку алюминия с зазором шириной 5  $\mu\text{m}$  наносили методом фотолитографии. При вдавливании индентора было зарегистрировано скачкообразное снижение электросопротивления от уровня  $(8-9) \cdot 10^{11} \Omega$  до значения  $2 \cdot 10^{11} \Omega$ . При снятии нагрузки сопротивление скачком возвращалось к исходному значению. Полученные результаты качественно полностью совпадают с результатами для кремния [1] и алмаза [19] (по сжатию алмазного порошка между наковальнями), которые интерпретировались как доказательство фазового перехода в металлическое состояние при контактных давлениях порядка 100 GPa.

Следовательно, в случаях как Ge и Si, так и алмаза вдавливание индентора сопровождается фазовым переходом из решетки алмаза в металлическую. Этот переход и связанное с ним изменение условий деформации должны существенно изменять вид зависимости  $P(T)$ . Поскольку уровень контактных давлений  $P$  в алмазе при этом очень высок и отсутствует линейная связь между  $P$  и НМ, то даже малым изменениям  $P$  (в результате легирования, структурных дефектов, развития процессов пластической деформации) могут соответствовать большие изменения НМ, что и наблюдалось экспериментально.

В [16,17] ФПИ алмаза был изучен методом рамановской спектроскопии. После разгрузки индентора был четко зафиксирован фазовый переход алмаза в графит. Авторы предполагают, что это превращение может происходить через металлическую фазу. С таким предположением согласуются описанные выше результаты по измерению электросопротивления при индентировании.

Особенно быстро в последние годы развивается исследование процесса фазового перехода при наноиндентировании с записью кривой нагрузка  $P$ –перемещение индентора  $h$  [20].

Фазовое превращение было обнаружено также при пробивании керамических мишеней баллистическим ударником (процесс во многом подобный индентированию) [21]. В этом процессе фазовый переход может быть эффективной модой поглощения энергии.

ФПИ является простым и эффективным методом изучения фазовых превращений под давлением. В то же время оно, как нам представляется, может найти интересное применение в полупроводниковой технике, а также для облегчения обработки сверхтвердых материалов.

1. *I.V. Gridneva, Yu.V. Milman, I.V. Trefilov*, Phys. Status Solidi **A14**, 177 (1972).
2. *Ю.В. Мильман, В.И. Трефилов*, ДАН СССР **153**, 824 (1963).
3. *В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман*, Вопросы физики металлов и металловедения **17**, 45 (1963).
4. *И.В. Гриднева, Ю.В. Мильман, В.И. Трефилов, С.И. Чугунова*, Физика и химия обработки материалов № 5, 95 (1969).
5. *T. Suzuki, T. Ohmura*, Phil. Mag. **A74**, 1073 (1996).
6. *J. Castaing, P. Veyssiere, L.P. Kubin, and J. Rabier*, Phil. Mag. **A44**, 1407 (1981).
7. *J.P. Michel, M. Omri, A. Oueldennaoua, and A. George*, Scripta metall. **16**, 677 (1982).
8. *D.R. Clarke, M.C. Kroll, P.D. Kirchner, R.F. Cook, and B.J. Hockey*, Phys. Rev. Lett. **60**, 2156 (1988).
9. *M.M.O. Khayyat, D.G. Hasko, M.M. Chaudri*, J. Appl. Phys. **101**, 083515 (2007).
10. *G.M. Pharr, W.C. Oliver, D.R. Clarke*, Scripta metall. **23**, 1949 (1990); J. Electron Mater. **19**, 881 (1990).
11. *A. Kailer, K.G. Nickel, Yu.G. Gogotsi*, J. Raman Spectrosc. **30**, 939 (1999).
12. *J.J. Gilman*, J. Appl. Phys. **39**, 6068 (1968).
13. *S.J. Lloyd, A. Castellero, F. Giuliani et al.*, Proc. Roy. Soc. **A461**, 2521 (2005).
14. *D.L. Callahan, J.C. Morris*, J. Mater. Res. **7**, 1614 (1992).
15. *T.F. Page, W.C. Oliver, C.J. Mchargue*, J. Mater. Res. **7**, 450 (1992).
16. *Yu.G. Gogotsi, A. Kailer, K.G. Nickel*, J. Appl. Phys. **84**, 1299 (1998).
17. *Yu.G. Gogotsi, A. Kailer, K.G. Nickel*, Nature **401**, 663 (1999).
18. *О.Н. Григорьев, Ю.В. Мильман, В.И. Трефилов*, в кн.: Элементарные процессы пластической деформации кристаллов, Наукова думка, Киев (1978).
19. *T. Evans, J. Sykes*, Phil. Mag. **29**, 135 (1974).
20. *Н.В. Новиков, С.Н. Дуб, Ю.В. Мильман, И.В. Гриднева, С.И. Чугунова*, Сверхтвердые материалы № 3, 36 (1996).
21. *Yu.V. Milman, S.I. Chugunova, I.I. Timofeeva*, Int. J. Impact Eng. **26**, 533 (2001).

Ю.В. Мильман

## ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПІД ТИСКОМ ПРИ ІНДЕНТУВАННІ

Наведено огляд праць, присвячених фазовому перетворенню під тиском при індентуванні (ФП). ФП спостерігається у кристалах з ґраткою алмазу та в деяких керамічних матеріалах при умові, що твердість по Мейєру (НМ) більша, ніж критичний тиск фазового перетворення  $P_c$ . При наявності ФП навкруги індентора знаходиться тонкий шар металічної фази з високою електропровідністю. ФП знайдено та вивчено у великій кількості досліджень, що включають методи просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ) та раманівську спектроскопію; інтенсивно досліджується методом наноіндентування; знайдено також при пробиванні керамічних мішеней балістичним ударником. ФП розглядається як ефективний та простий метод дослідження фазових перетворень під тиском.

**Ключові слова:** фазові перетворення під тиском, індентування, раманівська спектроскопія, кремній, алмаз



*Yu. V. Milman*

## PHASE TRANSFORMATIONS UNDER PRESSURE DURING INDENTATION

Review of the works devoted to phase transformation under pressure during indentation (PTI) is given. PTI is observed in crystals with diamond structure and some ceramics if Meyer hardness (MH) is larger than the critical phase transition pressure  $P_c$ . At PTI there is a thin layer of metallic phase with high electroconductivity around indenter. PTI was discovered and investigated in many works including methods of electric resistivity, Raman spectroscopy and TEM. PTI is investigated by nanoindentation intensively; it was also discovered during impact loading of ceramic materials by kinetic energy projectile. PTI is considered to be an effective and simple method for investigation of phase transformation under pressure.

**Keywords:** phase transformations under pressure, indentation, Raman spectroscopy, silicon, diamond

**Fig. 1.** Microhardness-temperature dependence for diamond-structure crystals: Si (●) and Ge (×) (111); InSb (●) (111) [4]; GaAs Te-doped, *n*-type (○) (111); diamond (●) (100) [1]

**Fig. 2.** Microhardness HV (---) [1], nanohardness  $H$  (—) [5] and critical shear stress  $\tau_c$  (— · — · —) [6,7] against  $T$  for silicon [5]

**Fig. 3.** Scheme of metallic layer formation during indentation of silicon

**Fig. 4.** Alteration of the electrical resistance of sample  $R$  during the experiment. Schemes of the sample surface and the equivalent electric circuits are given under the curve [1]: 1 – initial state; 2 – Cu layer ( $\delta = 0.2 \mu\text{m}$ ) is deposited on the sample; 3 – a slit  $b = 7 \mu\text{m}$  of width is scratched in the Cu layer; 4 – indenter with  $P = N$  load is pressed onto the slit; 5 – load is removed,  $P = 0$

PACS: 05.20.Jj, 05.70.Ce, 05.70.Fh

С.В. Терехов, И.К. Локтионов

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ПО МЕТОДУ ГИББСА

Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина  
E-mail: svlter@yandex.ru, likk@telenet.dn.ua

*Получены уравнения состояния (УС) и установлена связь критических параметров систем с характеристиками модельных потенциалов взаимодействия. Построены линии насыщения и найдены значения изобарной теплоемкости в широком интервале температур и давлений, определены температурные зависимости второго вириального коэффициента. Выполнено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** уравнение состояния, потенциал взаимодействия, критическая точка, изобарная теплоемкость, второй вириальный коэффициент

### 1. Введение

Проблема установления связи между микроскопическими параметрами частиц и макроскопическими свойствами вещества может быть решена в рамках подхода Гиббса. Один из методов вычисления конфигурационной составляющей статистической суммы в приближении парных центральных потенциалов взаимодействия, допускающих разложение в ряд Фурье, был предложен в работе [1]. Идея факторизации получила развитие в [2], где конфигурационный интеграл вычислялся методом перевала, и для свободной энергии системы  $N$  тождественных частиц, взаимодействующих посредством парного центрального потенциала  $v(|r|)$ , было получено выражение

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{\text{id}} - \frac{N}{2} (v_0 - nw) + \frac{V}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)), \quad (1)$$

где  $\beta = 1/k_B T$  – обратная температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $n = N/V$  – плотность;  $v(r)$ ,  $\tilde{v}(k)$  – соответственно парный центральный потенциал взаимодействия и его фурье-образ;  $\Omega$  – область определения функции  $\tilde{v}(k)$ ;  $v_0 = v(0)$  – значение потенциала при  $r = 0$ ;  $w = \tilde{v}(0)$  – значение фурье-образа при  $k = 0$ ;  $F_{\text{id}} = Nk_B T \ln(n\lambda^3)$ ,  $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 k_B T}$  – длина волны де Бройля ( $h$  – постоянная Планка,  $m_0$  – масса частицы).

Расчет термодинамических функций производится по стандартным соотношениям с использованием выражения (1) для свободной энергии. Так, УС и химический потенциал модельной системы имеют вид

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P_{\text{id}} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{1}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left[ \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)) - \frac{n\beta \tilde{v}(k)}{1 + n\beta \tilde{v}(k)} \right], \quad (2)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu_{\text{id}} + nw - \frac{v_0}{2} + \frac{1}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\beta \tilde{v}(k)}{1 + n\beta \tilde{v}(k)}. \quad (3)$$

## 2. Модельные потенциалы

При расчете термодинамических характеристик используется предположение о том, что свойства жидкостей, в частности их структура, определяются в основном резко возрастающей отталкивательной частью потенциала взаимодействия [3]. Это предположение было проверено численным моделированием реальной жидкости (см., напр., [4]), которое привело к хорошему согласию с экспериментальными данными. В этой связи выберем потенциалы взаимодействия  $v(r)$  в виде монотонно убывающих положительных функций (силы отталкивания) с положительными фурье-образами:

$$v(r) = A \exp(-ar) / 4\pi r, \quad \tilde{v}(k) = A / (k^2 + a^2), \quad (5)$$

$$v(r) = A \exp(-ar) / 4\pi a, \quad \tilde{v}(k) = A / (k^2 + a^2)^2. \quad (6)$$

Использование корпускулярно-волнового дуализма вещества по де Бройлю позволяет интерпретировать потенциал (5) как стационарный волновой пакет с шириной локализации  $r_0 = 1/a$  [5]. Потенциал (6) отображает делокализованную волну с дальнодействующим отталкиванием. Функции (5) и (6) относятся к одному классу универсальности, поскольку в полярной системе координат  $\rho = v(r)$  и  $\varphi = r$  описывают логарифмические спирали, которые обладают свойством самоподобия, т.е. порождают монофрактальную структуру. Это означает, что существует такое расстояние  $l$  (скейлинговый масштаб), при котором увеличенная в несколько раз спираль будет совпадать с исходной спиралью.

Расчеты межчастичных взаимодействий жидких металлов по уравнениям Перкуса–Йефика и Боголюбова–Борна–Грина [6] (при использовании рентгенографических данных) показывают, что потенциал взаимодействия имеет осциллирующий характер. Осцилляции отображают процессы самоорганизации, приводящие к возникновению решеточной структуры.

Поэтому для описания поведения жидких металлов можно использовать осциллирующие потенциалы вида

$$v(r) = \frac{A}{4\pi a^2} \frac{\exp(-ar/\sqrt{2})}{r} \sin\left(\frac{ar}{\sqrt{2}}\right), \quad \tilde{v}(k) = A / (k^4 + a^4); \quad (7)$$

$$v(r) = \frac{A}{12\pi a^4} \frac{\exp(-ar/2)}{r} \left( \exp\left(\frac{-ar}{2}\right) + 2 \sin\left(\frac{\sqrt{3}ar}{2} - \frac{\pi}{6}\right) \right), \quad \tilde{v}(k) = A/(k^6 + a^6) \quad (8)$$

( $a > 0$ ,  $A > 0$  – параметры потенциала  $v(r)$ ). Потенциалы (7) и (8) учитывают колебания радиальной функции распределения частиц и экранировку отталкивания центрального атома оболочкой из ближайших соседей.

Применение двухпараметрических потенциалов (5)–(8) и их фурье-образов облегчает аналитическое решение задачи, однако не приводит, как это можно было ожидать, к потере модельными системами основных свойств, характерных для реальных конденсированных сред. Поэтому относительно простые потенциалы (5)–(8) играют роль «пробного камня» для испытания предлагаемого в [2] подхода к изучению термодинамики жидкостей и представляют собой удобное нулевое приближение для «реальных» потенциалов при использовании теории возмущений.

### 3. Уравнения состояния и критическая точка фазового перехода

Вычислив интегралы в правой части равенства (2) с фурье-образами (5)–(8), получим УС, соответствующие порядку введения потенциалов

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} \left[ 1 - q(x) \left( 1 - \frac{x}{2} \right) \right], \quad w = A/a^2; \quad (9)$$

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{6\pi\beta} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} Q(x) + \frac{x}{4\sqrt{2}Q(x)} \right], \quad w = A/a^4; \quad (10)$$

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{6\pi\sqrt{2}\beta} \left[ \frac{3 + q^2(x)}{4\sqrt{q(x)}} - 1 \right], \quad w = A/a^4; \quad (11)$$

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} \left[ \frac{1 + q^2(x)}{2q(x)} - 1 \right], \quad w = A/a^6. \quad (12)$$

Здесь  $x = n\beta w$ ,  $q(x) = \sqrt{1+x}$ ,  $Q(x) = \sqrt{1+q(x)}$ .

Описание различных термодинамических свойств с привлечением микроскопических параметров потенциала взаимодействия требует знания их числовых значений. Поиск этих значений может быть выполнен на основе любых соотношений, связывающих параметры  $a$  и  $A$  с измеряемыми величинами. Такими соотношениями служат уравнения, определяющие критическое состояние вещества:

$$\left\{ (\partial P / \partial n)_T = 0, \left( \partial^2 P / \partial n^2 \right)_T = 0 \right\}. \quad (13)$$

Система (13) при подстановке функций (9)–(13) сводится к линейному (для УС (9), (11), (12)) или квадратному (для УС (10)) уравнению относительно критического значения безразмерной величины  $x_c = n_c \beta_c w$ , которая определяет критическую объемную долю частиц. Для потенциалов (5)–(8) система

(13) решена точно. Ее решения запишем в той же последовательности, в которой представлены модельные потенциалы и соответствующие им УС:

$$a = (12\pi\sqrt{3}n_c)^{1/3}, \quad A = a^2 x_c / n_c \beta_c, \quad x_c = n_c \beta_c w = 2; \quad (14)$$

$$a = (32\pi\sqrt{2}Kn_c/x_c)^{1/3}, \quad A = a^4 x_c / n_c \beta_c, \quad x_c \approx 1.061, \quad K = \frac{(q(x_c)Q(x_c))^3}{x_c} \approx 10.60; \quad (15)$$

$$a = (50\pi\sqrt{2}n_c(9/5)^{9/4})^{1/3}, \quad A = a^4 x_c / n_c \beta_c, \quad x_c = n_c \beta_c w = 4/5; \quad (16)$$

$$a = (108\pi n_c(5/3)^{5/2})^{1/3}, \quad A = a^6 x_c / n_c \beta_c, \quad x_c = n_c \beta_c w = 2/3. \quad (17)$$

Ясно, что для нахождения параметров  $a$  и  $A$  двухпараметрических потенциалов нужно задать только значения плотности  $n_c$  и температуры  $T_c$  в критической точке (КТ) фазового перехода. Для проверки состоятельности теоретических выводов и их количественного согласия с экспериментальными данными был выбран аргон как наиболее изученное и технически важное вещество с критическими параметрами  $\rho_c = 531 \text{ kg/m}^3$ ,  $T_c = 150.86 \text{ K}$  [7]. Значения параметров  $a$  и  $A$  потенциалов взаимодействия (5)–(8), вычисленные по формулам (14)–(17), приведены в таблице.

Параметры потенциалов взаимодействия

Потенциал	$a, \text{m}^{-1}$	$A$	$P_c, \text{МПа}$
(5)	$8.0807 \cdot 10^9$	$3.3662 \cdot 10^{-29}, \text{J} \cdot \text{m}$	4.5099
(6)	$2.2554 \cdot 10^{10}$	$7.0798 \cdot 10^{-8}, \text{J/m}$	4.6570
(7)	$1.8887 \cdot 10^{10}$	$2.6236 \cdot 10^{-8}, \text{J/m}$	4.6099
(8)	$2.1423 \cdot 10^{10}$	$1.6612 \cdot 10^{13} \text{ J/m}^3$	4.6263

*Примечание.* Значения критического давления  $P_c$  рассчитаны для модельных систем по экспериментальным величинам  $n_c$  и  $T_c$  для аргона.

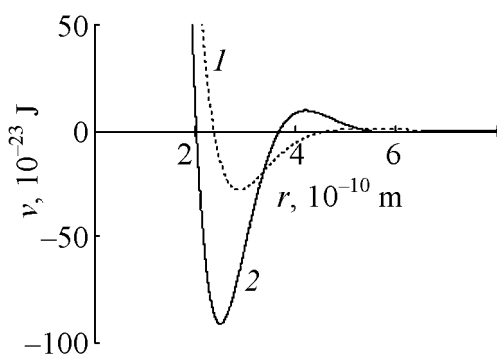


Рис. 1. Осциллирующие потенциалы (7) (кривая 1) и (8) (кривая 2)

На рис. 1 представлены графики осциллирующих потенциалов (7) и (8), построенные с параметрами, найденными для аргона. Очевидно, что формы потенциальных кривых свидетельствуют о возможности применения потенциалов для моделирования простых жидкостей.

Используя критические величины  $n_c$ ,  $T_c$  и  $P_c$ , представим УС (9)–(12) в приведенных переменных  $\tau = T/T_c$ ,  $\omega = n/n_c$ ,  $\pi = P/P_c$ :

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c \omega^2}{2} - \tau\sqrt{3} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{x_c \omega}{\tau}} \left( 1 - \frac{x_c \omega}{2\tau} \right) \right] \right), \quad Z_c = 0.268; \quad (18)$$

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c \omega^2}{2} - \frac{16\sqrt{2}}{3} \left( \frac{K}{x_c} \right) \tau \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} Y(\omega, \tau) + \frac{x_c \omega}{4\sqrt{2}\tau Y(\omega, \tau)} \right] \right), \quad (19)$$

$$Z_c = 0.277;$$

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c \omega^2}{2} - 27 \left( \frac{9}{5} \right)^{1/4} \tau \left[ \frac{1 + x_c \omega / 4\tau}{(1 + x_c \omega / \tau)^{1/4}} - 1 \right] \right), \quad Z_c = 0.274; \quad (20)$$

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c \omega^2}{2} - 9 \left( \frac{5}{3} \right)^{5/2} \tau \left[ \frac{2 + x_c \omega / \tau}{2(1 + x_c \omega / \tau)^{1/2}} - 1 \right] \right), \quad Z_c = 0.275 \quad (21)$$

(где  $Y(\omega, \tau) = \sqrt{1 + \sqrt{1 + x_c \omega / \tau}}$ ). В УС (18)–(21) не входят параметры  $v(r)$  согласно закону соответственных состояний [8] для двухпараметрических потенциалов.

Петлеобразная форма изотерм, построенных по УС (18)–(21), при  $\tau < 1$  указывает на то, что в системах с модельными потенциалами (5)–(8) происходит фазовый переход жидкость–газ. В теории редуцированного группового разложения [9] и в методе Монте-Карло [10] также установлено появление конденсации в системе с отталкивательным потенциалом Юкавы. На изотермах в координатах  $\pi$ – $\rho$  в определенном интервале температур  $\tau$  наблюдаются минимумы, глубина которых уменьшается с ростом  $\tau$ . Минимум на изотерме исчезает при температуре Бойля  $\tau_B = T_B/T_c$ .

#### 4. Линии насыщения

Задача построения линии насыщения сводится к решению нелинейной системы

$$\{ \pi(\omega_1, \tau) = \pi(\omega_2, \tau); \mu(\omega_1, \tau) = \mu(\omega_2, \tau) \}, \quad (22)$$

которая выражает условия равновесия сосуществующих фаз с плотностями  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Опуская запись явного вида сложных уравнений систем (22) для каждого случая и придерживаясь указанной последовательности представления результатов, приведем здесь лишь выражения для химических потенциалов, используемые для расчета  $\omega_1$  и  $\omega_2$ .

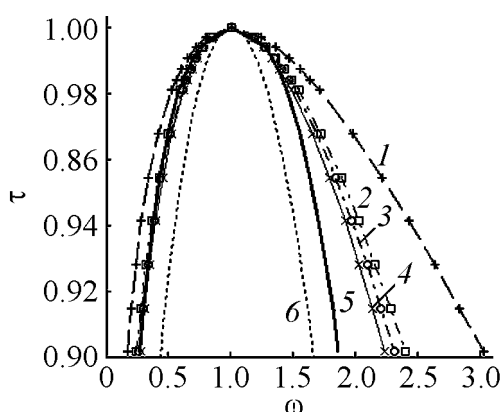
$$\mu = \frac{\tau}{\beta_c} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega}{\tau} + \frac{3\sqrt{3}}{\tau} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{x_c \omega}{\tau}} \right) \right), \quad (23)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\beta_c} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega}{\tau} - \frac{2\sqrt{2}}{\tau} K \left( 1 - \frac{\sqrt{2}}{Y(\omega, \tau)} \right) \right), \quad (24)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\beta_c} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega}{\tau} - \frac{5}{2\tau} \left( \frac{9}{5} \right)^{9/4} \left( 1 - \frac{2}{(1 + x_c \omega / \tau)^{1/4}} \right) \right), \quad (25)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\beta_c} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega}{\tau} - \frac{3}{\tau} \left( \frac{5}{3} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{5}{3(1 + x_c \omega / \tau)^{1/2}} \right) \right). \quad (26)$$

Поиск аналитического решения уравнений системы (22) в замкнутой форме наталкивается на чрезвычайные трудности математического характера. Однако в работе [11] было показано, что в окрестности КТ  $\omega_1$  и  $\omega_2$  можно представить в виде сумм нескольких членов рядов по степеням малого параметра  $\theta = \tau - 1$ . При этом погрешность полученных формул возрастает по мере удаления от КТ. Для сохранения ее величины в разложениях  $\omega_1$  и  $\omega_2$  необходимо учитывать члены более высокого порядка по  $\theta$ , что приводит к громоздким выражениям для коэффициентов разложений. Эти недостатки удается устранить при численном решении системы.



**Рис. 2.** Линии насыщения в приведенных координатах  $\tau = T/T_c$  и  $\omega = n/n_c$ : 1, 2, 3, 4 – соответственно потенциалы (5), (6), (7) и (8); 5 – экспериментальные данные для аргона [7]; 6 – по уравнению Ван-дер-Ваальса

Заметим, что параметры потенциалов не входят в уравнения системы (22), поэтому решения (плотности сосуществующих фаз для различных веществ) зависят только от вида потенциала взаимодействия, а не от его параметров, т.е. для различных веществ, описываемых потенциалами одного вида, линии насыщения будут совпадать. Результаты численных расчетов плотностей сосуществующих фаз приводятся на рис. 2 в виде линий 1–4.

Очевидно, что газовые ветви линий насыщения для потенциалов (6)–(8) почти совпадают с экспериментальной кривой в интервале 0.9–1 приведенных температур  $\tau$ . Для жидкостных ветвей удовлетворительное согласие моделей (6)–(8) с опытными

данными наблюдается в более узком температурном интервале 0.98–1. Исследование окрестности КТ показало, что система с межчастичным потенциалом Юкавы (5) имеет критический индекс линии насыщения, равный 1/3 [12].

## 5. Изобарная теплоемкость

Первое упоминание о существовании максимумов изобарной теплоемкости  $C_p$  и  $(\partial V / \partial T)_p$  в надкритической области ( $T > T_c$ ) можно отнести, по видимому, к середине 30-х гг. прошлого столетия [13]. С тех пор накоплен

богатый экспериментальный материал и получены теоретические результаты, посвященные экстремальным свойствам веществ при  $T > T_c$ . Появление конечных максимумов на температурных зависимостях  $C_P$  и  $(\partial V/\partial T)_P$  при постоянном давлении наблюдается и в рассматриваемых моделях, отличие которых друг от друга состоит только в количественном согласии с экспериментальными данными.

Основная задача при определении  $C_P$  и  $(\partial V/\partial T)_P$  сводится к решению УС (9)–(12)

$$\pi(\omega, \tau) - \pi = 0 \quad (27)$$

относительно приведенной плотности  $\omega$  при заданной температуре  $\tau$  и давлении  $\pi$ . Очевидно, что для УС (9)–(12) соотношение (27) сводится к очень сложному уравнению относительно параметра  $\omega$ , так что поиск аналитического решения представляется безнадежным занятием.

Решения  $\omega$  нелинейного уравнения (27) были найдены численным методом для значений  $\pi$  и  $\tau$ , соответствующих экспериментальным  $P$  и  $T$ , взятым из таблиц работы [7] для изобарной теплоемкости. Изобарная молярная теплоемкость  $C_P^m$  и производная  $(\partial V/\partial T)_P$  на изобарах легко вычисляются по формулам

$$C_P^m = C_V^m - \tau k_B N_A \frac{(\partial \pi / \partial \tau)_{\omega}^2}{(\partial \pi / \partial \omega)_{\tau}}, \quad (28)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{\beta_c k_B N_A}{n_c} \frac{\partial \pi / \partial \tau}{\partial \pi / \partial \omega}, \quad (29)$$

где  $C_V^m = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = C_V^{\text{id}} + \frac{k_B N_A}{2n} \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left( \frac{n \beta \tilde{v}(k)}{1 + n \beta \tilde{v}(k)} \right)^2$ ,  $C_V^{\text{id}} = \frac{3}{2} k_B N_A$ ,  $N_A$  –

число Авогадро.

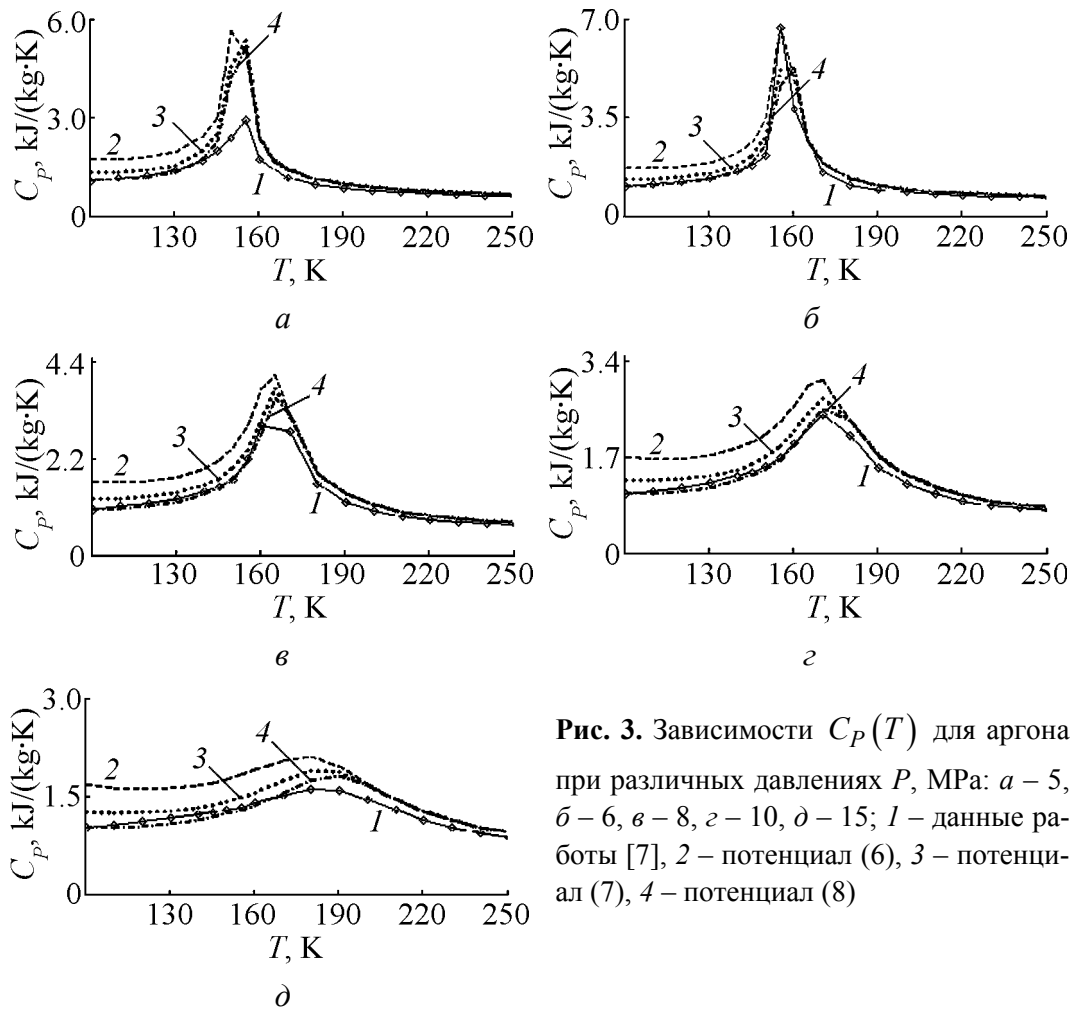
Связь между молярной и удельной теплоемкостями определяется равенством

$$C_P = C_P^m / m,$$

поэтому индивидуальность удельной теплоемкости вещества в рамках каждой из моделей с двухпараметрическими потенциалами (5)–(8) определяется только молярной массой  $m$  вещества.

Наиболее привлекательными из четырех исследуемых моделей жидкости, по нашему мнению, являются модели с потенциалами (6)–(8), поскольку дают лучшее согласие с экспериментальными данными. Модель с потенциалом Юкавы (5) передает лишь качественные черты поведения системы в надкритической области. Результаты расчета удельной теплоемкости  $C_P$  в моделях с потенциалами (6)–(8) и экспериментальные значения  $C_P$  [7] для аргона представлены на рис. 3. Точки максимумов  $C_P$  с ростом давления





**Рис. 3.** Зависимости  $C_p(T)$  для аргона при различных давлениях  $P$ , МПа: а – 5, б – 6, в – 8, г – 10, д – 15; 1 – данные работы [7], 2 – потенциал (6), 3 – потенциал (7), 4 – потенциал (8)

смещаются вправо по температурной оси. При давлении  $P = 6$  МПа наблюдается наибольший максимум. Если при указанных на рис. 3 давлениях  $P = 5, 6, 8, 10, 15$  МПа вычисления  $C_p(T)$  проводить с шагом, уменьшенным, по крайней мере, до 0.5 К (минимальный шаг таблицы экспериментальных значений  $C_p$  для аргона [7] составляет 5 К), то, кроме смещения точек максимумов  $C_p$  вправо, можно заметить монотонное убывание остроконечных максимумов с ростом давления. Убывание максимальных значений изобарной теплоемкости отмечено и в работах [14,15].

Если построить в  $P$ – $T$ -координатах положение максимумов на кривых  $C_p(T)$  и  $(\partial V/\partial T)_P$ , то они располагаются на разных линиях, выходящих из общего начала – КТ фазового превращения. Подобная картина полностью подтверждается выводами дисперсионной теории [16], к аналогичным заключениям приходит и автор работы [17]. Все линии связаны с наличием точек перегиба на изотермах, т.е. экстремумы  $C_p(T)$  и  $(\partial V/\partial T)_P$  определяются экстремумами производной  $(\partial P/\partial V)_T$ . Измерения на аппаратуре с высокой разрешающей способностью изобарной теплоемкости  $C_p$  с шагом

$\Delta T \propto 0.01$  при значениях давления  $P > P_c$ , возможно, позволят обнаружить указанные максимумы в несколько десятков единиц, к которым приводят теоретические расчеты  $C_P$ .

## 6. Второй вириальный коэффициент

Для нахождения второго вириального коэффициента воспользуемся разложением УС (2) по малым плотностям частиц. Ограничиваясь членами, пропорциональными  $n^2$ , получим

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2}{2} \left[ w - \frac{\beta}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k) \right] + \dots \quad (30)$$

Разделив обе части (30) на  $k_B N_A T$ , находим выражение для второго вириального коэффициента

$$B(T) = \frac{N_A}{2k_B T} \left[ w - \frac{\beta}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k) \right], \quad (31)$$

а из условия  $B(T) = 0$  – температуру Бойля

$$T_B = \frac{1}{4\pi^2 k_B w} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k). \quad (32)$$

Для систем с модельными потенциалами (5)–(8) второй вириальный коэффициент и температура Бойля равны

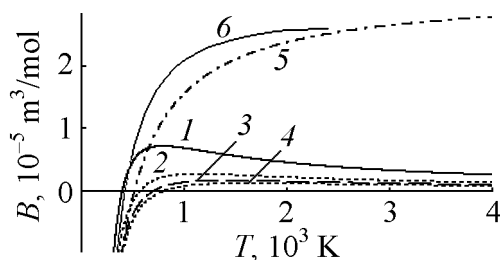
$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_B T} \left( 1 - \frac{a^3 w}{16\pi k_B T} \right), \quad T_B = \frac{a^3 w}{16\pi k_B} = \frac{3\sqrt{3}}{2} T_c \approx 2.6 T_c; \quad (33)$$

$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_B T} \left( 1 - \frac{3a^3 w}{256\pi k_B T} \right), \quad T_B = \frac{a^3 w}{128\pi k_B} = \frac{K}{2\sqrt{2}} T_c \approx 3.75 T_c; \quad (34)$$

$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_B T} \left( 1 - \frac{a^3 w}{32\sqrt{2}\pi k_B T} \right), \quad T_B = \frac{a^3 w}{32\sqrt{2}\pi k_B} = \frac{5}{4} \left( \frac{9}{5} \right)^{9/4} T_c \approx 4.69 T_c; \quad (35)$$

$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_B T} \left( 1 - \frac{a^3 w}{48\pi k_B T} \right), \quad T_B = \frac{a^3 w}{48\pi k_B} = \frac{3}{2} \left( \frac{5}{3} \right)^{5/2} T_c \approx 5.38 T_c. \quad (36)$$

Температура  $T_B$  не зависит от параметров двухпараметрического потенциала (для инертных газов  $T_B/T_c \approx 2.65$ – $2.75$ ), а найденные соотношения для  $B(T)$  удовлетворяют условию  $B(T) = \lim_{n \rightarrow 0} (PV/RT - 1)V$  [18]. На рис. 4 показано поведение второго вириального коэффициента для аргона в зависимости от температуры.



**Рис. 4.** Зависимость  $B(T)$  для аргона: 1, 2, 3, 4 – соответственно потенциалы (5), (6), (7) и (8); 5 – потенциал Леннарда-Джонса; 6 – по УС Ван-дер-Ваальса

УС (9)–(12) качественно верно передают зависимость  $B$  от температуры. Отметим, что расчетные кривые  $B(T)$  при низких температурах отрицательны, с увеличением температуры проходят через нуль, достигают максимумов, а затем уменьшаются, приближаясь к нулю. Отметим, что третий и все последующие вириальные коэффициенты, получаемые на основе УС (9)–(12), зависят от температуры, в отличие от коэффициентов теории Ван-дер-Ваальса и модели твердых сфер [19].

Величина  $B(T)$  может служить источником информации для расчета параметров парного потенциала взаимодействия.

## 7. Заключение

Полученные результаты, согласующиеся в отдельных случаях с данными эксперимента, обнаруживают и заметные количественные расхождения, которые могут быть обусловлены следующими причинами:

- учетом только двухчастичных потенциалов и пренебрежением многочастичными взаимодействиями;
- центральным характером взаимодействий, т.е. пренебрежением ориентационными эффектами;
- модельностью потенциала взаимодействия;
- двухпараметричностью потенциалов взаимодействия (здесь для вычисления параметров  $A$  и  $a$  использованы только  $n_c$  и  $T_c$ );
- приближенностью выражения для свободной энергии, полученного в [2].

Если уточнение квадратичного приближения для свободной энергии имеет некоторые перспективы, то проблема, связанная с учетом в рамках предлагаемого подхода даже трехчастичных взаимодействий, пока далека от своего разрешения.

Использование модельных потенциалов, отражающих реальные взаимодействия частиц, приведет к уменьшению наблюдаемых расхождений между расчетными и экспериментальными данными. Перспективными для получения более точных результатов являются многопараметрические потенциалы, в частности линейные комбинации, образованные из простых потенциалов (эффективность такого приема продемонстрирована, например, в работе [20]).

Привлечение потенциалов с несколькими параметрами может потребовать более полной информации о термодинамическом состоянии вещества, а не только данных об окрестности КТ фазового перехода. Кроме того, по-

сколько параметры потенциала, калиброванные по одному из свойств вещества, могут приводить к неудовлетворительному описанию других свойств, не исключена процедура усреднения параметров, найденных по нескольким измеряемым величинам.

Наконец, возможно рассмотрение потенциалов с твердой сердцевиной с учетом их обрезания в нуле, а также построение теории возмущений, в которой простые потенциалы используются в качестве нулевого приближения для «реальных» потенциалов [21].

При сравнении теории с экспериментом для реальных систем следует иметь в виду, что с экспериментом сравниваются не только результаты теории, но и принятый потенциал взаимодействия. Поэтому доказательство правильности выбора теории или потенциала затруднительно в силу того, что недостаток одного может компенсироваться изменением другого.

Авторы выражают свою искреннюю благодарность проф. А.Ю. Захарову и гл.н.с. ДонФТИ д-ру физ.-мат. наук А.Э. Филиппову за полезные советы и обсуждение результатов.

1. *A.Yu. Zakharov*, Phys. Lett. **A147**, 442 (1990).
2. *А.Ю. Захаров, И.К. Локтионов*, ТМФ **119**, № 1, 167 (1999).
3. *Б. Олдер, У. Хувер*, в кн.: Физика простых жидкостей. Статистическая теория, Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбук (ред.), Мир, Москва (1971), с. 81.
4. *Дж. Бернал, С. Кинг*, там же, с. 16.
5. *В.А. Кособукин*, Физика твердого тела. Введение в теорию неупорядоченных систем. Локализованные состояния. Учебное пособие, Изд-во СПбГТУ, Санкт-Петербург (2000).
6. *Н.А. Ватолин, Б.Р. Гельчинский, В.А. Полухин, В.Ф. Ухов, О.А. Есин*, ДАН СССР **222**, 1323 (1975).
7. *Н.Б. Варгафтик*, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, Физматгиз, Москва (1972).
8. *Л.П. Филиппов*, Подobie свойств веществ, Изд-во МГУ, Москва (1978).
9. *В.Н. Алямовский, И.И. Иванчик*, Труды ФИАН **144**, 193 (1984).
10. *M. Dijkstra, R. van Roij*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 1219 (1998).
11. *И.К. Локтионов*, в сб. научных трудов ИПМ им. Францевича НАНУ, Киев (1997), с. 25.
12. *I.K. Loktionov*, <http://arxiv.org/abs/1003.2727> (2010).
13. *A. Eucken*, Phys. Zeit. **35**, 708 (1934).
14. *А.М. Сирота*, в кн.: Уравнения состояния газов и жидкостей, Наука, Москва (1975), с. 173.
15. *А.М. Сирота*, Теплоэнергетика № 8, 73 (1972).
16. *А.В. Воронов*, ЖФХ **35**, 1985 (1961).
17. *А.М. Розен*, ДАН СССР **99**, 133 (1954).
18. *Э. Мейсон, Т. Сперлинг*, Вириальное уравнение состояния, Мир, Москва (1972).

19. Дж. Роулинсон, в кн.: Физика простых жидкостей. Статистическая теория, Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбук (ред.), Мир, Москва (1971), с. 63.
20. А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин, ЖФХ **80**, 2097 (2006).
21. И.К. Локтионов, ТВТ **38**, 516 (2000).

*С.В. Терехов, И.К. Локтионов*

## РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧИСТИХ РЕЧОВИН ЗА МЕТОДОМ ГІББСА

Отримано рівняння стану та встановлено зв'язок критичних параметрів систем з характеристиками модельних потенціалів взаємодії. Побудовано лінії насичення і знайдено значення ізобарної теплоємності в широкому інтервалі температур і тисків, визначено температурні залежності другого віріального коефіцієнта. Виконано порівняння отриманих результатів з експериментальними даними.

**Ключові слова:** рівняння стану, потенціал взаємодії, критична точка, ізобарна теплоємність, другий віріальний коефіцієнт

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

## CALCULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF PURE SUBSTANCES BY THE GIBBS METHOD

The equations of state have been derived and a correlation between critical parameters of systems and parameters of model interaction potentials has been determined. Saturation lines have been constructed, values of the isobar heat capacity have been determined for a wide temperature and pressure range, and the temperature dependences of the second virial coefficient have been determined. The obtained results are compared with experiment data.

**Keywords:** equation of state, the interaction potential, critical point, heat capacity, second virial coefficient

**Fig. 1.** Oscillating potentials (7) (curve 1) and (8) (curve 2)

**Fig. 2.** Lines of saturation in the reduced coordinates  $\tau = T/T_c$  and  $\omega = n/n_c$ : 1, 2, 3, 4 – potentials (5), (6), (7) and (8), respectively; 5 – experimental data for argon [7]; 6 – by Van der Waals equation of state

**Fig. 3.** Dependences  $C_p(T)$  for argon for different pressures  $P$ , MPa:  $a$  – 5,  $b$  – 6,  $c$  – 7,  $d$  – 10,  $e$  – 15; 1 – data of work [7], 2 – potential (6), 3 – potential (7), 4 – potential (8)

**Fig. 4.** Dependence  $B(T)$  for argon: 1, 2, 3, 4 – potentials (5), (6), (7) and (8), respectively; 5 – Lennard–Jones potential; 6 – by Van der Waals equation of state

PACS: 61.72.Lk, 72.80.-r

С.Н. Самсоненко

## ОДНОМЕРНАЯ ДИСЛОКАЦИОННАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ КОМПАКТОВ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры  
ул. Державина 2, г. Макеевка, Донецкая обл., 86123, Украина  
E-mail: snsamsonenko@mail.ru

*Исследована природа электрической проводимости поликристаллических алмазных компактов (ПАК), полученных на основе графита и углеводородов. Установлено, что алмазные частицы, из которых приготовлены ПАК, имеют мозаичную структуру. Дислокации, образующие границы между блоками мозаики, определяют электрическую проводимость алмазных материалов. Плотность дислокаций обусловлена температурой спекания ПАК. Удельное сопротивление последних обратно пропорционально шестой степени плотности дислокаций. ПАК имеют нелинейные вольт-амперные характеристики (ВАХ), что позволяет использовать их в качестве материала для варисторов.*

**Ключевые слова:** поликристаллические алмазные компакты, дислокация, электрическая проводимость, нелинейные вольт-амперные характеристики, варистор

### 1. Введение

Поликристаллические алмазные компакты широко применяются в промышленности для обработки твердых и сверхтвердых материалов, бурения горных пород и др. [1]. Мы же исследуем их электронные свойства. Это связано с тем, что развитие полупроводниковой техники выдвигает требования к устройствам, которые могут работать с импульсами произвольной полярности. Для этого необходимо создание нелинейных резисторов с симметричными ВАХ и большой рассеиваемой мощностью. Подобные резисторы называют варисторами. В настоящее время их изготавливают на основе карбидов и оксидов, слабое место которых – электрический пробой под действием электрического поля и температуры.

Исходя из того, что алмаз обладает самой высокой теплопроводностью и самым высоким напряжением пробоя, он является, несомненно, перспективным материалом для изготовления варисторов.

Поскольку образцы ПАК получают из мелких алмазных частиц, мы воспользовались данными работы [2], в которой было показано, что большие

давления и высокие температуры, близкие к условиям спекания ПАК, формируют их внутреннюю структуру. Рентгеновские лауэграммы показали, что алмазные частицы приобрели мозаичное строение. Но известно, что в мозаичных кристаллах границы между блоками мозаики (БМ) состоят из рядов дислокаций. А дислокации, как известно [3], являются основой формирования электронных свойств полупроводниковых алмазов типа Ic и Ib. Согласно данным работ [3–5] в алмазных материалах дислокации с краевой компонентой образуют проводящие каналы с полупроводниковыми характеристиками.

В настоящей работе исследуется природа электрической проводимости ПАК, приготовленных на основе графита и углеводородов.

## **2. Приготовление образцов и методы их исследования**

### **2.1. Приготовление образцов**

В соответствии с планом исследований, выполненных совместно с Институтом физики высоких давлений РАН, мы начали изучение электронных свойств образцов ПАК. Образцы, изготовленные на экспериментальной базе ИФВД РАН, представляли собой две группы: 1) ПАК(у) – из синтетических алмазов на основе углеводородов [6], 2) ПАК(г) – из синтетических алмазных частиц на основе графита [7].

Образцы ПАК(у) были изготовлены из алмазных частиц размерами 20/0, 50/0, 63/45  $\mu\text{m}$ . Опыты проводили при давлениях 8–9 GPa и температурах спекания  $\sim 1770$  K. Образцы ПАК(г) готовили по той же технологии из искусственных алмазов на основе графита с размерами частиц 28/20, 14/10, 10/7 и 3/2  $\mu\text{m}$ . Спекание проводили под давлениями 5.5 и 8 GPa и при температурах 1470, 1570, 1670, 1870 и 2070 K.

Поверхность всех образцов после изготовления очищали механически от неалмазной фазы углерода. Для очистки использовали алмазный порошок 1/0  $\mu\text{m}$ . После механической обработки все образцы очищали химически путем кипячения в хлорной кислоте более 6 h (в некоторых случаях – до 24 h).

### **2.2. Исследование реальной структуры ПАК**

Каждый образец ПАК является поликристаллом с большеугловыми границами между кристаллитами. Каждая алмазная частица (кристаллит) при условиях спекания ПАК становится мозаичным монокристаллом, а границы между БМ состоят из рядов дислокаций. Эти дислокации и формируют электрическую проводимость ПАК.

Для оценки плотности дислокаций  $\Gamma$  использовали метод дифракции рентгеновских лучей. По уширению отражений от разных плоскостей на основе метода аппроксимаций были определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей и микроискажения. Поскольку в алмазе коэффициент анизотропии мал, то можно считать, что геометрические размеры ОКР в нем близки к размерам БМ.

На основе представлений [8,9] плотность дислокаций в ПАК оценивали следующим образом:

при  $\text{tg}\Theta_{hkl}/\text{tg}\Theta_{h'k'l'} \approx \beta_{hkl}/\beta_{h'k'l'}$  – по микроискажениям  $\gamma_s = 14.9\varepsilon^2/b^2$  (где  $\varepsilon = \Delta d/d$  – микроискажения,  $b$  – вектор Бюргерса,  $\beta_{hkl}$  и  $\beta_{h'k'l'}$  – величины физического уширения от плоскостей соответственно  $hkl$  и  $h'k'l'$ );

при  $\sec\Theta_{hkl}/\sec\Theta_{h'k'l'} \approx \beta_{hkl}/\beta_{h'k'l'}$  – по размерам блоков мозаики  $D$ :  $\gamma_p = 3n/D^2$  (при оценках мы принимали  $n \approx 1$ );

при  $\text{tg}\Theta_{hkl}/\text{tg}\Theta_{h'k'l'} > \beta_{hkl}/\beta_{h'k'l'} > \sec\Theta_{hkl}/\sec\Theta_{h'k'l'}$  – как среднегеометрическое значений  $\gamma_p$  и  $\gamma_s$ , т.е.  $\gamma = \sqrt{\gamma_p \gamma_s}$ .

Для оценки плотности дислокаций во всех исследованных нами образцах ПАК мы использовали отражения от плоскостей  $\{111\}$  и  $\{311\}$ , а также  $\{11\bar{1}\}$  и  $\{3\bar{3}1\}$ . Измерения проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-4.

По данным измерения физического уширения отражений была проведена оценка плотности дислокаций для каждого исследованного образца.

Из анализа полученных результатов оценки плотности дислокаций следует, что образцы ПАК(у), изготовленные при более высоких температурах, имеют большую плотность дислокаций ( $\Gamma = 8 \cdot 10^{10} - 1.4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ), чем в образцах ПАК(г) ( $2 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ), изготовленных при более низких температурах.

### 2.3. Измерение удельного сопротивления ПАК

При измерении удельного сопротивления  $\rho$  образцов ПАК была использована цифровая высокоточная аппаратура: для измерения тока – В7-49 и для измерения напряжения – В7-40/5.

Омические контакты к образцам ПАК приготавливали следующим образом. На торцевые поверхности образцов в вакууме напыляли Ti, который для защиты от окисления также в вакууме покрывали Al. Кроме того, для изготовления электрических контактов применяли толсто пленочную технологию: на торцевые поверхности образцов наносили пасты из W и Pd + Ag, затем образцы в вакууме или инертной атмосфере нагревали до температур 673–1073 К.

Измерения удельного сопротивления показали, что для образцов ПАК(у) при  $\Gamma = 7.8 \cdot 10^{10} - 1.6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$   $\rho = 3 \cdot 10^{-10} - 1.3 \cdot 10^{-14} \text{ }\Omega \cdot \text{см}$ , а для образцов ПАК(г)  $\Gamma = 1.8 \cdot 10^{10} - 2.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$   $\rho = 3 \cdot 10^{-3} - 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ }\Omega \cdot \text{см}$  (т.е. эти значения были ниже, чем в образцах ПАК(у)).

### 3. Обсуждение результатов

Оценка плотности дислокаций в образцах и измерение их удельного сопротивления показали, что, во-первых, в образцах ПАК(у) при более высоких температурах ( $\sim 1770 \text{ К}$ ) формируется более высокое удельное сопро-

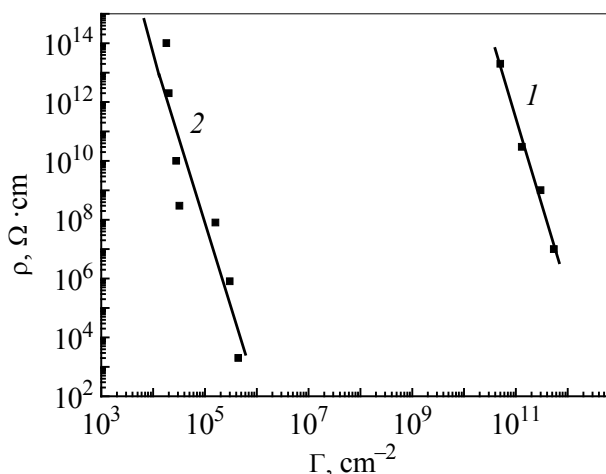


тивление по сравнению с образцами ПАК(г), которые спекаются при более низких температурах. Такой результат можно объяснить следующим образом. Остаточный свободный водород, который остается в синтетических алмазах в результате деструкции молекул углеводородов, при спекании мигрирует к дислокациям и связывает часть разорванных углеродных связей. Этим самым водород уменьшает число дислокационных акцепторных центров, снижает электропроводность образцов ПАК(у) и соответственно увеличивает их удельное сопротивление. Вторым следствием является то, что с уменьшением зерна понижается удельное сопротивление ПАК(г). В частности, при одной и той же температуре спекания для частиц с размерами 28/20  $\mu\text{m}$  удельное сопротивление компактов  $\rho \approx 10^6\text{--}10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ , а для частиц с размерами 10/7  $\mu\text{m}$   $\rho \approx 10^3\text{--}10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ .

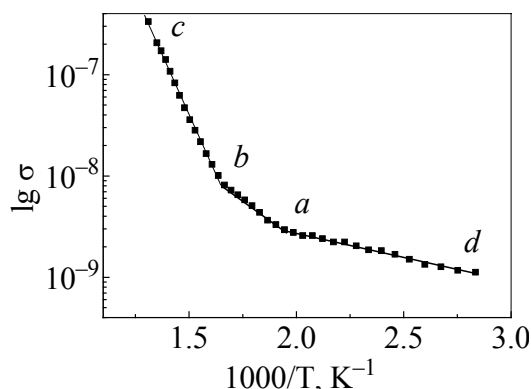
На основании полученных результатов мы провели более детальное исследование образцов ПАК(г) с малым размером зерна 3/2  $\mu\text{m}$  в зависимости от температуры спекания. В результате была установлена тенденция увеличения плотности дислокаций и уменьшения их удельного сопротивления в зависимости от температуры спекания. Оказалось, что с ростом последней увеличивается плотность дислокаций и, как следствие, повышается электропроводность образцов и уменьшается их удельное сопротивление. По данным оценки плотности дислокаций и измерения удельного сопротивления была построена зависимость удельного сопротивления от плотности дислокаций, которая описывается характерным для алмазных материалов выражением

$$\rho = \frac{\rho_0}{\Gamma^q}, \quad (1)$$

(где  $\rho_0$  – удельное сопротивление с одним дислокационным проводящим каналом,  $q \approx 6.9$  [10,11]) и приведена на рис. 1 (прямая 2). Для сравнения на этом же рисунке представлена такая же зависимость для пластически деформированных монокристаллов природного алмаза (прямая 1). Выражение (1) оказалось справедливым и для синтетических алмазных пленок, в которых дислокации возникают в процессе их синтеза.



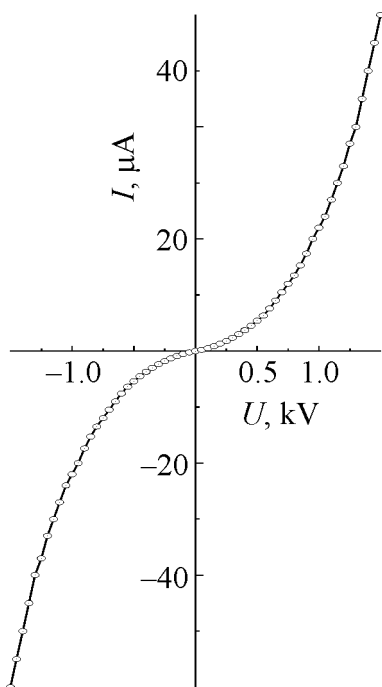
**Рис. 1.** Зависимость удельного сопротивления от плотности дислокаций в пластически деформированных монокристаллах природного алмаза (прямая 1) и в образцах ПАК (прямая 2)



**Рис. 2.** Зависимость электропроводности образцов ПАК от обратной температуры

определена энергия активации  $\sim 0.31$  eV, которая близка к энергии активации носителей заряда в природных полупроводниковых алмазах типа IIb и Ic (0.29–0.38 eV), образованных в естественных условиях под действием пластической деформации соответственно изолирующих алмазов типа IIa и «азотных» алмазов типа I [10]. Участок  $a-d$ , вероятно, обусловлен сильнодеформированной структурой поверхности, проводимость которой слабо зависит от температуры.

В работе также установлено, что все образцы ПАК(у) и ПАК(г) обладают симметричными нелинейными ВАХ. На рис. 3 приведена типичная ВАХ для образца ПАК(г) с удельным сопротивлением  $\sim 10^9 \Omega \cdot \text{см}$ , которое соответствует плотности дислокаций  $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  и температуре спекания 1670 К.



**Рис. 3.** Типичная симметричная нелинейная ВАХ в образцах ПАК

В ряде образцов ПАК(г) нами исследована зависимость удельной электрической проводимости от температуры  $\sigma(T)$ . Пример этой зависимости для образцов ПАК(г) приведен на рис. 2, из которого видно, что участок  $b-c$  является характерным для любых типов алмаза с энергией активации 2.0–2.6 eV при температурах выше 773 К, а участок  $a-b$  имеет дислокационную природу и носит полупроводниковый характер. Из зависимости  $\sigma(T)$

определена энергия активации  $\sim 0.31$  eV, которая близка к энергии активации носителей заряда в природных полупроводниковых алмазах типа IIb и Ic (0.29–0.38 eV), образованных в естественных условиях под действием пластической деформации соответственно изолирующих алмазов типа IIa и «азотных» алмазов типа I [10]. Участок  $a-d$ , вероятно, обусловлен сильнодеформированной структурой поверхности, проводимость которой слабо зависит от температуры.

Таким образом, ПАК, представляющие собой резисторы с описанными выше ВАХ, могут работать с импульсами напряжения произвольной полярности. Поскольку электрические контакты имеют омический характер, нелинейность ВАХ определяется материалом, из которого изготовлены компакты [12].

При температуре спекания выше 1900 К плотность дислокаций уменьшается [13]. Следствием этого является и уменьшение дислокационной проводимости. Но при высоких температурах спекания электрическая проводимость увеличивается. Такой эффект можно объяснить наложением на дислокационную проводимость фрактальной проводимости [14]. Это связано с тем, что при высоких температурах концентрация пор, заполненных проводящим графитом, увеличивается, что приводит к изменению проводимости компактов.

#### 4. Выводы

К основным выводам исследований свойств образцов ПАК следует отнести следующее:

- образцы ПАК, как и все алмазные материалы, имеют дислокационную проводимость для температуры спекания от 1470 до 1900 К;
- дислокации в ПАК образуют дислокационные проводящие каналы, которые можно рассматривать вследствие малого поперечного сечения ядер дислокаций как проводящие нити с полупроводниковыми характеристиками;
- удельное сопротивление ПАК в зависимости от плотности дислокаций описывается функциональной зависимостью, справедливой для других алмазных материалов (пластически деформированные природные и синтетические монокристаллы алмаза, алмазные пленки); значение  $q \sim 6$  в формуле (1) является характерным для одномерной дислокационной проводимости в трехмерном пространстве;
- при высоких температурах спекания образцов ПАК(г) дислокационный механизм проводимости, вероятно, заменяется фрактальным режимом.

В заключение отметим, что алмазные компакты могут найти широкое применение при создании и разработке варисторных элементов для защиты различных электронных устройств. Варисторы из ПАК позволят защищать линии электропередач от перенапряжений, создавать искрогасители на контактах, ограничители тока, стабилизаторы напряжения, а также разрабатывать схемы управления жидкокристаллическими дисплеями и др.

Автор благодарит за поддержку и помощь в работе Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко, О.А. Воронова, Н.И. Носанова, В.В. Каширина.

1. *Физические свойства алмаза. Справочник*, Н.В. Новиков (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
2. *В.Н. Варюхин, Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко, С.Н. Самсоненко, И.В. Сельская*, ФТВД **11**, № 2, 7 (2001).
3. *Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко, В.И. Тимченко*, ФТП **44**, 1140 (2010).
4. *В.Л. Бонч-Бруевич, В.Б. Гласко*, ФТТ **3**, 36 (1961).
5. *Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко*, Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазе, ИСМ АН УССР, Киев (1986).
6. *Е.Н. Яковлев, О.А. Воронов, А.В. Рахманина*, Сверхтвердые материалы № 4, 8 (1984).
7. *Ю.А. Литвин, В.П. Бутузов*, ДАН СССР **181**, 1123 (1968).
8. *V.N. Varyukhin, N.D. Samsonenko, S.N. Samsonenko, Z.I. Kolupaeva*, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 5303 (2006).
9. *N.D. Samsonenko, S.N. Samsonenko, Z.I. Kolupaeva*, Functional Materials **14**, 212 (2007).
10. *Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко*, ФТП **43**, 621 (2009).
11. *Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко*, Фізика і хімія твердого тіла **10**, 824 (2009).

12. *N.D. Samsonenko, S.N. Samsonenko*, Diamond Based Composites and Related Materials, NATO ASI Series 3. High Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht–Boston–London (1997), vol. 38, p. 335–339.
13. *А.А. Шульженко, В.Г. Гаргин, В.А. Шишкин, А.А. Бочечка*, Поликристаллические материалы на основе алмаза, Наукова думка, Киев (1989).
14. *А. Дзедзиц, А.А. Снарский, С.И. Буда*, ЖТФ **70**, вып. 3, 48 (2000).

*С.М. Самсоненко*

## ОДНОМІРНА ДИСЛОКАЦІЙНА ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ АЛМАЗНИХ КОМПАКТІВ

Досліджено природу електричної провідності полікристалічних алмазних компактів (ПАК), виготовлених на основі графіту і вуглеводнів. Встановлено, що алмазні частинки, з яких виготовлено ПАК, мають мозаїчну структуру. Дислокації, які утворюють межі між блоками мозаїки, визначають електричну провідність алмазних матеріалів. Густина дислокацій визначається температурою спікання ПАК. Питомий опір останніх обернено пропорційно до шостого ступеня густини дислокацій. ПАК мають нелінійні вольт-амперні характеристики, що дозволяє використовувати їх як матеріал для варисторів.

**Ключові слова:** полікристалічні алмазні компакти, дислокація, електрична провідність, нелінійні вольт-амперні характеристики, варистор

*S.N. Samsonenko*

## ONE-DIMENSIONAL DISLOCATION ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE POLYCRYSTALLINE DIAMOND COMPACTS

The nature of electrical conductivity of the polycrystalline diamond compacts (PDC), prepared on the basis of graphite and hydrocarbons is investigated. It is established that diamond particles, the diamond complexes are prepared of, have mosaic structure. Dislocations which form boundaries between mosaic blocks, define electrical conductivity of diamond materials. The density of dislocations is defined by temperature of caking diamond compacts. Resistivity of the latter is in inverse proportion to the sixth power of the dislocation density. PDC have nonlinear current-voltage characteristics that allows to use them as a material for varistors.

**Keywords:** polycrystalline diamond compacts, dislocation, electrical conductivity, nonlinear current-voltage characteristics, varistor

**Fig. 1.** Dependence of the resistivity on density of dislocations in plastically deformed monocrystals of natural diamond (line 1) and in PDC samples (line 2)

**Fig. 2.** Dependence of electrical conductivity of PDC samples on inverse temperature

**Fig. 3.** Typical symmetrical nonlinear current-voltage characteristic in PDC samples

PACS: 81.05.ug, 84.37.+q, 07.10.-h

С.Н. Назарчук, Е.А. Свирид, В.С. Гаврилова, Л.А. Романко, А.А. Бочечка

## СВОЙСТВА КОМПОЗИТА АЛМАЗ–КАРБИД ВОЛЬФРАМА НА ОСНОВЕ АЛМАЗНОГО ПОРОШКА АСМ 1/0

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

*Проведено спекание алмазного порошка АСМ 1/0 с добавкой вольфрама в условиях высоких давления и температуры. Изучены физико-механические и электрофизические свойства полученных композитов.*

**Ключевые слова:** алмаз, оксид вольфрама, графитизация, спекание, электропроводность

В процессе спекания порошков алмаза в условиях высоких температуры и давления одной из проблем является графитизация алмазных частиц, препятствующая прочной взаимосвязи последних и формированию прочного и твердого поликристалла.

Введение в рабочий объем добавки предотвращает графитизацию и приводит к образованию сплошных границ между частицами композита путем реакции между алмазом и добавкой. Проблема гомогенности структуры спеченных композитов – равномерного распределения добавки по объему – решается при введении добавки в алмазные порошки химическим путем.

В настоящей работе представлена зависимость физико-механических и электрофизических свойств образцов композита, спеченных на основе алмазного порошка с введенной химическим путем добавкой вольфрама, от ее количества и условий спекания.

Для приготовления образцов использовали алмазный микропорошок статического синтеза АСМ 1/0 в состоянии поставки. В порошок химическим путем вводили оксид вольфрама  $WO_3$  в разных массовых соотношениях. Металл из оксида восстанавливали отжигом приготовленных смесей в среде водорода.

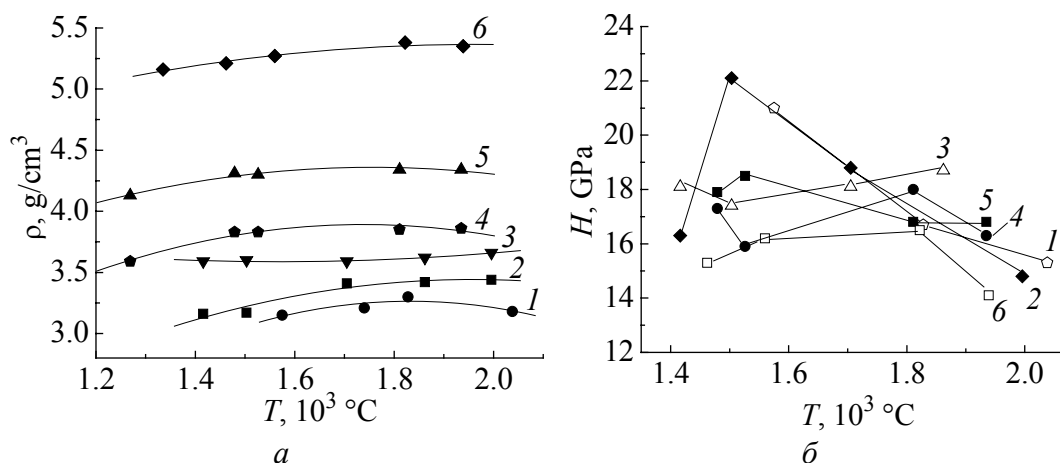
Десорбцию газов из спрессованных смесей компактов осуществляли путем термообработки в вакууме при температуре  $500^\circ\text{C}$  до давления остаточных газов  $10^{-3}$  Ра. Герметизацию рабочего объема аппарата высокого давления типа «тороид» осуществляли механически. Спекание проводили при давлении 8 ГПа в течение 20 с в широком температурном диапазоне. Плотность спеченных поликристаллов определяли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде [1]. Твердость образцов устанавливали методом ин-

дентирования с нагрузкой на индентор Кнуппа 9.8 N [2]. Погрешность определения твердости при надежности 0.95 не превышала 2 GPa. Фазовый анализ спеченных образцов композита осуществляли на основании данных о дифракции на полученных образцах рентгеновского  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения [3].

Сопротивление образцов находили методом измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на постоянном токе с использованием специально разработанной измерительной ячейки. Величину сопротивления определяли на омическом участке ВАХ.

Во всем исследуемом температурном интервале с повышением температуры спекания образцов увеличивается их плотность (рис. 1,а). Плотность поликристаллов, спеченных из алмазного порошка АСМ 1/0 без добавки, максимальная при  $T = 1800^{\circ}\text{C}$ , с повышением температуры спекания уменьшается за счет графитизации. Спекание алмазного порошка с добавлением вольфрама приводит к реакционному взаимодействию. Происходит химическая реакция, во время которой вольфрам с углеродом образуют карбид вольфрама, заполняющий промежутки между алмазными частицами, что увеличивает прочность и трещиностойкость материала, а также влияет на электрофизические свойства образцов.

С ростом температуры (особенно свыше  $T = 1800^{\circ}\text{C}$ ) твердость получаемых образцов имеет тенденцию к снижению (рис. 1,б, за исключением кривой 3).



**Рис. 1.** Зависимости от температуры спекания плотности (а) и твердости (б) образцов, спеченных из алмазного порошка АСМ 1/0 (кривая 1), а также с добавлением вольфрама в количестве, vol.%: 2 – 2.5, 3 – 4.3, 4 – 6, 5 – 9, 6 – 17.5

Характер изменения твердости материала зависит как от количества добавки, так и от температуры спекания образцов композита. С повышением температуры спекания поликристаллов на основе алмазного порошка АСМ 1/0 твердость снижается. С добавлением вольфрама твердость образцов снижается при значительно более высокой температуре. С увеличением содержания добавки вольфрама при  $T = 1530$  и  $1830^{\circ}\text{C}$  характер изменения твердости одинаковый. При добавлении 2.5 vol.% W твердость повышается до 22–23 GPa, а с увеличением содержания добавки до 17.5% – снижается до

16 GPa. При температуре спекания 1950°C значения твердости не превышают 16 и 17 GPa для концентрации добавки соответственно 6 и 9 vol.%.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при добавлении 4.3 vol.% W в образцах присутствует оксид вольфрама  $WO_2$ , количество которого увеличивается с ростом концентрации добавки. При этом уменьшается содержание карбида вольфрама, который образуется в процессе реакционного спекания, что приводит к снижению твердости и изменению электрофизических свойств образцов (рис. 2).

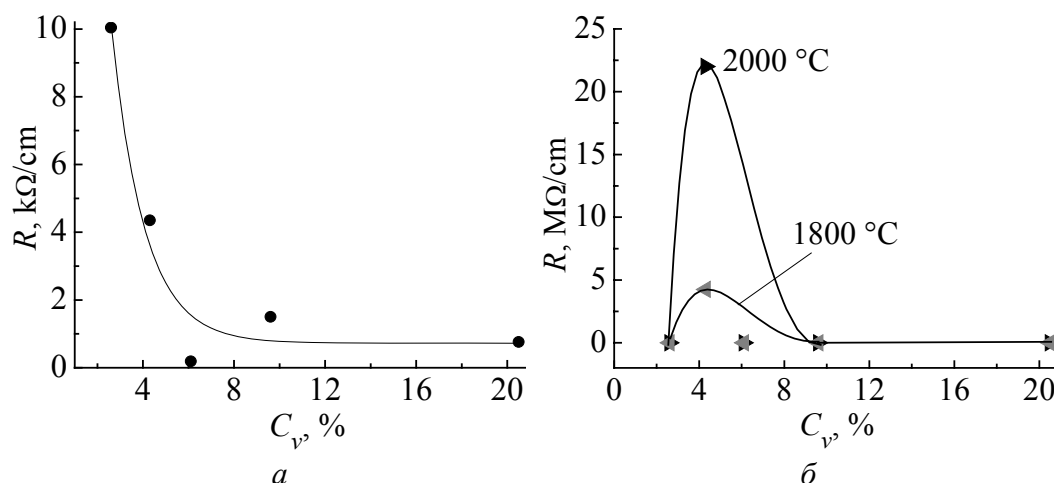


Рис. 2. Зависимость от количества вольфрама относительного сопротивления композитов, спекенных при температурах 1500°C (а), 1800 и 2000°C (б)

Таблица

**Влияние термобарических параметров спекания на фазовый состав композиционного материала, спекенного из алмазного порошка с добавлением вольфрама (давление составляет 8 GPa)**

Содержание добавки $C_V$ , vol. %	Температура спекания, °C	Относительная интенсивность рентгеновских линий			
		C (алмаз)	WC	$WO_2$	C (графит)
2.5	1420	60	37	3	—
	1500	49	51	—	—
	1710	46	52	—	2
	1860	41	53	—	5
	2000	45	55	—	—
4.3	1420	40	45	3	—
	1500	41	55	4	—
	1710	33	62	5	—
	1860	31	64	5	—
	2000	45	30	—	—
6	1270	50	28	—	—
	1480	39	25	16	—
	1530	29	49	17	—
	1810	31	50	9	—
	1940	28	55	11	—

Высокие значения сопротивления наблюдаются при объемной концентрации карбида вольфрама 4.6%, что можно объяснить оптимальным содержанием добавки при спекании в высокотемпературной области. Недостаток добавки вызывает графитизацию композитов (см. таблицу), в результате чего снижается сопротивление; при высоком содержании добавки проводником выступает непрореагировавший вольфрам.

Отсутствие графита в образцах, по-видимому, объясняется тем, что при контакте частиц вольфрама и алмаза в процессе спекания реализуются термодинамические условия, при которых образование карбида вольфрама энергетически более выгодно, чем графитизация. С другой стороны, вольфрам является геттером кислорода, и пока весь вольфрам не превратится в карбид, он будет связывать кислород, который вызывает графитизацию алмаза через газовую фазу.

Таким образом, введение химическим путем в алмазный порошок АСМ 1/0 оптимального количества вольфрама исключает графитизацию по всему объему образцов, спеченных в температурном диапазоне 1200–2000°C.

1. С.С. Кивилис, Плотномер, Энергия, Москва (1980).
2. В.К. Григорович, Твердость и микротвердость металлов, Наука, Москва (1976).
3. Я.С. Уманский, Н.В. Чириков, Рентгенография материалов: Физ. энцикл., БРЭ, Москва (1994), т. 4, с. 377–378.

*С.М. Назарчук, К.А. Свирид, В.С. Гаврилова, Л.А. Романко, О.О. Бочечка*

#### ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТУ АЛМАЗ–КАРБІД ВОЛЬФРАМУ НА ОСНОВІ АЛМАЗНОГО ПОРОШКУ АСМ 1/0

Проведено спікання алмазного порошку АСМ 1/0 з добавкою вольфраму в умовах високого тиску і температури. Вивчено фізико-механічні і електрофізичні властивості отриманих композитів.

**Ключові слова:** алмаз, оксид вольфраму, графітизація, спікання, електропровідність

*S.N. Nazarchuk, E.A. Svirid, V.S. Gavriloba, L.A. Romanko, A.A. Bochechka*

#### PROPERTIES OF DIAMOND–TUNGSTEN CARBIDE COMPOSITE BASED ON DIAMOND POWDER ASM 1/0

The high pressure–high temperature sintering of the diamond powder ASM 1/0 with addition of tungsten has been carried out. The physical-mechanical and electrophysical properties of composites have been studied.

**Keywords:** diamond, tungsten oxide, graphitization, sintering, electrical conduction



**Fig. 1.** Density ( $\rho$ ) and hardness ( $H$ ) of samples sintered from diamond powder ASM 1/0 (curve 1) with the addition of tungsten in the amount, vol. %: 2 – 2.5, 3 – 4.3, 4 – 6, 5 – 9, 6 – 17.5, vs. sintering temperature

**Fig. 2.** Resistance of the composites sintered at 1500°C ( $\rho$ ), 1800 and 2000°C ( $H$ ) as a function of tungsten addition volume

PACS: 81.05.Mh, 81.20.Ev, 81.40.Vw, 61.10.Nz

Н.П. Беженар<sup>1</sup>, С.М. Коновал<sup>1</sup>, Т.А. Гарбуз<sup>1</sup>, С.А. Божко<sup>1</sup>, Н.Н. Белявина<sup>2</sup>

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ $cBN-Al$ И $cBN-Al-TiB_2$ , ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

<sup>1</sup>Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина  
E-mail: bezhenar@ukr.net

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
пр. Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина

*Основные фазы в составе композитов систем  $cBN-Al$  и  $cBN-Al-TiB_2$ , получаемых реакционным спеканием при высоком давлении, исследовали методом рентгеноструктурного анализа с уточнением коэффициентов заполнения правильных позиций атомов в кристаллических решетках. Анализ двух моделей размещения атомов бора в кристаллической решетке  $AlN$ -вюрцит показал, что в процессе спекания происходит изменение состава и типа твердого раствора бора на базе  $AlN$ : от замещения бором алюминия в правильных позициях до внедрения бора в междоузлия при незаполненных позициях алюминия. Повышение содержания диборида титана и алюминия в шихте приводит к увеличению периода кристаллической решетки сферического нитрида бора.*

**Ключевые слова:** высокое давление, кубический нитрид бора, диборид титана, алюминий, твердый раствор, рентгеноструктурный анализ

### Введение

Ранее в процессе структурных исследований композитов кубического нитрида бора, получаемых реакционным спеканием  $cBN$  с  $Al$  при высоких давлениях (4.2–7.7 GPa) и температуре (1750–2300 K), было установлено образование на базе кристаллической решетки  $AlN$ -вюрцит твердого раствора бора, атомы которого располагаются преимущественно в междоузлиях, при этом в правильных позициях алюминия формируются вакансии. Было показано, что альтернативой образованию диборида алюминия является повышение концентрации бора в таком твердом растворе, что приводит к увеличению объема кристаллической решетки  $AlN$ . Содержание бора в твердом растворе уменьшалось, а содержание  $AlB_2$  в продуктах реакции возрастало при увеличении концентрации  $Al$  в исходной шихте от 10 до 30% [1].

Исследованием композита, полученного в таких же условиях из шихты  $cBN$ –5%  $TiB_2$ –10%  $Al$ , с уточнением кристаллической структуры отдельных

фаз было установлено, что в его составе, кроме  $c\text{BN}$ , твердого раствора бора в  $\text{AlN}$  и твердого раствора диборидов титана и алюминия  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$ , в поверхностных слоях зерен  $c\text{BN}$  расположены выделения фазы  $\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$ , что предположительно связано с образованием твердых растворов  $\text{B-N-Ti}$  или  $\text{B-N-Ti-Al}$  на базе кристаллической решетки  $c\text{BN}$  [2].

Об образовании твердого раствора алюминия на базе сфалеритного  $\text{BN}$  с увеличением периода решетки последнего впервые сообщалось в [3], где высоким давлением воздействовали на интеркалированный алюминием графитоподобный  $\text{BN}$ . В [4–6] твердый раствор  $c\text{BN}(\text{Al})$  получали при реакционном спекании в аппарате высокого давления (АВД) смеси порошков  $c\text{BN}$  и  $\text{Al}$ , при этом была учтена оценка таких факторов влияния на период решетки  $c\text{BN}$ , как остаточные термоупругие деформации [5] и диффузия углерода из графитового нагревателя [6]. В [7] сообщалось о результатах рентгенодифракционных исследований твердого раствора алюминия в кристаллической решетке  $c\text{BN}$  с расчетом коэффициентов заполнения атомами правильных позиций, которые показали, что атомы алюминия могут быть расположены в тетраэдрических порах кристаллической решетки сфалеритного нитрида бора (коэффициент заполнения пор близок к 0.01) только при некомплектной подрешетке бора.

В настоящей работе представлены данные рентгеноструктурных исследований реакционного взаимодействия в указанных выше системах в развитие подходов, изложенных в [1,2]. В частности, выполнен анализ двух моделей размещения атомов бора в кристаллической решетке  $\text{AlN}$ -вюрцит и приведены результаты изучения периода решетки  $c\text{BN}$  при реакционном взаимодействии в системах  $c\text{BN-Al}$  и  $c\text{BN-Al-TiB}_2$  в условиях спекания при высоком давлении.

### Методика исследования

Для спекания образцов при высоком давлении использовали порошки  $c\text{BN}$  марок КМ 3/2 и КМ 14/10 ( $d_{\text{med}} \approx 2.5$  и  $12 \mu\text{m}$  соответственно);  $\text{TiB}_2$  (химически чистый,  $2.2 \mu\text{m}$  после размолла);  $\text{Al}$  марки АСД-1 ( $30 \mu\text{m}$ ). При варьировании содержания  $\text{Al}$  в шихте от 10 до 20% использовали КМ 3/2, добавка  $\text{TiB}_2$  составляла 5% или отсутствовала; при варьировании содержания  $\text{TiB}_2$  от 5 до 15% – КМ 14/10 и 10%  $\text{Al}$ . Спекали в АВД «наковальня с углублением» двух типоразмеров: тороид-20 (7.7 GPa) и КЗ-35 (4.2 GPa). Температуру спекания изменяли в интервале 1300–2300 К. Детали режима двухстадийного реакционного спекания изложены в [1,2]. Очистку поверхности образцов после спекания выполняли алмазной обработкой. Дифрактограммы от плоских поверхностей шлифованных образцов записывали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (медное фильтрованное излучение) в дискретном режиме: шаг сканирования  $0.05^\circ$ , время экспозиции в каждой точке 4 с, интервал углов  $2\theta = (24-140)^\circ$ . Первичную обработку дифракционных данных (положения центров тяжести  $K_{\alpha_1}$ -пиков и значения их

интегральных интенсивностей) осуществляли методом полнопрофильного анализа. Фазовый анализ (с уточнением по методу наименьших квадратов периодов кристаллических решеток каждой из идентифицированных фазовых составляющих), а также уточнение параметров кристаллических структур фаз (коэффициентов заполнения атомами компонентов соответствующих правильных систем точек, координатных параметров, изотропных температурных поправок  $B$ ) выполняли по комплексу программ [8]. Обработку результатов по периодам решетки AlN и cBN проводили с использованием методов математической статистики.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

**Уточнение кристаллической структуры твердого раствора бора в AlN с решеткой вюрцита ( $P6_3mc$ , тип ZnS) в образцах с разным содержанием Al в шихте cBN–Al (по 3 образца с разной продолжительностью спекания) выполняли для двух возможных вариантов: 1) замещения алюминия бором в позиции  $2(b)$  ( $0.333\ 0.667\ 0$ ); 2) внедрения бора в междоузлия – позицию  $12(h)$  ( $0.333\ 0\ z \approx 0.56$ ) с образованием вакансий в правильной системе точек  $2(b)$ . В обеих моделях правильная система точек, занятая атомами азота  $2(a)$  ( $0.333\ 0.667\ z \approx 0.385$ ), комплектна. В табл. 1 приведены результаты расчета по двум моделям – содержание бора и фактор расхожимости  $R_w$  между интенсивностью 23 независимых отражений расчетных  $I_c$  и экспериментальной  $I_0$  дифрактограмм:**

$$R_w = \frac{\sum_{hkl} |I_0(hkl) - I_c(hkl)|}{\sum_{hkl} I_0(hkl)}.$$

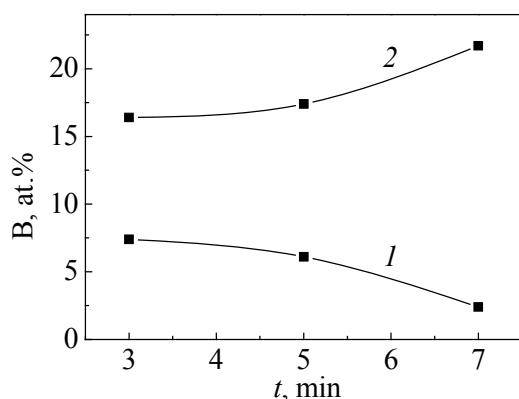
Из общих представлений об образовании твердых растворов с учетом атомных радиусов элементов высокое давление должно стабилизировать твердый раствор замещения бором алюминия. Отметим, что при изучении электронной энергетической структуры и рентгеновских спектров эмиссии

Таблица 1

**Результаты модельных оценок содержания бора в кристаллической решетке AlN после спекания шихты cBN–Al при 4.2 GPa, 1750 K**

Al, mass%	Твердый раствор замещения $Al_xB_{1-x}N$		Твердый раствор внедрения $Al_xB_yN$ ( $x < 1, x + y > 1$ )	
	B, at. %	$R_w$	B, at. %	$R_w$
10	5.8	0.044	18.9	0.031
	6.1	0.048	25.6	0.033
	2.2	0.052	26.7	0.024
20	8.9	0.051	13.9	0.044
	6.1	0.058	9.2	0.043
	2.6	0.049	16.6	0.033

и поглощения алюминия в кристаллах с вюрцитной решеткой бинарного AlN и твердого раствора Al–N–B в [9] также указывают на образование  $B_xAl_{1-x}N$ . Факторы расхожимости в табл. 1 свидетельствуют в пользу модели внедрения. Поэтому мы допускаем вариант суперпозиции двух механизмов образования твердых растворов в экспериментальных образцах с определенным преимуществом того или иного механизма в зависимости от содержания алюминия либо продолжительности спекания. Установлена тенденция изменения состава и типа твердого раствора при увеличении продолжительности спекания – от  $Al_xB_{1-x}N$  до  $Al_xB_yN$  ( $x + y > 1$ ) при росте общего количества бора в кристаллической решетке AlN (рис. 1).

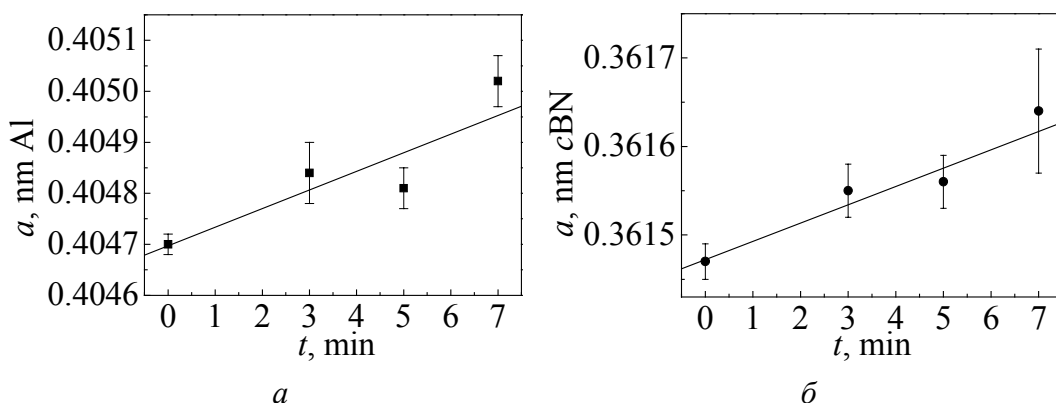


**Рис. 1.** Содержание бора в кристаллической решетке AlN в зависимости от времени спекания (4.2 GPa, 1750 K) шихты cBN–Al в соответствии с моделью замещения (1) и внедрения (2)

Отметим, что речь идет о конкуренции двух механизмов, поэтому общее количество бора не определяется аддитивными по двум механизмам значениями табл. 1 или рис. 1.

В [10] металлографическими исследованиями и изучением твердости композитов из шихты cBN–10% Al было установлено увеличение микротвердости тройной фазы AlN(B) до  $HV = 16.5$  GPa по сравнению с известными результатами для бинарной фазы, получаемой при горячем прессовании порошка AlN (9 GPa) и при спекании нанопорошка AlN (12–14 GPa). Учитывая, что степень ионности AlN и cBN составляет соответственно 0.40–0.60 [11] и 0.22–0.42 [12], можно предположить, что растворение бора в кристаллической решетке AlN будет увеличивать долю ковалентной связи за счет образования связей B–N, а высокое давление – стабилизировать процесс, что вносит определенный вклад в повышение твердости.

**Период решетки cBN при спекании под давлением шихты cBN–Al.** Исследование образцов, полученных в результате экспериментов, в которых реакция не проходила до конца и оставалось некоторое количество алюминия (обычно при содержании 18–20% Al в шихте), показало, что при длительном спекании значительно увеличивались периоды кристаллических решеток cBN и Al, что могло быть результатом образования двух твердых растворов – внедрения бора в октаэдрические поры решетки Al и замещения алюминия бора в кристаллической решетке cBN (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимости периодов кристаллических решеток Al (а) и cBN (б) от продолжительности спекания шихты cBN–Al при  $p = 4.2$  GPa,  $T = 1750$  K

Зависимости периода решетки cBN изучали, варьируя содержание Al в шихте (10, 12, 15, 18 и 20%) и температуру спекания (1300, 1750, 2100 и 2300 K) под давлением 7.7 GPa. В табл. 2 представлены результаты статистической обработки – средние значения периода решетки cBN и доверительные интервалы (в скобках – последняя значащая цифра) при доверительной вероятности 0.68 и количестве образцов  $N$ , коэффициент заполнения правильных позиций бора  $G_B$  в кристаллической решетке cBN, изотропная температурная поправка  $B$  и фактор расхождения  $Rw$ .

Таблица 2

**Условия получения под давлением 7.7 GPa композитов cBN–Al и параметры кристаллической структуры cBN**

$N$	Al, %	$T$ , K	$a$ , nm	$G_B$	$B$ , nm <sup>2</sup>	$Rw$
2	10	2100–2300	0.36154(2)	0.983	0.51	0.029
2	12–15	1300	0.36144(3)	0.968	0.61	0.036
6	12–15	1750	0.36152(1)	0.960	0.48	0.021
4	12–15	2100–2300	0.36156(2)	0.969	0.53	0.021
4	18–20	2100–2300	0.36158(3)	0.985	0.53	0.022
Средние значения для 18 образцов			0.36153(1)	0.968(2)	0.53	0.024

При содержании 12–15% Al в шихте период решетки cBN значительно увеличивался с ростом температуры спекания от 1300 до 2300 K. При высоких (2100–2300 K) температурах наблюдалась тенденция роста периода решетки с увеличением содержания в шихте от 10 до 20% Al. В кристаллической решетке cBN всех образцов правильные позиции атомов бора содержали вакансии, но значимая зависимость коэффициента заполнения от параметров спекания, так же как и корреляция с периодом решетки, не была установлена, а среднее значение  $G_B$  составило  $0.97 \pm 0.01$ .

Такие данные не противоречат результатам моделирования структуры твердого раствора алюминия в cBN [7], где в образцах, полученных из шихты cBN–10% Al, значение  $G_B$  изменялось в небольших (0.93–0.97) пределах,

а заполнение атомами алюминия тетраэдрических пор возрастало с уменьшением  $G_B$ , составляя 0.04–0.09.

Наиболее низкие значения  $G_B$  были получены при спекании шихты с 12–15% Al (см. табл. 2), когда обеспечивается максимальная поверхность контакта расплава алюминия с  $cBN$  [13]. Это поясняется тем, что образование твердого раствора алюминия происходит в приповерхностном слое нитрида бора, а в создании рентгенодифракционной структуры принимает участие и зона внутри зерна. Поэтому указанные выше параметры кристаллической структуры  $cBN$  являются эффективными значениями, существенно зависящими от кинетики процесса, в том числе от величины контактной поверхности, определяемой зернистостью  $cBN$ .

**Период решетки  $cBN$  при спекании под давлением шихты  $cBN-Al-TiB_2$**  исследовали в двух группах образцов, варьируя: I) температуру и содержание Al в шихте при стабильном содержании 5%  $TiB_2$ ; II) температуру и содержание  $TiB_2$  в шихте при стабильном содержании 10% Al (табл. 3).

Таблица 3

**Период кристаллической решетки  $cBN$  в зависимости от температуры спекания под давлением 7.7 GPa и состава исходной шихты  $TiB_2$**

Вариант	$TiB_2, \%$	$N$	$T, K$	$a_{cBN}, nm$
I	5	5	1300	0.36148(2)
			1750	0.36158(3)
			2100	0.36157(2)
			2300	0.36155(2)
		$N$	Al, %	$a_{cBN}, nm$
		4	10	0.36155(2)
			12	0.36155(4)
			15	0.36157(3)
			18	0.36159(5)
			20	0.36160(5)
II	10	$N$	$T, K$	$a_{cBN}, nm$
		4	1750	0.36161(3)
		1	2100	0.36163(8)
		1	2300	0.36168(8)
	15	3	2300	0.36164(8)

Увеличение содержания диборида титана в шихте до 10–15% и алюминия от 10 до 20% приводило к увеличению периода кристаллической решетки  $cBN$ , причем указанные добавки действовали аддитивно. Эти результаты с учетом подтвержденного экспериментально массопереноса титана в расплаве алюминия [14] являются еще одним доводом в пользу предположения об образовании твердого раствора B–N–Al–Ti на базе кристаллической решетки  $cBN$  с последующим его распадом [2]. Согласно балансу масс в реакции с

образованием  $Ti_xAl_{1-x}B_2$ , близкого к эквимольному составу, при 10% Al в шихте должно быть 8.6%  $TiB_2$ . Поэтому 10%  $TiB_2$  в шихте было той концентрацией, начиная с которой влияние диборида титана на период решетки cBN было значимым.

### Выводы

1. Изменение состава и типа твердого раствора бора в кристаллической решетке AlN вюрцитного типа при увеличении продолжительности спекания в условиях высокого давления шихты cBN–Al происходит в направлении от замещения бором алюминия ( $Al_xB_{1-x}N$ ) до внедрения бора в междоузлие с незаполненными позициями алюминия ( $Al_xB_yN$ ;  $x < 1$ ;  $x + y > 1$ ).

2. Увеличение содержания диборида титана в шихте до 10–15% и алюминия от 10 до 20% приводит к увеличению периода кристаллической решетки cBN, причем указанные добавки действуют аддитивно.

1. Н.П. Беженар, С.М. Коновал, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, ФТВД **19**, № 2, 41 (2009).
2. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Г.С. Олейник, ФТВД **19**, № 1, 102 (2009).
3. А.К. Бутыленко, И.И. Тимофеева, Т.С. Бартницкая и др., Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение, Наукова думка, Киев (1983).
4. N.P. Bezhenar, S.A. Bozhko, S.A. Klimenko, A.A. Shulzhenko, 14<sup>th</sup> International Plansee Seminar, Reuttle, Tyrol, Austria (1997), vol. 2, p. 315.
5. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Сверхтвердые материалы № 2, 17 (1996).
6. М.П. Беженар, С.А. Божко, П.А. Нагорний, Н.Н. Белявина, В.Я. Марків, Сверхтвердые материалы № 4, 36 (2000).
7. В.Я. Марків, Н.М. Белявина, М.П. Беженар, С.А. Божко, Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки вип. 2, 423 (1998).
8. В.Я. Марків, Н.М. Белявина, Тез. доп. Другої міжнар. конф. «Конструкційні та функціональні матеріали», Львів (1997), с. 260.
9. В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров, ФТТ **48**, 199 (2006).
10. М.П. Беженар, С.М. Коновал, С.А. Божко, М.Г. Лошак, Л.І. Александрова, М.І. Заїка, П.А. Нагорний, Н.М. Белявина, Сверхтвердые материалы № 1, 3 (2010).
11. M. Mura, H. Murata, J. Phys. Chem. Solids No.10, 931 (1981).
12. А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков, А.Н. Пилянкевич, Л.А. Шульман, Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: справочник, Металлургия, Москва (1994).
13. С.М. Коновал, Т.О. Гарбуз, М.П. Беженар, С.А. Божко, П.А. Нагорний, Н.М. Белявина, В.Я. Марків, в сб.: Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, ИСМ им. В.Н. Бакуля, Киев (2009), вып. 12, с. 235.
14. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Сверхтвердые материалы № 3, 92 (2008).



*М.П. Беженар, С.М. Коновал, Т.О. Гарбуз, С.А. Божко, Н.М. Білявіна*

## ТВЕРДІ РОЗЧИНИ В СИСТЕМАХ $c\text{BN-Al}$ І $c\text{BN-Al-TiB}_2$ , ОТРИМАНІ ПРИ ВИСОКИХ ТИСКАХ І ТЕМПЕРАТУРАХ

Основні фази в складі композитів систем  $c\text{BN-Al}$  і  $c\text{BN-Al-TiB}_2$ , отриманих реакційним спіканням при високому тиску, досліджували методом рентгеноструктурного аналізу з уточненням коефіцієнтів заповнення правильних позицій атомів в кристалічних ґратках. Аналіз двох моделей розміщення атомів бору в кристалічній ґратці  $\text{AlN}$ -вюрцит показав, що в процесі спікання змінюються склад і тип твердого розчину бору на базі  $\text{AlN}$ : від заміщення бором алюмінію в правильних позиціях до втілення бору в міжвузля при незаповнених позиціях алюмінію. Зростання вмісту дибориду титану і алюмінію в шихті призводить до зростання періоду кристалічної ґратки сфалеритного нітриду бору.

**Ключові слова:** високий тиск, кубічний нітрид бору, диборид титану, алюміній, твердий розчин, рентгеноструктурний аналіз

*N.P. Bezhenar, S.M. Konoval, T.A. Garbuz, S.A. Bozhko, N.N. Beljavina*

## SOLID SOLUTIONS IN SYSTEMS $c\text{BN-Al}$ AND $c\text{BN-Al-TiB}_2$ OBTAINED AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES

The main phases in the structures of composites of  $c\text{BN-Al}$  and  $c\text{BN-Al-TiB}_2$  systems, obtained by reaction sintering under high pressure, were studied by X-ray analysis specifying the fill factor of correct positions of atoms in crystal lattices. Analysis of two models of the boron atoms placement in the crystal lattice of  $\text{AlN}$ -wurtzite has shown that during sintering there is a change of composition and type of solid solution of boron on the basis of  $\text{AlN}$ : from the substitution of aluminum by boron in the correct position prior to the implantation of boron in the interstice with unfilled aluminum positions. The increase of titanium diboride and aluminum content in the charge leads to an increase of the lattice constant of sphalerite boron nitride.

**Keywords:** high pressure, cubic nitride of boron, titanium diboride, aluminium, solid solution, X-ray structure analysis

**Fig. 1.** The content of boron in the crystal lattice of  $\text{AlN}$  as a function of sintering time (4.2 GPa, 1750 K) of  $c\text{BN-Al}$  charge, in accordance with the model of substitution (1) and implantation (2)

**Fig. 2.** Dependences of the crystal lattice constants of Al ( $a$ ) and  $c\text{BN}$  ( $b$ ) on the duration of  $c\text{BN-Al}$  charge sintering for  $p = 4.2$  GPa,  $T = 1750$  K

PACS: 81.40.Vw

Н.В. Новиков<sup>1</sup>, Л.К. Шведов<sup>1</sup>, Ю.Н. Кривошея<sup>1</sup>, В.Ф. Бритун<sup>2</sup>, В.Н. Ткач<sup>1</sup>

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО  $wBN$ ,  
ПОЛУЧЕННОГО В АППАРАТЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ  
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ  
И СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина  
E-mail: shvedov@kv.chereda.net

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев-142, 03680, Украина

*Получен фазовый переход (ФП)  $hBN \rightarrow wBN$  при комнатной температуре, давлении около 10 GPa и сдвиговой деформации с использованием сдвигового аппарата высокого давления с алмазными наковальнями (SDAC). Проведены исследования с помощью просвечивающего и отражательного электронных микроскопов. Анализ показал почти полное превращение графитоподобного гексагонального образца нитрида бора в твердую вюрцитную фазу с размером отдельных кристаллов 5–50 нм. На поверхности алмазных наковален (АН) в зоне наиболее сильной сдвиговой деформации образовались отдельные следы нового вещества с очень сильной связью с АН. Их не удалось убрать с поверхности АН обычными механическими (наждачная шкурка, лезвие бритвы, иголка) или химическими (спирт, растворители) способами. Исследование элементного состава этого вещества с помощью электронного микроскопа на отражение показало наличие только углерода, бора и азота. Рамановский спектрометр зарегистрировал лишь мощную линию алмаза на длине волны  $1337\text{ см}^{-1}$ , что может указывать на аморфную структуру этого соединения.*

**Ключевые слова:** аппарат высокого давления, алмазные наковальни, фазовые превращения, одноосное сжатие, сдвиговая деформация

## 1. Введение

Вюрцитный нитрид бора  $wBN$  является метастабильной фазой нитрида бора  $BN$  и в настоящее время получается в основном методом высокотемпературного ударного сжатия из гексагонального графитоподобного  $BN$  ( $hBN$ ) в количествах, достаточных для его практического использования [1–6]. На его основе получен ряд высокопрочных сверхтвердых материалов, например гексанит-Р, поэтому он обладает высокой практической ценностью [7]. Од-

нако метод высокотемпературного ударного сжатия имеет ряд существенных недостатков, таких как сложность проведения экспериментов, большое количество затратных материалов, довольно высокая стоимость и некоторые другие. Поэтому представляет интерес разработка новых методов синтеза  $wBN$ , которые позволяли бы получать его более простым методом с использованием меньшего количества затратных материалов.

Одним из таких методов, как нам кажется, является использование одноосного сжатия при негидростатических условиях нагружения. При этом в образце создаются большие сдвиговые деформации, которые, как хорошо известно, приводят к: уменьшению давления ФП; формированию новых фаз, которые не могут быть получены без сдвига; замене обратимого ФП на необратимый; формированию аморфных или наноструктурных материалов и др. [8–10].

При одноосном сжатии сдвиговые деформации в образце могут быть получены с помощью обычного пресса. Кроме того, практически без затрат дополнительной энергии, а только за счет конструктивных особенностей нагружения можно создать дополнительную вращательную сдвиговую деформацию, которая вызывает более интенсивное перемещение и перемешивание материала образца. При этом ФП появляются в основном путем зародышеобразования на новых дефектах (концентраторах напряженности), которые возникают в процессе пластического течения без стадии роста. Поэтому существенно улучшаются условия ФП по сравнению с простым одноосным сжатием, когда ФП начинаются преимущественно на заранее существующих дефектах при внешних напряжениях, не превышающих макроскопического предела текучести [11].

В настоящей работе мы представляем результат получения  $wBN$  при комнатной температуре, относительно невысоком давлении и сдвиговой деформации.

## 2. Методика проведения эксперимента

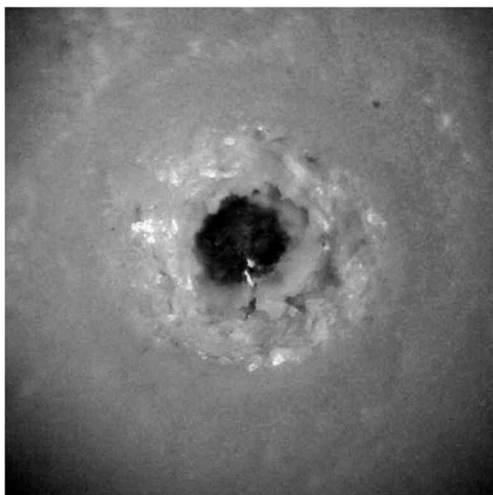
Нами получен ФП  $hBN \rightarrow wBN$  при комнатной температуре, давлении около 10 GPa и сдвиговой деформации с использованием SDAC.

Исследуемый порошкообразный образец графитоподобного  $hBN$  Запорожского абразивного завода со степенью 3-мерной упорядоченности порядка 90% и размером зерен в диапазоне от 5 до 100  $\mu m$  устанавливали в пластиковую гasketку с диаметром отверстия около 500  $\mu m$  между АН с диаметром калет около 600  $\mu m$  в SDAC. Пластиковую гasketку использовали для начальной боковой поддержки образца при сжатии, чтобы предотвратить его полное выдавливание из зоны сжатия. Образец нагружали до давления 10 GPa, и в нем создавали вращательные сдвиговые деформации путем вращения подвижной АН вокруг оси приложения нагрузки на угол около 100°. Кроме того, на нижнюю АН наносился слой мелкодисперсного рубина размером 1–3  $\mu m$  для измерения давления в образце по рубиновой

шкале. Более подробно конструкция аппарата и методика измерения давления представлены в работах [12,13].

### 3. Обсуждение полученных результатов

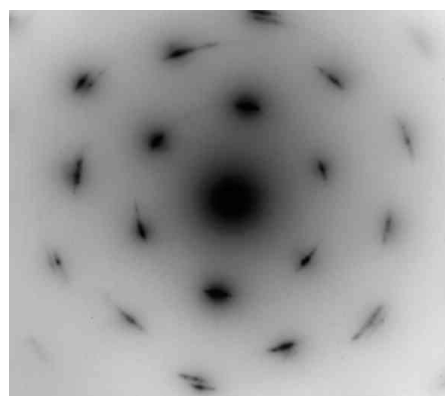
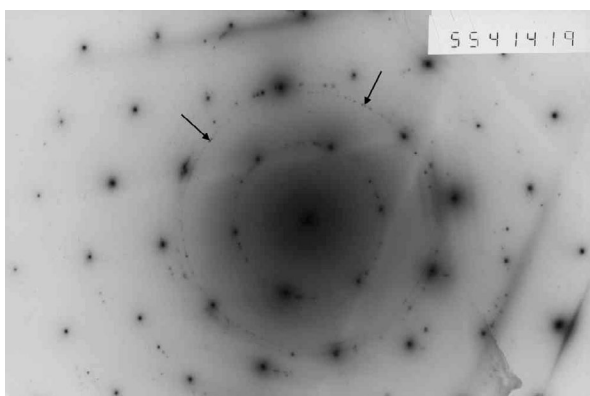
Образец исследовали после снятия нагружения и извлечения из SDAC, т.е. изучали необратимые ФП. Образец изменил свой цвет – из исходного светлого порошка он превратился в черный (рис. 1).



**Рис. 1.** Черный образец в пластиковой гasketке после нагружения и сдвига

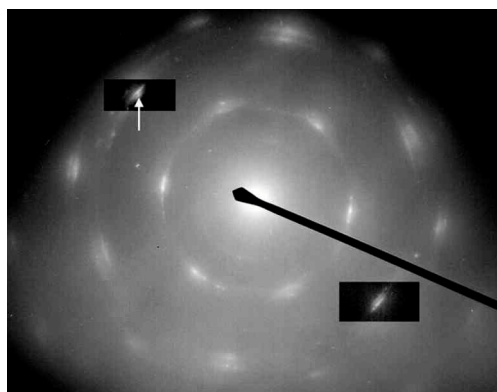
Извлеченный образец исследовали на электронном просвечивающем микроскопе JEM-100CX. Образец наклеивали на медную фольгу с отверстием и подвергали распылению ионным пучком до образования тонких участков толщиной около 0.1–0.2  $\mu\text{m}$ .

Так как образец сжимался практически без боковой поддержки, распределение давления в нем было сильно неоднородно. Поэтому фазовый состав образца по его площади существенно отличался. На краю образца имелись участки, которые не испытали превращения. Рефлексы на электронограмме от них точечные и не размыты в дуги (рис. 2). Кольца из слабых рефлексов соответствуют меди от медного кольца-держателя, на которое был наклеен образец. Если на самом краю зоны нагружения наблюдаются только деформированные зерна графитоподобного BN (рис. 3), то ближе к центру появляются следы BN $\delta$  (рис. 4).



**Рис. 2.** Электронограмма (ось зоны [001]) зерна  $h\text{BN}$  на краю образца за пределами нагружения. Слабые рефлексы (указаны стрелками) от медного держателя

**Рис. 3.** Электронограмма от зерна  $h\text{BN}$  на краю зоны нагружения. Зерно деформировано (точечные рефлексы размыты в дуги), но не испытало фазового превращения

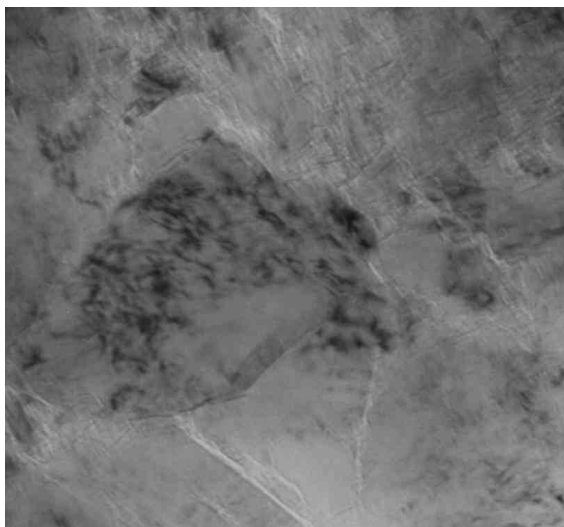
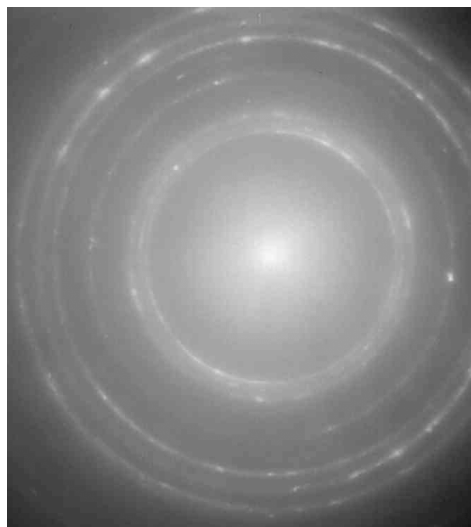


**Рис. 4.** Электронограмма от участка образца ближе к его центру со следами ФП  $hBN \rightarrow wBN$ . (Стрелкой показан слабый рефлекс (110)  $wBN$ )

Начиная с некоторого расстояния (приблизительно  $1/3$  радиуса АН – это около  $100 \text{ }\mu\text{m}$  от ее края), степень превращения резко возрастает. Например, электронограмма на рис. 5 от области диаметром около  $5 \text{ }\mu\text{m}$  на расстоянии порядка  $200 \text{ }\mu\text{m}$  от края АН, около ее центра показывает почти 100%-ный ФП  $hBN \rightarrow wBN$ . Остались лишь следы исходной графитоподобной фазы  $hBN$  (5-я от центра слабая линия в виде отдельных дуг соответствует линии (104)  $hBN$ ). Линии, соответствующие  $wBN$ , почти сплошные, т.е. состояние изображен-

ной области близко к поликристаллическому. То, что линии состоят из размытых дуг, указывает на то, что зерна в этой области фрагментированы и в них много дефектов. Вторая линия на электронограмме (см. рис. 4) соответствует линии (002)  $wBN$ . Эта линия значительно слабее первой и третьей линий, что говорит о текстуре области, так как у большинства частиц плоскости базиса (001) ориентированы параллельно поверхности образца. Характер текстуры определяется как исходным состоянием образца, так и процессами при его сжатии между плоскими поверхностями АН.

На рис. 6 показано увеличенное светопольное изображение участка образца, характер изображения которого позволяет предположить, что в его



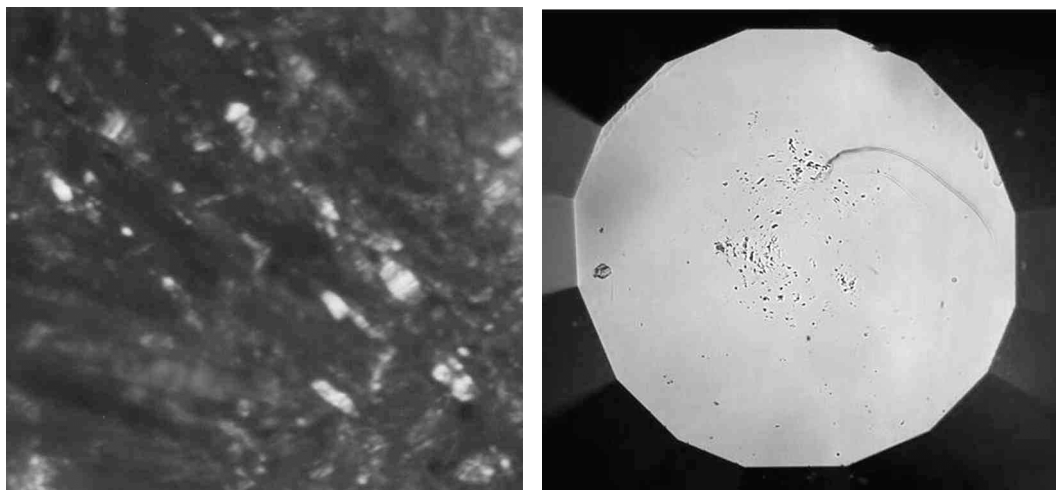
**Рис. 5.** Электронограмма от участка образца на расстоянии около  $200 \text{ }\mu\text{m}$  от его края почти со 100%-ным ФП  $hBN \rightarrow wBN$

**Рис. 6.** Светопольное изображение участка, испытавшего почти полное превращение и состоящего из блоков размером  $10\text{--}20 \text{ nm}$ . На участке видны микротрещины;  $\times 72000$

центральной области представлено разрушенное при сжатии единичное зерно  $wBN$ , имеющее многочисленные микротрещины. При нагружении исходное зерно приобрело блочную структуру с размером блоков 10–20 nm.

По электронограммам была зафиксирована разориентация отдельных блоков, когда их плоскости (001) становились перпендикулярными поверхности образца, т.е. в процессе деформации осуществлялся поворот этих плоскостей на  $90^\circ$ , если считать, что при начальном сжатии все зерна исходного  $hBN$  были ориентированы плоскостями (001) параллельно поверхности АН. Такие блоки видны на темнопольном изображении этого же участка, показанного на рис. 7. Светящиеся области соответствуют отдельным блокам  $wBN$  размером 10–20 nm, которые можно считать монокристаллическими, с ориентацией плоскости (001) перпендикулярно поверхности образца.

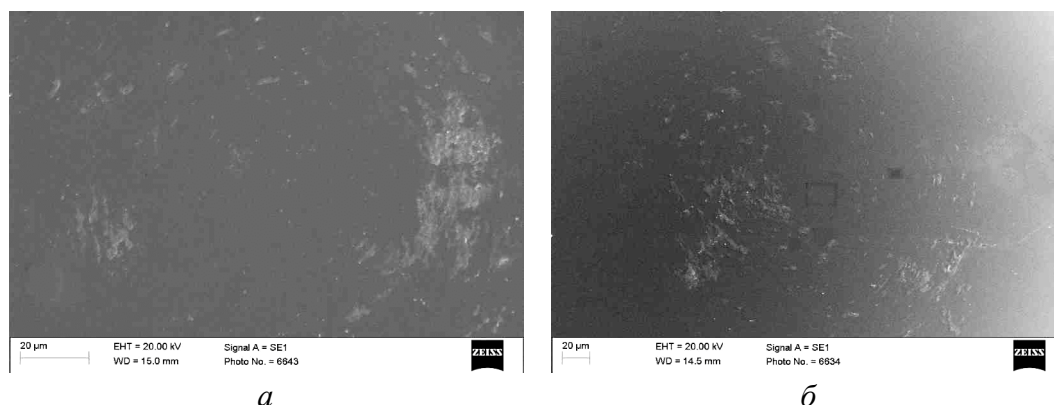
Особо отметим, что на ряде электронограмм наблюдается четкая взаимная ориентация фаз  $hBN$  и  $wBN$ . Рефлексы (в виде дуг) обеих фаз расположены на одном радиусе, т.е. плоскости (110) обеих фаз параллельны (см. рис. 4) при параллельности плоскостей (001). Следовательно, образование вюрцитной фазы проходило по механизму гофрировки.



**Рис. 7.** Темнопольное изображение блочной структуры  $wBN$ . Светлые участки соответствуют блокам, у которых плоскость (001) при нагружении испытала поворот на  $90^\circ$  относительно исходной плоскости (001)  $hBN$ ;  $\times 72000$

**Рис. 8.** Отдельные дефекты на поверхности калет АН после ФП  $hBN \rightarrow wBN$

Кроме того, на поверхности обеих АН в зоне наиболее сильной сдвиговой деформации образовались отдельные дефекты, которые в начале мы приняли за частичное разрушение поверхности этих АН (рис. 8). Однако более детальное исследование с помощью электронного микроскопа на отражение показало, что эти дефекты представляют собой следы нового вещества с очень сильной связью с поверхностью АН (рис. 9). Их не удалось полностью убрать с поверхности АН обычными механическими (наждачная шкурка, лезвие бритвы, иголка) или химическими (спирт, растворители) способами.



**Рис. 9.** Следы вещества с очень сильной связью с алмазом в зоне наибольших сдвиговых деформаций на поверхности калет верхней (а) и нижней (б) АН

Исследование элементного состава этого вещества с помощью электронного микроскопа на отражение показало наличие только углерода, бора и азота с соотношением  $\text{BN}_3$ . Рамановский спектрометр зарегистрировал лишь мощную линию алмаза на длине волны  $1337 \text{ см}^{-1}$ , что может указывать на аморфную структуру этого вещества. В работе [14] сообщается о возможности получения аморфной фазы BN с твердостью выше, чем у алмаза. Предложена ее структурная модель в виде «клеточной» системы из усеченных B–N-октаэдров, случайным образом распределенных по 4- или 6-членным кольцам, что дает картину аморфного вещества при исследованиях. Модель позволяет объяснить ее высокую твердость и возможность дальнейшего увеличения путем внедрения в клетки других атомов. Возможно, мы получили именно такое вещество.

#### 4. Выводы

1. Получен необратимый мартенситный фазовый переход  $h\text{BN} \rightarrow w\text{BN}$  при комнатной температуре и сдвиговых деформациях, протекающий по механизму гофрировки.
2. Изучены структурные особенности полученной фазы  $w\text{BN}$ , указывающие на то, что она очень похожа по своей структуре на фазу  $w\text{BN}$ , которая создается методом высокотемпературного ударного сжатия. Однако способ ее получения одноосным сжатием, основанный на атермическом мартенситном ФП, как нам кажется, более простой и связан с меньшими затратами.
3. Мы полагаем, что давление начала ФП в дальнейшем можно будет уменьшить, например, за счет: 1) изменения условий и величины сдвиговых деформаций, 2) использования более высокоупорядоченного исходного  $h\text{BN}$ , 3) использования небольшого нагрева, т.е. применения термически активированного мартенситного ФП.
4. Получена полностью не идентифицированная фаза BN. Сделано предположение, что это новая аморфная фаза BN либо очень мелкодисперсная фаза  $w\text{BN}$  с размером частиц около 1 nm или меньше, которая не может быть идентифицирована с помощью применяемых нами рентгеновских методов и рамановской спектроскопии.



1. А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков, А.Н. Пилянкевич, Л.А. Шульман, Полиморфные модификации углерода и нитрида бора, Металлургия, Москва (1994).
2. Г.А. Ададуров, З.Г. Алиев, Докл. АН СССР **172**, 1066 (1967).
3. И.Н. Дулин, Л.В. Альтишлер, В.Я. Ващенко, В.Н. Зубарев, ФТТ **11**, 1252 (1969).
4. В.В. Ярош, в сб.: Гексанит и гексанит-Р и изделия на их основе инструментального назначения, Ин-т проблем материаловедения АН УССР, Киев (1975), с. 14–17.
5. Н.И. Боримчук, А.В. Курдюмов, В.В. Ярош, V Всесоюзное совещание по детонации, Красноярск **1**, 43 (1991).
6. В.П. Алексеевский, Н.И. Боримчук, Н.А. Фот, В.В. Ярош, в сб.: Гексанит и гексанит-Р и изделия на их основе инструментального назначения, Ин-т проблем материаловедения АН УССР, Киев (1975), с. 7–13.
7. И.Н. Францевич, Г.Г. Гнесин, А.В. Курдюмов, Сверхтвердые материалы, Наука думка, Киев (1980).
8. P.W. Bridgman, Studies in large plastic flow and fracture, New York (1952).
9. М.М. Александрова, В.Д. Бланк, А.Э. Голобоков, Ю.С. Коняев, ФТТ **30**, 577 (1988).
10. Н.В. Новиков, С.Б. Полотняк, Л.К. Шведов, В.И. Левитас, Сверхтвердые материалы **21**, № 3, 36 (1999).
11. V.F. Britun, A.V. Kurdyumov, High Press. Res. **17**, 101 (2000).
12. Н.В. Новиков, Л.К. Шведов, Ю.Н. Кривошея, ФТВД **17**, № 1, 7 (2007).
13. Н.В. Новиков, Л.К. Шведов, С.Б. Полотняк, В.И. Левитас, Сверхтвердые материалы № 3, 39 (1999).
14. G. Will, P. G. Perkins, Diamond and Relat. Mater. **10**, 2010 (2001).

М.В. Новіков, Л.К. Шведов, Ю.М. Кривошея, В.Ф. Брітун, В.М. Ткач

## ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОДИСПЕРСНОГО $w$ BN, ОТРИМАНОГО В АПАРАТІ ВИСОКОГО ТИСКУ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ ТА ЗСУВНІЙ ДЕФОРМАЦІЇ

Отримано фазовий перехід (ФП)  $h$ BN  $\rightarrow$   $w$ BN при кімнатній температурі, тиску близько 10 GPa та зсувній деформації з використанням зсувного апарату високого тиску з алмазними ковадлами (SDAC). Проведено дослідження отриманого зразка з використанням електронних мікроскопів на просвіт та відбиття. Аналіз показав майже повне перетворення графітоподібного гексагонального зразка нітриду бора в тверду вюрцитну фазу з розміром окремих кристалів 5–50 nm. На поверхні алмазних ковадл в зоні найбільш сильної зсувної деформації утворились окремі сліди нової речовини з дуже сильним зв'язком з алмазом. Їх вдалося видалити з поверхні алмазних ковадл звичайними механічними (наждачна шкурка, лезо бритви, голка) або хімічними (спирт, розчинники) способами. Дослідження елементного складу цієї речовини за допомогою електронного мікроскопу на відбиття показало наявність тільки вуглецю, бору та азоту. Раманівський спектрометр зареєстрував лише сильну лінію алмазу на довжині хвилі  $1337\text{ cm}^{-1}$ , що може вказувати на аморфну структуру цього з'єднання.

**Ключові слова:** апарат високого тиску, алмазні ковадла, фазові перетворення, одноосне стискання, зсувна деформація



*N.V. Novikov, L.K. Shvedov, Yu.N. Krivosheya, V.F. Britun, V.N. Tkach*

# THE RESEARCH OF DISPERSED $w$ BN OBTAINED IN HIGH-PRESSURE APPARATUS AT ROOM TEMPERATURE AND SHEAR DEFORMATION

The  $h$ BN  $\rightarrow$   $w$ BN phase transition (PT) at a room temperature, pressure about 10 GPa and shear deformation using the shear diamond anvil cell (SDAC) has been obtained. The analysis was done by transmission and reflective electron microscopes. The analysis has shown almost full transformation of graphitic hexagonal boron nitride to hard wurtzite phase with the size of separate crystals in the range of 5–50 nm. On the surface of diamond anvils (DA) in the zone of the strongest shear deformation a substance with very strong binding with diamond was formed. The traces of this substance were failed to clean completely off the surfaces of diamond anvils using usual mechanical (an emery paper, a keen razor) or chemical (spirit and solvents) way. Studying of its element structure using a reflective electron microscope has shown the presence of only carbon, boron and nitrogen. The Raman spectroscopy has registered only a powerful line of diamond on the wave length of  $1337\text{ cm}^{-1}$  that can indicate amorphous structure of this substance.

**Keywords:** high-pressure apparatus, diamond anvils, phase transformations, uniaxial compression, shear deformation

**Fig. 1.** Dark sample in the plastic gasket after pressure application and shear

**Fig. 2.** Electron diffraction pattern (axis of the  $[001]$  zone) of the  $h$ BN grain on the sample border outside loading. The weak reflections (shown by arrows) are from the copper holder

**Fig. 3.** The electron diffraction pattern of the  $h$ BN grain on the border of loading region. The grain is deformed (the point reflections are diffused to arcs), but no phase transformation has happened

**Fig. 4.** The electron diffraction pattern of the sample region closer to its center with traces of  $h$ BN  $\rightarrow$   $w$ BN PT. (The weak reflection of  $(110)$   $w$ BN is shown by arrow)

**Fig. 5.** The electron diffraction pattern of the sample region at a distance of  $\sim 200\text{ }\mu\text{m}$  from its border with almost 100%  $h$ BN  $\rightarrow$   $w$ BN PT

**Fig. 6.** The bright-field image of the sample region with almost complete phase transformation and consisting of segments are 10–20 nm in size; the microcracks are well seen,  $\times 72000$

**Fig. 7.** The dark-field image of the  $w$ BN block structure. The light regions are blocks with  $(001)$  plane turned by 90 degrees relative to the initial  $(001)$   $h$ BN plane under loading;  $\times 72000$

**Fig. 8.** Some defects on DA culet after  $h$ BN  $\rightarrow$   $w$ BN PT

**Fig. 9.** Traces of the substance with very strong binding with diamond in the zone of the strongest shear deformation on culet surface of top (a) and bottom (b) DA

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

С.В. Труханов<sup>1</sup>, А.В. Труханов<sup>1</sup>, Д.П. Козленко<sup>2</sup>, А.Н. Васильев<sup>3</sup>

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ  
И МАГНИТНУЮ СТРУКТУРЫ АНИОН-ДЕФИЦИТНОГО МАНГАНИТА  
 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$

<sup>1</sup>Научно-практический центр НАНБ по материаловедению  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь  
E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований  
ул. Ж. Кюри, 6, г. Дубна, Московская область, 141980, Россия

<sup>3</sup>Кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, МГУ им. М.В. Ломоносова  
Воробьевы горы, г. Москва, 119899, Россия

*Методом нейтронной дифракции исследованы магнитная и кристаллическая структуры анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  в диапазоне давлений 0–5 GPa и температур 10–300 К. При температуре ниже  $T_f \sim 50$  К наблюдается магнитное фазовое расслоение, которое характеризуется сосуществованием антиферромагнитных (АФМ) областей С-типа с областями спинового стекла. Состояние спинового стекла является стабильным под давлением. Анализируются причины и механизм формирования магнитной структуры анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$ .*

**Ключевые слова:** кристаллическая и магнитная структуры, манганиты, нейтронная дифракция, гидростатическое давление

Манганиты со структурой типа перовскита  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  (А – редкоземельный, А' – щелочноземельный ионы) проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от типа и степени замещения. Ярким фактом является наблюдаемый в манганитах эффект колоссального магнетосопротивления, открывающий широкие перспективы их использования в устройствах для хранения информации и датчиках магнитного поля [1,2]. Кроме того, недавно была установлена практическая возможность использования тонких пленок на основе оптимально-замещенного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  для создания энергонезависимой резистивной памяти с возможностью перезаписи, которая позволит заменить существующие Flash- и EEPROM-память, а также значительно снизит размер элемента памяти – до 30 nm и ниже [3].

Выяснилось, что пленки состава  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  обратимо изменяют тип проводимости, т.е. переключаются между состояниями с низким и высоким

сопротивлением, при приложении потенциала в несколько вольт:  $\sim (+5 \text{ V})$  – для записи и  $\sim (-8 \text{ V})$  – для стирания информации. Данные, полученные методом зонда Кельвина, свидетельствуют о том, что подобные изменения в свойствах электропроводности не просто происходят обратимо, но при этом еще и зависят от последовательности и величины приложенного напряжения. Изучение химического состава пленок показало, что для состояния с высоким сопротивлением характерен  $\sim 15\%$ -ный избыток ионов  $\text{La}^{3+}$ , тогда как для состояния с низким сопротивлением –  $\sim 6\%$ -ный избыток ионов марганца, при этом ионы  $\text{Mn}^{3+/4+}$  восстанавливаются до  $\text{Mn}^{2+}$ , что требует дальнейшего изучения [4].

В стехиометрическом оптимально-замещенном манганите  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  с ромбоэдрической кристаллической структурой (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 2$ ) величина температуры Кюри  $T_C \approx 370 \text{ K}$  и является одной из наибольших, наблюдаемых в манганитах [5]. Введение кислородных вакансий приводит к существенным изменениям в кристаллической структуре и свойствах твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ . При  $\delta > 0.15$  образуется новая тетрагональная фаза ( $I4/mcm$ ) [6]. Исследования магнитных свойств свидетельствуют о подавлении исходного ферромагнитного (ФМ) состояния и возникновении состояния спинового стекла при температуре ниже  $T_f \sim 50 \text{ K}$  [7].

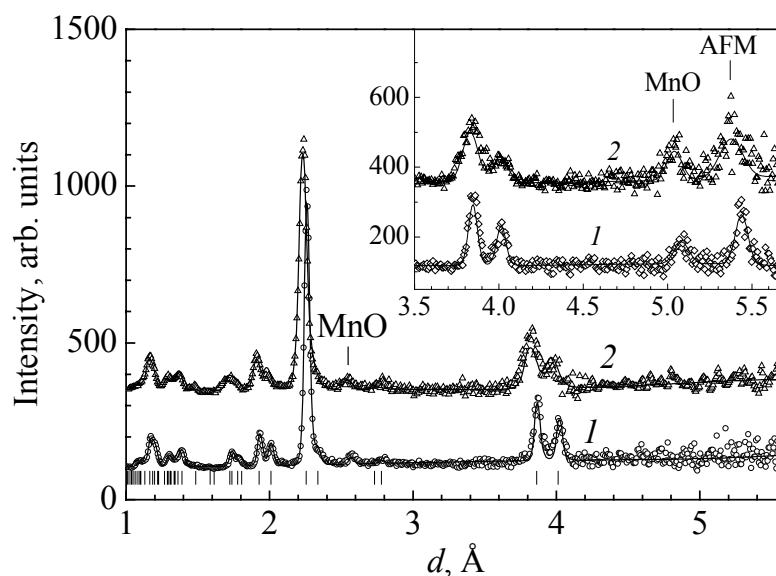
В манганитах  $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  приложение высокого гидростатического давления до  $P \sim 5 \text{ GPa}$  приводит к появлению ферромагнетизма и подавлению состояния спинового стекла [8]. При исследовании магнитных свойств анион-дефицитного твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  [9] было установлено, что характерной особенностью состояния спинового стекла является наличие ФМ-кластеров, внедренных в АФМ-матрицу. С увеличением гидростатического давления в диапазоне до  $\sim 1 \text{ GPa}$  наблюдается увеличение температуры замерзания магнитных моментов ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в кластерах и температуры магнитного упорядочения с барическими коэффициентами 4.3 и 12.9 K/GPa, при этом объем ФМ-части образца увеличивается на 5% [10]. Можно предположить, что приложение достаточно высоких давлений  $P > 1 \text{ GPa}$  может также привести к возникновению ФМ-состояния в твердых растворах с большим дефицитом вакансий кислорода  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $\delta > 0.15$ ), как это наблюдается в случае  $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ .

В работах [6,9] анализировались только результаты измерений макроскопических физических свойств для анион-дефицитного твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  – восприимчивости, намагниченности, теплоемкости, электросопротивления. При этом детального исследования особенностей магнитной структуры на микроскопическом уровне с помощью нейтронной дифракции для анион-дефицитного твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  не проводилось [11]. В настоящей работе представлены результаты влияния высокого гидростатического давления в диапазоне 0–5 GPa на магнитную и кристаллическую структуры анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$ .

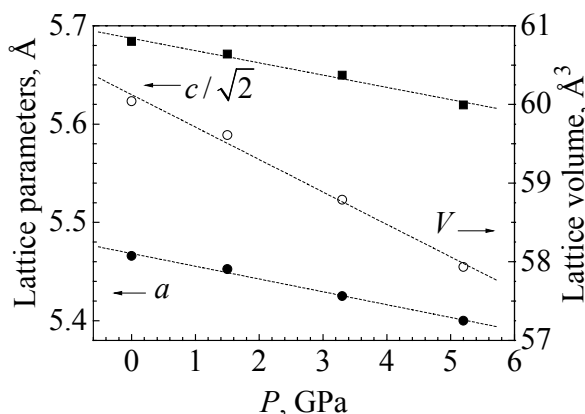
Методика приготовления образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  подробно описана в [12]. Величину содержания кислорода определяли термогравиметрическим методом. Эксперименты по нейтронной дифракции проводили на спектрометре ДН-12

[13] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [14] в диапазоне внешних высоких давлений до 4.5 GPa и температур 10–300 К. Объем исследуемых образцов составлял  $V \sim 2.5 \text{ mm}^3$ . Давление в камере измеряли по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью  $\sim 0.05 \text{ GPa}$ . В качестве величины давления на образце использовали значение, усредненное по величинам, определенным в нескольких точках поверхности образца. Градиент распределения давления по поверхности образца не превышал 15%. Для проведения измерений с камерой высокого давления при низких температурах использовали специализированный криостат на базе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла. Анализ дифракционных данных производили методом Ритвельда с помощью программ MRIA [15] и FullProf [16].

Участки дифракционных спектров анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$ , полученные при нормальном и высоком давлениях и температурах 290 и 10 К, представлены на рис. 1. Характерное расщепление дифракционного пика в области межплоскостных расстояний  $d \sim 3.9 \text{ \AA}$  становится существенно более выраженным по сравнению с анион-дефицитным образцом  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ . Анализ по методу Ритвельда показал, что образец  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  описывается единственной кристаллоструктурной тетрагональной фазой ( $I4/mcm$ ). Полученные значения параметров элементарной ячейки при комнатной температуре ( $a = 5.459(3) \text{ \AA}$  и  $c = 8.027(6) \text{ \AA}$ ) хорошо согласуются с результатами [7]. Изменение параметров элементарной ячейки с ростом давления при комнатной температуре показано на рис. 2.



**Рис. 1.** Нейтрон-дифракционные спектры анион-дефицитного твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$ , измеренные при нормальном (кривые 1) и высоком (5 GPa) (кривые 2) давлениях при  $T = 290$  и 10 К (вставка), обработанные по методу Ритвельда. Паразитный магнитный рефлекс на  $d = 5.09 \text{ \AA}$  связан с присутствием небольшого ( $\sim 3\%$ ) количества примеси MnO

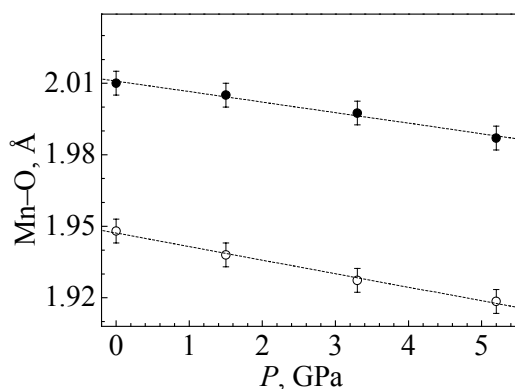


**Рис. 2.** Барические зависимости параметров элементарной ячейки тетрагональной фазы анион-дефицитного твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  при  $T = 290$  К и их линейная интерполяция

С понижением температуры ( $T < T_f \sim 40$  К) наблюдается появление нового магнитного рефлекса (100) на  $d = 5.43$  Å, при этом дополнительный вклад в ядерные пики не появляется. Такое изменение дифракционных спектров характерно для появления АФМ-состояния С-типа [17]. В АФМ-структуре С-типа магнитные моменты Mn формируют ферромагнитно-упорядоченные цепочки, ориентированные вдоль тетрагональной оси  $c$ , при этом направление магнитных моментов меняется на противоположное в соседних цепочках. Характерная особенность этого состояния – упорядочение  $d(3z^2 - r^2)e_g$  орбиталей ионов Mn. Рассчитанное значение упорядоченного магнитного момента ионов Mn составляет  $\mu = 1.4(1)\mu_B$  при  $T = 10$  К. Оно существенно меньше ожидаемого для  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  значения  $4.1\mu_B$ . Малая величина  $\mu$  указывает на наличие магнитного фазового расслоения, проявляющегося в сосуществовании наноскопических (или мезоскопических) АФМ-областей дальнего магнитного порядка с областями спинового стекла, с приблизительным соотношением объемов этих фаз 15%:85%.

Существенные различия магнитной структуры анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  и  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  тесно связаны с особенностями их структурного строения и химического состава. В составе  $\text{La}_{0.70}^{3+}\text{Sr}_{0.30}^{2+}\text{Mn}_1^{3+}\text{O}_{2.85}^{2-}$  имеется значительное содержание ромбоэдрической фазы [11]. В ее кристаллической структуре атомы кислорода занимают позиции одного типа 18(e) ( $x, 0, 0.25$ ) (в гексагональной упаковке),  $x \sim 0.456$ . Следствием этого являются изотропность кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$  с одинаковыми длинами валентных связей Mn–O и углов Mn–O–Mn, а также отсутствие орбитального упорядочения. В данном случае сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$  для октаэдрической координации являются ферромагнитными, а для пентаэдрической, вблизи кислородных вакансий – антиферромагнитными. Конкуренция этих взаимодействий, как предполагается, и приводит к формированию состояния спинового стекла [17], чему способствует и кристаллоструктурное фазовое расслоение.

Анион-дефицитный твердый раствор  $\text{La}_{0.70}^{3+}\text{Sr}_{0.30}^{2+}\text{Mn}_{0.90}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\text{O}_{2.80}^{2-}$  имеет тетрагональную кристаллическую структуру, в которой атомы кислорода



**Рис. 3.** Барические зависимости длин связей Mn–O1 (—●—) и Mn–O2 (---○---) тетрагональной фазы анион-дефицитного твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  при  $T = 290$  К и их линейная интерполяция

преимущественному заселению  $d(3z^2 - r^2)e_g$  орбиталей, также ориентированных вдоль оси  $c$  [18]. Подобный характер орбитальной поляризации создает предпочтительные условия для формирования АФМ-состояния С-типа [19]. Преимущественное заполнение кислородными вакансиями позиций типа O2 и наличие орбитального упорядочения определяют АФМ-характер взаимодействий  $\text{Mn}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Mn}^{3+}$  в октаэдрической и пентаэдрической конфигурациях в плоскости  $ab$ , что заметно уменьшает эффекты магнитной фрустрации по сравнению с орбитально-разупорядоченной ромбоэдрической фазой анион-дефицитного твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ , а сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Mn}^{2+}$  в направлении оси  $c$  имеют ФМ-характер.

Наиболее вероятным представляется реализация механизма, при котором формирование ФМ-состояния под давлением в манганитах с исходным состоянием спинового стекла происходит путем укрупнения и объединения ФМ-кластеров, внедренных в АФМ-матрицу. В отличие от стехиометрических манганитов, в анион-дефицитных манганитах существуют принципиальные ограничения на характерный размер кластеров, поскольку вблизи кислородных вакансий магнитное взаимодействие между соседними кластерами очень мало из-за большого ( $\sim 3.9$  Å) расстояния между ионами Mn и очень слабого прямого обменного взаимодействия. Концентрация вакансий  $\delta \sim 0.15$  приводит к заметной вероятности их обнаружения уже в 1-й и 2-й координатных сферах, содержащих 6 и 16 ионов кислорода соответственно.

Таким образом, в случае изотропного распределения кислородных вакансий, имеющего место в ромбоэдрической фазе  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ , можно оценить характерный размер ФМ-кластера порядка 1–2 расстояний Mn–O–Mn, т.е.  $\sim 4\text{--}8$  Å. Эта оценка сопоставима со значением размера ферромагнитных кластеров  $\sim 10$  Å, полученным из магнитных измерений [9]. Под давлением до 1 GPa наблюдалось некоторое увеличение объемной доли ФМ-кластеров,

занимают две неэквивалентные позиции: O1–4( $a$ ) (0, 0, 0.25) и O2–8( $h$ ) ( $x$ ,  $1/2 + x$ , 0),  $x \sim 0.782$  [18]. При этом имеется два типа разновалентных ионов марганца:  $\text{Mn}^{3+}$  (90%) и  $\text{Mn}^{2+}$ , а также два типа валентных связей и углов: Mn–O1 и Mn–O1–Mn ориентированы вдоль тетрагональной оси  $c$ ; Mn–O2 и Mn–O2–Mn расположены в плоскости  $ab$ . Кислородные октаэдры анизотропно вытянуты вдоль оси  $c$ , что проявляется в формировании разных длин связей:  $l_{\text{Mn--O1}} = 2.007(5)$  Å,  $l_{\text{Mn--O2}} = 1.946(5)$  Å (рис. 3). Эта ситуация приводит к

что, по-видимому, связано с усилением ферромагнитных сверхобменных взаимодействий и увеличением размеров ФМ-кластеров до предельно допустимого максимального значения, определяемого локальной геометрией распределения вакансий кислорода [20].

Наличие ян-теллеровских катионов  $\text{Mn}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $t_{2g}^3 e_g^1$  ( $S = 2$ ), входящих в состав стехиометрического соединения  $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ , обуславливает  $O'$ -орторомбическую ( $c/\sqrt{2} < a \leq b$ ) симметрию ( $Pbnm$ ,  $Z = 4$ ) его элементарной ячейки. Такой тип искажения элементарной ячейки объясняется кооперативным статическим эффектом Яна–Теллера и антиферродисторсионным упорядочением  $d_{z^2}$  орбиталей катионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Эффект Яна–Теллера заключается в уменьшении свободной энергии вырожденной электронной системы путем понижения ее симметрии в результате снятия вырождения электронных уровней. Необходимым условием для возникновения эффекта Яна–Теллера является наличие вырожденной электронной системы. Это могут быть ионы  $d^9$  и  $d^7$  в низкоспиновом и  $d^4$  в высокоспиновом состояниях. В случае ортоманганитов происходит снятие вырождения  $e_g$ -уровней  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрическом окружении анионов кислорода.

Для твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$  с  $x > 0.15$  концентрация ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  уменьшается ниже критического значения, и кооперативный статический эффект Яна–Теллера заменяется локальным динамическим. Разрушается также орбитальное упорядочение. Как следствие этого, элементарная ячейка приобретает  $O$ -орторомбическую ( $a < c/\sqrt{2} < b$ ) симметрию ( $Pbnm$ ,  $Z = 4$ ) [21]. Наблюдаемый концентрационный структурный фазовый переход от ромбоэдрической симметрии элементарной ячейки к тетрагональной, а не к  $O'$ -орторомбической указывает на отсутствие в системе  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$  при  $\delta > 0.15$  кооперативного статического эффекта Яна–Теллера и антиферродисторсионного упорядочения  $d_{z^2}$  орбиталей.

На отсутствие кооперативного статического эффекта Яна–Теллера и орбитального упорядочения указывает также незначительное различие длин связей  $\text{Mn}-\text{O1}$  и  $\text{Mn}-\text{O2}$  в тетрагональной фазе. Это различие составляет  $\sim 3.19\%$ , в то время как для ян-теллеровски искаженных решеток оно достигает  $\sim 10\%$  [22].

Настоящая работа была частично поддержана РФФИ (гранты № 10-02-90902 и № 11-02-90900).

1. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
2. M.B. Salamon, M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
3. C. Moreno, C. Munuera, S. Valencia, F. Kronast, X. Obradors, C. Ocal, Nano Lett. **10**, 3828 (2010).

4. С.В. Труханов, А.В. Труханов, А.Н. Васильев, Н. Szymczak, ЖЭТФ **138**, 236 (2010).
5. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51** 14103 (1995).
6. С.В. Труханов, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
7. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.А. Бобриков, В.Г. Симкин, А.М. Балагуров, Письма в ЖЭТФ **84**, 310 (2006).
8. N. Takeshita, C. Terakura, D. Akahoshi, Y. Tokura, H. Takagi, Phys. Rev. **B69**, 180405 (2004).
9. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maignan, Н. Szymczak, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
10. С.В. Труханов, В.В. Федотова, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, Н. Szymczak, ФТВД **16**, № 4, 103 (2006).
11. С.В. Труханов, Д.П. Козленко, А.В. Труханов, ФТВД **19**, № 2, 25 (2009).
12. С.В. Труханов, М.В. Бушинский, И.О. Троянчук, Г. Шимчак, ЖЭТФ **126**, 874 (2004).
13. V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, I.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov, A.P. Bulkin, V.A. Kudryashev, V.A. Trounov, Physica **B265**, 258 (1999).
14. В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко, ФТВД **1**, № 1, 56 (1991).
15. V.B. Zlokazov and V.V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
16. J. Rodriguez-Carvajal, Physica **B192**, 55 (1993).
17. D.P. Kozlenko, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko, V.I. Voronin, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6755 (2004).
18. D.P. Kozlenko, S.V. Trukhanov, E.V. Lukin, I.O. Troyanchuk, B.N. Savenko, The Eur. Phys. J. **B58**, 361 (2007).
19. F.J. Birch, J. Geophys. Res. **91**, 4949 (1986).
20. Д.П. Козленко, С.В. Труханов, Е.В. Лукин, И.О. Троянчук, Б.Н. Савенко, В.П. Глазков, Письма в ЖЭТФ **85**, 123 (2007).
21. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, Н.В. Пушкарев, Г. Шимчак, ЖЭТФ **122**, 356 (2002).
22. T. Chatterji, B. Ouladdiaf, P. Mandal, B. Bandyopadhyay, and B. Ghosh, Phys. Rev. **B66**, 054403 (2002).

С.В. Труханов, А.В. Труханов, Д.П. Козленко, А.Н. Васильев

## ВПЛИВ ВИСОКОГО ТИСКУ НА КРИСТАЛІЧНУ І МАГНІТНУ СТРУКТУРИ АНІОН-ДЕФІЦІТНОГО МАНГАНІТУ $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$

Методом нейтронної дифракції досліджено магнітну і кристалічну структури аніон-дефіцитного манганіту  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  у діапазоні тиску 0–5 GPa і температур 10–300 K. При температурі нижче  $T_f \sim 50$  K спостерігається магнітне фазове розширення, яке характеризується співіснуванням антиферомагнітних (АФМ) областей С-типу з областями спінового скла. Стан спінового скла є стабільним під тиском. Аналізуються причини і механізм формування магнітної структури аніон-дефіцитного манганіту  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$ .

**Ключові слова:** кристалічна і магнітна структури, манганіти, нейтронна дифракція, гідростатичний тиск



*S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, D.P. Kozlenko, A.N. Vasiliev*

## EFFECT OF HIGH PRESSURE ON CRYSTALLINE AND MAGNETIC STRUCTURES OF ANION-DEFICIENT MANGANITE $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$

Magnetic and crystalline structures of anion-deficient manganite  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  have been studied by neutron diffraction method at a pressure of 0–5 GPa and a temperature of 10–300 K. For a temperature under  $T_f \sim 50$  K the magnetic phase separation is observed which is characterised by the coexistence of antiferromagnetic regions of C-type and spin-glass regions. Under pressure, the spin-glass state is stable. Reasons and mechanisms for the formation of magnetic structure of anion-deficient manganite  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  are analysed.

**Keywords:** crystalline and magnetic structures, manganites, neutron diffraction, hydrostatic pressure

**Fig. 1.** Neutron diffraction spectra of anion-deficient solid solution  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  measured under normal (curve 1) and high (5 GPa) (curve 2) pressures for  $T = 290$  and 10 K (insert) processed by the Rietveld method. Parasite magnetic reflex at  $d = 5.09$  Å is due to the presence of a small ( $\sim 3\%$ ) amount of MnO impurity

**Fig. 2.** Pressure dependences of unit cell parameters of the tetragonal phase of anion-deficient solid solution  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  for  $T = 290$  K and their linear interpolation

**Fig. 3.** Pressure dependences of Mn–O1 (—●—) and Mn–O2 (—○—) bond lengths of the tetragonal phase of anion-deficient solid solution  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  for  $T = 290$  K and their linear interpolation

PACS: 73.63.Bd, 75.30.Cr, 71.30.+h, 75.75.+a

В.Т. Довгий, А.И. Линник, С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко,  
А.А. Новохацкая, Т.А. Линник, Н.В. Давыдейко, В.Н. Спиридонов

## ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАНГАНИТОВ La–Sr-СИСТЕМЫ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: linnikal@mail.ru

*Методом совместного осаждения с использованием многократного холодного изостатического прессования при давлении 1 GPa синтезированы однофазные нанопорошки манганита состава  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  со средним размером кристаллитов 30, 60 и 200 нм. Показано, что размер кристаллитов оказывает существенное влияние на электрические и магнитные свойства исследованных образцов – с уменьшением размера частиц увеличивается на порядки электросопротивление, существенно снижается температура Кюри и уширяются пики магнитной восприимчивости. Проведено сопоставление электрических и магнитных свойств компактированных и керамических образцов. Обнаружено, что компактированные образцы исходных порошков демонстрируют нормальный (обычный) магнитный гистерезис, в то время как керамические образцы, полученные спеканием «компактов» при 1270 K, проявляют «аномальный» магнитный гистерезис. Предложен механизм возникновения аномального гистерезиса.*

**Ключевые слова:** манганиты, нанокристаллиты, удельное сопротивление, магнитная восприимчивость, аномальный магнитный гистерезис

### 1. Введение

Исследование редкоземельных манганитов со структурой перовскита является важным направлением физики твердого тела. Эти соединения интересны в плане изучения взаимодействия между магнитными, электрическими и структурными параметрами в сильнокоррелированных системах [1–3]. Природа магнитных и электрических взаимодействий в этих материалах в настоящее время не полностью понятна и является предметом широких дискуссий.

С практической точки зрения они интересны как материалы, проявляющие колоссальное магнитосопротивление (КМС), которые можно использовать в качестве записывающих и считывающих устройств магнитной записи [4], высокочувствительных датчиков магнитного поля [5] и др. Переход от микро- к нанокристаллическим объектам исследования, осуществленный на рубеже столетий в области высоких технологий, привел к открытию качест-

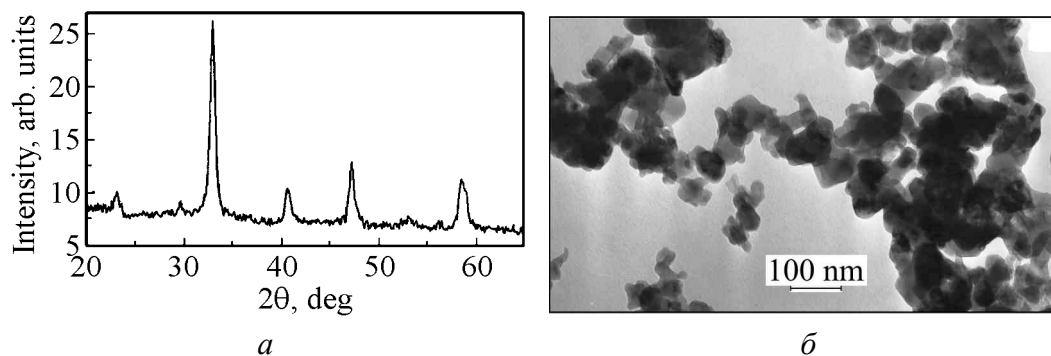
венно новых свойств материалов и реализации принципиально новых инженерных решений. Поэтому одним из важных направлений в современных исследованиях манганитов является изучение размерного эффекта с различными типами и содержанием легирующих элементов [6–9].

Целью настоящей работы было получение однофазных материалов с различными размерами кристаллитов, изучение влияния размера частиц на электрические и магнитные свойства и сравнение последних в компактированных и керамических образцах.

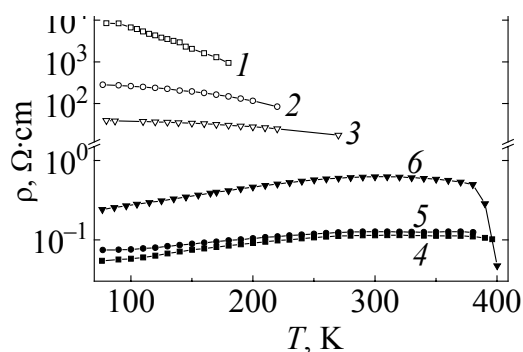
## 2. Методика получения и исследования образцов

Стронцийзамещенные манганиты лантана выделяются среди других манганитов наибольшими температурами Кюри при довольно высоких значениях магниторезистивного эффекта, что важно при практическом использовании этих материалов [4,10]. Дополнительным фактором, усиливающим возможности применения таких манганитов, является наличие в них избыточного марганца, приводящее к увеличению магниторезистивного эффекта [11].

Нанокристаллические образцы манганита состава  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  со средним размером кристаллитов 30 nm были получены методом совместного осаждения растворов нитратов лантана (марки Ч) и марганца (ЧДА) в растворе аммиака. Температура синтезирующего отжига составляла 870 K, время синтеза – 15 h. Полноту синтеза определяли методами рентгеноструктурного фазового и химического анализов. Рентгеновские исследования проводили на установке ДРОН-3 в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении (рис. 1,а). Перед съемкой спрессованные порошки тщательно растирали для повышения точности измерения. Результаты анализов не выявили других фаз, кроме перовскитной. Средний размер кристаллитов определяли по данным микрофотографий, полученных с использованием ТЕМ на приборе GEM-100CX (рис. 1,б). Далее материал был разделен на три части, две из которых подвергали термообработке при 1020 и 1270 K. Размер кристаллитов после термообработки был установлен по данным микрофотосъемки на электронном микроскопе JSM-6490LV. Средний размер кристаллитов в порошке, отожженном при 1020 K, составил 50–60 nm, а в отожженном при 1270 K – 200 nm.



**Рис. 1.** Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) образца манганита  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  со средним размером кристаллитов ~ 30 nm



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  компактированных (размер кристаллитов, nm: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 200) и керамических (получены спеканием «компактов» при температуре 1270 K, кривые 4–6) образцов манганита  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$

При синтезе материала применяли оригинальную методику, включающую многократное холодное изостатическое прессование при давлении  $P = 1$  GPa. Образцы для измерения магнитных и электрических свойств получали прессованием порошков при  $P = 1.2$  GPa. Спрессованные образцы отжигали при 620 K в течение 5 h для выравнивания кислородной нестехиометрии, что является общепринятой процедурой при получении манганитов. Отметим также, что после отжига образцы медленно охлаждали до комнатной температуры, что способствовало установлению рав-

новесного состояния по кислороду. Последующий контроль массы не показал ее изменений, что подтверждает стехиометрию образцов по кислороду. На втором этапе скомпактированные образцы дополнительно спекали 3 h при 1270 K с целью формирования керамики. Затем образцы вновь отжигали при 620 K. Как показала микрофотосъемка, после такой термообработки размер кристаллитов во всех образцах составил  $\sim 200$  nm. Отметим, что формирование керамики по данному методу происходит при температуре, значительно более низкой, чем для обычной твердотельной технологии.

Электросопротивление образцов измеряли стандартным четырехзондовым методом.

Начальную магнитную восприимчивость  $\chi$  как «компактов», так и спеченных образцов измеряли на индуктивно-частотной установке (рабочая частота 5 MHz) модуляционным методом (частота модулирующего магнитного поля 333 Hz, амплитуда – 4–10 Oe) [12].

Петли магнитного гистерезиса «компактов» и спеченных образцов записывали также с помощью индуктивно-частотной установки по изменению резонансной частоты  $\Delta F \propto \Delta M = f(H)$  [13] колебательного контура, в катушку которого помещали образец. Перемагничивание проводили в диапазоне от  $-2$  до  $+2$  kOe.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  «компактов» (кривые 1–3) и керамики (кривые 4–6). Кривые 1, 2, 3 соответствуют образцам с размером зерна 30, 60, 200 nm и демонстрируют резкое увеличение сопротивления с уменьшением размера кристаллитов. Наиболее вероятной причиной такого роста сопротивления является значи-

тельное увеличение числа межкристаллитных границ. Заметим также, что кривые 1–3 в температурном диапазоне 77–300 К проявляют полупроводниковый тип проводимости ( $\Delta\rho/\Delta T < 0$ ), который обусловлен туннельными переходами носителей заряда между кристаллитами.

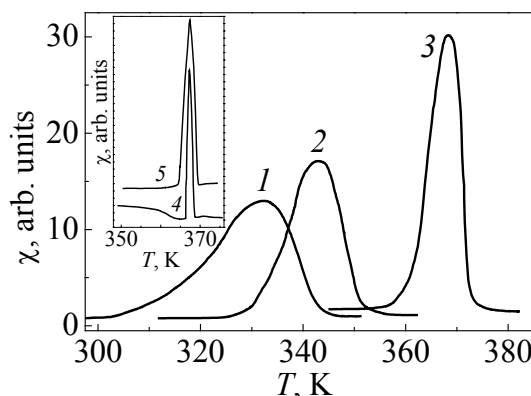
Возможными причинами большого увеличения сопротивления «компактов» при уменьшении размера кристаллитов могут быть следующие: 1) между кристаллитами существует только механический контакт, возникший после компактирования образцов, но отсутствуют переходные зоны, которые появляются за счет температурной диффузии при отжиге «компактов»; 2) на поверхности кристаллитов образуются «магнитно-мертвые зоны» – антиферромагнитные или парамагнитные слои. В работах [14,15] методами ЯМР и вторичной ионной масс-спектропии показано, что с уменьшением размера кристаллитов происходит перераспределение катионов между объемом кристаллита и его поверхностью. Это перераспределение является результатом поверхностной сегрегации за счет электростатических сил (поверхностный отрицательный заряд должен быть скомпенсирован слоем положительно заряженных ионов Sr и Mn), а также упругих сил кристаллической решетки, возникающих из-за различия ионных радиусов La и Sr.

Обнаружено, что для состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  поверхность кристаллитов (12 и 50–100 nm) характеризуется повышенным содержанием ионов Sr и Mn, а их концентрация зависит от размера кристаллитов. Немагнитный слой толщиной 2–4 nm может быть сформирован в результате увеличения концентрации Sr и Mn в поверхностном слое до значений, соответствующих антиферромагнитному состоянию.

Существенное изменение сопротивления наблюдается также для керамики. При этом кривые 4, 5, 6 соответствуют образцам с размером кристаллитов до спекания 30, 60, 200 nm. Поведение этих кривых свидетельствует о другой причине заметного уменьшения сопротивления, а именно о возникновении переходных зон между кристаллитами в результате диффузионных процессов при спекании компактированных образцов (керамизация). Из рис. 2 видно, что образцы с исходным размером зерна 30 и 60 nm, спрессованные в «компакты» и подвергнутые спеканию при 1270 К, испытывают гораздо большее изменение сопротивления, чем образцы с исходным размером кристаллитов 200 nm. Это объясняется более сильным воздействием диффузионных процессов ввиду большей площади соприкосновения наночастиц. Причем эффект будет тем заметнее, чем меньше исходный размер зерна (сравни кривые 1–3 и 4–6). Отметим, что в отличие от «компактов» (кривые 1–3), керамические образцы (кривые 4–6) в температурном диапазоне 77–300 К демонстрируют металлический тип проводимости ( $\Delta\rho/\Delta T > 0$ ) со спин-поляризованным дрейфом носителей заряда.

Для измерения магнитной восприимчивости образцы помещали в выносную катушку индуктивности автодина, которая находилась в температурной ячейке. Воздействие внешнего переменного магнитного поля (с частотой

330 Hz) приводит к изменению магнитного состояния образца, что является модулирующим сигналом для высокочастотной несущей автодина. Амплитуда этой модуляции пропорциональна магнитной восприимчивости исследуемого вещества ( $A \propto \chi$ ), поэтому ход кривой  $A = f(T)$  эквивалентен ходу температурной зависимости восприимчивости  $\chi(T)$  (рис. 3). Из рисунка видно, что величина  $\chi(T)$  существенно зависит от размера кристаллитов и с его увеличением дает все более узкий пик и сдвигается в сторону высоких температур. Более узкий пик  $\chi(T)$  для «компакта» с размером кристаллитов 200 nm свидетельствует о высокой однородности данного образца. Точка Кюри, определенная по правому склону пика  $\chi(T)$ , для этого образца составляет  $\sim 370$  K. По фазовой диаграмме системы La–Sr такое значение температуры Кюри соответствует составу с отношением La/Sr = 1.86, что согласуется с отношением La/Sr для исследуемого состава. Таким образом, результаты эксперимента подтверждают, что размер кристаллитов 200 nm превышает размер, для которого объект считается макроскопическим.



**Рис. 3.** Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  компактированных образцов манганита  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  с размером кристаллитов, nm: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 200. На вставке представлен вид  $\chi(T)$  для керамических образцов, полученных спеканием «компактов» с исходным размером кристаллитов, nm: 4 – 30, 5 – 200

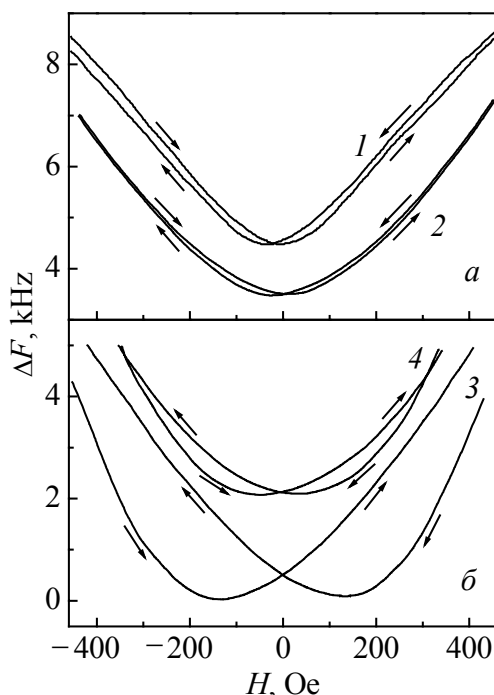
С другой стороны, сравнительно широкие пики  $\chi(T)$  для «компактов» с размером кристаллитов 60 nm и, особенно, 30 nm свидетельствуют о явном размерном эффекте. Температуры Кюри, определенные по правому склону данных пиков, дают значения соответственно 350 и 340 K, что заметно ниже 370 K, и подтверждают обнаруженный размерный эффект. Одной из возможных причин снижения температуры Кюри и уширения пиков восприимчивости является дисперсия размера кристаллитов, которая приводит к разным температурам Кюри для разных кристаллитов и, как следствие, уширению пиков  $\chi(T)$ . В работе [16] показано, что максимальное значение коэрцитивной силы для данного состава наблюдается при размере кристаллитов 60–70 nm, что говорит о достижении критического размера, при котором частица переходит в однодоменное состояние. При дальнейшем уменьшении размера кристаллитов снижается энергия одноосной анизотропии и возрастает роль тепловых флуктуаций, что приближает такие объекты к состоянию суперпарамагнетизма [17]. При этом с уменьшением размера частиц снижается температура Кюри. Таким образом, можно заключить, что уже при данных размерах кристаллитов проявляется размерный эффект.

Второй возможной причиной уменьшения температуры Кюри в «компактах» с зерном 30–60 nm является упоминавшееся выше сложное строение кристаллитов, состоящих из ферромагнитного ядра и антиферромагнитной (парамагнитной) оболочки [14,15]. При наномасштабных размерах частиц снижение концентрации Sr в центре кристаллита приводит к уменьшению содержания  $Mn^{4+}$ , а снижение концентрации Mn – к фрустрации косвенных обменных взаимодействий  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ . Эти причины, а также увеличенная степень неупорядоченности катионов в A-подрешетке [7] могут привести к снижению температуры Кюри в центре кристаллита. В то же время избыточная концентрация Sr и Mn на поверхности кристаллита приводит к образованию магнитно-нейтральной антиферромагнитной оболочки.

Дополнительное спекание компактированных образцов при температуре 1270 К оказалось достаточным, чтобы образцы перешли в состояние керамики. В частности, электросопротивление упало на порядки (см. рис. 2), а на зависимости  $\rho(T)$  наблюдается переход металл–полупроводник. На вставке рис. 3 показаны пики  $\chi(T)$  керамических образцов, полученных после спекания при 1270 К «компактов» с исходным размером кристаллитов 30 (4) и 200 nm (5). Видно, что оба пика  $\chi(T)$  наблюдаются при температуре 370 К и резко сужены. Такое совмещение точек Кюри легко объяснить, если учесть, что в результате спекания размер кристаллитов увеличился в обоих случаях до макроскопического, что для данного состава образцов и должно дать точку Кюри  $\sim 370$  К. Резкое уменьшение ширины пиков  $\chi(T)$  свидетельствует об очень высокой магнитной и структурной однородности исследованных керамик. Об этом же говорят температурные зависимости сопротивления в керамических образцах, проявляющие переход металл–полупроводник при той же температуре, т.е. наблюдается корреляция между спиновым и зарядовым состояниями.

Другой важный результат был получен в исследовании магнитного гистерезиса при перемагничивании компактированных и керамических образцов с начальным размером кристаллитов 30 и 200 nm. На рис. 4 для значений магнитного поля от –500 до +500 Ое при комнатной температуре приведены полевые зависимости изменений резонансной частоты  $\Delta F = f(H)$  колебательного контура, в катушку которого помещали образец. Величина отстройки частоты пропорциональна величине намагничивания образца ( $\Delta F \propto \Delta M$ ) или изменению энергии магнетика в магнитном поле, поэтому ход кривой  $\Delta F = f(H)$  эквивалентен ходу кривой намагничивания  $M = f(H)$ . Как видно, при перемагничивании «компактов» гистерезис носит нормальный характер – чтобы размагнитить образец после намагничивания в поле 2 кОе следует приложить поле обратного направления (см. рис. 4,а).

После спекания картина резко изменяется. В больших магнитных полях также наблюдается нормальный гистерезис. Однако в малых полях при размагничивании магнитный момент образцов достигает минимума в том же по направлению поле, что и при намагничивании (кривая размагничивания



**Рис. 4.** Изменение резонансной частоты измерительного контура  $\Delta F \propto \Delta M$  с компактированными (а) и керамическими (б) образцами манганита  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  при изменении магнитного поля. «Компакты» с размером кристаллитов, nm: 1 – 30, 2 – 200. Керамика получена спеканием «компактов» с исходным размером кристаллитов, nm: 3 – 30, 4 – 200. Стрелками показано направление изменения магнитного поля

идет ниже кривой намагничивания, см. рис. 4,б). Такой «аномальный» гистерезис наблюдался нами ранее на аналогичных образцах, но полученных по твердотельной технологии [13]. Появление «аномального» гистерезиса мы связываем с возникновением переходных зон между кристаллитами при спекании компактированных образцов. Эти зоны могут представлять собой неоднородные области с измененным по содержанию ионов составом по сравнению с самими кристаллитами, что приводит к различному направлению намагниченности в кристаллитах и переходных зонах и является причиной возникновения «аномального» магнитного гистерезиса. Возможный механизм такого поведения – взаимодействие (обменная анизотропия) между ферро- и антиферромагнитной фазами. Обменная анизотропия в пограничной области, разделяющей две фазы, приводит к сдвигу петли гистерезиса при намагничивании таких материалов в области низких температур [18].

#### 4. Заключение

Таким образом, вышеприведенные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Методом совместного осаждения при температуре 870 К удалось синтезировать однофазные образцы манганита состава  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  с минимальным размером кристаллитов 30 nm. При синтезе материала применялась оригинальная методика, включающая многократное холодное изостатическое прессование при давлении 1 GPa.

2. Установлено, что для компактированных образцов с уменьшением (от 200 до 30 nm) размера зерна заметно понижается (от 370 до 340 К) температура Кюри и на порядки увеличивается электросопротивление. Температур-



ная зависимость сопротивления в интервале 77–300 К имеет полупроводниковый характер для всех образцов.

3. Обнаружено, что дополнительное спекание «компактов» (керамизация образцов) при 1270 К приводит к увеличению размера кристаллитов до 200 nm, смещает точку Кюри в область высоких температур, на порядки уменьшает электросопротивление и изменяет характер температурной зависимости сопротивления в интервале 77–300 К с полупроводникового на металлический. При температуре  $\sim 370$  К зависимость  $\rho(T)$  испытывает переход металл–полупроводник.

4. Установлено, что при перемагничивании компактированные образцы проявляют нормальный гистерезис, а керамические – аномальный гистерезис как результат возникновения переходных зон между кристаллитами с отличным от ядра кристаллитов составом.

1. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин, УФН **171**, 121 (2001).
2. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
3. С.М. Дунаевский, ФТТ **46**, 193 (2004).
4. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
5. E.L. Brosha, R. Mukundan, D.R. Brown, F.H. Garzon, J.H. Visser, M. Zanini, Z. Zhou, E.M. Logotheris, Sensors and Actuators **B69**, 171 (2000).
6. N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, Y. Du, Phys. Rev. **B56**, 8138 (1997).
7. С.В. Труханов, А.В. Труханов, С.Г. Степин, H. Szymczak, C.E. Botez, ФТТ **50**, 849 (2008).
8. P. Dey, T.K. Nath, Phys. Rev. **B73**, 214425 (2006).
9. N. Das, P. Mondal, D. Bhattacharya, Phys. Rev. **B74**, 014410 (2006).
10. А.П. Носов, В.Г. Васильев, В.В. Устинов, Е.В. Владимирова, ФММ **93**, № 2, 27 (2002).
11. В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.Н. Варюхин, В.Н. Деркаченко, А.Д. Лойко, В.П. Дьяконов, X. Шимчак, А. Гладчук, Металлофиз. новейшие техн. **22**, № 12, 18 (2000).
12. В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.И. Каменев, В.К. Прокопенко, В.И. Михайлов, В.А. Хохлов, А.М. Кадомцева, Т.А. Линник, Н.В. Давыдейко, Г.Г. Левченко, Письма в ЖТФ **34**, вып. 24, 8 (2008).
13. В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.П. Пащенко, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, Н.В. Давыдейко, Письма в ЖТФ **29**, вып. 14, 81 (2003).
14. M.M. Savosta, V.N. Krivoruchko, I.A. Danilenko, V.Yu. Tarenkov, T.E. Konstantinova, A.V. Borodin, and V.N. Varyukhin, Phys. Rev. **B69**, 024413 (2004).
15. Т.Е. Константинова, Г.Е. Шаталова, В.А. Ступак, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, ФТВД **15**, № 4, 29 (2005).
16. С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко, В.Н. Варюхин, А.А. Новохацкая, ФНТ **36**, 452 (2010).
17. С.В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).
18. W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, Phys. Rev. **105**, 904 (1957).

*В.Т. Довгий, О.І. Лінник, С.Ю. Приліпко, Г.Я. Акімов, Ю.Ф. Ревенко,  
А.О. Новохацька, Т.О. Ліннік, Н.В. Давидейко, В.Н. Спиридонов*

## ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ МАНГАНІТІВ La–Sr-СИСТЕМИ

Методом сумісного осадження з використанням багатократного холодного ізостатичного пресування при тиску 1 GPa синтезовано однофазні нанопорошки манганіта складу  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  з середнім розміром кристалітів 30, 60 і 200 nm. Показано, що розмір кристалітів має істотний вплив на електричні і магнітні властивості досліджених зразків – із зменшенням розміру частинок збільшується на порядки електроопір, істотно знижується температура Кюрі, а також розширюються піки магнітної сприйнятливості. Проведено співставлення електричних і магнітних властивостей компактованих і керамічних зразків. Виявлено, що компактовані зразки початкових порошків демонструють нормальний (звичайний) магнітний гістерезис, тоді як керамічні зразки, отримані спіканням «компактів» при 1270 K, виявляють «аномальний» магнітний гістерезис. Запропоновано механізм виникнення аномального гістерезису.

**Ключові слова:** манганіти, нанокристаліти, питомий опір, магнітна сприйнятливість, аномальний магнітний гістерезис

*V.T. Dovgii, A.I. Linnik, S.Yu. Prylypko, G.Ya. Akimov, Yu.F. Revenko,  
A.A. Novohatskaya, T.A. Linnik, N.V. Davydeiko, V.N. Spiridonov*

## PECULIARITIES OF MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE La–Sr MANGANITES

Single-phase nanometric powders of manganite  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  with the average grain size 30, 60 and 200 nm were synthesized by method of co-precipitation of salts. The method of the multiple cold isostatic pressing at a pressure of 1 GPa was used for the synthesis. It is shown that the grain size significantly influences electric and magnetic properties of the samples under investigation. Electroresistance becomes several orders of magnitude more and the Curie temperature significantly decreases, and the magnetic susceptibility peaks become broader when grain size decreases. It is revealed that the compacts of initial powders show a normal (usual) magnetic hysteresis, while the ceramic samples obtained by sintering «compacts» at 1270 K show an «abnormal» magnetic hysteresis.

**Keywords:** manganites, nanocrystallites, specific resistance, magnetic susceptibility, abnormal magnetic hysteresis

**Fig. 1.** X-ray pattern (a) and microphoto (b) of manganite sample  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  with the average size of crystal grains ~ 30 nm

**Fig. 2.** Temperature dependences of specific resistance  $\rho$  of compacted (size of crystal grains, nm: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 200) and ceramic (obtained by sintering «compacts» at 1270 K, curves 4–6) manganite samples  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$

**Fig. 3.** Temperature dependences of initial magnetic susceptibility  $\chi$  for compacted manganite samples  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  with the size of crystal grains, nm: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 200. Insert shows a  $\chi(T)$  type for ceramic samples obtained by sintering «compacts» with the initial size of crystal grains, nm: 4 – 30, 5 – 200

**Fig. 4.** Change of resonant frequency of a measuring loop  $\Delta F \propto \Delta M$  with compacted (a) and ceramic (б) manganite samples  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  with magnetic field change. «Compacts» are with the size of crystal grains, nm: 1 – 30, 2 – 200. The ceramics was obtained by sintering «compacts» with the initial size of crystal grains, nm: 3 – 30, 4 – 200. The arrows show the direction of magnetic field change

PACS: 75.70.Kw, 75.70.-i, 77.80.Bh

Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, В.В. Смирнов

## РОЛЬ МАГНИТОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ОСОБЕННОСТЕЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ

Донецкий национальный университет  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина  
E-mail: postmaster@univ.donetsk.ua

*Экспериментально изучены сосуществование разных доменных фаз и фазовые переходы (ФП) в доменных структурах (ДС) феррит-гранатовых пленок. Для объяснения экспериментальных результатов использована концепция магнитостатического давления. Показана результативность применения последнего при изучении особенностей ДС.*

**Ключевые слова:** феррит-гранатовая пленка, доменная структура, фазовый переход, магнитостатическое давление

### 1. Введение

Доменные структуры магнетиков в течение многих лет являются объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований, вызванных интересами как фундаментальной науки, так и прикладной.

Особое место среди магнетиков занимают эпитаксиальные пленки ферритов-гранатов, большое разнообразие ДС которых обусловлено физическими свойствами материала пленки, а также воздействием магнитных полей и температуры. Пленки ферритов-гранатов привлекают внимание исследователей, во-первых, благодаря оптической прозрачности и, во-вторых, ввиду высокой чувствительности доменной структуры к воздействию внешних факторов: магнитных полей, температуры, механических напряжений, лазерного излучения и т.д. С применением эффекта Фарадея можно визуально наблюдать все процессы, происходящие в ДС при изменении температуры  $T$  или магнитного поля  $H$ : упорядочение и разупорядочение ДС, кинетику спонтанных и индуцированных полем ФП в доменной структуре и т.д.

Определенный вид ДС создает доменную фазу. Наблюдается сосуществование разных доменных фаз, например решетки ЦМД и полосовой структуры, спирального домена и решетки ЦМД. Нами изучены сосуществование разных доменных структур и фазовые переходы в них.

Феррит-гранатовая пленка – это термодинамическая система, в которой каждый домен можно рассматривать как отдельную частицу. Для объяснения экспериментальных результатов мы применяли термодинамический подход с

использованием химпотенциала (т.е. энергии, приходящейся на один домен) и концепцию магнитостатического давления. В результате появилась возможность провести сравнительную характеристику этих двух методов и выяснить, что концепция магнитостатического давления является более результативной при описании особенностей ДС. Цель данной работы – показать эффективность применения концепции магнитостатического давления при изучении сосуществования разных доменных фаз и фазовых переходов в ДС.

## 2. Образцы и методика исследований

Вид и поведение ДС при изменении температуры и магнитного поля зависят от выбранного кристаллографического направления пленки и условий формирования структуры. Учитывая это, необходимо хотя бы кратко описать образцы и методику экспериментальных исследований.

Нами изучены особенности ДС в феррит-гранатовых пленках разного химического состава, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на гадолиний-галлиевом гранате. Плоскость пленки перпендикулярна оси  $\langle 111 \rangle$ , фактор качества  $Q > 5$ . Исследования проведены на магнитооптической установке в температурном интервале  $90\text{ К} - T_N$  ( $T_N$  – температура Нееля). Визуальное наблюдение и фотографическую регистрацию ДС осуществляли с помощью эффекта Фарадея. В установке предусмотрена возможность воздействия на ДС магнитными полями, перпендикулярными плоскости пленки (т.е. вдоль кристаллографического направления  $\langle 111 \rangle$  исследуемых пленок): импульсным монополярным и полем смещения двух направлений. Приняты следующие направления: если вектор  $\mathbf{H}$  антипараллелен вектору намагниченности  $\mathbf{M}$  внутри ЦМД, то  $H > 0$ ; если параллелен, то  $H < 0$ . Диапазоны величин напряженности магнитного поля смещения  $H = 0 - 200\text{ Ое}$ , импульсного –  $H_{\text{imp}} = 0 - 60\text{ Ое}$  (импульс в форме меандра).

Поскольку при изменении температуры или магнитного поля в ДС происходят изменения, в основе которых лежат законы термодинамики, при экспериментальном изучении особенностей ДС необходимо знать ее начальное термодинамическое состояние, т.е. является ли исходная ДС термодинамически равновесной, или же она при данных значениях температуры и поля существует как метастабильная. В [1,2] созданы теоретические модели равновесных регулярных ДС: решетки ЦМД и полосовой структуры как функции характеристической длины пленки, намагниченности насыщения и напряженности внешнего магнитного поля. В результате стало возможным рассчитать параметры равновесной ДС. Например, для гексагональной решетки ЦМД, сформированной импульсным полем при отсутствии поля смещения, был получен параметр плотности упаковки  $y = d/a = 0.743$ , где  $d$  – диаметр ЦМД,  $a$  – период решетки [3].

В данной работе исследованы термодинамически равновесные ДС, способы формирования которых описаны в [4]. Основным фактором равновесности ДС можно считать число создаваемых доменов, при котором домен-

ной структуре соответствует состояние с минимальной энергией. Термодинамически равновесное число доменов в формируемой ДС можно получить в том случае, если на пленку действовать импульсным магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки, достаточно длительное время. Частоту, амплитуду и длительность импульса подбирают индивидуально. С ростом числа доменов уменьшается магнитостатическая энергия, но увеличивается энергия доменных границ. Когда между этими энергиями возникает такое соотношение, при котором свободная энергия ДС оказывается минимальной, мы получаем термодинамически равновесную ДС. При эксперименте критериями равновесности ДС являются два фактора: 1) ДС сохраняется неограниченно долго при сохранении условий формирования, т.е. температуры, поля смещения; 2) ДС можно вновь создать при тех же условиях с прежними параметрами. В работах [5,6] было показано экспериментально, что решетка ЦМД, сформированная импульсным полем в отсутствие поля смещения, имеет параметр порядка  $y = 0.74$ , что согласуется с результатами [1,2], и является равновесной только при температуре формирования  $T_f$ .

При изменении температуры пленки решетка сохраняется с прежними параметрами  $a$  и  $d$ , но она уже не является равновесной, так как ее энергия не соответствует минимуму.

### 3. Результаты и их обсуждение

Для объяснения результатов исследования сосуществования разных доменных фаз или ФП в ДС в работе используется концепция магнитостатического давления. Впервые эта концепция для решетки ЦМД была введена в работе [1], в которой ЦМД рассматриваются как частицы, обладающие одинаковым магнитным зарядом и расположенные в магнитной среде с противоположным зарядом. Между этими частицами действуют силы отталкивания. В результате благодаря центральным силам взаимодействия и создается решетка ЦМД. Таким образом, именно центральные силы взаимодействия между ЦМД создают магнитостатическое давление решетки  $P$ , введенное в [1] как величина удельной энергии, приходящаяся на единицу длины контура, охватывающего площадь данной ДС:  $P = -\partial U / \partial V$ , где  $U$  – магнитостатическая энергия решетки;  $V$  – объем, занимаемый решеткой; знак «–» указывает на то, что давление обусловлено отталкиванием частиц.

После преобразований [1]:

$$P = 6C(2\pi M_s)^2 \left(\frac{d}{a}\right)^4 \frac{h}{a}, \quad (1)$$

где  $a$  – период решетки,  $d$  – диаметр ЦМД,  $h$  – толщина пленки,  $M_s$  – намагниченность насыщения,  $C$  – константа.

По нашему представлению, магнитостатическое давление – это величина, численно равная силе, действующей на единицу площади поверхности, окружающей ДС (это сила магнитостатического происхождения, направленная

наружу по нормали к этой поверхности). Поскольку для равновесной решетки ЦМД  $y = d/a = 0.74$ , то ее магнитоэластическое давление имеет вид

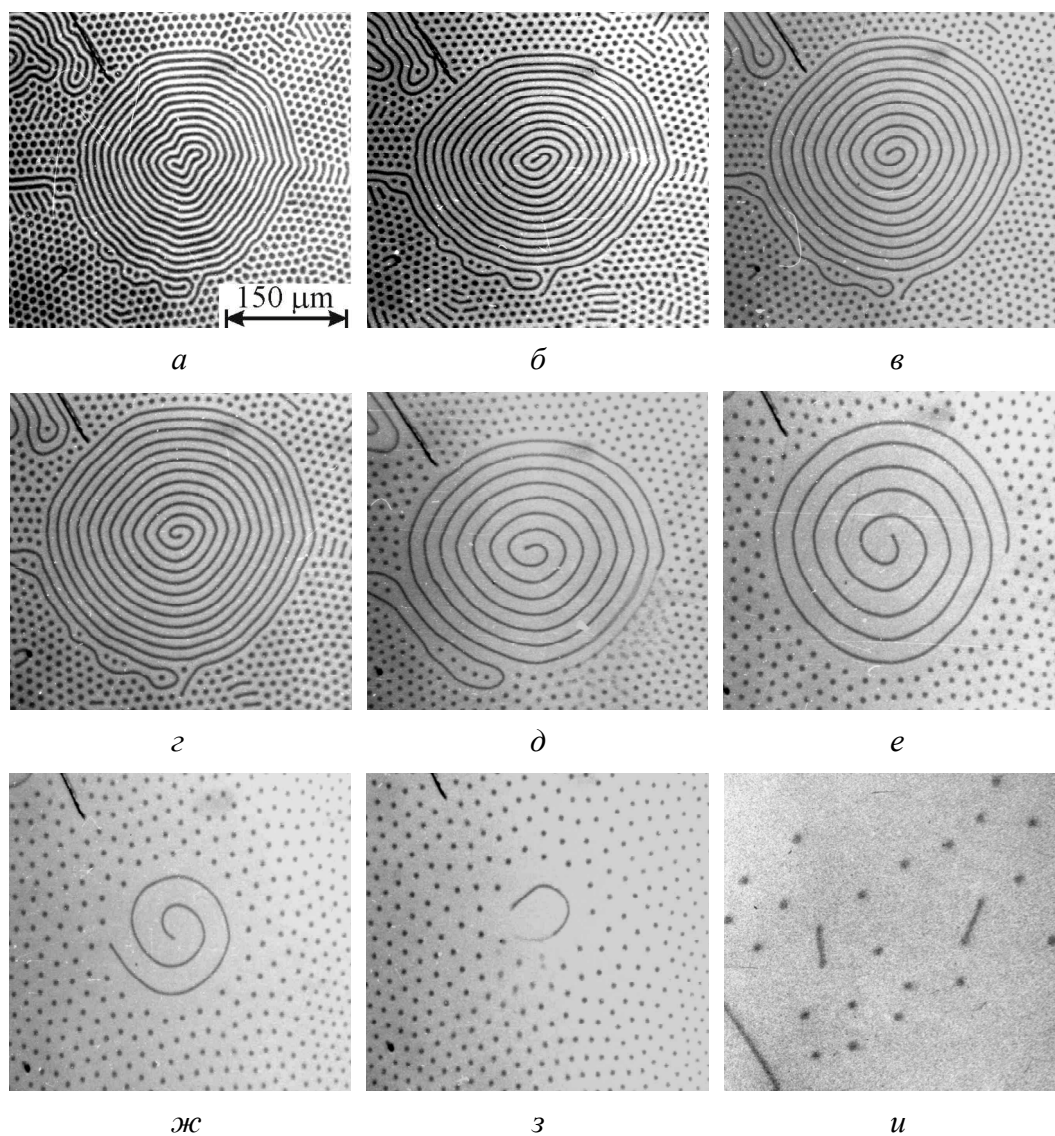
$$P = BM_s^2 \frac{h}{a}, \quad (2)$$

где  $B$  – константа.

### 3.1. Сосуществование спирального домена и решетки ЦМД

С целью изучения условий сосуществования двух доменных фаз рассмотрим влияние поля смещения на поведение ДС пленки состава  $(Y\text{SmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ .

Импульсным магнитным полем создается гигантский спиральный домен (СПД), окруженный решеткой ЦМД, затем поле выключается (рис. 1, а). Такая



**Рис. 1.** Влияние на спиральный домен поля смещения  $H$ , Ое:  $a - 0$ ,  $б - 60$ ,  $в - 75$ ,  $г - 90$ ,  $д - 105$ ,  $е - 112$ ,  $ж - 115$ ,  $з - 117$

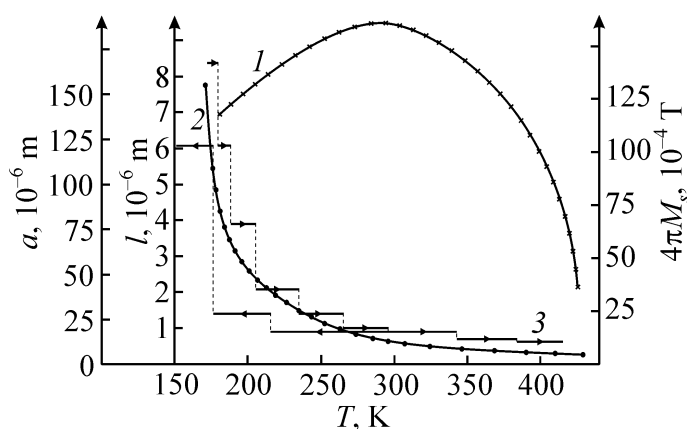
двухфазная система является равновесной при отсутствии поля смещения. Условие равновесия фаз – равенство их магнитостатических давлений. В [7] рассчитана полная энергия СпД, в [8] теоретически показано, что давление СпД повышается с увеличением его радиуса.

Если на ДС действовать полем  $H > 0$ , то диаметр ЦМД уменьшается, что согласно (1) приводит к уменьшению давления решетки. Следовательно, нарушается равновесие между спиралью и решеткой ЦМД. В результате внешний конец спирали отрывается, она начинает раскручиваться (рис. 1, д), уменьшается ее давление, и равновесие восстанавливается. При этом решетка ЦМД занимает освободившееся место. На рис. 1 зафиксирован процесс восстановления равновесия между спиралью и решеткой ЦМД при определенных величинах поля.

Таким образом, благодаря оптической прозрачности пленки с помощью эффекта Фарадея можно визуальнo наблюдать процесс уравнивания давлений. Это наглядный пример роли магнитостатического давления в сосуществовании разных доменных фаз.

### 3.2. Спонтанный фазовый переход в решетке ЦМД

Исследования проведены на пленке состава  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  ( $T_N = 437$  К, температура магнитной компенсации  $T_k = 120$  К). Температурные зависимости магнитных характеристик пленки представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности насыщения  $4\pi M_s$  (---), характеристической длины  $l$  (—•—) и параметра решетки ЦМД  $a$  (—) пленки  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$

Решетка ЦМД, сформированная при температуре  $T_f$ , сохраняется в некотором температурном интервале (хотя при других температурах является уже неравновесной), на границах которого происходят ФП первого рода. Например, решетка, сформированная при  $T_f = 300$  К, сохраняется при понижении температуры до 215 К и при повышении до 345 К (рис. 2). Вновь сформированные решетки ЦМД, в свою очередь, сохраняются при изменении температуры в некотором интервале. При температуре ФП период решетки изменяется скачком (рис. 2, кривая 3).

Фазовые переходы, происходящие при понижении и повышении температуры, отличаются своим характером. Наличие гистерезиса и характер ФП



определяются температурной зависимостью характеристической длины пленки (рис. 2, кривая 2). При приближении к точке компенсации (понижение  $T$ ) в решетке происходит ФП с уменьшением числа доменов в новую решетку с большими параметрами. На рис. 3, *а, б, в* показан такой переход (решетки *а* в решетку *в*). Нам удалось зафиксировать кинетику этого перехода (рис. 3, *б*). На снимке видно, что одни домены уменьшаются в размере и исчезают, а оставшиеся домены увеличиваются.

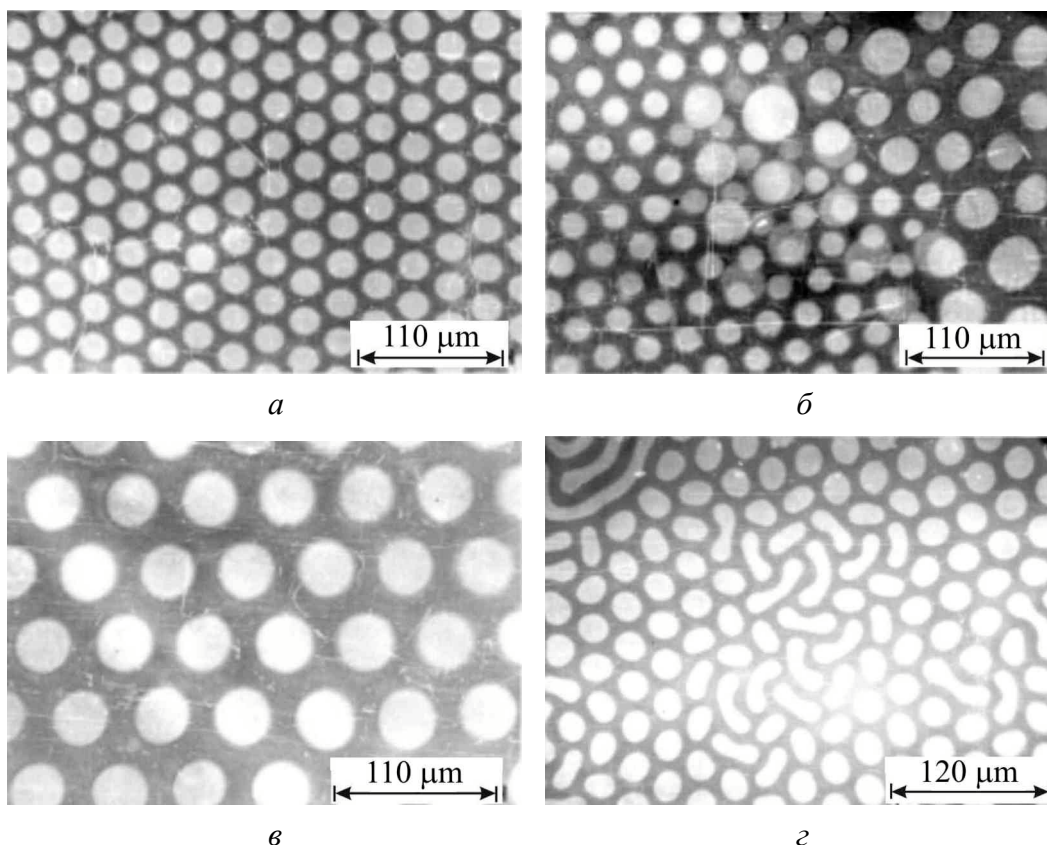
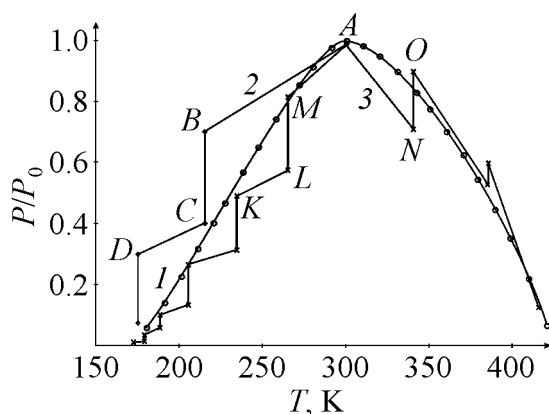


Рис. 3. Виды ДС пленки  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  при  $T$ , К: *а* – 215, *б* – 175, *в* – 175, *г* – 232

При удалении от  $T_k$  в решетке происходит ФП первого рода с сохранением числа доменов в двухфазную систему, состоящую из разделенных стрипами блоков новой решетки с меньшими параметрами (рис. 3, *г*).

С учетом экспериментальных данных по формулам (1) и (2) вычислены магнитостатические давления как равновесных решеток ЦМД, сформированных при каждой точке температуры, так и неравновесных, т.е. стабильных в исследуемом температурном интервале. На рис. 4 представлены температурные зависимости относительных величин давлений этих решеток. По этим кривым можно проследить, что происходит с давлением ДС при ФП.

Рассмотрим ФП в решетке при приближении к температуре  $T_k$  (рис. 2, 4). Решетка, сформированная при 300 К, является равновесной, и ее  $P/P_0 = 1$  (рис. 4, точка *А*). При понижении температуры решетка сохраняется в интервале



**Рис. 4.** Температурные зависимости  $P/P_0$  решеток ЦМД пленки  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ : 1 – для равновесных решеток ЦМД; 2, 3 – для решеток ЦМД, стабильных в некотором температурном интервале соответственно при приближении к точке магнитной компенсации и удалении от  $T_k$

температур 300–215 К, при этом ее давление падает за счет уменьшения  $M_s$  (см. формулу (1)) (отрезок  $AB$ ). Тем не менее в точке  $B$  давление этой решетки значительно больше давления равновесной решетки, соответствующей 215 К (точка  $C$ ). Решетка с прежними параметрами оказывается энергетически невыгодной. Поскольку характеристическая длина пленки  $l$  при приближении к  $T_k$  растет, а для равновесной решетки параметр  $y = \text{const}$ , должны расти значения  $a$  и  $d$ , что возможно лишь при уменьшении числа доменов. Поэтому большое магнитостатическое давление способствует коллапсу части доменов (отрезок  $BC$ ), в результате чего происходит ФП к равновесной решетке ЦМД с большими параметрами.

Рассмотрим ФП в решетке ЦМД при удалении от температуры  $T_k$ . Например, равновесная решетка, сформированная при 232 К (точка  $K$ ), сохраняется в температурном интервале 232–265 К. При этом давление ее увеличивается (отрезок  $KL$ ), но при 265 К оно значительно меньше давления равновесной решетки, соответствующей этой температуре (точка  $M$ ). Для равновесной решетки при росте  $M_s(T)$  повышается и  $P(T)$ . Поскольку при равновесии  $y = \text{const}$ , с уменьшением  $l$  уменьшается как период решетки, так и диаметр ЦМД, т.е. число доменов должно расти. Но для возникновения новых доменов необходима затрата добавочной энергии, например энергии импульсного магнитного поля. Поэтому число доменов сохраняется, и возникают блоки решетки ЦМД с меньшими параметрами при  $y = \text{const}$ , а все пространство между ними занимают страйпы, образовавшиеся из оставшихся вне блоков ЦМД. Такое соотношение между давлениями решеток способствует росту объема, занимаемого страйпами. Давление такой ДС меньше давления равновесной решетки ЦМД при этой температуре (точка  $L$ ). Когда импульсным полем из страйпов создается дополнительное число ЦМД, решетка переходит в равновесное состояние (точка  $M$ ).

### Выводы

На механизм ФП при приближении к точке компенсации оказывают влияние два вида давления: магнитостатическое давление решетки ЦМД и давление внутри ЦМД. При приближении к температуре  $T_k$  увеличивается

характеристическая длина пленки, т.е. растет поверхностная плотность энергии доменных границ ЦМД ( $\sigma = 4\pi M_s^2 l$ ). Силы поверхностного натяжения создают внутри ЦМД давление (подобно давлению внутри мыльного пузыря), которое обратно пропорционально диаметру домена. Роль магнито-статического давления решетки ЦМД сводится к тому, что, будучи больше равновесного, оно, в свою очередь, приводит к сжатию и исчезновению части доменов до тех пор, пока давление не уменьшится до равновесной величины.

В механизме ФП при удалении от температуры  $T_k$  основную роль играет магнито-статическое давление решетки ЦМД. Будучи меньше равновесного, оно позволяет части ЦМД увеличить свои размеры. Ввиду анизотропии давления решетки эти ЦМД растут, вытягиваются в страйпы вдоль направления  $\langle 112 \rangle$ , т.е. ЦМД являются зародышами новой фазы – страйпов. При этом давление оставшейся решетки ЦМД повышается до равновесной величины. Как показано в [9,10], сосуществующие фазы решетки ЦМД и страйп-доменов находятся в равновесии, если в точке перехода равны их магнито-статические давления. Из всего вышесказанного видно, что характер ФП в решетках ЦМД определяется магнито-статическим давлением решетки.

Таким образом, магнито-статическое давление не только позволяет понять механизм ФП перехода в решетке ЦМД, но и определяет характер этого перехода. Что касается сосуществования доменных фаз, то результат действия магнито-статического давления можно визуально наблюдать на примере спирали и решетки ЦМД. Да и сам гигантский СпД является равновесным и устойчивым в отсутствие магнитного поля только потому, что его стабилизирует решетка ЦМД, т.е. его удерживает магнито-статическое давление решетки.

1. В.Г. Барьяхтар, Ю.И. Горобец, Цилиндрические магнитные домены и их решетки, Наукова думка, Киев (1988).
2. А.Н. Богданов, Д.А. Яблонский, ФТТ **22**, 680 (1980).
3. А. Эшенфельдер, Физика и техника цилиндрических магнитных доменов, Мир, Москва (1983).
4. А. с. 1341681 СССР, МКИ<sup>4</sup> G 11 C 11/14, Способ формирования решетки цилиндрических магнитных доменов в магнитоодноосной пленке, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Г.С. Ярош, Оpubл. 30.09.87, Открытия. Изобрет. № 36 (1987), с. 235.
5. В.Г. Барьяхтар, Э.А. Завадский, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, ФТТ **26**, 2381 (1984).
6. Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Препринт ДонФТИ-86-2(110), Донецк (1986).
7. К.В. Ламонова, Ю.А. Мамалуй, ФТВД **7**, № 2, 82 (1997).
8. Ju.A. Mamalui, K.V. Lamonova, E.N. Soika, J. Phys IV France **8**, 393 (1998).
9. V.A. Zablotskii, Ju.A. Mamalui, Mod. Phys. Lett. **9**, 1352 (1995).
10. В.А. Заблоцкий, К.В. Ламонова, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, ФТВД **6**, № 2, 34 (1996).

Ю.О. Мамалуй, Ю.А. Сірюк, В.В. Смірнов

## РОЛЬ МАГНІТОСТАТИЧНОГО ТИСКУ ПРИ ВИВЧЕННІ ОСОБЛИВОСТЕЙ ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ

Експериментально вивчено співіснування різних доменних фаз та фазові переходи у доменних структурах ферит-гранатових плівок. Для пояснення експериментальних результатів використано концепцію магнітостатичного тиску. Показано результативність застосування магнітостатичного тиску під час вивчення особливостей доменної структури.

**Ключові слова:** ферит-гранатова плівка, доменна структура, фазовий перехід, магнітостатичний тиск

*Ju.A. Mamalui, Ju.A. Siryuk, V.V. Smirnov*

## THE ROLE OF MAGNETOSTATIC PRESSURE AT STUDYING THE PECULIARITIES OF DOMAIN STRUCTURE

The coexistence of different domain phases and phase transitions in domain structures of the ferrite-garnet films have been experimentally studied. The concept of magnetostatic pressure is used to explain the experimental data. The effectiveness of using the magnetostatic pressure to study the peculiarities of domain structure has been shown.

**Keywords:** ferrite-garnet film, domain structure, phase transition, magnetostatic pressure

**Fig. 1.** Spiral domain influenced by displacement field  $H$ , Oe:  $a - 0$ ,  $b - 60$ ,  $c - 75$ ,  $d - 90$ ,  $e - 105$ ,  $f - 112$ ,  $g - 115$ ,  $h - 117$

**Fig. 2.** The temperature dependences of saturation magnetization  $4\pi M_s$  ( $-x-$ ), characteristic length  $l$  ( $-●-$ ) and bubble lattice parameter  $a$  ( $-$ ) of  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  film

**Fig. 3.** Types of DS in  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  film at  $T$ , K:  $a - 215$ ,  $b - 175$ ,  $c - 175$ ,  $d - 232$

**Fig. 4.** The temperature dependences of  $P/P_0$  of bubble lattice in  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  film: 1 – for equilibrium bubble lattices; 2, 3 – for bubble lattices stable in some temperature range (at approaching the point of magnetic compensation and at a distance from  $T_k$ , accordingly)

PACS: 05.70.Fh, 62.20.Dc, 81.30.Kf, 83.10.Tv

А.А. Косогор, В.А. Львов

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СПЛАВА Ti–Ni ПОД ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
пр. Глушкова, 2, г. Киев, 03022, Украина

*В рамках теории фазовых переходов Ландау исследовано влияние гидростатического давления на фазовый переход охлаждаемого сплава Ti–Ni из кубической фазы в ромбоэдрическую. Показано, что давление величиной в 1 GPa повышает деформацию сплава, характеризующую фазовый переход, на 20%, а температуру фазового перехода – на 4 K. При приложении давления упругий модуль сдвига кубической фазы уменьшается, а ромбоэдрической – увеличивается. Все полученные результаты указывают на стабилизацию ромбоэдрической фазы давлением.*

**Ключевые слова:** гидростатическое давление, мартенситное превращение, модуль упругости

### Введение

Целому ряду металлических сплавов присущи сверхупругость и память формы (см., напр., [1]). Эти свойства обусловлены тем, что при охлаждении таких сплавов наблюдаются мартенситные превращения (МП), т.е. фазовые переходы первого рода, сопровождающиеся спонтанной деформацией кристаллической решетки. Особое значение придается сплавам Ti–Ni ввиду их использования в медицине и инженерии [1]. При охлаждении сплава Ti–Ni до температур ниже 300 K в нем происходит МП аустенитной (кубической) фазы B2 в мартенситную (ромбоэдрическую) R-фазу [2]. Спонтанная деформация этого МП достаточно мала (~ 1%), что позволяет описывать его в рамках теории фазовых переходов Ландау, считая параметром порядка компоненты тензора деформации.

### Ферроэластическая модель мартенситного фазового перехода

С точки зрения теории фазовых переходов МП представляет собой ферроэластический фазовый переход, сопровождающийся спонтанной деформацией сдвигового типа (см. работу [3] и ссылки в ней). Рассмотрим кубическую кристаллическую решетку с осями симметрии четвертого порядка, направленными вдоль координатных осей. Сдвиговая деформация решетки, понижающая ее симметрию от кубической до ромбоэдрической, характеризуется

недиагональными компонентами тензора деформаций  $\varepsilon_{zy} = \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{xy} \equiv \varepsilon$ , а фазовый переход  $B2 \rightarrow R$  описывается путем минимизации потенциал Гиббса, разложенного в ряд по степеням величины  $\varepsilon$ . Разложение представляется в виде

$$G = \frac{1}{2}c_1u^2 + 6C_{44}\varepsilon^2 + \frac{3}{2}a_3u\varepsilon^2 + a_5\varepsilon^3 + \frac{3}{4}b\varepsilon^4 + b_8u\varepsilon^3 - 3Pu, \quad (1)$$

где величина  $3u = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$  представляет собой относительное изменение объема кристалла;  $c_1 \equiv 9B$  – модуль всестороннего сжатия;  $C_{44}$  – модуль сдвига кубической фазы; коэффициенты  $a_3$ ,  $a_5$ ,  $b_8$  и  $b$  – линейные комбинации упругих модулей второго, третьего и четвертого порядков, введенные в рассмотрение в [3,4];  $P$  – приложенное к кристаллу давление.

Условие  $\partial G/\partial u = 0$  позволяет выразить изменение объема через сдвиговую деформацию и давление:

$$u = -\frac{1}{2c_1}(a_3\varepsilon^2 + 2b_8\varepsilon^3 - 6P). \quad (2)$$

Подставляя найденное выражение в разложение (1), приходим к выводу, что учет гидростатического давления сводится к перенормировке коэффициентов

$$\begin{aligned} C_{44}(T) &\rightarrow C_{44}(T, P) = C_{44}(T) + 3a_3P/c_1, \\ a_5 &\rightarrow a_5(P) = a_5 + 3b_8P/c_1. \end{aligned} \quad (3)$$

Условие  $\partial G/\partial \varepsilon = 0$  приводит к такому уравнению для нахождения равновесной величины сдвиговой деформации:

$$\varepsilon \left[ 12C_{44}(T, P) + 3a_5(P)\varepsilon + 3b\varepsilon^2 \right] = 0. \quad (4)$$

При любой величине давления уравнение (4) имеет тривиальное решение  $\varepsilon = 0$ , поскольку кубическая фаза кристалла сохраняет свою симметрию при всестороннем сжатии. Нетривиальное решение этого уравнения определяет величину сдвиговой деформации, возникающей в ходе МП охлаждаемого под давлением сплава, и имеет вид

$$\varepsilon_0(T, P) = -(a_5(P)/2b) \left( 1 + \sqrt{1 - 4C_{44}(T, P)/c_R} \right), \quad (5)$$

где  $c_R(P) = a_5^2(P)/4b > 0$ . Температура потери устойчивости ромбоэдрической фазы определяется уравнением  $C_{44}(T_1, P) = c_R(P)/4$ , а аустенитной –  $C_{44}(T_2, P) = 0$ .

При наличии сдвигового напряжения  $\sigma$  уравнение (4) принимает вид

$$\varepsilon \left[ 12C_{44}(T, P) + 3a_5(P)\varepsilon + 3b\varepsilon^2 \right] - 6\sigma = 0, \quad (6)$$

а его решение представимо суммой  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \tilde{\varepsilon}$ , где  $\tilde{\varepsilon}$  – обусловленная напряжением добавка к спонтанной деформации  $\varepsilon_0$ . Подставляя суммарную деформацию в уравнение (6) и линеаризуя его по малой величине  $\tilde{\varepsilon}$ , получаем приближенное уравнение  $\sigma = 2C_{e1}(T, P)\tilde{\varepsilon}$ , где

$$C_{el}(T, P) = C_{44}(T, P) + \frac{1}{2}a_5(P)\varepsilon_0(T, P) + \frac{3}{4}b\varepsilon_0^2(T, P). \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что в кубической фазе модуль сдвига  $C_{el}(T, P)$  равен  $C_{44}(T, P)$ , а в мартенситной фазе его величина зависит от величины деформации, возникающей при фазовом переходе. С помощью уравнения (4) исключаем величину  $C_{44}(T, P)$  из выражения (7) и получаем явную связь между сдвиговым модулем ромбоэдрической мартенситной фазы и величиной деформации МП:

$$C_{el}(T, P) = \frac{1}{4}a_5(P)\varepsilon_0(T, P) + \frac{1}{2}b\varepsilon_0^2(T, P). \quad (8)$$

Найденные выше формулы (3), (5) и (8) позволяют решить две задачи, а именно определить величину упругого модуля мартенситной фазы по величине деформации МП (прямая задача) либо восстановить зависимости деформации МП от температуры и давления по известной температурной зависимости модуля сдвига (обратная задача), если известны численные значения параметров модели. Пример решения прямой задачи для МП кубически-тетрагонального типа описан в [5]. Решение обратной задачи приведено ниже для МП типа  $B2 \rightarrow R$ , экспериментально исследованного в [2].

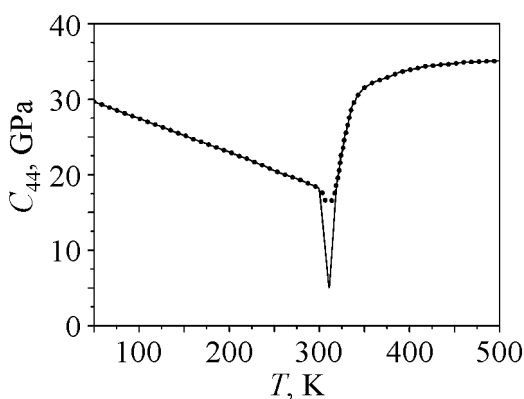
#### Численная оценка параметров модели для сплава Ti–Ni

Из выражения (5) следуют условия  $\varepsilon(T_2) = 2\varepsilon(T_1) = -a_5/b$ , позволяющие выразить коэффициенты разложения (1) через экспериментально измеряемые величины деформации и упругого модуля следующим образом:

$$b = -a_5\varepsilon(T_2) = 16C_{44}(T_1)/\varepsilon^2(T_2). \quad (9)$$

Подстановка соотношений (9) в выражение (8) приводит к условию

$$C_{el}(T_2, P) = 4C_{44}(T_1, P). \quad (10)$$



**Рис. 1.** Экспериментальная температурная зависимость модуля сдвига сплава Ti–Ni (····) и ее аппроксимация (—), использованная для моделирования влияния давления на характеристики МП

Измеренная в [2] температурная зависимость модуля  $C_{44}$  для сплава Ti–Ni показана на рис. 1. Она может быть использована для решения обратной задачи, если доопределить ее в интервале  $T_2 < T < T_1$  так, чтобы выполнялось условие (10). Из эксперимента следует, что  $T_1 = 311$  К,  $T_2 = 300$  К и  $C_{44}(T_2) = 18.2$  ГПа. Принимая во внимание найденные из экспериментов значения  $\varepsilon_{[111]} = 2\varepsilon \approx -1\%$  [6] и  $\Delta V/V \approx 0.5 \cdot 10^{-3}$  [4], находим величины  $a_5(0) = 1.45 \cdot 10^4$  ГПа,  $b = 2.9 \cdot 10^7$  ГПа и  $a_3/c_1 = 4.4$  (подробности см. в [4]).

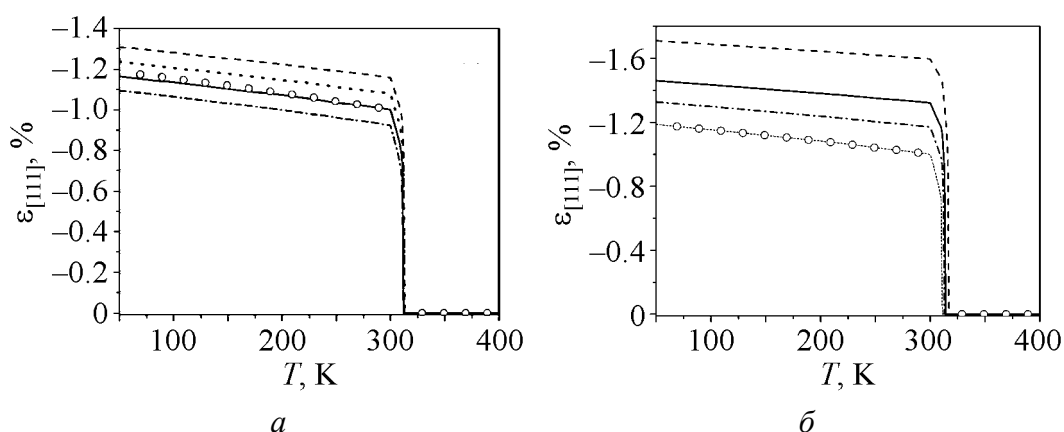
Указанные величины позволяют однозначно описать МП монокристаллического образца под действием одноосной механической нагрузки [5], а задача о МП под гидростатическим давлением оказывается более сложной, поскольку в нее входит неизвестное отношение  $b_8/c_1$ . Можно предположить, что отношения  $a_5/b$  и  $a_3/b_8$  равны по порядку величины. Тогда из (9) следует оценка  $|b_8/c_1| \sim -(a_3/c_1)\varepsilon^{-1}(T_2) \approx 900$ . Влияние давления на МП промоделировано ниже для разных значений отношения  $b_8/c_1$ .

### Влияние гидростатического давления на мартенситное превращение

В основе теории фазовых переходов лежит понятие параметра порядка (ПП), который в данном случае равен деформации  $\varepsilon_{[111]}$ . Поэтому прежде всего опишем влияние давления на величину  $\varepsilon_{[111]}$ , используя в ходе компьютерных расчетов численные значения, полученные выше для сплава Ti–Ni.

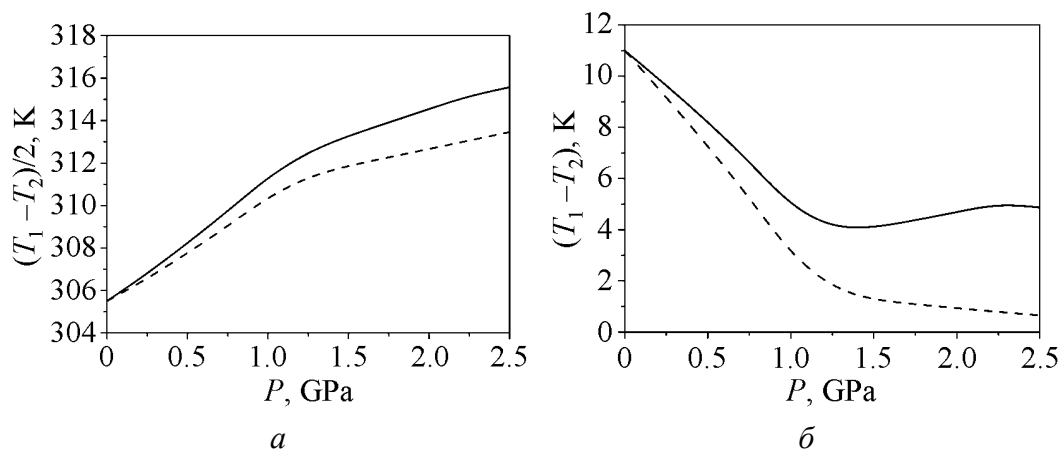
При положительных значениях отношения  $X \equiv b_8/c_1$  давление величиной в 1 GPa заметно влияет на температурные зависимости ПП, причем может как повышать, так и понижать абсолютную величину ПП (рис. 2, а). Однако это влияние гораздо сильнее проявляется при отрицательных значениях  $X$  (рис. 2, б). При  $X = -900$  давление, равное 1 GPa, меняет величину ПП приблизительно на 20%, а при  $X = 900$  практически не влияет на эту величину (см. сплошные линии на рис. 2). Этот факт может послужить основой для экспериментального определения знака неизвестного параметра  $X$ .

В реальных экспериментах измеряют обусловленное давлением изменение температуры МП (см., напр., [4]). Эта температура может быть аппроксимирована величиной  $(T_1 + T_2)/2$ , представленной на рис. 3, а. Видно, что для сплава Ti–Ni изменение температуры МП в среднем равно 4 K/GPa.



**Рис. 2.** Температурные зависимости деформации сплава в ходе МП при разных значениях параметра  $X$  (а) и давления (б): а –  $P = 1$  GPa,  $X = 0$  (----), 450 (····), 900 (—), 1350 (— · — · —); б –  $X = -900$ ,  $P = 0.5$  GPa (— · — · —), 1 (—), 2 (----); —○— — величины деформации при  $P = 0$

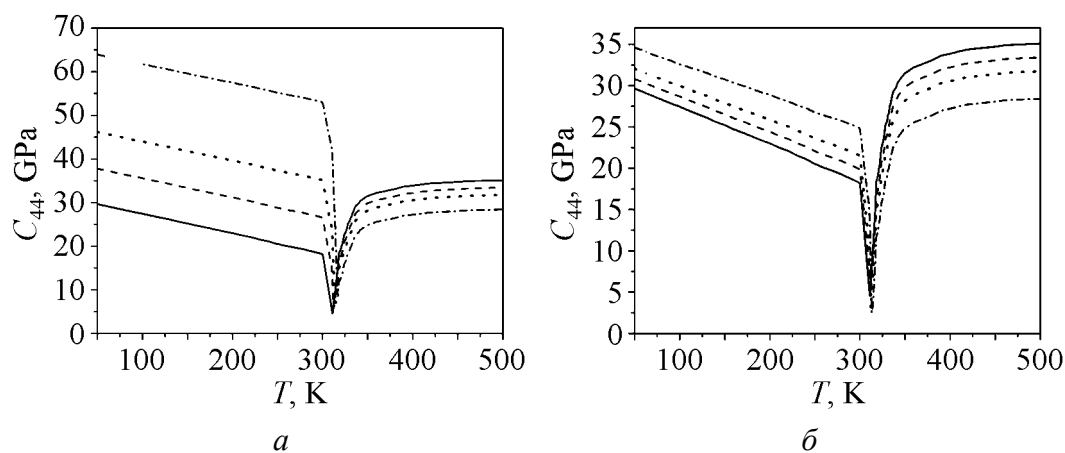




**Рис. 3.** Зависимости температуры МП (а) и температурного интервала сосуществования фаз (б) от давления: —  $X = -900$ , ----  $X = 900$

Ширина области сосуществования фаз (разность  $T_1 - T_2$  температур начала и конца МП) также зависит от давления, причем при положительном значении  $X$  она монотонно убывает до значений, малых по сравнению с начальным (т.е. измеренным в отсутствие давления). При отрицательном  $X$  ширина температурного интервала МП меняется не столь сильно и притом немонотонно.

Ферроэластическая модель позволяет описать изменение модуля  $C_{44}$  под давлением. Измерение этого модуля в мартенситной фазе представляет собой трудную задачу даже в отсутствие давления. В то же время изменение данного модуля заметно сказывается на температурной зависимости теплоемкости и других тепловых свойствах сплавов, что обуславливает важность расчета функции  $C_{44}(T, P)$ . Результаты расчета приведены на рис. 4, который показывает, что давление чрезвычайно сильно изменяет величину сдвигового модуля при  $X < 0$  и гораздо меньше – при  $X > 0$ . В частности, при  $X < 0$  давление величиной в 2 ГПа приводит к увеличению упругого модуля более чем в 2 раза.



**Рис. 4.** Температурные зависимости модуля сдвига под влиянием давления  $P$ , ГПа: — 0, ---- 0.5, .... 1, -.-.- 2; а  $X = -900$ , б  $X = 900$

Приведенные выше теоретические результаты могут быть использованы не только для анализа экспериментов по влиянию на МП приложенного к сплаву давления. Недавно было показано, что процесс старения сплавов влияет на их МП подобно давлению [7], и введено понятие внутреннего давления, возникающего в этом процессе. Выполненный в данной работе теоретический анализ показывает, что поскольку в экспериментах по старению сплавов зафиксированы изменения температуры и спонтанной деформации МП [8], величина внутреннего давления может быть оценена путем сопоставления этих изменений с изменениями, обусловленными гидростатическим сжатием.

1. *S-P. Hannula, O. Söderberg, T. Jämsä, V.K. Lindroos*, Adv. Sci. Technol. **49**, 109 (2006).
2. *T.M. Brill, S. Mittelbach, W. Assmus, M. Müllner and B. Lüthi*, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 9621 (1991).
3. *E.V. Gomonaj, V.A. L'vov*, Phase Transitions **47**, 9 (1994).
4. *V.A. Chernenko, V.A. L'vov*, Phil. Mag. **A73**, 999 (1996).
5. *V.A. L'vov, N. Glavatska, I. Aaltio, O. Söderberg, I. Glavatskyi, S-P. Hannula*, Acta Mater. **57**, 5605 (2009).
6. *K. Otsuka, X. Ren*, Prog. Mater. Sci. **50**, 511 (2005).
7. *V.A. L'vov, A. Kosogor, O. Söderberg, S-P. Hannula*, Mater. Sci. Forum **635**, 13 (2010).
8. *K. Otsuka, X. Ren*, Mat. Sci. Eng. **A312**, 207 (2001).

*A.O. Kosogor, V.A. L'vov*

## МОДЕЛЮВАННЯ МАРТЕНСИТНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ СПЛАВУ Ti–Ni ПІД ГІДРОСТАТИЧНИМ ТИСКОМ

В рамках теорії фазових переходів Ландау досліджено вплив гідростатичного тиску на фазовий перехід охолоджуваного сплаву Ti–Ni з кубічної фази до ромбоєдричної. Показано, що тиск величиною в 1 ГПа збільшує деформацію сплаву, що характеризує фазовий перехід, на 20%, а температуру фазового переходу – на 4 К. Під час прикладання тиску пружний модуль зсуву кубічної фази зменшується, а ромбоєдричної – збільшується. Всі отримані результати вказують на стабілізацію ромбоєдричної фази тиском.

**Ключові слова:** гідростатичний тиск, мартенситне перетворення, модуль пружності

*A.O. Kosogor, V.A. L'vov*

## MODELING OF MARTENSITIC TRANSFORMATION OF THE Ti–Ni ALLOY UNDER THE HYDROSTATIC PRESSURE

The influence of the hydrostatic pressure on the cubic-to-rhombohedral phase transition of cooled Ti–Ni alloy has been analyzed in the framework of Landau theory. It is shown that the pressure of 1 MPa increases the characteristic phase transition strain by 20% and elevates the phase transition temperature by 4 K. The pressure application decreases the

shear elastic modulus of cubic phase but increases that of rhombohedral phase. All results point to the rhombohedral phase stabilization by pressure.

**Keywords:** hydrostatic pressure, martensitic transformation, elastic modulus

**Fig. 1.** Experimental temperature dependence of shear modulus for Ti–Ni alloy (····) and its approximation (—) used to simulate pressure effect on characteristics of martensitic transformation (MT)

**Fig. 2.** Temperature dependences of alloy strain in the course of MT for different values of parameter  $X$  ( $a$ ) and pressure ( $b$ ):  $a - P = 1$  GPa,  $X = 0$  (----), 450 (····), 900 (—), 1350 (— · — · —);  $b - X = -900$ ,  $P = 0.5$  GPa (— · — · —), 1 (—), 2 (----); —○— — strain value for  $P = 0$

**Fig. 3.** Dependences of MT temperature ( $a$ ) and temperature range for coexistence of phases ( $b$ ) on pressure: — —  $X = -900$ , ---- —  $X = 900$

**Fig. 4.** Temperature dependences of shear modulus under pressure  $P$ , GPa: — — 0, ---- — 0.5, ··· — 1, — · — — 2;  $a - X = -900$ ,  $b - X = 900$

PACS: 81.40.Pq, 64.60.Mu

Н.Б. Эфрос<sup>1</sup>, Л.В. Лоладзе<sup>1</sup>, С.Б. Эфрос<sup>2</sup>, Л.Г. Коршунов<sup>2</sup>, Б.М. Эфрос<sup>1</sup>

## ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ХРОМОМАНГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ

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

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

*Исследовано влияние  $\epsilon$ -мартенсита на трибологические свойства хромоманганцевых аустенитных сплавов. Показано, что  $\epsilon$ -фаза в хромоманганцевых метастабильных сплавах характеризуется большей способностью к упрочнению в условиях трения и абразивной износостойкостью, чем  $\epsilon$ -фаза в железоманганцевом сплаве типа Г20.*

**Ключевые слова:** хромоманганцевые аустенитные сплавы, поверхностный слой с нанокристаллической структурой, интенсивность адгезионного изнашивания, абразивная износостойкость

Известно, что фрикционное воздействие может приводить к образованию нанокристаллических структур (НКС) в поверхностном слое различных металлических материалов [1]. Формирование НКС обусловлено интенсивной пластической деформацией материала, которая осуществляется по ротационному механизму.

Ранее было показано, что как присутствие  $\epsilon$ -мартенсита в структуре железоманганцевых сплавов, так и их легирование азотом являются причиной значительного снижения коэффициента трения и интенсивности адгезионного изнашивания данных сплавов [1,2]. Поскольку  $\epsilon$ -мартенсит (как и атомы азота) присутствует и в хромоманганцевых метастабильных, и стабильных аустенитных сплавах, представляет определенный научный и практический интерес вопрос влияния данных факторов на трибологические свойства технически важных материалов.

### Материалы и методика исследования

Химический состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1. Параллельно с хромоманганцевыми аустенитными сплавами испытывали железоманганцевый сплав Г20, содержащий в структуре кроме аустенита  $\sim 45\%$   $\epsilon$ -мартенсита, и нержавеющей сплав 12Х18Н9, метастабильный к  $\gamma \rightarrow \alpha$ -мартенситному

Таблица 1

**Химический состав исследованных сплавов**

Сплав	Содержание элементов, mass%					
	C	Mn	Cr	Si	Ni	Ti
03Г16Х11Н	0.02	16.2	11.5	0.3	0.7	0.06
20Г20Х7Т	0.20	20.4	7.4	0.3	—	0.40
30Г17Х10Т1	0.30	17.2	9.7	0.3	—	1.40
40Г20Х11Т2	0.40	19.6	10.9	0.2	—	1.90
Г20	0.03	20.4	—	0.3	—	—
12Х18Н9	0.12	—	17.6	0.3	9.1	0.3
40Х25Н20	0.42	—	25.8	0.3	20.1	—

превращению при пластической деформации, а также нержавеющей аустенитный стабильный сплав 40Х25Н20. Слитки всех сплавов гомогенизировали при 1100°C в течение 8 h и ковали в прутки сечением 10 × 10 mm с последующей закалкой от 1100°C в воде. Из прутков после термообработки изготавливали образцы для трибологических и структурных исследований.

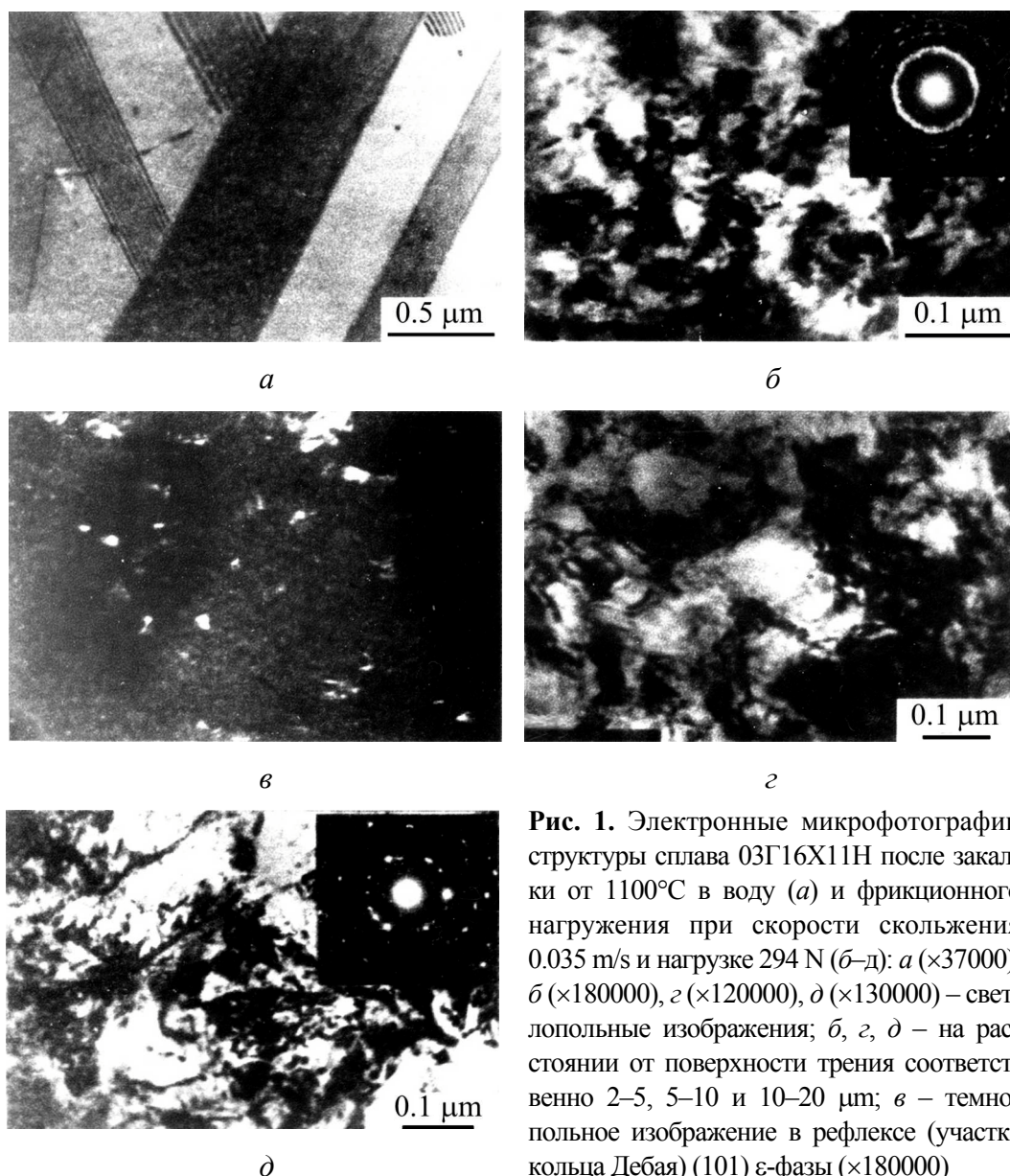
Трибологические испытания сплав-стали и сплав-абразива проводили на лабораторных установках в условиях трения скольжения. Адгезионное изнашивание осуществляли по схеме палец–пластина (сталь 45) без смазки при средней скорости скольжения 0.035 m/s и нагрузке 294 N. В данных условиях трения объемная средняя температура в поверхностном слое не превышала 40°C.

Структуру сплавов исследовали металлографическим, рентгеноструктурным и электронно-микроскопическим методами [3,4].

**Результаты исследования и обсуждение**

После закалки структура сплава 03Г16Х11Н состояла из аустенита и некоторого количества (до 15%) ε-мартенсита (рис. 1,а). В аустените присутствуют дефекты упаковки, что связано с низкой энергией дефектов упаковки матрицы сплава. Воздействие трения приводит к формированию в поверхностном слое сплава (толщиной ≤ 10 μm) НКС, состоящей в основном из кристаллитов ε-фазы размером 10–100 nm (рис. 1,б,в). Кроме ε-мартенсита, НКС содержит небольшое количество аустенита. С увеличением расстояния от поверхности трения до ~ 10 μm размеры фрагментов НКС сплава 03Г16Х11Н существенно возрастают (рис. 1,г), что обусловлено уменьшением интенсивности пластической деформации по глубине активного слоя образца. На расстоянии 10–20 μm от поверхности трения кристаллиты ε-фазы становятся еще больше и уже имеют вид деформированных пластин (рис. 1,д).

В табл. 2 приведены результаты испытаний исследованных аустенитных сплавов на адгезионное и абразивное изнашивание. В условиях сухого трения скольжения образцов изученных сплавов по стали 45 наиболее интенсивное адгезионное изнашивание ( $Ih = 5 \cdot 10^{-6}$ ) и максимальный коэффициент



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии структуры сплава 03Г16Х11Н после закалки от 1100°C в воду (а) и фрикционного нагружения при скорости скольжения 0.035 м/с и нагрузке 294 Н (б–д): а (×37000), б (×180000), в (×120000), д (×130000) – светлопольные изображения; б, в, д – на расстоянии от поверхности трения соответственно 2–5, 5–10 и 10–20 μm; е – темнопольное изображение в рефлексе (участке кольца Дебая) (101) ε-фазы (×180000)

трения ( $K = 0.42$ ) наблюдаются у стабильного аустенитного сплава 40Х25Н20. У метастабильного аустенитного сплава 12Х18Н9 сопротивление адгезионному изнашиванию в 5 раз выше, чем у сплава 40Х25Н20. Однако по своим трибологическим параметрам ( $Ih$ ,  $K$ ) сплав 12Х18Н9 существенно уступает хромомарганцевым аустенитным сплавам и сплаву Г20 (табл. 2). Из данных табл. 2 видно, что хромомарганцевый аустенитный сплав 03Г16Х11Н и сплав Г20 характеризуются близкими малыми значениями интенсивности адгезионного изнашивания и коэффициента трения. Рентгеноструктурный анализ показал, что на поверхности трения данных материалов формируется ε-мартенсит, который способствует значительно более высоким трибологическим свойствам, чем у метастабильного аустенитного сплава 12Х18Н9. Так, например, у сплава 03Г16Х11Н величина  $K$  в 1.6 раза, а величина  $Ih$

почти в 3 раза выше, чем у сплава 12X18H9, который имеет более высокий уровень микротвердости на поверхности трения вследствие образования в слое толщиной 5  $\mu\text{m}$  до 90%  $\alpha$ -мартенсита (табл. 2). Наличие в продуктах изнашивания сплава 03Г16Х11Н значительного количества  $\alpha$ -мартенсита свидетельствует о протекании в сплаве мартенситного  $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращения, которое, по-видимому, реализуется на стадии разрушения поверхности и отделения частиц износа. Однако интенсивность протекания данного превращения в сплаве 03Г16Х11Н заметно ниже, чем в сплаве Г20.

Таблица 2

**Интенсивность адгезионного изнашивания  $Ih$ , коэффициент трения  $K$ , микротвердость  $H$ , абразивная износостойкость  $\varepsilon$  и количество  $\varepsilon$ - и  $\alpha$ -мартенсита в исследованных сплавах**

Сплав	$Ih \times 10^7$	$K$	$\varepsilon$	$H$ , МПа		Количество мартенсита после трения	
				закалка	трение	слой $\sim 5 \mu\text{m}$	продукты изнашивания
03Г16Х11Н	3.5	0.25	1.7	2600	6230	90% $\varepsilon$	80% $\varepsilon$ + 20% $\alpha$
20Г20Х7Т	4.0	0.30	1.8	2800	6770	75% $\varepsilon$	70% $\varepsilon$ + 20% $\alpha$
30Г17Х10Т1	4.1	0.27	1.8	3260	6550	90% $\varepsilon$	75% $\varepsilon$ + 20% $\alpha$
40Г20Х11Т2	3.2	0.35	1.8	3700	6770	60% $\varepsilon$ + 10% $\alpha$	40% $\varepsilon$ + 40% $\alpha$
Г20	3.1	0.28	1.5	3300	5500	90% $\varepsilon$	> 90% $\alpha$
12Х18Н9	10.0	0.40	1.9	1600	7100	90% $\alpha$	> 90% $\alpha$
40Х25Н20	50.0	0.42	1.5	2100	6200	—	—

Таким образом, образующийся в сплаве 03Г16Х11Н  $\varepsilon$ -мартенсит по характеру своего влияния на трибологические свойства не отличается от  $\varepsilon$ -мартенсита в сплаве Г20. Однако следует отметить, что микротвердость  $\varepsilon$ -мартенсита, образующегося на поверхности трения сплава 03Г16Х11Н, заметно выше микротвердости  $\varepsilon$ -мартенсита, образующегося в сплаве Г20 при рассматриваемых условиях нагружения (табл. 2). Этот факт можно объяснить положительным влиянием хрома на способность  $\varepsilon$ -мартенсита к деформационному упрочнению.

Из данных табл. 2 видно, что исследованные хромомарганцевые сплавы характеризуются примерно одинаковым уровнем абразивной износостойкости ( $\varepsilon = 1.7\text{--}1.8$ ), который заметно выше уровня износостойкости сплава Г20 и стабильного аустенитного сплава 40Х25Н20 ( $\varepsilon = 1.5$ ), но несколько ниже, чем в сплаве 12Х18Н9 ( $\varepsilon = 1.9$ ). Положительным влиянием хрома на прочностные свойства  $\varepsilon$ -мартенсита можно, по-видимому, объяснить более высокую абразивную износостойкость сплава 03Г16Х11Н по сравнению со сплавом Г20 (табл. 2). Однако в общем случае влияние  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращения на абразивную износостойкость метастабильного аустенита относительно невелико в сравнении с влиянием данного превращения на параметры адгезионного изнашивания исследованных сплавов.

### Выводы

На поверхности трения хромомарганцевых аустенитных сплавов, метастабильных к  $\gamma \rightarrow \epsilon$ -мартенситному превращению, формируется нанокристаллическая структура  $\epsilon$ -мартенсита, кристаллы которого имеют размеры 10–100 nm.

Образующийся в хромомарганцевых аустенитных сплавах  $\epsilon$ -мартенсит по своему воздействию на трибологические свойства подобен  $\epsilon$ -мартенситу в железомарганцевых сплавах. Данная мартенситная фаза обуславливает заметно меньший коэффициент трения и большее сопротивление адгезионному изнашиванию по сравнению с хромоникелевыми стабильным аустенитным сплавом 40X25H20 и аустенитным сплавом 12X18H9, метастабильным к  $\gamma \rightarrow \alpha$ -мартенситному превращению при трении.

Кроме того,  $\epsilon$ -мартенсит в хромомарганцевых аустенитных сплавах характеризуется большими величинами абразивной износостойкости и деформационного упрочнения при изнашивании, чем  $\epsilon$ -мартенсит в железомарганцевых.

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).

Н.Б. Эфрос, Л.В. Лоладзе, С.Б. Эфрос, Л.Г. Коршунов, Б.М. Эфрос

### Трибологічні властивості нанокристалічних хромомарганцевих сплавів

Досліджено вплив ГПУ  $\epsilon$ -мартенситу на трибологічні властивості хромомарганцевих аустенітних сплавів. Показано, що  $\epsilon$ -фаза в хромомарганцевих метастабільних сплавах характеризується більшою здатністю до зміцнення в умовах тертя та абразивною зносостійкістю, ніж  $\epsilon$ -фаза в залізомарганцевому сплаві типу Г20.

**Ключові слова:** хромомарганцеві аустенітні сплави, поверхневий шар з нанокристалічною структурою, інтенсивність адгезійного зношування, абразивна зносостійкість



*N.B. Efros, L.V. Loladze, S.B. Efros, L.G. Korshunov, B.M. Efros*

## TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE CHROMIUM-MANGANESE ALLOYS

The influence of  $\varepsilon$ -martensite on tribological properties of chromium-manganese austenitic alloys has been studied. It is shown that in the chromium-manganese metastable alloys the  $\varepsilon$ -phase is characterized by a better ability to hardening under friction and abrasive wear resistance as compared to  $\varepsilon$ -phase in the iron-manganese alloy of the  $\Gamma 20$  type.

**Keywords:** chromium-manganese austenitic alloys, surface layer of nanocrystalline structure, adhesive-wear intensity, abrasive wear resistance

**Fig. 1.** Electron microphotographs of the structure of 03Г16Х11Н alloy after water quenching from 1100°C (*a*) and friction loading at a sliding velocity of 0.035 m/s and a load of 294 N (*б–д*): *a* ( $\times 37000$ ), *б* ( $\times 180000$ ), *в* ( $\times 120000$ ), *д* ( $\times 130000$ ) – light-field images; *б*, *в*, *д* – at a distance of 2–5, 5–10 and 10–20  $\mu\text{m}$  from friction surface; *е* – dark-field image in reflex (section of Debye ring) (101) of  $\varepsilon$ -phase ( $\times 180000$ )

PACS: 81.40.Ef, 61.72.Mm

В.А. Белошенко<sup>1</sup>, В.Ю. Дмитренко<sup>1</sup>, В.В. Чишко<sup>1</sup>, Н.И. Матросов<sup>1</sup>,  
В.П. Дьяконов<sup>1,2</sup>, D. Gajda<sup>3</sup>, J. Pientosa<sup>2</sup>, S. Piechota<sup>2</sup>

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МНОВОВОЛОКНИСТЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИОБИЙ–ТИТАН

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: dmitrenko\_v@ukr.net

<sup>2</sup>Institute of Physics PAS  
02-668 Warsaw, Poland

<sup>3</sup>International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures  
53-421 Wroclaw, Poland

*Исследованы функциональные свойства сверхпроводящего провода (СПП) с количеством сверхпроводящих (СП) волокон до  $211^3$  и диаметром до 64 нм. Установлены зависимости температуры сверхпроводящего перехода, величины гистерезисных потерь и плотности критического тока СПП от количества и диаметра СП-волокон. Предложена методика расчета плотности критического тока по полевым зависимостям намагниченности СПП.*

**Ключевые слова:** NbTi-сверхпроводник, пакетная гидроэкструзия, плотность критического тока, температура перехода

### Введение

Соотношение сверхпроводящего и матричного материалов в СПП, их химическая природа, количество, взаимное расположение и диаметр СП-волокон в основном определяют токнесущую способность и диссипативные свойства сверхпроводника. С целью улучшения условий стабилизации тока используются конструкции с большим количеством тонких СП-волокон, находящихся в медной оболочке.

Метод пакетной гидроэкструзии дает возможность получать многоволоконный СПП с практически неограниченным количеством СП-волокон диаметром до 5 нм [1]. Следовательно, диаметр СП-волокна может быть меньше глубины проникновения магнитного поля и сравним с длиной когерентности сверхпроводника, что позволяет ожидать некоторых особенностей в электрофизическом поведении таких композитов. В частности, уменьшение диаметра волокон в композите обеспечивает повышение плотности критиче-

ского тока и комплекса механических свойств [1]. Исследованная область размеров СП-волокон ограничена 30–160 nm. Представляет интерес расширить указанный диапазон и рассмотреть изменения электрофизических свойств СПП при переходе от макро- к микро- и наноразмерам волокон.

Целью настоящей работы является исследование влияния диаметра и количества СП-волокон в многоволоконном сверхпроводящем композите на основе сплава NbTi на температуру перехода в сверхпроводящее состояние, плотность критического тока и величину потерь на перемagnetивание.

### Материалы и методы исследований

Объектами исследований служили СПП пяти конструкций: биметаллическая проволока и многоволоконный провод с количеством волокон  $n_f = 211$ ,  $211^2$ ,  $55 \cdot 211^2$ ,  $211^3$  из сплава Nb + 50 wt% Ti (HT50) в медной (M06) матрице.

Конструкции композита позволили получить в проволочных образцах широкий спектр диаметров и числа волокон с варьированием их объемного содержания (таблица). В основу образцов положен биметаллический конструктивный элемент из сплава HT50 в медной матрице (рис. 1). На этапе первой сборки 211 деформированных конструктивных биметаллических элементов размещали в медной оболочке. При второй сборке 211 деформированных элементов первой сборки размещали в идентичной матричной оболочке, создавая тем самым волокнистый композит с  $211 \times 211 = 211^2$  волокнами. Композиты, содержащие  $55 \times 211 \times 211 = 55 \cdot 211^2$  и  $211 \times 211 \times 211 = 211^3$

Таблица

Характеристики исследуемых образцов

Диаметр образца $D_s$ , mm	Количество СП-волокон $n_f$	Диаметр СП-волокон $d_f$ , $\mu\text{m}$	Объем образца $V$ , $10^{-3} \text{ cm}^3$	Коэффициент заполнения по сплаву $K$
3	1	2120	35	0.5
	211	120		0.34
	$211^2$	6.7		0.225
	$55 \cdot 211^2$	0.7		0.133
	$211^3$	0.385		0.095
1	1	700	4	0.5
	211	40		0.34
	$211^2$	2.25		0.225
	$55 \cdot 211^2$	0.233		0.133
	$211^3$	0.128		0.095
0.5	1	350	1	0.5
	211	20		0.34
	$211^2$	1.12		0.225
	$55 \cdot 211^2$	0.116		0.133
	$211^3$	0.064		0.095

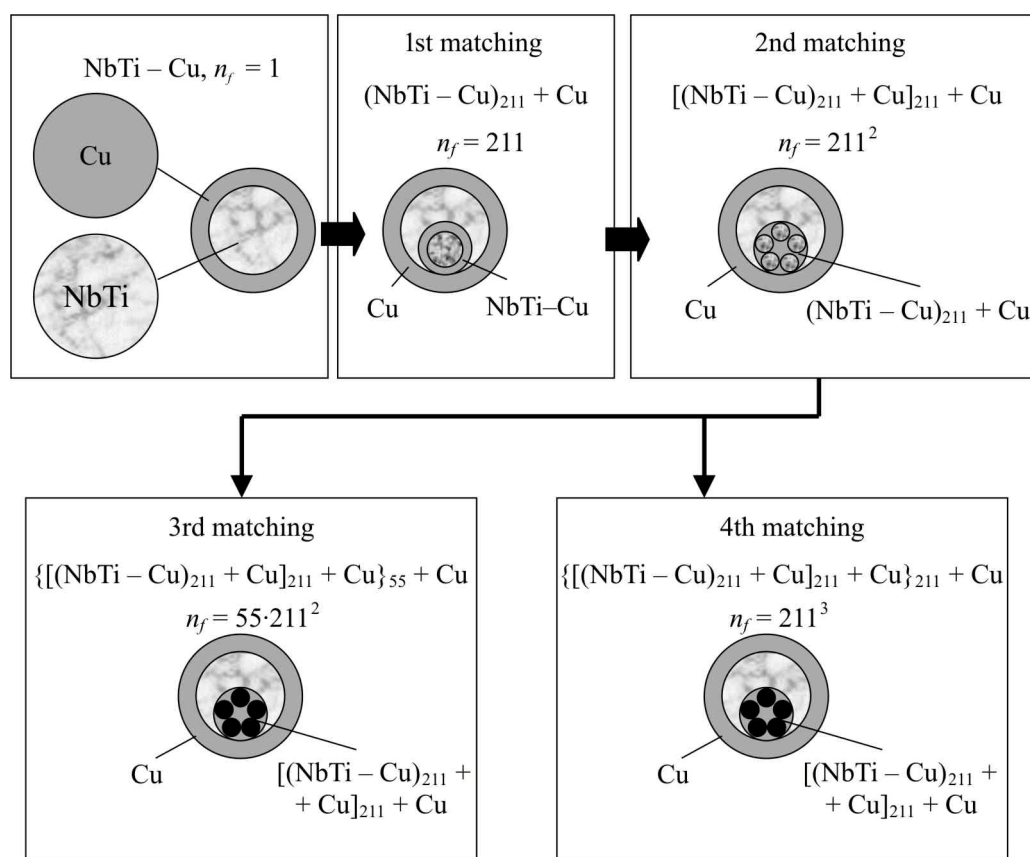


Рис. 1. Схема получения многоволоконного СПП

ниобий-титановых волокон, получали повторением указанной операции с конструктивными элементами второй сборки. Формоизменение сборок и прутковых заготовок осуществляли методом гидроэкструзии, проволочных заготовок – традиционным волочением.

Намагниченность измеряли вибрационным магнитометром VSM-4500 на образцах цилиндрической формы при температуре 5 К в магнитных полях до 12 Т, перпендикулярных оси образцов.

Температуру перехода в сверхпроводящее состояние оценивали из температурных зависимостей намагниченности исследуемого образца. Точность измерения  $T_C - 0.05$  К.

Критический ток образцов измеряли четырехзондовым резистивным методом при температуре 4.2 К в поперечном внешнем магнитном поле до 12 Т (критерий –  $0.1 \mu\text{V}/\text{cm}$ ). Величину плотности критического тока  $J_c$  рассчитывали по формуле

$$J_c = \frac{I_c}{S},$$

где  $I_c$  – критический ток,  $S$  – площадь сверхпроводника.

Расчет плотности критического тока по экспериментальным полевым зависимостям намагниченности выполняли по рекомендациям, изложенным в

работках [2–5]. Оценку гистерезисных потерь производили по площади петли гистерезиса [6].

Все измерения осуществляли на образцах, находящихся в деформированном состоянии.

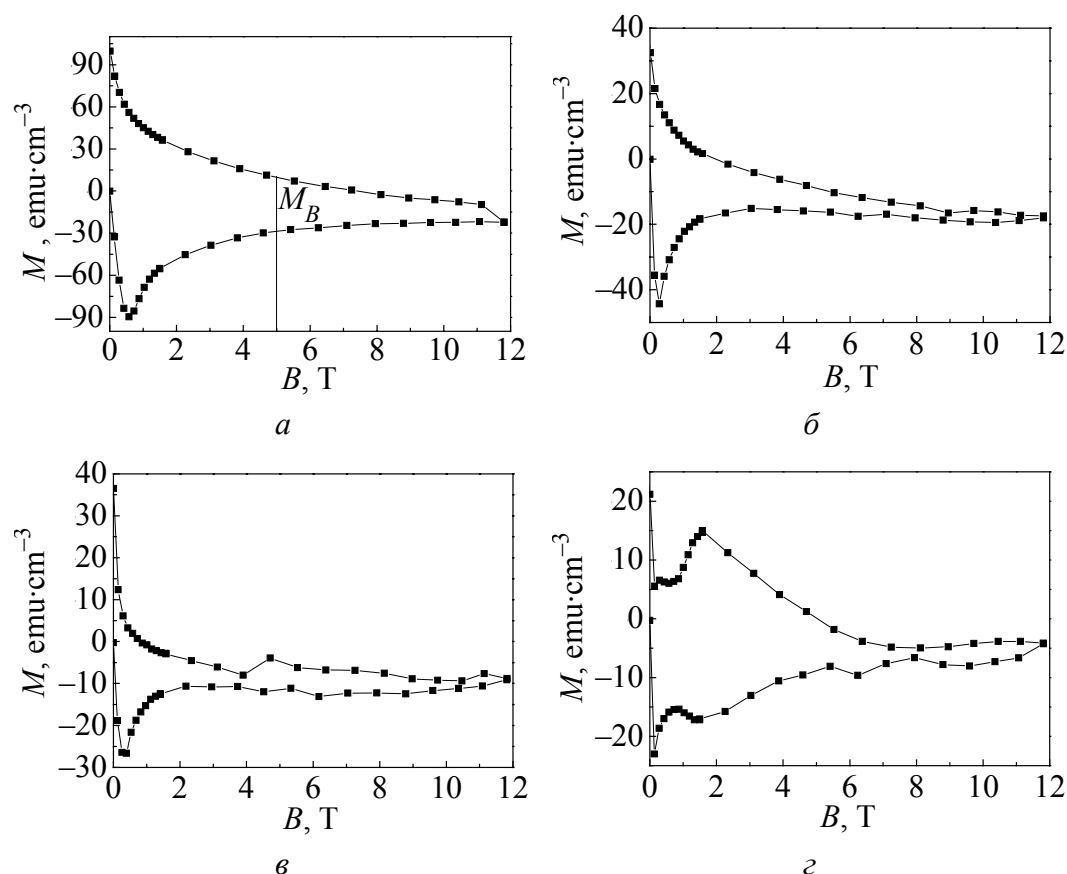
### Результаты и их обсуждение

Формула для расчета плотности критического тока по намагниченности для СПП с цилиндрическими волокнами имеет вид [4]:

$$J_c = K \frac{\Delta M}{\mu_0 d_f}, \quad (1)$$

где  $\Delta M = M_B/2$  – полуширина гистерезисной петли, соответствующей магнитному полю  $H$ ;  $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $\mu_0 = 1.26 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $d_f$  – диаметр СП-волокон;  $K$  – коэффициент, по различным данным принимающий значения от 3 до 30.

Полевые зависимости намагниченности СПП исследуемых конструкций диаметром 0.5 mm приведены на рис. 2. Использование известных математических моделей расчета плотности критического тока по полевым зависимостям

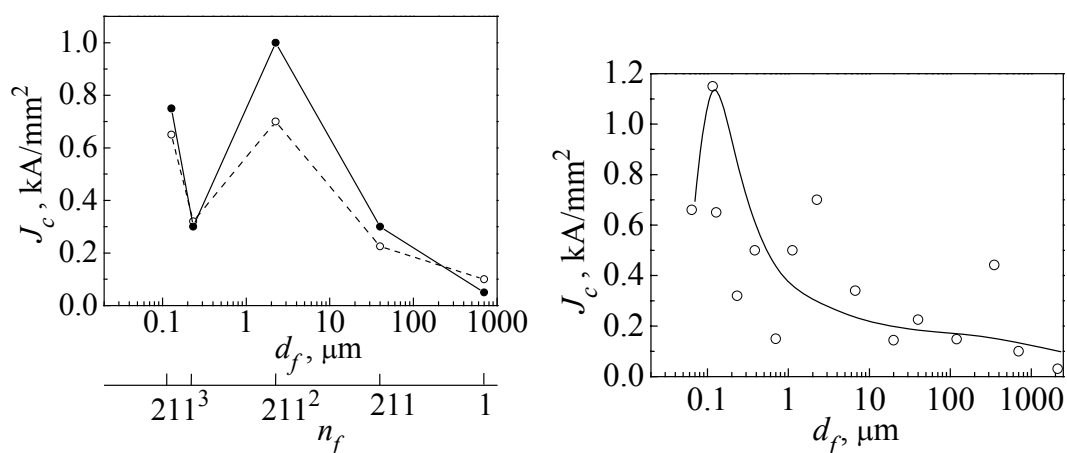


**Рис. 2.** Зависимости намагниченности многоволоконного СПП от индукции магнитного поля: а –  $n_f = 1$ , б – 211, в – 211<sup>2</sup>, г – 211<sup>3</sup>

намагниченности [2–5] не позволяет получить достоверную информацию о транспортных свойствах многоволоконистых СПП с количеством волокон  $n_f > 200$ . Так, например, при  $n_f > 211^2$  расчетная плотность критического тока превышает теоретически возможную для NbTi-сверхпроводников на порядок. Требуется уточнения, учитывающие размер СП-волокон.

Сравнение экспериментальных значений плотности критического тока и рассчитанных по формуле (1) дало возможность установить эмпирический коэффициент  $K$ , позволяющий получить достаточно близкую сходимость кривых (рис. 3). В результате найдены следующие значения  $K$  в зависимости от размера СП-волокон: при  $d_f > 100 \mu\text{m}$   $K = 0.1$ ;  $1 \mu\text{m} < d_f < 100 \mu\text{m}$   $K = 1$ ;  $d_f < 1 \mu\text{m}$   $K = 80$ .

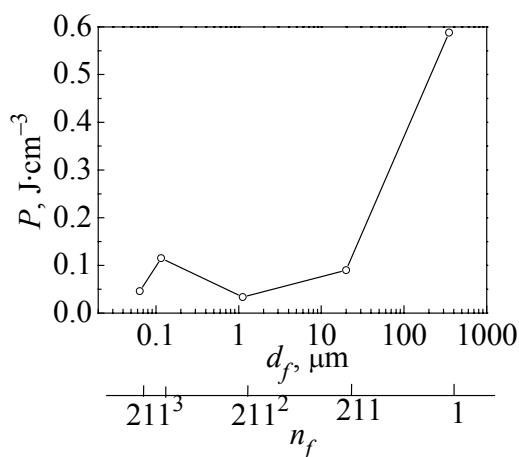
Разработанная методика, основанная на магнитных измерениях, может служить способом ориентировочной оценки транспортных свойств многоволоконистых СПП в широком диапазоне характеристик их дисперсности. Зависимости расчетных значений  $J_c$  от размера СП-волокон представлены на рис. 4. С уменьшением размера волокон до  $10 \mu\text{m}$  плотность критического тока изменяется незначительно, а затем резко увеличивается, достигая максимального значения при  $d_f \approx 120 \text{ nm}$ . При дальнейшем уменьшении размера волокон  $J_c$  снижается, что связано, вероятно, с эффектом близости.



**Рис. 3.** Расчетная (---○---) и экспериментальная (—●—) зависимости плотности критического тока многоволоконистого СПП от диаметра волокон (магнитное поле 5 Т,  $D_s = 1 \text{ mm}$ )

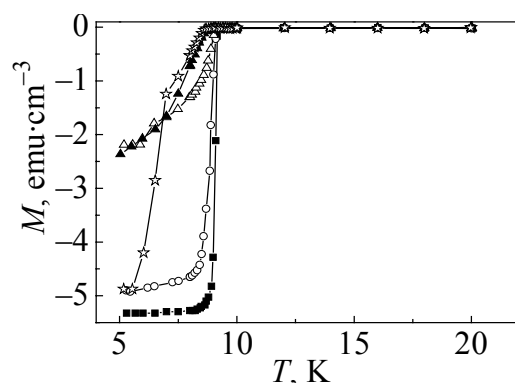
**Рис. 4.** Расчетная зависимость плотности критического тока многоволоконистого СПП от диаметра волокон (магнитное поле 5 Т)

Для многоволоконистых СПП исследуемых пяти конструкций диаметром 0.5 mm произведена оценка гистерезисных потерь в зависимости от диаметра и количества СП-волокон (рис. 5). Эта зависимость имеет немонотонный характер с минимумом, соответствующим  $n_f = 211^2$  и  $d_f = 1.12 \mu\text{m}$ . При этом величина потерь в 17.5 раз меньше таковых, присущих биметаллическому сверхпроводнику. Следует отметить, что для СПП более высокой дисперсности ( $n_f =$



**Рис. 5.** Зависимость гистерезисных потерь в многоволокнутом СПП от диаметра СП-волокон

сверхпроводящего перехода могут вносить вклад образование интерметаллических соединений на границах волокон и увеличение содержания меди с ростом числа волокон [7].

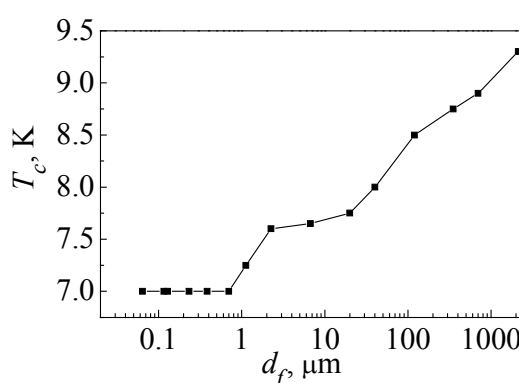


**Рис. 6.** Зависимости намагниченности многоволокнутого СПП от температуры: —■—  $n_f=1$ , —○—  $211$ , —△—  $211^2$ , —▲—  $55\cdot 211^2$ , —☆—  $211^3$ ;  $D_s=1\text{ mm}$

**Рис. 7.** Зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние многоволокнутого СПП от диаметра волокон

$211^3$ ,  $d_f=64\text{ nm}$ ) потери на перемангничивание лишь в 1.35 раза превышают минимальные, однако проводам такой конструкции присущи более высокие транспортные свойства.

Температурные зависимости намагниченности (рис. 6) образцов диаметром  $D_s=1\text{ mm}$  с различным размером СП-волокон отличаются существенным образом. Переход в сверхпроводящее состояние меняется от резкого, соответствующего СПП с  $n_f=1$  и  $n_f=211$  волокон, к размытому, соответствующему СПП с  $n_f=211^2$ ,  $55\cdot 211^2$ ,  $211^3$ . В характер



С уменьшением диаметра СП-волокон от 2 mm до 1 μm температура перехода в сверхпроводящее состояние монотонно снижается от 9 до 7 K (рис. 7) вследствие влияния эффекта близости [8,9]. Дальнейшее уменьшение размера СП-волокон не приводит к изменениям температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

## Выводы

Предложена методика оценки транспортных свойств сверхпроводников с количеством волокон до  $211^3$  по полевым зависимостям намагниченности и

определены коэффициенты для расчета плотности критического тока проводов данной конструкции, позволяющие получить достаточно близкую схожимость расчетных и экспериментальных значений.

Установлено, что наиболее высокий уровень транспортных свойств наблюдается в сверхпроводнике с  $n_f = 211^3$ ,  $d_f = 120$  nm.

Показано, что с уменьшением размера волокна температура перехода в сверхпроводящее состояние монотонно снижается от 9 до 7 К.

Работа была выполнена при частичной поддержке Minister Nauki i Szkolnictwa Wyzszego (Poland) (проект NN 508392035).

1. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов, Э.А. Медведская, Гидропрессование волокнистых композиционных материалов, Наукова думка, Киев (2009).
2. M.N. Wilson, Cryogenics **13**, 361 (1973).
3. S. Le Naour, L. Oberli, R. Wolf, R. Puzniak, A. Szewczyk, A. Wisniewski, H. Fikis, M. Foitl, and H. Kirchmayr, IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**, 1763 (1999).
4. Ю.П. Агапов, В.Г. Дроженко, В.И. Дудин, В.Н. Михайлов, ФНТ **1**, 428 (1975).
5. Г.К. Зеленский, В.Я. Филькин, А.П. Голубь, ВАНТ. Серия «Атомное материаловедение» вып. 1(15), 9 (1989).
6. Г. Брехна, Сверхпроводящие магнитные системы, Мир, Москва (1976).
7. В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» № 5, 33 (2000).
8. I. Hlasnik, S. Takacs, V.P. Byrjak, Cryogenics **25**, 558 (1985).
9. E.W. Collings, T.S. Kreilick, E. Gregory, P.I. Lee, J.C. Ho, Adv. Cryog. Eng. Mater. **34**, 1027 (1988).

В.О. Білошенко, В.Ю. Дмитренко, В.В. Чижко, М.І. Матросов, В.П. Дьяконов,  
D. Gajda, J. Pientosa, S. Piechota

## ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОВОЛОКНИСТИХ НАДПРОВІДНИКІВ НА ОСНОВІ СПЛАВУ НІОБІЙ–ТИТАН

Досліджено функціональні властивості надпровідного дроту з кількістю надпровідних волокон до  $211^3$  і діаметром до 64 nm. Встановлено залежності температури надпровідного переходу, величини гістерезисних втрат і густини критичного струму надпровідного дроту від кількості й діаметра надпровідних волокон. Запропоновано методику розрахунку густини критичного струму за польовими залежностями намагніченості надпровідника.

**Ключові слова:** NbTi-надпровідник, пакетна гідроекструзія, густина критичного струму, температура переходу



*V.A. Beloshenko, V.Yu. Dmitrenko, V.V. Chishko, N.I. Matrosov, V.P. Dyakonov,  
D. Gajda, J. Pientosa, S. Piechota*

## FUNCTIONAL PROPERTIES OF MULTIFIBRE SUPERCONDUCTORS BASED ON NIOBIUM–TITANIUM ALLOY

Functional properties of superconducting wire (SCW) with superconducting (SC) fibres up to  $211^3$  pieces of 64 nm diameter have been investigated. Dependences of superconducting transition temperature, value of hysteresis losses and SCW critical current density on quantity and diameter of SC fibres have been determined. A procedure is proposed to calculate the critical current density by the field dependences of SCW magnetization.

**Keywords:** NbTi-semiconductor, packet hydroextrusion, critical current density, transition temperature

**Fig. 1.** Diagram of multifibre SCW making

**Fig. 2.** Dependences of multifibre SCW magnetization on magnetic field induction:  $a - n_f = 1$ ,  $b - 211$ ,  $c - 211^2$ ,  $d - 211^3$

**Fig. 3.** Calculated (—○—) and experimental (—●—) dependences of the critical current density for multifibre SCW on fibre diameter (magnetic field 5 T,  $D_s = 1$  mm)

**Fig. 4.** Calculated dependence of the critical current density for multifibre SCW on fibre diameter (magnetic field 5 T)

**Fig. 5.** Dependence of hysteresis losses in multifibre SCW on SC fibre diameter

**Fig. 6.** Temperature dependences of multifibre SCW magnetization: —■—  $n_f = 1$ , —○—  $211$ , —△—  $211^2$ , —▲—  $55 \cdot 211^2$ , —☆—  $211^3$ ;  $D_s = 1$  mm

**Fig. 7.** Dependences of superconducting transition temperature for multifibre SCW on fibre diameter

PASC: 61.72.Mm, 68.37.Lp

Г.Е. Сторожилов<sup>1</sup>, Н.Ф. Андриевская<sup>1</sup>, М.А. Тихоновский<sup>1</sup>, М.П. Старолат<sup>1</sup>, И.Н. Шаповал<sup>1</sup>, В.А. Белошенко<sup>2</sup>, Н.И. Матросов<sup>2</sup>, В.В. Чишко<sup>2</sup>

## ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СПЛАВЕ НТ-50 ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

<sup>1</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина  
E-mail: storozhilov@kipt.kharkov.ua

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: chishko@ukr.net

*Исследованы закономерности влияния немонотонной интенсивной пластической деформации (ИПД) методами многократной осадки–выдавливания (МОВ), равноканального многоугольного прессования (РКМУП) и их комбинацией (МОВ + РКМУП) в сочетании с последующей монотонной деформацией гидроэкструзией (ГЭ) и волочением (В) на формирование субзеренной структуры и выделений  $\alpha$ -Ti-фазы в сверхпроводящем сплаве НТ-50.*

**Ключевые слова:** ниобий-титановые сплавы, интенсивная пластическая деформация, субзеренная структура, электронная микроскопия

### Введение

Известно [1], что процесс изготовления сверхпроводящих проводов из Nb–Ti-сплавов типа НТ-50 можно разделить на 3 этапа: 1) предварительную деформационную обработку, 2) многократную термообработку (ТО) в сочетании с промежуточной деформацией, 3) заключительную пластическую деформацию. Высокий уровень плотности критического тока  $J_c$ , являющейся главной характеристикой технических сверхпроводников, достигается оптимизацией структуры на всех этапах изготовления проводов. Основной вклад в величину  $J_c$  вносит пиннинг вихрей магнитного потока на выделениях  $\alpha$ -Ti-фазы, образующихся при распаде метастабильного  $\beta$ -твердого раствора. При заданных температурных условиях процесс распада определяется видом предварительной деформационной обработки, величиной и температурно-скоростными условиями ее проведения. В данной работе изучена эволюция структуры  $\beta$ -твердого раствора сплава НТ-50 на этапе предварительной деформационной обработки, которая осуществлялась различ-

ными методами немонотонной ИПД в сочетании с последующей монотонной пластической деформацией.

### Материалы и методы исследований

В работе использован сплав Nb–49.7 wt% Ti, полученный методом дуговой плавки. Исходные компоненты: Ti губчатый марки ТГ-105 и Nb электронно-лучевой плавки НЭ-2. Содержание примесей составляло, wt%: C < 0.04, N < 0.03, O < 0.05, Fe < 0.06.

Использованные деформационные маршруты предварительной обработки сплава НТ-50 (до проведения 1-й ТО прутка Ø 3.5 mm) приведены на рис. 1. Величины суммарной истинной деформации на различных стадиях представлены в таблице.

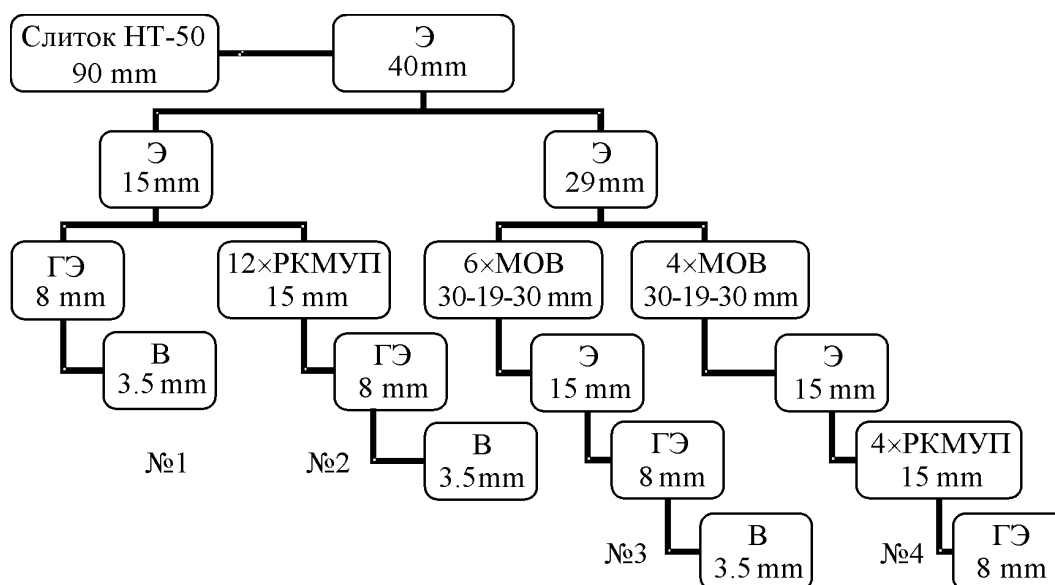


Рис. 1. Схема деформационных маршрутов обработки сплава НТ-50

Структуру сплавов изучали методом трансмиссионной электронной микроскопии на микроскопе Tesla BS-613 при ускоряющем напряжении 100 kV на фольгах, вырезанных перпендикулярно оси деформирования образцов. Параметры субзеренной структуры и  $\alpha$ -фазы (средний размер субзерен и фазы  $d_m$ , разброс размеров  $\nabla = d_{\min} - d_{\max}$ , относительная протяженность границ, т.е. длина границ на единицу площади  $k_g$ , коэффициент вариации субзерен по размерам  $k_v$ ) определяли методами компьютерной цифровой обработки изображений структуры и последующей обработки данных на основе эмпирического подхода в статистическом пакете SPSS.

Полученные при обработке данных эмпирические распределения размеров субзерен исследованы на предмет наличия у них статистических свойств хорошо известных семейств распределений. С этой целью выполнена подгонка (фиттирование) гистограмм размеров субзерен в семействе функций плотности распределений (ФПР): Гаусса  $F_G$ , логнормальной  $F_L$  и их комбинации

Таблица

**Эволюция параметров структуры в Nb–Ti-сверхпроводнике, полученном по различным маршрутам деформирующей обработки**

Схема получения образцов	$\varnothing$ , mm	$\varepsilon_p$	$d_m$ , nm	$\nabla$ , nm	$k_v$	$k_g$ , nm/nm <sup>2</sup>
Литье	90	0	535 $\mu\text{m}$	50–1375 $\mu\text{m}$	0.50	–
Э(650°C)	42	1.5	715	205–1828	0.55	0.0037
Э(650°C)*	<b>15</b>	<b>3.6</b>	<b>366</b>	<b>77–983</b>	<b>0.43</b>	<b>0.0077</b>
ГЭ(20°C)	8	4.8	224	50–533	0.45	0.0127
В(20°C)	3.5	6.5	131	32–411	0.46	0.0205
1ТО(390°C): $\alpha$ -Ti	3.5	6.5	81	17–268	0.65	–
Э(650°C)	42	1.5	715	205–1828	0.55	0.0037
6×МОВ(20°C)	<b>19</b>	<b>12.8</b>	<b>180</b>	<b>52–420</b>	<b>0.37</b>	<b>0.0174</b>
Э(400°C)	15	14.2	139	49–329	0,31	0,0208
ГЭ(20°C)	8	15.5	124	23–353	0.41	0.0220
В(20°C)	3.5	17.1	82	15–213	0.41	0.0337
1ТО(390°C): $\alpha$ -Ti	3.5	17.1	50	11–281	0.62	–
Э(650°C)*	15	3.2	309	50–1000	0.62	0.0081
12×РКМУП(20°C)	<b>15</b>	<b>13.4</b>	<b>282</b>	<b>40–780</b>	<b>0.48</b>	<b>0.0095</b>
ГЭ(20°C) + В(20°C)	3.5	16.3	107	12–345	0.37	0.0277
4×МОВ(20°C) + + Э(400°C) + + 4×РКМУП(20°C)	<b>15</b>	<b>13.8</b>	<b>130</b>	<b>48–245</b>	<b>0.27</b>	<b>0.0231</b>

Примечания: 1. Отмеченные звездочкой прутки имеют одинаковый диаметр, но разную предысторию, в связи с чем субзеренная структура в них несколько отлична.

2. Полужирным шрифтом выделены данные, полученные при одинаковых диаметрах образцов после завершения исследуемых видов обработок.

$F_{G+L}$  [2]. Построена также функция размерного изменения вклада ФПР Гаусса в комбинированную ФПР:  $R_{G/G+L}(d) = F_G^*/F_{G+L}$  ( $F_G^*$  – гауссова компонента в комбинированной ФПР). Рассчитан усредненный по всем размерам субзерен вклад ФПР Гаусса в комбинированную ФПР по формуле

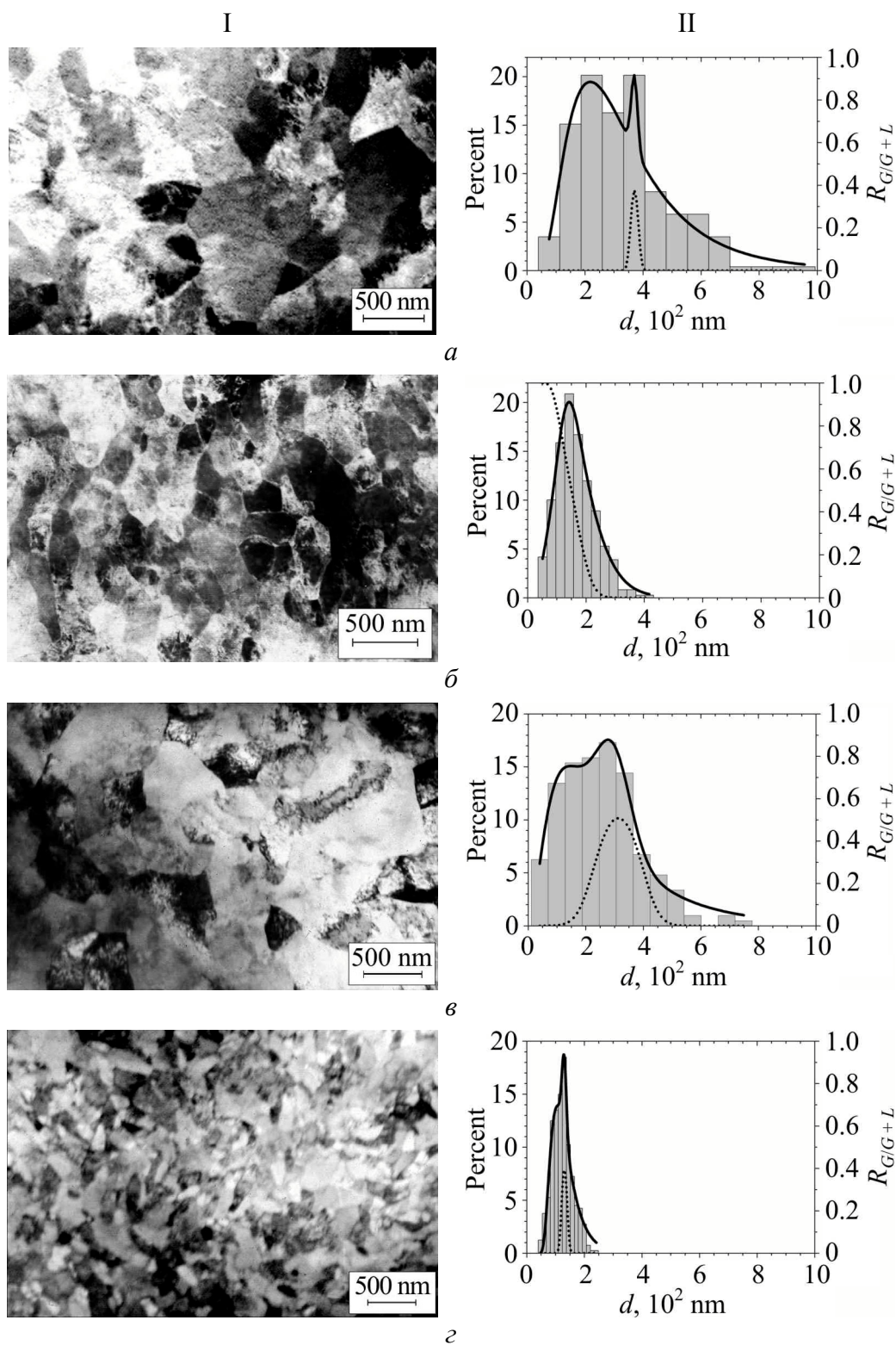
$$\bar{R} = \int_0^{x_{\max}} R_{G/G+L}(x) f_{G+L}(x) dx,$$

где  $f_{G+L}$  – весовая функция, в качестве которой взята вероятностная плотность размеров зерен.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Структура слитка НТ-50 ( $\varnothing = 90$  mm) состоит из крупных и неоднородных зерен с параметрами:  $d_m = 535$   $\mu\text{m}$ ,  $\nabla = 50$ –1375  $\mu\text{m}$ ,  $k_v \sim 0.5$  [2].

Рассмотрим «стандартную» схему изготовления Nb–Ti-сверхпроводников (рис. 1, маршрут № 1). Экструзия слитка при повышенной температуре ( $T \sim \sim 650^\circ\text{C}$ ) приводит к разрушению литой структуры и образованию достаточно мелкой субзеренной (рис. 2, а, б, таблица). Параметры субзерен Nb–Ti-прутка  $\varnothing = 15$  mm составляют:  $d_m \sim 370$  nm,  $k_v \sim 0.43$ .



**Рис. 2.** Структура (I) Nb–Ti-прутка  $\varnothing$  15 mm, гистограмма размеров (II) субзерен и вклад ФПР Гаусса (пунктирная линия) в описывающую данные измерений комбинированную ФПР (сплошная линия): а – «стандартная» схема (см. рис. 1, маршрут № 1); б – схема с МОВ (маршрут № 3); в – схема с РКМУП (маршрут № 2); г – комбинированная схема МОВ + РКМУП (маршрут № 4)

При последующих ГЭ и В до  $\varnothing$  3.5 mm происходит дальнейшее измельчение субзерен ( $d_m \sim 130$  nm) с уменьшением разброса размеров ( $\nabla \sim 30\text{--}410$  nm) и развитием сети границ ( $k_g \sim 0.02$  nm/nm<sup>2</sup>). После проведенных монотонных деформаций, достигающих величины  $\varepsilon_p = 6.5$ , значение коэффициента вариации размеров незначительно уменьшается с  $\sim 0.5$ , характерного для слитка НТ-50, до  $\sim 0.46$  в прутке диаметром 3.5 mm (таблица).

Немонотонная деформация методом МОВ (см. рис. 1, маршрут № 3 [3]) приводит к формированию субзеренной структуры с параметрами:  $d_m \sim 180$  nm,  $\nabla \sim 50\text{--}420$  nm,  $k_v \sim 0.37$ ,  $k_g \sim 0.0174$  nm/nm<sup>2</sup> (рис. 2, в, з, таблица), т.е. к эффективному измельчению структуры и существенному повышению ее однородности. Дальнейшие ГЭ и В до  $\varnothing = 3.5$  mm после применения МОВ приводят к формированию структуры с наименьшим размером субзерен  $d_m \sim 82$  nm (таблица). В материале, изготовленном методом МОВ, величина субзерна на 35% меньше, чем при «стандартном» способе изготовления.

ИПД методом РКМУП на  $\varnothing = 15$  mm (см. рис. 1, маршрут № 2 [4]) приводит к формированию субзеренной структуры с параметрами:  $d_m \sim 282$  nm,  $\nabla = 40\text{--}780$  nm,  $k_v \sim 0.48$ ,  $k_g \sim 0.0095$  nm/nm<sup>2</sup> (рис. 2, д, е, таблица). При этом внутри субзерен наблюдается повышенная плотность дислокаций. В отличие от деформации методом МОВ после 12 циклов РКМУП ( $\varepsilon = 9.84$ ) значительного измельчения субзеренной структуры не произошло. Однако выявляется существенное повышение однородности структуры ( $k_v \sim 0.48$ ) по сравнению с исходным (перед проведением РКМУП) состоянием ( $k_v \sim 0.62$ ).

Интересные результаты получены при комбинированной обработке, включающей использование двух видов немонотонной деформации: МОВ + РКМУП (см. рис. 1, маршрут № 4,  $\varnothing = 15$  mm). Такая обработка привела как к существенному измельчению структуры, так и к достижению максимальной однородности субзеренной структуры:  $d_m \sim 130$  nm,  $k_v \sim 0.27$  (рис. 2, ж, з, таблица).

Как видно из рис. 2, комбинированная ФПР  $F_{G+L}$  достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальное распределение субзерен по размерам. После МОВ и РКМУП наблюдается усиление гауссовой составляющей. Значения  $\bar{R}$  составили для субзеренной структуры, сформированной по «стандартной» схеме, МОВ и РКМУП, соответственно 2.8, 44.1 и 21.6%. Рост данного параметра указывает на усиление гауссовой составляющей во всем размерном интервале субзеренной структуры.

Рассмотрим возможности использования описанных методов немонотонной ИПД для улучшения структурных параметров и токонесущей способности Nb–Ti-сверхпроводников. В известных схемах изготовления Nb–Ti-сверхпроводников состава, близкого к НТ-50, первая термообработка (1-я ТО) проводится после большой монотонной предварительной деформации (включая и теплую экструзию)  $\varepsilon_p \sim 4\text{--}7$  [5,6]. Цель такой деформации – формирование структуры  $\beta$ -твердого раствора с достаточно малым размером

субзерен, высокоразвитой сетью границ и большим числом тройных точек, являющихся наиболее вероятными центрами зародышеобразования  $\alpha$ -Ti-фазы при термообработке сплава. Достижение более высоких значений  $\varepsilon_p$  представляет определенные трудности, так как ограничивается двумя параметрами: 1) диаметром исходного слитка, 2) размером проводника, на котором проводится 1-я ТО. Хотя размер выплавляемых Nb–Ti-слитков в последнее время значительно (до 200–500 mm) увеличен, существует, однако, его предельная величина. Второй параметр определяется количеством (обычно 4–5) промежуточных ТО, деформацией между ними ( $\varepsilon_{int} \sim 1.2$ ) и заключительной деформацией ( $\varepsilon_{fin} \sim 3$ –5). Эти параметры рассчитывают, исходя из конечного диаметра и требуемой плотности критического тока сверхпроводника. Например, изготовление сверхпроводников больших диаметров с высокой величиной  $J_c$  приводит к необходимости 1-й ТО на более ранней стадии изготовления проводника. Это, однако, снижает значение  $\varepsilon_p$  и усложняет решение задачи достижения высокой  $J_c$  либо вообще делает ее невыполнимой при использовании «стандартной» схемы.

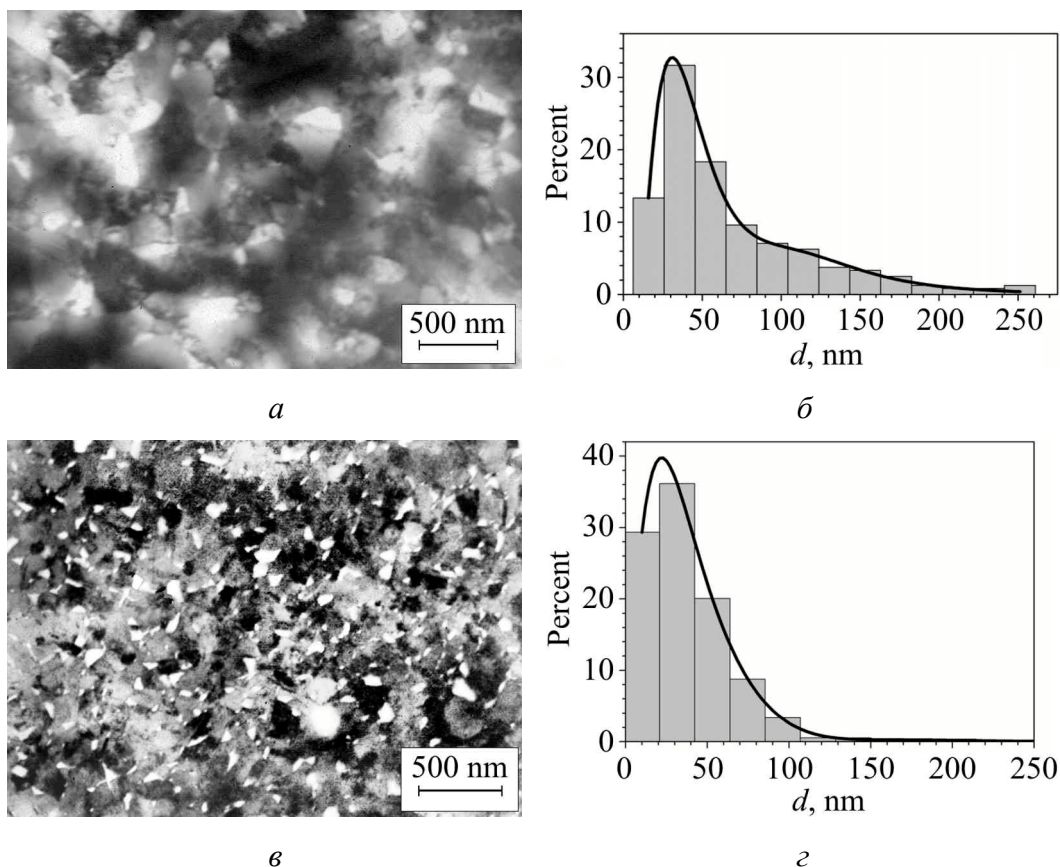
Введение в «стандартную» схему дополнительной немонотонной деформации на одном из начальных этапов изготовления сверхпроводника позволяет достичь любых разумных величин  $\varepsilon_p$ . Как показано в данной работе, такая дополнительная деформация может быть успешно проведена методами МОВ, РКМУП и их комбинацией. Использование МОВ и комбинированной (МОВ + РКМУП) обработок позволило получить однородную субзеренную структуру, находящуюся в наноструктурной (< 100 nm) области.

По данным [7], ИПД приводит к образованию структуры с развитой сетью неравновесных границ зерен, имеющих большую избыточную энергию и значительные упругие искажения в приграничном слое. Обнаружены изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки на расстоянии более 5 nm в приграничной области зерна. Объемная доля зернограничных атомов, вносящих вклад в упругие напряжения материала в целом, названа зернограничной фазой (ЗГФ) [8]. Оценим долю ЗГФ в наших прутках  $\varnothing$  3.5 mm по формуле

$$f = \frac{d_m^2 - (d_m - 2\delta)^2}{d_m^2},$$

где  $\delta$  – толщина ЗГФ (5 nm). Для субзерен размером 80 nm (МОВ) и 130 nm («стандартная» схема) искаженная доля материала равна соответственно ~ 23 и 15%, т.е. «включение» МОВ повышает эту долю в 1.5 раза. Большой объем ЗГФ, характеризующийся повышенной подвижностью атомов, должен приводить к увеличению скорости распада метастабильного  $\beta$ -твердого раствора и росту объема выделяемой второй фазы в сплаве НТ-50. В то же время большая плотность тройных точек субзерен, которые служат местами преимущественного зародышеобразования, может привести к формированию повышенной плотности выделений  $\alpha$ -Ti-фазы.

Эксперименты подтверждают приведенные выше соображения. Так, термообработка прутка  $\varnothing 3.5$  mm, изготовленного по «стандартной» схеме, при температуре 390°C в течение  $\sim 10$  h приводит к формированию выделений  $\alpha$ -Ti-фазы плотностью  $1.4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  и объемным содержанием 9.5% (рис. 3,а,б). Аналогичные параметры для сверхпроводника, полученного с использованием метода МОВ, оказались значительно выше и составили  $4.3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  и 12.8% соответственно (рис. 3,в,г).



**Рис. 3.** Структура, гистограммы и ФПР  $\alpha$ -Ti-фазы в сплаве НТ-50 после ТО ( $\varnothing 3.5$  mm), изготовленном по «стандартной» схеме (а, б) и с МОВ (в, г)

Учитывая известные соотношения между плотностью выделений  $\alpha$ -Ti-фазы, их объемных долей и плотностью критического тока [9,10], можно ожидать, что использование методов ИПД (например, МОВ и комбинации МОВ + РКМУП) позволит повысить токонесущую способность Nb-Ti-сверхпроводников.

### Выводы

1. Метод МОВ эффективен для измельчения структуры Nb-Ti-сплава. После 6 циклов МОВ получена ультрадисперсная однородная структура со средним размером субзерен  $d_m = 180$  nm. Метод РКМУП при аналогичной деформации меньше измельчает зерно, однако формирует более однород-



ную структуру (коефіцієнт варіації  $k_v = 0.32$ ). Комбінування цих методів (4 МОВ + 4 РКМУП) дозволяє отримати ультрадисперсну високооднородну субзеренну структуру ( $d_m = 130$  nm,  $k_v = 0.27$ ).

2. Включення в «стандартну» схему отримання Nb–Ti-сверхпроводників методом немонотонної ИПД дозволяє суттєво измельчить субзеренну структуру метастабільного  $\beta$ -твердого розчину. Так, при використанні 6 циклів МОВ середній розмір субзерен в прутку діаметром 3.5 mm становив  $d_m = 80$  nm, тоді як в аналогічних прутках без МОВ  $d_m = 130$  nm.

3. Високі значення протяженності неравновесних субзеренних границь і щільності трійних стыків в образцах, підвергнутах попередній ИПД методом МОВ, приводять при термообробці сплаву до прискореному розпаду метастабільного  $\beta$ -твердого розчину, суттєвому (в три рази) збільшенню щільності випавших частинок  $\alpha$ -Ti-фази і їх об'ємної частини (в  $\sim 1.4$  рази). Сформована при цьому структура дозволить підвищити токонесущу здатність Nb–Ti-сверхпроводників.

1. D.A. Cardwell, D.S. Ginley, Handbook of Superconducting Materials, Institute of Physics Publishing, Ltd, Bristol (2003).
2. Н.Ф. Андрієвська, В.С. Оковит, Т.Ю. Рудичева, М.П. Старолат, Г.Е. Сторожилов, М.А. Тихоновський, П.А. Хаймович, І.Н. Шаповал, ФТВД **19**, № 2, 136 (2009).
3. Патент України № 62615А, А.Б. Дугадко, Н.І. Матросов, В.Н. Варюхин, В.З. Спужанюк, В.А. Белошенко, Э.А. Медведская, А.А. Давиденко, Б.А. Шевченко, Бюл. № 12 (2003).
4. Патент України № 42487А, Спосіб виготовлення ніобій-титанового сверхпроводника, О.В. Черный, Я.Д. Стародубов, О.І. Волчек, Г.Е. Сторожилов (2001).
5. P.J. Lee, J.C. McKinnel, D.C. Larbalestier, IEEE Trans. Magn. **25**, 1918 (1989).
6. P.J. Lee, D.C. Larbalestier, Wire J. Int. **36**, № 2, 61 (2003).
7. Р.З. Валиев, Р.Ш. Мусалимов, ФММ **78**, вып. 6, 114 (1994).
8. H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. **33**, 223 (1989).
9. В.В. Слезов, О.В. Черный, ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» № 1, 80 (2002).
10. V.V. Slezov, O.V. Chernyi, L.N. Davydov, Supercond. Sci. Technol. **18**, 1 (2005).

Г.Є. Сторожилов, Н.Ф. Андрієвська, М.А. Тихоновський, М.П. Старолат,  
І.М. Шаповал, В.О. Білошенко, М.І. Матросов, В.В. Чижко

## ПРОЦЕСИ УТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ У СПЛАВІ НТ-50 ПРИ КОМБІНОВАНОМУ ВПЛИВІ РІЗНИХ ВИДІВ ІНТЕНСИВНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Досліджено закономірності впливу немонотонної інтенсивної пластичної деформації (ІПД) методами багаторазового осадження–видавлювання (БОВ), рівноканального багатокрутного пресування (РКБКП) та їх комбінації (БОВ + РКБКП) в поєднанні з наступною монотонною деформацією гідроекструзією (ГЕ) та во-

лочінням (В) на формування субзеренної структури і випадінь  $\alpha$ -Ti-фази в над-провідниковому сплаві НТ-50.

**Ключові слова:** ніобій-титанові сплави, інтенсивна пластична деформація, субзеренна структура, електронна мікроскопія

*G.E. Storozhilov, N.F. Andrievskaya, N.A. Tikhonovsky, M.P. Starolat, I.N. Shapoval, V.A. Beloshenko, N.I. Matrosov, V.V. Chishko*

## PROCESSES OF NT-50 ALLOY STRUCTURE FORMATION BY COMBINED EFFECT OF VARIOUS SEVERE PLASTIC DEFORMATION TYPES

Mechanisms of nonmonotonic severe plastic deformation (SPD) effect by methods of multiple upsetting–extrusion (MUE), equal-channel multiple-angle pressing (ECMAP) and of their combination (MUE + ECMAP) in conjunction with subsequent monotonous deformation by hydrostatic extrusion (HE) and drawing (D) on the formation of subgrain structure and  $\alpha$ -Ti phase precipitations in superconducting NT-50 alloy are investigated.

**Keywords:** niobium-titanium alloys, severe plastic deformation, subgrain structure, electron microscopy

**Fig. 1.** Scheme of deformation routes for processing of NT-50 alloy

**Fig. 2.** Structure (I) of Ni–Ti rod,  $\varnothing$  15 mm, histogram of the subgrain sizes (II) and contribution of Gauss density distribution function (dotted line) to combined PDF describing the data of measurements (solid line):  $a$  – «the standard» scheme (route № 1 of Fig. 1);  $\delta$  – scheme with MUE (route № 3);  $\epsilon$  – scheme with ECAMP (route № 2);  $z$  – combined scheme MUE + ECMAP (route № 4)

**Fig. 3.** Structure, histograms and  $\alpha$ -Ti phase PDF in NT-50 alloy ( $\varnothing$  3.5 mm) after heat treatment, produced under «the standard» scheme ( $a$ ,  $\delta$ ) and with MUE ( $\epsilon$ ,  $z$ )

PASC: 62.20.Fe

А.В. Решетов<sup>1</sup>, А.И. Коршунов<sup>2</sup>, А.А. Смоляков<sup>2</sup>, Я.Е. Бейгельзимер<sup>1</sup>,  
В.Н. Варюхин<sup>1</sup>, И.И. Каганова<sup>2</sup>, А.С. Морозов<sup>2</sup>

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПО ОБЪЕМУ ТИТАНОВОЙ ЗАГОТОВКИ, ОБРАБОТАННОЙ МЕТОДОМ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: a\_reshetov@yahoo.com

<sup>2</sup>ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики»  
пр. Мира, 37, г. Саров, 607190, Нижегородская обл., Россия  
E-mail: alex.i.korshunov@gmail.com

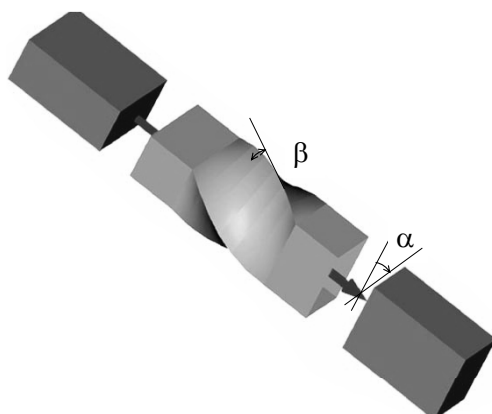
*Исследовано влияние многопроходной деформации методом винтовой экструзии (ВЭ) на распределение механических свойств в объеме заготовок из технически чистого титана. Показано, что механические свойства практически однородны по сечению образца уже после второго прохода ВЭ. Это объясняется эффектом перемешивания, а также выходом свойств на насыщение. Установлено, что теплая ВЭ приводит к формированию в заготовках высоких прочностных свойств в сочетании с высокой пластичностью. Пределы прочности и текучести заготовки, обработанной двумя циклами ВЭ, выросли по сравнению с исходным состоянием соответственно на 30 и 60%. Величина относительного сужения осталась на уровне исходного значения, что говорит о высокой технологической пластичности материала, т.е. его способности к дальнейшей формообразующей обработке.*

**Ключевые слова:** винтовая экструзия, распределение деформации, эффект перемешивания, механические свойства, однородность

### Введение

Винтовая экструзия является процессом интенсивной пластической деформации (ИПД). Процессы ИПД служат для накопления в обрабатываемом материале больших степеней деформаций, под действием которых происходит интенсивное фрагментирование структуры заготовки при сохранении ее исходных линейных размеров [1].

Идея ВЭ состоит в том, что призматическую заготовку пропускают через винтовую матрицу [2,3]. Канал винтовой матрицы (рис. 1) состоит из трех участков: заходного, винтового и калибрующего. Поперечные сечения всех участков одинаковы. Характеристикой винтового участка матрицы является угол  $\beta$



**Рис. 1.** Схема, поясняющая суть ВЭ:  $\beta$  – угол наклона винтовой линии относительно продольной оси заготовки;  $\alpha$  – угол поворота выходного сечения матрицы относительно заходного

наклона винтовой линии, наиболее удаленной от оси матрицы. Указанные особенности геометрии канала приводят к тому, что после выдавливания через него форма заготовки не изменяется. Это позволяет осуществлять ее многократное прессование с целью накопления интенсивных деформаций.

Формирование высоких механических свойств в заготовках из биосовместимого технически чистого титана является одним из наиболее перспективных путей применения методов ИПД. Такие материалы востребованы в медицине для производства имплантов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

В частности, биосовместимый нелегированный титан марки ВТ1-0 с улучшенными механическими свойствами может применяться в большом числе изделий вместо титановых сплавов систем Ti–Al–V и Ti–Al. Импланты из чистого титана обладают намного лучшей биосовместимостью, так как не содержат легирующих элементов, которые могут окисляться в человеческом организме [4].

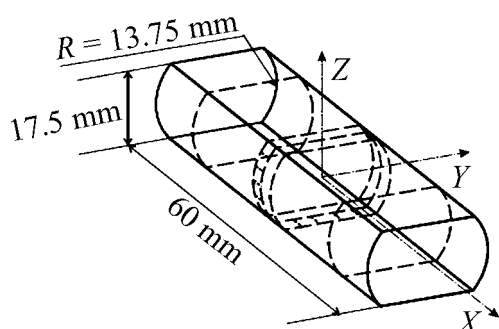
В наших предыдущих работах [3,5,6] было установлено, что для предельного увеличения прочностных свойств материала методом ВЭ необходима многопроходная обработка. При этом пластические свойства материала остаются на прежнем уровне, а в некоторых случаях даже способны увеличиваться [7]. Количество проходов может варьироваться от 2 до 7 в зависимости от материала, условий деформирования и требований к свойствам конечного изделия. Для имплантов важной характеристикой является равномерность распределения механических свойств по объему изделия. В нашей работе [8] было показано, что распределение истинной деформации после одного прохода ВЭ сильно неоднородно по сечению. Очевидно, что неоднородность в распределении деформации может приводить к неоднородности распределения механических свойств. В то же время с увеличением количества проходов ВЭ повышается вклад эффекта перемешивания (mixing effect). Данная статья посвящена исследованию влияния многопроходной деформации методом ВЭ на распределение механических свойств в объеме заготовки из технически чистого титана.

Обычно механические свойства определяют при помощи только двух стандартных образцов ввиду того, что их размеры сопоставимы с размерами заготовок, получаемых методами ИПД. Эти, несомненно, важные данные позволяют оценить эффективность обработки методом ИПД, но не показывают распределения механических свойств в заготовке. Относительно недавно было опубликовано несколько работ, посвященных распределению

свойств и структур в заготовках, обработанных методом равноканального углового прессования (РКУП) [9–12]. Что же касается процесса ВЭ, то вопрос об однородности распределения свойств представляет здесь намного больший интерес ввиду неравномерного распределения деформации по сечению обрабатываемых заготовок [8,13,14].

### Методика проведения эксперимента

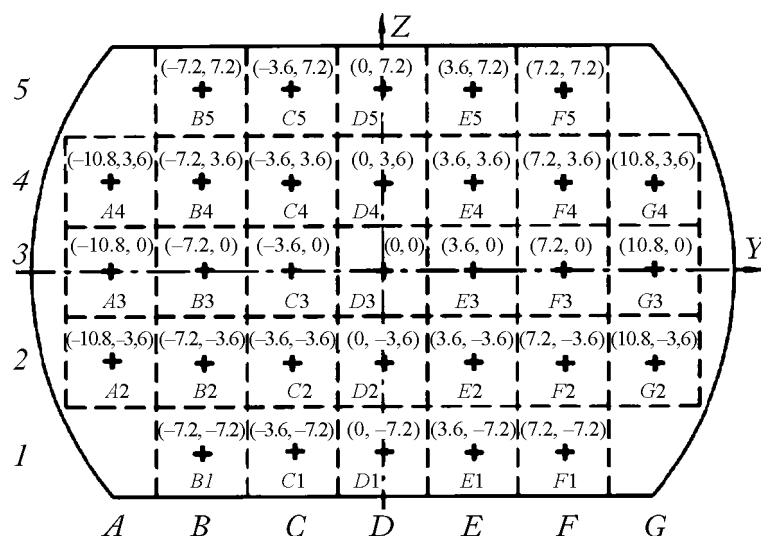
Для экспериментов мы использовали горячекатаный технически чистый титан, содержащий, %: 0.12 O, 0.01 H, 0.04 N, 0.07 C и 0.18 Fe. Винтовую



**Рис. 2.** Схема и система координат обрабатываемой заготовки: направление оси  $X$  совпадает с направлением ВЭ, --- — линии реза

экструзию заготовок выполняли при температуре  $350^{\circ}\text{C}$  через винтовую матрицу с углом  $\beta = 60^{\circ}$ . Все циклы ВЭ осуществляли при противодавлении на уровне  $P = 200$  МПа. Механические испытания проводили на образцах, прошедших два и четыре цикла ВЭ. Накопленная деформация образцов составила соответственно  $e \sim 2.4$  и  $4.8$ .

Для исследования распределения механических свойств по сечению заготовки ее разрезали в поперечном направлении (рис. 2). Две полученные заготовки длиной  $19.5$  mm были разрезаны вдоль продольной оси  $X$  на темплеты с размерами  $3.6 \times 3.6$  mm (рис. 3). Из вырезанных темплетов изготавливали микрообразцы диаметром  $1.5$  mm для испытаний на растяжение (рис. 4). В результате были исследованы свойства в 31 точке поперечного сечения (см. рис. 3). Для каждой точки выполняли механические испытания на двух образцах и по полученным значениям определяли средние величины механических свойств.



**Рис. 3.** Схема порезки заготовки в продольном направлении и карта микрообразцов для испытаний на растяжение

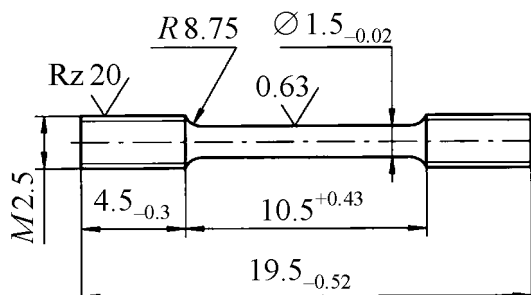


Рис. 4. Эскиз микрообразца для испытаний на растяжение

Для оценки изменений свойств по сечению исследуемой заготовки был рассчитан показатель неоднородности свойств  $v$  как отношение среднеквадратичного отклонения  $S$  к среднему значению  $\bar{x}$ :

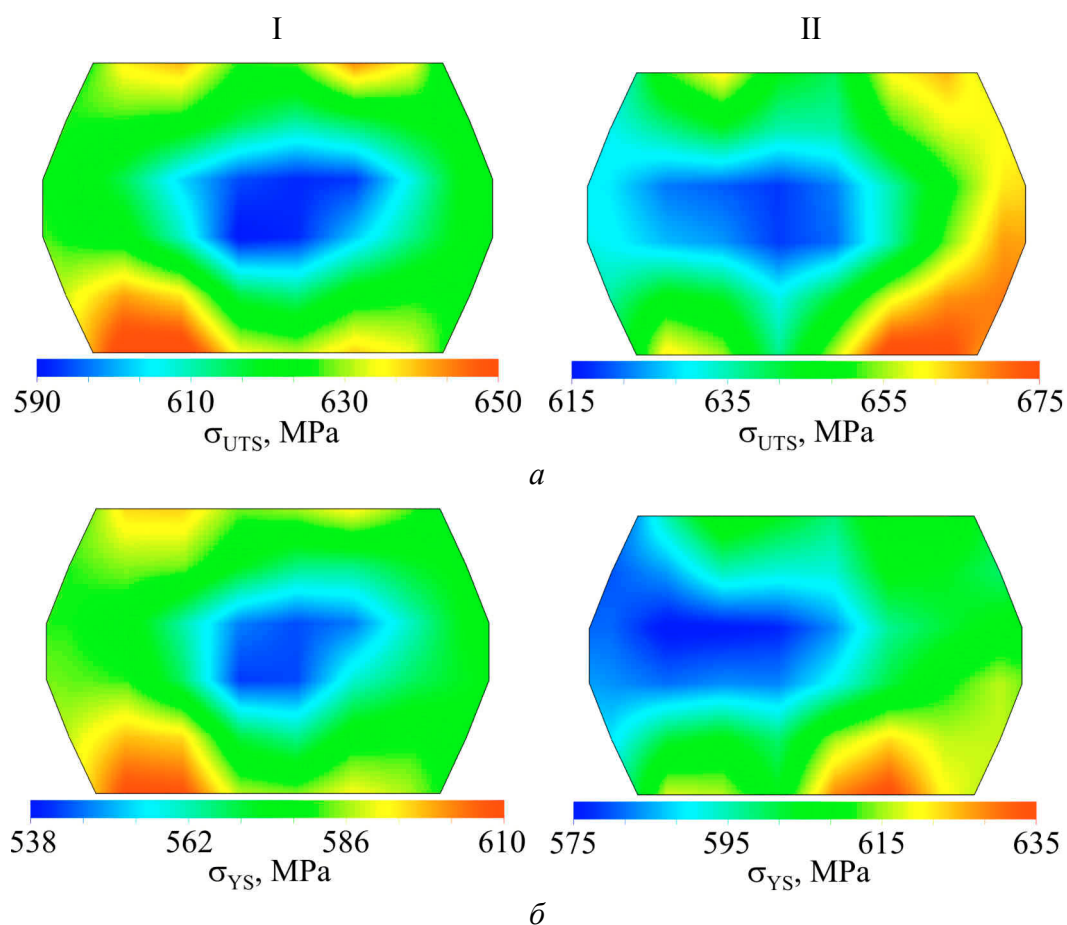
$$v = \frac{S}{\bar{x}},$$

где  $S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}}$ ,  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x$  ( $x$  – значение характеристики для каждого проведенного эксперимента).

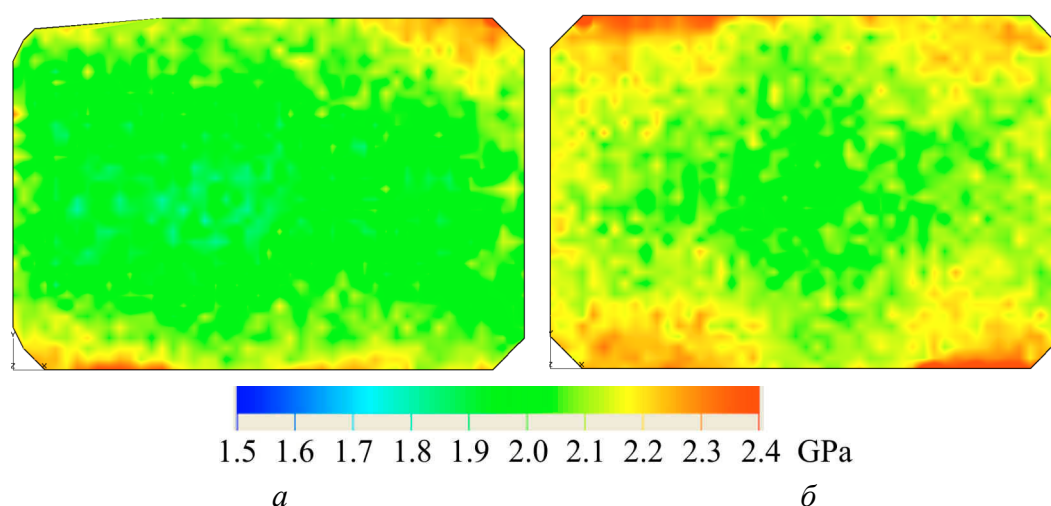
Механические испытания проводили при комнатной температуре и скорости деформации  $7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Определяли предел прочности  $\sigma_{\text{UTS}}$ , напряжение текучести  $\sigma_{\text{YS}}$ , удлинение до разрушения  $\delta$  и относительное сужение  $\psi$ . Помимо механических испытаний, были выполнены измерения микротвердости в поперечных сечениях заготовок. Исследования микротвердости проводили на автоматическом микротвердомере «Duramin 20» (Struers, Дания). Использовали алмазную пирамиду с углом между гранями  $136^\circ$ . Нагрузка на индентор составляла 500 g, время нагружения 10 s, шаг координатной сетки – 0.5 mm. Для каждого сечения было выполнено примерно 1600 измерений.

### Результаты и обсуждение

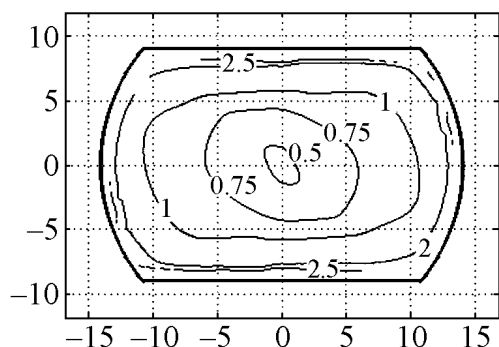
Качественная оценка распределения прочностных свойств по сечению обработанных заготовок приведена на рис. 5. Как и ожидалось, минимум прочностных характеристик находится в центре поперечного сечения заготовки (рис. 5, I). При этом наблюдается тенденция к уменьшению неоднородности распределения прочностных свойств по сечению заготовки. Как видно из рис. 5, II, после четвертого прохода участок сечения с пониженными прочностными свойствами перемещается из центра к периферии сечения. Это явление связано с эффектом перемешивания материала, наблюдающимся при ВЭ [8]. Данная картина распределения прочностных свойств подтверждается и измерениями микротвердости. Так, из рис. 6 видно, что после четвертого прохода материал проработан намного лучше, а микротвердость распределена более равномерно.



**Рис. 5.** Распределение механических свойств по сечению заготовок № 2 (два прохода ВЭ, I) и № 3 (четыре прохода ВЭ, II) при  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $P = 200$  МПа: а – предел прочности, б – напряжение текучести



**Рис. 6.** Распределение микротвердости на шкале 1.5–2.4 GPa по сечению заготовок: а – после двух проходов ВЭ (заготовка № 2); б – после четырех проходов ВЭ (заготовка № 3)



**Рис. 7.** Распределение эквивалентной деформации в плоскости поперечного сечения заготовки, обработанной одним проходом ВЭ

Данный результат совпадает с распределением накопленных деформаций в поперечном сечении заготовки после одного прохода ВЭ, которое было получено в [8]. На рис. 7 показано распределение накопленной деформации в плоскости поперечного сечения заготовки. Согласно работе [8] накопленная деформация возрастает от величин 0.3–0.5 в центре сечения до 2.0–2.5 на периферии заготовки. Такой разброс в величинах деформации предполагает значительное колебание механических свойств. Однако количественная оценка свойств заготовок после двух и четырех циклов ВЭ (таблица) это предположение не подтверждает.

Таблица

**Средние значения механических свойств и значения показателя неоднородности свойств  $\nu$  для технически чистого титана**

Номер заготовки	Количество проходов	Среднее значение (показатель неоднородности, %)			
		$\sigma_{UTS}$	$\sigma_{YS}$	$\delta$	$\psi$
		МПа		%	
1	Исходное состояние	473 (1.4)	358 (2.5)	31 (9.4)	68 (2.8)
2	2	617 (3.4)	572 (3.9)	17.5 (8.8)	68 (3.3)
3	4	641 (3.2)	597 (3.1)	17.7 (6.9)	67 (3.2)

Как видно из таблицы, после двух проходов ВЭ прочностные свойства  $\sigma_{UTS}$  и  $\sigma_{YS}$  заготовки выросли по сравнению с исходным состоянием соответственно на 30 и 60%, а неравномерность распределения свойств увеличилась незначительно – соответственно до 3.4 и 3.9%. При этом неоднородность пластических свойств осталась практически на прежнем уровне. Среднеквадратичное отклонение прочностных свойств не велико и находится в пределах 18–22 МПа.

Последующие два цикла ВЭ уже не дают настолько значительного прироста прочностных свойств (таблица). Так, обработка заготовки четырьмя циклами ВЭ позволила увеличить пределы прочности и текучести лишь на 4% по сравнению с заготовкой, прошедшей два цикла ВЭ. При этом наблюдается тенденция к уменьшению неоднородности распределения прочностных свойств по сечению заготовки. Очевидно, это говорит о выходе свойств на насыщение и их усреднение по сечению образца под влиянием эффекта перемешивания.

Таким образом, несмотря на неоднородность деформации, имеется тенденция к выравниванию свойств материала при многопроходной ВЭ. Причиной этого являются два основных фактора: 1) эффект перемешивания,



2) стабилизация микроструктуры и выход свойств на насыщение при достижении уровня пороговой накопленной деформации  $e_s$  [2]. Такое выравнивание и насыщение не являются уникальной особенностью именно ВЭ. Подобные эффекты типичны для любого метода деформации, основанного на простом сдвиге, например для кручения под высоким давлением [15]. Возможный механизм, объясняющий этот эффект, анализируется в работе [16]. По мере увеличения числа проходов зона, в которой накопленная деформация превышает порог насыщения, расширяется и постепенно заполняет собой все сечение. Это приводит к выравниванию неоднородностей структуры и свойств по сечению [2].

Что же касается абсолютных значений пластических характеристик, то величина относительного удлинения до разрыва  $\delta$  значительно снизилась – с 31 до 17.5%. Как известно [7], этот показатель включает в себя равномерное удлинение и удлинение после образования шейки, которое характеризуется параметром относительного сужения  $\psi$ . Как видно из таблицы, относительное сужение осталось на прежнем уровне. Это говорит о высокой технологической пластичности материала, т.е. его потенциальной способности успешно пройти последующую формообразующую обработку традиционным методом обработки материалов давлением в конечное изделие (например, в пластину методом прокатки). Следовательно, основной причиной снижения значения  $\delta$  является падение величины равномерного удлинения до образования шейки. Такое уменьшение связано с упрочнением материала после двух циклов ВЭ. Об этом говорит также то, что разрыв между величинами  $\sigma_{UTS}$  и  $\sigma_{YS}$  значительно снизился, по-видимому, упрочнение материала достигло значений, близких к предельному.

В целом из полученных результатов можно сделать заключение, что для формирования приемлемого уровня механических свойств в заготовках из технически чистого титана достаточно двух циклов ВЭ при  $P = 200$  МПа и  $T = 350^\circ\text{C}$ . Такой уровень противодавления приблизительно соответствует пределу текучести этого материала при указанной температуре и обеспечивает требуемое течение материала. Высокая технологическая пластичность полученного материала дает возможность выполнить его последующую прокатку или другой вид обработки давлением с целью придания заготовке необходимой формы. Кроме того, как было показано в работе [17], такая комбинированная деформационная обработка значительно повышает прочностные свойства заготовки после ВЭ.

### Выводы

1. Показано, что теплая ВЭ приводит к формированию в заготовках высоких прочностных свойств в сочетании с высокой пластичностью. Пределы прочности и текучести заготовки, обработанной двумя циклами ВЭ, вырастают по сравнению с исходным состоянием соответственно на 30 и 60%. Величина относительного сужения  $\psi$  остается на уровне исходного значения,

что говорит о высокой технологической пластичности материала, т.е. его способности к дальнейшей формообразующей обработке.

2. Механические свойства по сечению образца практически однородны уже после второго прохода ВЭ. Последующие два цикла ВЭ не дают существенного прироста прочностных свойств. После ВЭ неравномерность распределения свойств незначительно возрастает: показатель неоднородности свойств увеличивается на 1–2%; среднеквадратичное отклонение прочностных свойств находится в пределах 18–22 МПа. То, что в абсолютном выражении разброс свойств не настолько значителен, как этого можно было ожидать, объясняется эффектом перемешивания, а также выходом свойств на насыщение.

3. Таким образом, для формирования высокого уровня механических свойств в заготовках из технически чистого титана достаточно двух циклов ВЭ при противодавлении порядка 200 МПа и температуре 350°C. После обработки материала методом ВЭ желательно использовать последующую обработку процессами с монотонной схемой деформации (прокатка, обычное прямое прессование) с целью большего увеличения прочностных свойств и придания заготовке необходимой для конечного изделия формы.

1. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, and Y.T. Zhu, JOM **58**, № 4, 33 (2006).
2. Y. Beygelzimer, D. Orlov, A. Korshunov, S. Synkov, V. Varyukhin, I. Vedernikova, A. Reshetov, A. Synkov, L. Polyakov, and I. Korotchenkova, Sol. Stat. Phenom. **114**, 69 (2006).
3. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
4. T. Albrektsson, H.A. Hansson, and B. Ivarsson, Biomaterials **62**, 2 (1985).
5. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, and D. Orlov, Mat. Sci. Eng. **A503**, 14 (2009).
6. D. Orlov, Y. Beygelzimer, S. Synkov, V. Varyukhin, and Z. Horita, Materials Transactions **49**, № 1, 2 (2008).
7. Y. Beygelzimer, O. Prokof'eva, R. Kulagin, A.A. Smolyakov, and S. Synkov, Mater. Sci. Forum **633–634**, 223 (2010).
8. Y. Beygelzimer, A. Reshetov, S. Synkov, O. Prokof'eva, and R. Kulagin, J. Mater. Proc. Technol. **209**, 3650 (2009).
9. A.I. Korshunov, I.I. Vedernikova, L.V. Polyakov, T.N. Kravchenko, A.A. Smolyakov, and P.N. Nizovtsev, in: Nanostructured materials by high pressure severe plastic deformation, Y.T. Zhu and V. Varyukhin (eds.), NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry **212**, 253 (2006).
10. A.I. Korshunov, I.I. Vedernikova, L.V. Polyakov, T.N. Kravchenko, A.A. Smolyakov, and V.P. Soloviev, Rev. Adv. Mater. Sci. **10**, 235 (2005).
11. A.I. Korshunov, I.I. Vedernikova, L.V. Polyakov, T.N. Kravchenko, A.A. Smolyakov, and V.P. Solovyov, Mater. Sci. Forum **503–504**, 693 (2005).

12. *I.P. Semenova, L.A. Saitova, G.I. Raab, A.I. Korshunov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, and R.Z. Valiev*, Mater. Sci. Forum **503–504**, 757 (2005).
13. *Seung Chae Yoon, Young Seok Jang, and Hyoungh Seop Kim, J. Kor. Inst. Met.&Mater* **44**, 480 (2006).
14. *S.A.A. Akbari Mousavi, A.R. Shahab, and M. Mastoori*, ФТВД **17**, № 1, 18 (2007).
15. *P.W. Bridgman*, Studies in Large Plastic Flow and Fracture, with Special Emphasis on the Effects of Hydrostatic Pressure, Harvard University Press, Cambridge, MA, USA (1952).
16. *Y. Beygelzimer*, Mech. Mater. **37**, 753 (2005).
17. *D.V. Orlov, V.V. Stolyarov, H.Sh. Salimgareyev, E.P. Soshnikova, A.V. Reshetov, Ya.Ye. Beygelzimer, S.G. Synkov, and V.N. Varyukhin*, in: Ultrafine Grained Materials III, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.Z. Valiev, S.L. Semiatin, D.H. Shin, and T.C. Lowe (eds.), Proceed. of TMS (2004), p. 457–462.

*О.В. Решетов, О.И. Коришунов, А.А. Смоляков, Я.Ю. Бейгельзімер, В.М. Варюхін,  
І.І. Каганова, О.С. Морозов*

## РОЗПОДІЛ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПО ОБСЯГУ ТИТАНОВИХ ЗАГОТОВОК, ОБРОБЛЕНИХ МЕТОДОМ ГВИНТОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ

Досліджено вплив багатопрохідної деформації методом гвинтової екструзії (ГЕ) на розподіл механічних властивостей по обсягу заготовок з технічно чистого титану. Показано, що механічні властивості практично однорідні по перерізу зразка вже після другого проходу ГЕ. Це пояснюється ефектом перемішування, а також виходом властивостей на насичення. Встановлено, що тепла ГЕ призводить до формування в заготовках високих властивостей міцності в поєднанні з високою пластичністю. Межі міцності і плинності заготовки, обробленої двома циклами ГЕ, зросли в порівнянні з вихідним станом на 30 і 60% відповідно. Величина відносного звуження залишилася на рівні вихідного значення, що свідчить про високу технологічну пластичність матеріалу, тобто його здатність до подальшої формотвірної обробки.

**Ключові слова:** гвинтова екструзія, розподіл деформації, ефект перемішування, механічні властивості, однорідність

*A.V. Reshetov, A.I. Korshunov, A.A. Smolyakov, Ya.E. Beygelzimer, V.N. Varyukhin,  
I.I. Kaganova, A.S. Morozov*

## DISTRIBUTION OF MECHANICAL PROPERTIES IN VOLUME OF TITANIUM BILLET PROCESSED BY TWIST EXTRUSION

The influence of multipass processing by twist extrusion (TE) on distribution of mechanical properties by volume in commercially pure (CP) titanium billets is investigated. Experiments show that the mechanical properties are almost homogeneous in the billet cross-section already after the second pass of TE. This can be explained by mixing effect and saturation of properties as well. Warm TE leads to the formation of high strength properties in combination with high plasticity. Ultimate and yield stresses of the billet

processed by two cycles of TE increased, in comparison with initial state, by 30 and 60%, respectively. The value of the reduction in area remained at the initial level. This fact indicates a high technological plasticity of the material, i.e. its ability for further shaping by metal forming methods.

**Keywords:** twist extrusion, strain distribution, mixing effect, mechanical properties, homogeneity

**Fig. 1.** Twist extrusion scheme:  $\beta$  – inclination angle of the twist line relative to longitudinal axis of billet;  $\alpha$  – rotation angle between initial and final cross-sections of the die

**Fig. 2.** Scheme and coordinate system of a billet: for twist extrusion  $X$  is direction of extrusion; --- – cutting lines

**Fig. 3.** Plan of billet cutting in longitudinal direction and map of tensile specimens

**Fig. 4.** Microspecimen for tensile test

**Fig. 5.** Distribution of mechanical properties over the billet № 2 cross-section (2 passes of TE, I) and № 3 (4 passes of TE, II) at  $T = 350^\circ\text{C}$  and  $P = 200\text{ MPa}$ :  $a$  – ultimate tensile strength,  $\sigma$  – yield stress

**Fig. 6.** Distribution of microhardness over the cross-section on scale 1.5–2.4 GPa:  $a$  – after 2 passes of TE (billet № 2);  $\delta$  – after 4 passes of TE (billet № 3)

**Fig. 7.** Distribution of equivalent strain within the billet cross-section after one pass of TE

PACS: 81.40.-z, 81.40.Vw

М.В. Дегтярев<sup>1</sup>, Д.К. Покрышкина<sup>1</sup>, В.И. Копылов<sup>2</sup>, Л.М. Воронова<sup>1</sup>,  
Т.И. Чашухина<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ РАВНОКАНАЛЬНЫМ УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ НА ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ МЕДИ ПРИ СДВИГЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

<sup>2</sup>Физико-технический институт НАНБ  
ул. Академика Купревича, 10, г. Минск, 220141, Беларусь

*Исследовано развитие динамической рекристаллизации (ДР) при комнатной температуре в меди марки М0б с различной исходной структурой. Ультрадисперсная зеренно-субзеренная структура, характеризующаяся средним размером элемента 0.4 мкм, была получена деформацией методом равноканального углового прессования (РКУП). Рекристаллизационный отжиг привел к крупнокристаллическому (КК) состоянию со средним размером зерна 60 мкм. При последующей деформации сдвигом под давлением зафиксировано измельчение зерна в КК-меди по механизму ДР, а в ультрадисперсной – в основном на стадии деформационного упрочнения, предшествующей динамической рекристаллизации. В последнем случае ДР привела к уменьшению коэффициента формы зерна и увеличению доли зеренной структуры. Смена стадий структурного состояния при ДР определяется температурно-скоростными условиями деформации и не зависит от исходной структуры меди.*

**Ключевые слова:** деформация, динамическая рекристаллизация, деформационное упрочнение, микроструктура

### Введение

Большая пластическая деформация меди при комнатной температуре принципиально отличается от деформации многих других металлов тем, что приводит к развитию ДР [1,2]. Особенностью ДР является ее циклический характер [3]. Циклы рекристаллизации, включающие зарождение, рост и деформацию новых зерен, могут следовать друг за другом или накладываться один на другой. Осцилляция на кривой упрочнения наблюдается, когда зерна успевают значительно вырасти до того, как станет возможным новое зарождение. Если рекристаллизующиеся области достигают критической деформации для повторного зарождения до завершения полного цикла рекристаллизации, осцилляция не проявляется. В зависимости от соотношения размеров исходного и

рекристаллизованного зерна при ДР может происходить как измельчение, так и укрупнение структуры [3]. Измельчение наблюдается, когда исходное зерно намного больше рекристаллизованного. Тогда зарождение сначала происходит на границах исходных зерен, а затем – на границах ДР-зерен. Если размер рекристаллизованного зерна соизмерим с размером исходного, то местами зарождения служат только границы исходных зерен и измельчение не происходит. Таким образом, исходный размер зерна оказывает значительное влияние на эволюцию структуры при ДР. Целью настоящей работы было сравнить развитие ДР в меди с разной исходной структурой различной дисперсности.

### Методика эксперимента

Медь марки М06 (99.97% Cu) для получения ультрадисперсной зеренно-субзеренной структуры деформировали способом РКУП по режиму «Б» с углом пресечения каналов  $90^\circ$  [4] и числом циклов  $N = 16$ . Часть деформированного материала рекристаллизовали при 873 К, 1 h для получения КК-состояния. Как деформированные, так и КК-образцы диаметром 5 mm, толщиной 0.3 mm деформировали сдвигом под давлением 6 GPa с углом поворота наковальни  $\phi$  от  $15^\circ$  до 10 оборотов, а также осадкой под тем же давлением без поворота наковальни ( $e = 0.5$ ). Образцы для осадки и деформации сдвигом вырезали поперек направления последнего сдвига при РКУП. Интенсивность деформации при РКУП за  $N = 16$  составляет  $\Gamma = 32$ , а истинная логарифмическая деформация  $e = 3$  [4]; при сдвиге под давлением  $e = 12$  [2].

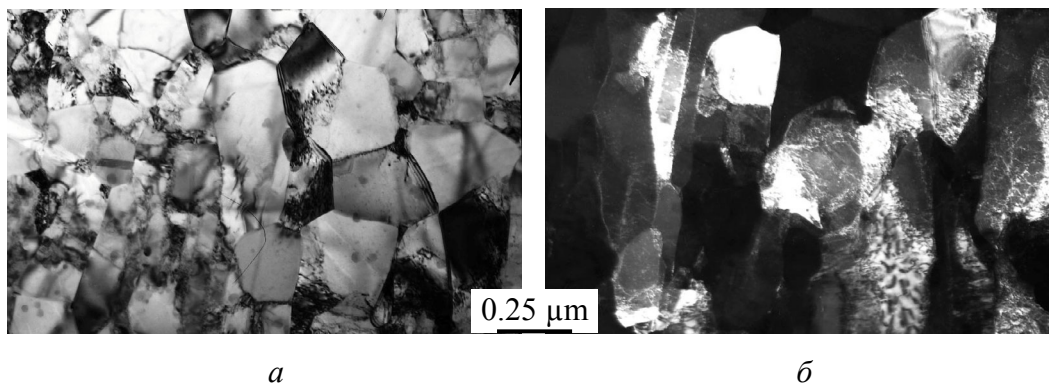
Формирование структуры при ДР идет в соответствии с температурой и скоростью деформации. Их совместное влияние учитывается параметром Зинера–Холломоуна ( $Z$ ), на практике используют  $\ln Z$  [5]. Применение этого параметра возможно при условии, что коэффициент деформационного упрочнения стремится к нулю, когда деформация проходит в установившемся режиме [5]. Это необходимое условие выполняется, так как при деформации меди со степенью  $e > 2$  упрочнение не происходит [2]. Скорость деформации при РКУП составляла  $\dot{\epsilon} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ , а при сдвиге под давлением уменьшалась от  $10^{-1}$  до  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  с увеличением поворота наковальни от  $15^\circ$  до 10 оборотов [2]. Температура деформации при сдвиге под давлением составляла около 300 К.

На формирование структуры оказывает влияние не только ДР, но и постдинамическая рекристаллизация (ПДР), избежать которой в настоящей работе невозможно, поскольку комнатная температура является температурой деформации [1,2]. Поэтому время после деформации сдвигом под давлением до исследования не превышало 2 d.

Измерения твердости проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.125 N. Структуру исследовали с помощью электронного микроскопа JEM 200CX на расстоянии 1.5 mm от центра образцов. Размер элементов структуры определяли по электронно-микроскопическим светлопольным и темнопольным изображениям в рефлексе  $(111)_\gamma$  по результатам более 200 измерений с погрешностью менее 10%. Обработку результатов проводили с использованием программы «STATISTICA 5.5».

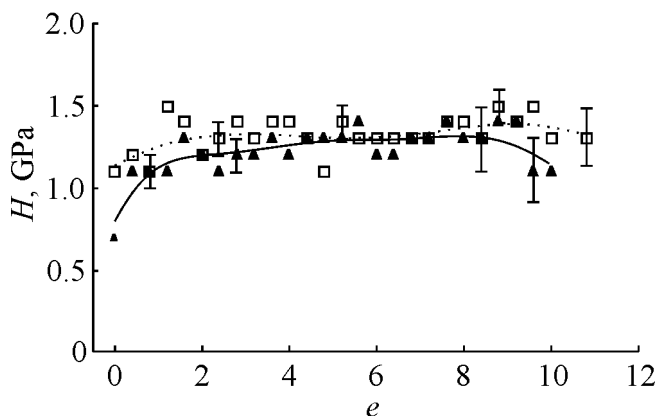
### Результаты эксперимента и их обсуждение

Деформация РКУП не привела к образованию однородной по типу структуры (рис. 1). В ней присутствуют дислокационные ячейки, субзерна и рекристаллизованные зерна, средний размер элементов структуры составляет 0.4 и 0.5  $\mu\text{m}$  соответственно поперек и вдоль направления последнего сдвига. Коэффициент формы в обоих направлениях равен 2, что говорит о слабом развитии рекристаллизации. После отжига средний размер зерна превышает средний размер элементов структуры после РКУП на 2 порядка (60  $\mu\text{m}$ ).

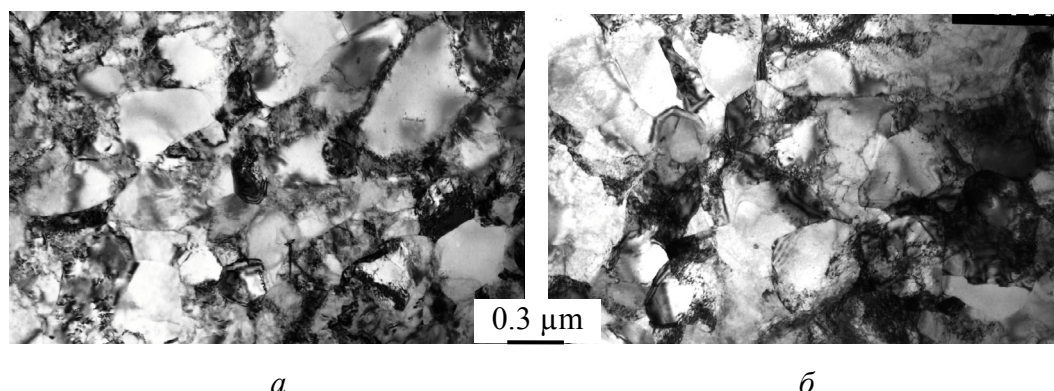


**Рис. 1.** Микроструктура меди после РКУП в направлении поперек последнего сдвига: *а* – светлопольное, *б* – темнопольное изображение в рефлекс типа (111) $\gamma$

Твердость меди после РКУП в 1.5 раза превышает твердость КК-меди, однако деформация осадкой приводит к выравниванию ее значений, и при последующей деформации сдвигом твердость практически не изменяется и не зависит от исходного состояния материала (рис. 2). После деформации осадкой ( $e = 0.6$ ) структура РКУП-меди изменяется слабо, а в КК-меди ( $e = 0.9$ ) на фоне слабаразориентированной ячеистой структуры формируются отдельные центры рекристаллизации. После сдвига под давлением с  $\phi = 15^\circ$  ( $e = 2$ ) в КК-меди количество центров рекристаллизации увеличивается. Начиная с этой деформации, характер структуры не зависит от исходного состояния меди (рис. 3), и различаются только размерные параметры.



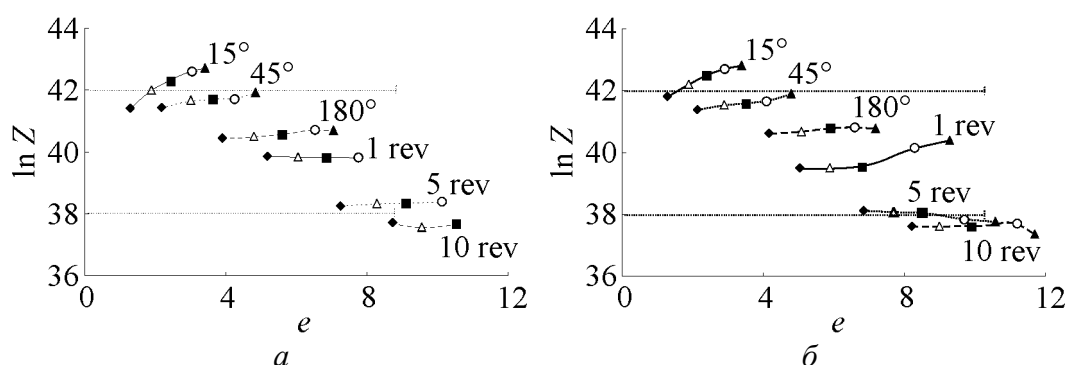
**Рис. 2.** Твердость деформированной меди:  $\square$  – исходно деформированная РКУП,  $\blacktriangle$  – исходно КК



**Рис. 3.** Микроструктура меди после деформации сдвигом под давлением с  $\varphi = 15^\circ$  ( $e = 2$ ,  $\ln Z = 42$ ): *a* – исходно КК, *б* – исходно деформированная РКУП

Тип структуры и стадийность структурообразования в условиях ДР определяются значением  $\ln Z$ . Установлено [2], что в меди ДР развивается в интервале значений  $\ln Z = 37\text{--}42$ . Причем при увеличении  $\ln Z$  от 38 до 42 доля рекристаллизованной структуры уменьшается, при  $\ln Z$  выше 42 ДР не развивается, уступая место деформационному упрочнению.

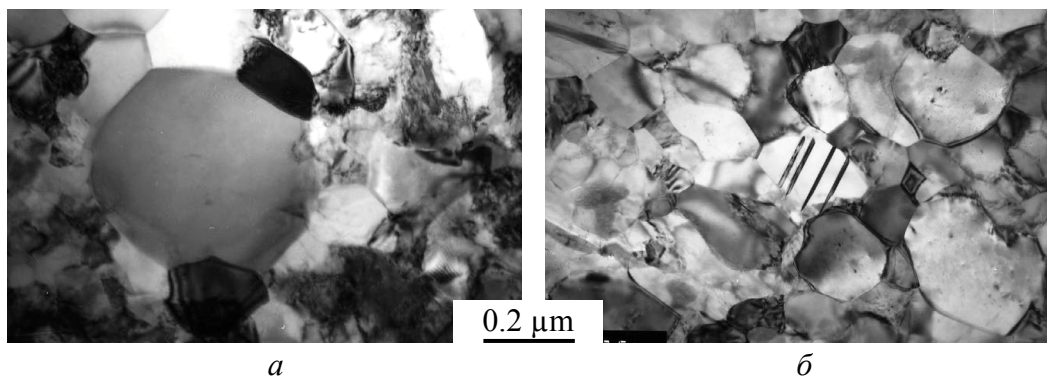
Деформация сдвигом под давлением в образцах с различной исходной структурой в настоящей работе происходила в близких условиях (рис. 4). Формирование структуры при деформации с  $\varphi = 15^\circ$  соответствует переходу от стадии наклепа к стадии отдельных динамически рекристаллизованных зерен. Когда значение  $\ln Z \leq 42$ , структурные исследования в КК-меди, в которой исходно не было мелких зерен, обнаруживают образование центров рекристаллизации размером около  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  (рис. 3, *a*). В РКУП-меди уже присутствовали мелкие зерна, поэтому сложно сказать, образуются ли новые зерна при деформации сдвигом (рис. 3, *б*). При увеличении степени деформации и соответствующем снижении  $\ln Z$  все большее влияние на структуру оказывает ДР. Независимо от исходного состояния возрастает доля зеренной структуры, часть зерен содержит двойники отжига, кроме того, в РКУП-меди значение коэффициента формы уменьшается от 2 до 1.



**Рис. 4.** Температурно-скоростные условия деформации при сдвиге под давлением: *a* – исходно КК, *б* – исходно деформированная РКУП. Расстояние от центра образца, mm:  $\blacklozenge$  – 0.5,  $\triangle$  – 1.0,  $\blacksquare$  – 1.5,  $\circ$  – 2.0,  $\blacktriangle$  – 2.5

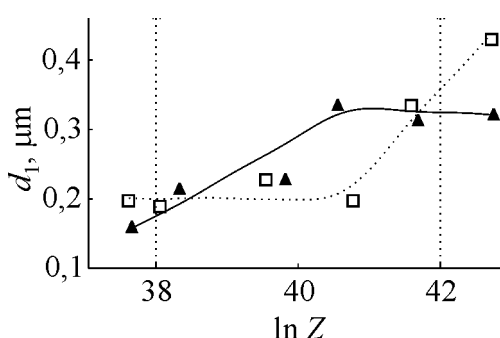


Все это свидетельствует о протекании ДР и ПДР (рис. 5). При максимальной степени деформации (10 оборотов наковальни) структура формируется в условиях полной ДР ( $\ln Z < 38$ ), в этом случае структура образована однородными по размеру рекристаллизованными зернами (рис. 5,б).



**Рис. 5.** Микроструктура меди: *a* – исходно деформированная РКУП + сдвиг с  $\varphi = 180^\circ$  ( $e = 6$ ,  $\ln Z = 40.8$ ); *б* – исходно КК + сдвиг на 10 оборотов наковальни ( $e = 10.5$ ,  $\ln Z = 37.7$ )

Поскольку избежать роста зерна по окончании большой пластической деформации меди невозможно, средний размер элементов структуры отражает совместное действие ДР и ПДР. Последняя искажает структурные изменения, происходящие при деформации, и приводит к появлению «хвостов» на распределении элементов структуры по размерам. В отсутствие крупных ПДР зерен значение коэффициента вариации линейных размеров составляет 0.5–0.6 и соответствует размерно однородной структуре [6]. Поэтому из распределения исключили самые крупные зерна, уменьшив коэффициент вариации до 0.6, и определили среднее значение размера зерна  $d_1$  в измененных таким образом распределениях. Ультрадисперсная структура РКУП-меди при последующей деформации сдвигом дополнительно измельчается до 0.2  $\mu\text{m}$  (рис. 6), пока деформация еще осуществляется в условиях преобладания наклепа ( $\ln Z > 40$ ).



**Рис. 6.** Зависимость размера рекристаллизованного зерна от температурно-скоростных условий деформации: □ – исходно деформированная РКУП, ▲ – исходно КК

Когда ведущую роль приобретает ДР ( $\ln Z < 40$ ), измельчение не происходит. Напротив, в КК-материале именно развитие ДР приводит к измельчению структуры. При  $\ln Z > 40$  в КК-меди  $d_1 = 0.30\text{--}0.35 \mu\text{m}$  и соответствует размеру формирующихся центров ДР. На рис. 6 наблюдается тенденция к большему измельчению КК-материала. Это не противоречит литературным данным [3].

### Заключение

Подтверждена известная из литературы тенденция изменения размера зерна при динамической рекристаллизации. Обнаружено, что в исходно деформированной ультрадисперсной меди дополнительное измельчение элементов структуры при деформации сдвигом под давлением происходит на стадии деформационного упрочнения. Уменьшение коэффициента формы и увеличение доли зеренной структуры свидетельствует о ДР, а образование двойников отжига подтверждает протекание ПДР. В КК-меди зерно измельчается по механизму ДР. После деформации сдвигом с  $e > 2$  структура не зависит от исходного состояния материала. Смена стадий структурного состояния при ДР определяется температурно-скоростными условиями деформации и не зависит от исходной структуры меди.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Уральского отделения РАН № 09-М-23-2009 и гранта РФФИ 08-03-00370.

1. Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.П. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сазонова, ФММ **61**, 1170 (1986).
2. M.V. Degtyarev, T.I. Chashchukhina, L.M. Voronova, A.M. Patselov, V.P. Pilyugin, Acta Mater. **55**, 6039 (2007).
3. С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина, Рекристаллизация металлов и сплавов, МИСИС, Москва (2005).
4. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
5. М.Л. Бернштейн, В.А. Займовский, М.Л. Капуткина, Термомеханическая обработка стали, Металлургия, Москва (1983).
6. В.Ю. Новиков, Вторичная рекристаллизация, Металлургия, Москва (1990).

М.В. Дегтярьов, Д.К. Покришкін, В.І. Копилов, Л.М. Воронова, Т.І. Чащухіна

### ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ДЕФОРМАЦІЇ РІВНОКАНАЛЬНИМ КУТОВИМ ПРЕСУВАННЯМ НА ЕВОЛЮЦІЮ МІДІ ПРИ ЗСУВІ ПІД ТИСКОМ

Досліджено розвиток динамічної рекристалізації (ДР) при кімнатній температурі в міді марки М06 з різною початковою структурою. Ультрадисперсну зеренно-субзеренну структуру, яка характеризується середнім розміром елементу 0.4  $\mu\text{m}$ , було отримано деформацією методом рівноканального кутового пресування (РККП). Рекристалізаційний відпал призвів до крупнокристалічного (КК) стану з середнім розміром зерна 60  $\mu\text{m}$ . При подальшій деформації зсувом під тиском зафіксували подрібнення зерна в КК-міді за механізмом ДР, а в ультрадисперсній – в основному на стадії деформацийного зміцнення, яка передую динамічній рекристалізації. В останньому випадку ДР призвела до зменшення коефіцієнта форми зерна і збільшення частки зеренної структури. Зміна стадій структурного стану при

ДР визначається температурно-швидкісними умовами деформації і не залежить від початкової структури міди.

**Ключові слова:** деформація, динамічна рекристалізація, деформаційне зміцнення, мікроструктура

*M.V. Degtyarev, D.K. Pokryshkina, V.I. Kopylov, L.M. Voronova, T.I. Chashchukhina*

## EFFECT OF PRESTRAIN BY EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING ON STRUCTURE EVOLUTION OF COPPER UPON SHEAR UNDER PRESSURE

The development of dynamic recrystallization (DR) at the room temperature in copper M06 of various initial structures was studied. The ultrafine grain-subgrain structure with 0.4  $\mu\text{m}$  average size of the element was obtained by an equal-channel angular pressing (ECAP). The recrystallizing annealing has led to the coarse-grained state with an average grain size of 60  $\mu\text{m}$ . According to the DR mechanism the grain size refinement in the coarse-grained copper was fixed after subsequent deformation by shear under pressure. In the ultrafine copper the grain size refinement occurred at the deformation hardening stage before the dynamic recrystallization stage. In the latter case, DR has resulted in the grain form factor reduction and, at the same time, in the increase of grain structure volume. The changing of stages of the structural state under DR is determined by the temperature and rate of deformation, it does not depend on initial structure of copper.

**Keywords:** deformation, dynamic recrystallization, deformation hardening, microstructure

**Fig. 1.** Microstructure of copper subjected to ECAP across the direction of last shear: *a* – light-field, *b* – dark-field image in the reflex (111) $\gamma$

**Fig. 2.** Hardness of deformed copper:  $\square$  – initial deformed by ECAP,  $\blacktriangle$  – initial coarse-grained

**Fig. 3.** Microstructure of copper subjected to shear under pressure with  $\phi = 15^\circ$  ( $e = 2$ ,  $\ln Z = 42$ ): *a* – initial coarse-grained copper, *b* – initial deformed by ECAP

**Fig. 4.** Temperature-rate conditions of deformation by shear under pressure: *a* – initial coarse-grained copper, *b* – initial deformed by ECAP. The distance from the sample center, mm:  $\blacklozenge$  – 0.5,  $\triangle$  – 1.0,  $\blacksquare$  – 1.5,  $\circ$  – 2.0,  $\blacktriangle$  – 2.5

**Fig. 5.** Microstructure of copper: *a* – initial deformed by ECAP + shear under pressure with  $\phi = 180^\circ$  ( $e = 6$ ,  $\ln Z = 40.8$ ); *b* – initial the coarse-grained copper + shear under pressure with 10 revolutions of anvil ( $e = 10.5$ ,  $\ln Z = 37.7$ )

**Fig. 6.** Recrystallization grain size dependence on temperature-rate conditions of deformation:  $\square$  – initial deformed by ECAP,  $\blacktriangle$  – initial coarse-grained

PACS: 82.40.Fp, 91.35.Ed

Н.И. Талуц<sup>1</sup>, А.В. Добромыслов<sup>1</sup>, Е.А. Козлов<sup>2</sup>

## СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СМЕСИ ПОРОШКОВ КВАРЦА И МЕДИ, ПОДВЕРГНУТЫХ НАГРУЖЕНИЮ СФЕРИЧЕСКИ СХОДЯЩИМИСЯ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

<sup>1</sup>Институт физики металлов УрО РАН  
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620990, Россия

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

*Проведен эксперимент по моделированию внутреннего строения Земли с помощью нагружения сферически сходящимися ударными волнами смеси порошков кварца и меди в соотношении 1:1. Изучены фазовый состав и структура образца после ударного нагружения. Обнаружено, что кварц в глубоких слоях переходит в аморфное состояние. Установлено, что в широком диапазоне давлений и температур химическое взаимодействие кварца и меди не происходит вплоть до перехода этих веществ в жидкое состояние. Химическое взаимодействие расплавов кварца и меди под давлением приводит к образованию тройного соединения меди, кремния и кислорода, близкого по составу к яшме.*

**Ключевые слова:** ударные волны, смесь кварца с медью, структура, фазовый состав

Изучение особенностей протекания химических реакций между различными металлами и окислами в условиях высоких давлений и температур принадлежит к числу наиболее важных задач материаловедения, минералогии и геохимии. В большинстве случаев при нормальном давлении и комнатной температуре скорость таких реакций крайне низка, однако при высоких давлениях и температурах она существенно возрастает [1–2]. В случае нагружения материала сферически сходящимися ударными волнами при увеличении глубины залегания слоя в образце происходит непрерывное повышение давления и температуры, поэтому при таких условиях нагружения возможно как химическое взаимодействие исходных компонентов друг с другом, так и образование фаз высокого давления [3].

В настоящее время работ, посвященных изучению физико-химических изменений в смесях кварца с различными металлами, очень мало [4–6]. Однако исследование фазового и деформационного поведения смесей окислов с металлами в условиях воздействия высоких давлений может быть исключительно полезным для определения состава земной мантии. Поэтому в дан-

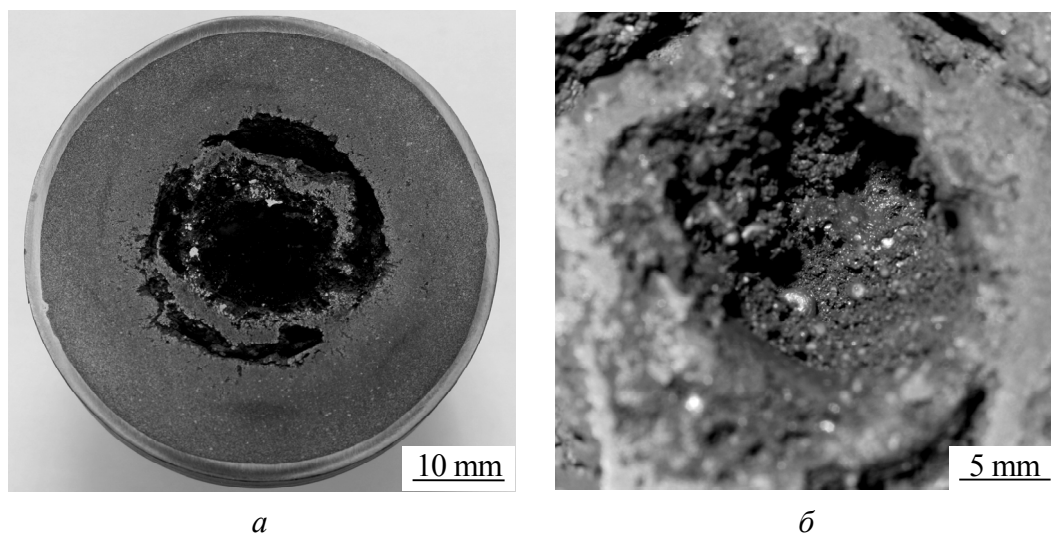
ной работе была поставлена задача изучить особенности протекания физико-химических реакций в смеси кварца с медью в условиях нагружения сферически сходящимися ударными волнами.

### Техника эксперимента

Для эксперимента использовали смесь порошков меди и кварца в соотношении 1:1. Порошковая смесь предварительно была спрессована до необходимой плотности статическим давлением. Из полученного компакта был приготовлен шар диаметром 48.85 mm, который помещали в сферический гермочехол из меди. Нагружение образца осуществляли сходящейся детонационной волной сферического слоя взрывчатого вещества на основе октогена (HMX-based composition) толщиной 10 mm. Сохраненный после ударного воздействия образец был разрезан по меридиональной плоскости алмазным кругом. Послойный анализ структуры и фазового состава образца осуществляли с использованием рентгеноструктурного анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии. Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 и микропучковой камеры с диаметром рентгеновского пучка 0.1 mm.

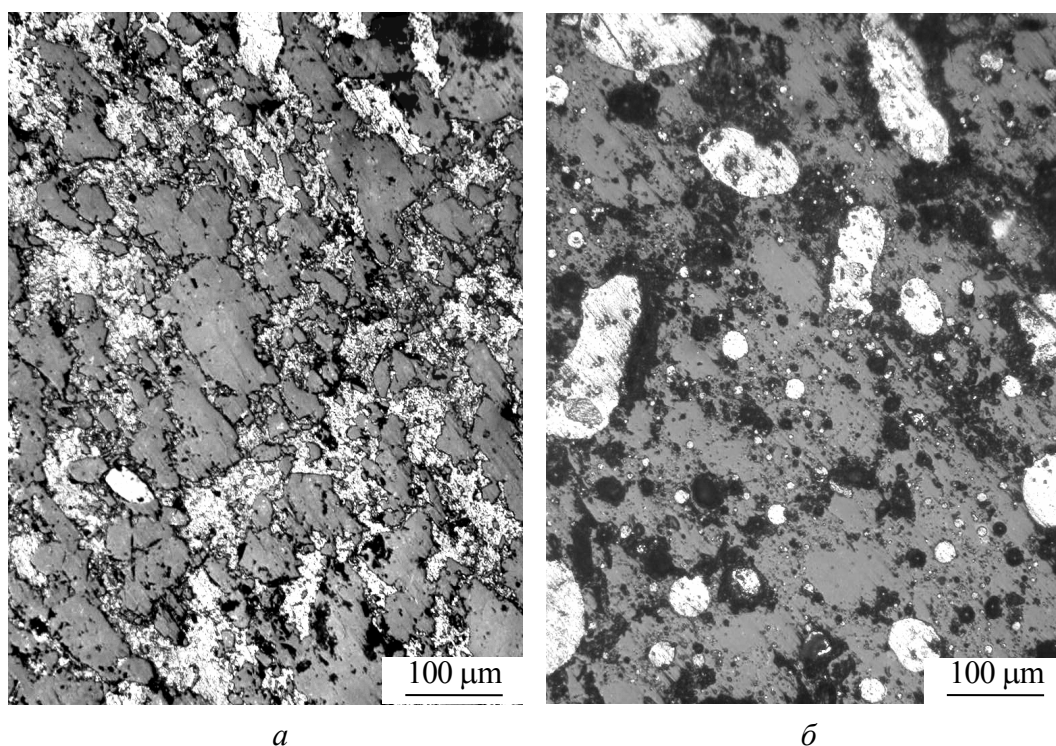
### Результаты исследования и их обсуждение

Общий вид меридионального сечения образца, сохраненного после ударного нагружения, приведен на рис. 1,а. В центре первоначально сплошного компакта образовалась полость неправильной формы. На поверхности полости наблюдаются характерные признаки хрупкого разрушения. Внутри полости обнаружен большой участок закристаллизовавшегося металла, покрытого пленкой темно-красного цвета. Многочисленные мелкие вкрапления каплеобразной формы такого же цвета присутствуют и на поверхности полости (рис. 1,б).



**Рис. 1.** Вид меридионального сечения шара из смеси кварца и меди (а) и центральной его части (б) после нагружения сферически сходящимися ударными волнами

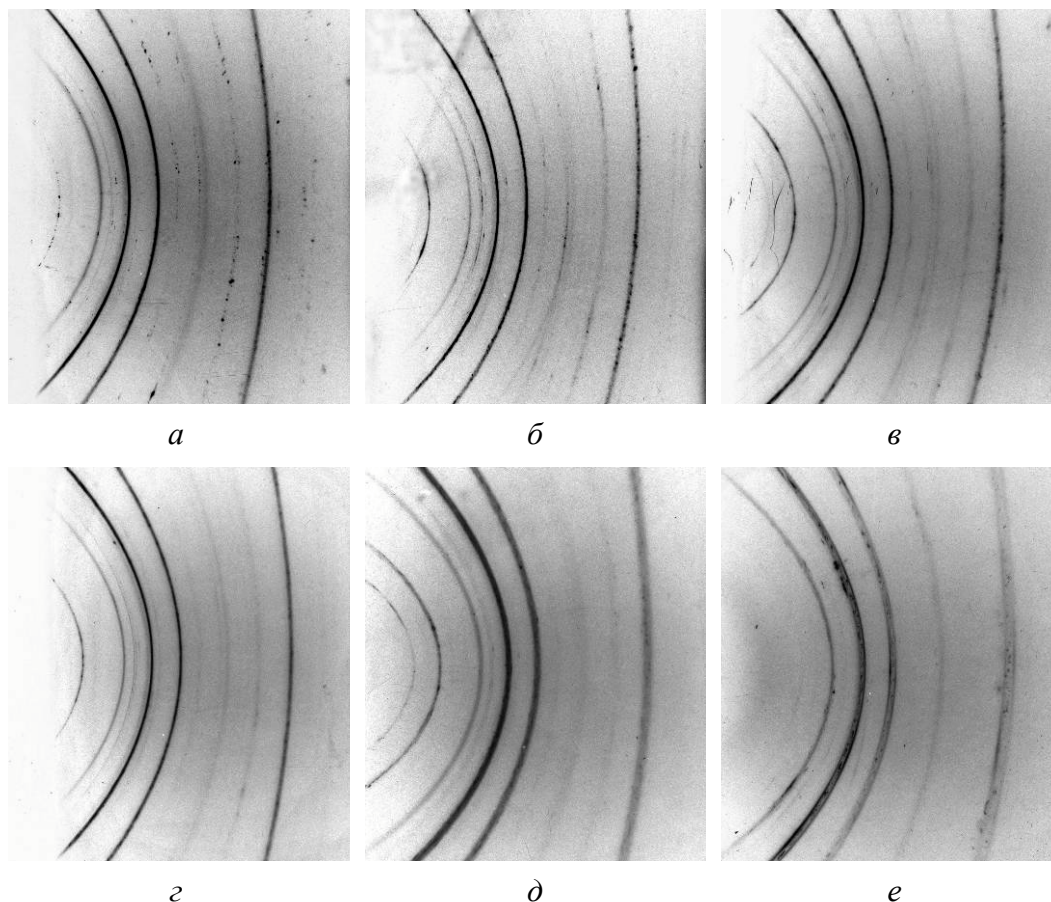
После ударного нагружения компакт меди и кварца сохраняет монолитное строение. На меридиональном сечении образца вокруг полости были обнаружены четыре концентрические зоны, отличающиеся друг от друга контрастом. В приповерхностном слое толщиной  $\sim 6$  мм формируется высокоплотная керамика, состоящая из исходных частиц кварца и меди (рис. 2,а). Светлые области представляют собой скопления кристалликов меди, а более крупные темные – являются исходными порошинками кварца. Плавление меди начиналось на удалении  $\sim 14$  мм от поверхности нагружения, а плавление кварца – на расстоянии  $\sim 15.5$  мм. Медь и кварц полностью переходили в жидкое состояние на расстояниях, больших 17 мм от поверхности нагружения (рис. 2,б). При этом можно видеть, что после охлаждения медь сохранила сферическую форму первоначально жидких капель. На поверхности центральной полости диаметром  $\sim 12.5$  мм обнаружено присутствие темно-красных образований.



**Рис. 2.** Структура образца на различных расстояниях от поверхности нагружения, мм: *a* – 1.5, *б* – 19

Послойное изучение фазового состава различных слоев было проведено с помощью микропучковой камеры с диаметром рентгеновского пучка 0.1 мм. На рентгенограммах от исходного образца линии меди тонкие и непрерывные, а линии  $\alpha$ -кварца состоят из отдельных рефлексов (рис. 3,а). Это свидетельствует о том, что размер зерна  $\alpha$ -кварца существенно больше, чем у меди. После ударного нагружения вид рентгенограммы, полученной от слоя, расположенного на расстоянии 1.5 мм от поверхности нагружения, не-

сколько изменяется. Линии меди практически остаются без изменения, а рефлексы, принадлежащие  $\alpha$ -кварцу, размываются вдоль дифракционных линий (рис. 3,б).



**Рис. 3.** Рентгенограммы, полученные от слоев, расположенных на разных расстояниях от поверхности нагружения, мм: *а* – исходное состояние; *б* – 1.5, *в* – 5, *г*, *д* – 9.5, *е* – ~ 17, *д, е* – съемка в области меньших углов  $\theta$

С увеличением глубины залегания слоя в шаре происходит дальнейшее размытие линий  $\alpha$ -кварца и существенное ослабление их интенсивности (рис. 3,б–д). На рентгенограммах, полученных от глубоких слоев, линии  $\alpha$ -кварца практически исчезают (рис. 3,е). Линии меди также трансформируются при увеличении глубины залегания слоя: они сильно уширяются, свидетельствуя о больших искажениях кристаллической решетки меди (рис. 3,д–е). В некоторых случаях на дифракционных линиях меди появляются интенсивные рефлексы (рис. 3,е). Это указывает на то, что медь в некоторых участках была расплавлена, и после снятия ударного воздействия происходило образование крупных кристаллитов. Характерной особенностью дифракционной картины, полученной от глубоких слоев образца после ударного воздействия, является присутствие диффузного гало (рис. 3,е). Появление такого гало однозначно свидетельствует о переходе кварца в аморфное состояние.



Элементный микроанализ с помощью электронного сканирующего микроскопа показал, что наблюдающиеся в центральной полости образования темно-красного цвета являются выделениями меди, покрытыми пленкой  $\text{Cu}_x\text{Si}_y\text{O}_{1-x-y}$ , являющейся одним из видов яшмы, присутствующей в земной коре.

Отсутствие значительного изменения фазового состава компакта из смеси кварца с медью при нагружении сферически сходящимися ударными волнами существенно отличает его фазовое поведение от поведения компакта из смеси кварца с алюминием [5]. Значительно более слабое химическое взаимодействие меди с кварцем является следствием меньшей химической активности меди, чем алюминия. Следствием такого слабого химического взаимодействия между медью и соединениями, содержащими кремний и кислород, в широком диапазоне температур и давлений является то, что наряду с золотом, ртутью и платиной медь в верхних слоях земной коры присутствует в самородном состоянии.

### Заключение

Таким образом, изучение фазового состава компакта из смеси кварца с медью в соотношении 1:1, подвергнутого нагружению сферически сходящимися ударными волнами, показывает, что в широком диапазоне температур и давлений химическое взаимодействие между медью и кварцем не происходит вплоть до перехода этих веществ в жидкое состояние. С увеличением глубины залегания слоя в шаре происходит сильная деформация как кварца, так и меди. Сильное измельчение кристаллов кварца приводит к полному исчезновению дифракционных линий кварца на рентгенограммах и появлению вместо них диффузного гало в области малых углов, свидетельствующего о переходе кварца в аморфное состояние.

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

1. С.С. Бацанов, Успехи химии **55**, 579 (1986).
2. А.Н. Дремин, О.Н. Бреусов, Успехи химии **37**, 898 (1968).
3. Е.А. Kozlov, High Pressure Research **10**, 541 (1992).
4. V.S. Joshi, N.N. Thadhani, R.A. Graham, G.T. Holman, Jr., Shock compression of condensed matter – 1995, S.C. Schmidt, W.C. Tao (eds.), AIP Press, Woodbury – N.Y. (1996), part 2, p. 689.
5. Е.А. Козлов, Ю.Н. Жугин, Г.В. Коваленко, А.В. Добромислов, Н.И. Талуц, В.М. Гундырев, ФММ **104**, 91 (2007).
6. N.I. Taluts, A.V. Dobromyslov, Int. J. Mod. Phys. **B24**, 730 (2010).



*Н.І. Талуц, А.В. Добромислов, Є.А. Козлов*

## СТРУКТУРА І ФАЗОВИЙ СКЛАД СУМІШІ ПОРОШКІВ КВАРЦУ І МІДІ, ПІДДАНИХ НАВАНТАЖЕННЮ СФЕРИЧНО ЗБІЖНИМИ УДАРНИМИ ХВИЛЯМИ

Проведено експеримент з моделювання внутрішньої будови Землі за допомогою навантаження сферично збіжними ударними хвилями суміші порошків кварцу і міді у співвідношенні 1:1. Вивчено фазовий склад і структуру зразка після ударного навантаження. Виявлено, що кварц у глибоких шарах переходить в аморфний стан. Встановлено, що в широкому діапазоні тиску і температур хімічна взаємодія кварцу і міді не відбувається аж до переходу цих речовин в рідкий стан. Хімічна взаємодія розплавів кварцу і міді під тиском призводить до утворення потрібної сполуки міді, кремнію і кисню, близької за складом до яшми.

**Ключові слова:** ударні хвилі, суміш кварцу з міддю, структура, фазовий склад

*N.I. Taluts, A.V. Dobromyslov, E.A. Kozlov*

## STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE MIXTURE OF QUARTZ AND COPPER POWDERS LOADED BY SPHERICAL CONVERGING SHOCK WAVES

Experiment on modelling the internal structure of the Earth has been made by the loading of a mixture of quartz and copper powders taken in a ratio 1:1. Phase state and structure of specimen after loading have been studied. It has been revealed that quartz passes into an amorphous state in deep layers. It has been established that there is no chemical interaction between quartz and copper in a wide range of pressures and temperatures up to transition of these substances to a liquid state. Chemical interaction of the melts under pressure results in the formation of ternary compound of copper, silicon and oxygen with the structure similar to jasper.

**Keywords:** shock waves, quartz and copper mixture, structure, phase composition

**Fig. 1.** The view of meridional section of the sphere consisting of the mixture of quartz and copper (*a*) and its central part (*b*) after loading by spherical converging shock waves

**Fig. 2.** Structure of the sample at various distances from the loading surface, mm: *a* – 1.5, *b* – 19

**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns obtained from the layers located at various distances from the loading surface, mm: *a* – initial state; *b* – 1.5, *c* – 5, *d* – 9.5, *e* – ~ 17 mm, *d*, *e* – X-ray diffraction patterns obtained in region of smaller  $\theta$

PACS: 81.40.Ef

С.Е. Шейкин, Д.В. Ефросинин, И.Ю. Ростоцкий

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ НАКАТЫВАНИИ СПЛАВОВ ВТ1-0 И ВТ22 ИНСТРУМЕНТОМ ИЗ АЛМАЗНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ТЕРМОСТОЙКОГО МАТЕРИАЛА

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

*Изложены результаты исследований по накатыванию титановых сплавов шарами из алмазного композиционного термоустойчивого материала (АКТМ), а также представлены технологические рекомендации по их обработке накатыванием.*

**Ключевые слова:** холодное поверхностное пластическое деформирование, титан, микротвердость, шероховатость, алмазный композиционный термостойкий материал

При изготовлении деталей машин методы холодного поверхностного пластического деформирования (ХППД) позволяют получить комплекс свойств, которые существенно повышают их эксплуатационные характеристики. Однако применение этих методов для обработки титановых сплавов сдерживается их повышенной склонностью к схватыванию с инструментальными материалами [1].

В данном случае возможно использование лишь методов ХППД, в которых трение скольжения сведено к минимуму, например накатывания роликами и шарами [2,3]. Предпочтительным является накатывание шарами ввиду более низкой степени трения скольжения и, как следствие, меньшей вероятности брака.

В [2–4] изучена обрабатываемость деталей из титановых сплавов накатыванием шарами и роликами из закаленной стали. При этом стойкость инструментов не исследовалась.

Эксперименты, проведенные в ИСМ НАН Украины [5] при усилии прижима  $P_y = 400$  N, скорости  $V = 0.075$  m/s и подаче  $S = 0.14$  mm/rev, показали, что на шаре из стали ШХ15  $\varnothing 0.005$  m после прохождения 2000 m по обрабатываемой поверхности детали из сплава ВТ1-0 появляются очаги разрушения. Последнее может быть причиной увеличения шероховатости обрабатываемой поверхности и брака при накатке длинномерных изделий.

Вследствие этого задача создания инструментов из сверхтвердых материалов для ХППД деталей из титановых сплавов является чрезвычайно актуальной.

В экспериментах использовали рабочий элемент накатника в виде шара  $\varnothing 0.005$  m из АКТМ (рис. 1). Спекание заготовки шара и последующую ее механическую обработку производили по технологии, разработанной в ИСМ

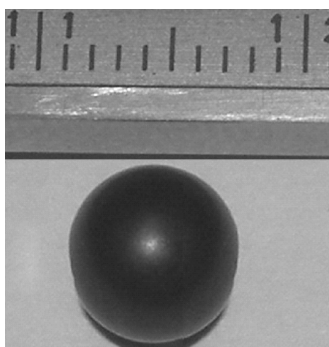


Рис. 1. Сферическое изделие из АКТМ

НАН Украины [5–8]. Шероховатость поверхности готового изделия составила  $Ra = 0.16 \mu\text{m}$ .

Испытания инструмента проводили при накатывании упругим накатником отожженных заготовок из сплавов ВТ1-0 (НВ 160) и ВТ22 (НВ 330) при скорости  $V = 0.075 \text{ m/s}$ . Исходная шероховатость обрабатываемой поверхности заготовки составляла  $Ra = 7 \mu\text{m}$ , диаметр –  $0.036 \text{ m}$ . В качестве технологической смазки использовали масло индустриальное 20 [4].

Шероховатость поверхности измеряли на приборе Talysurf 5M-120, микротвердость – на приборе ПМТ-3.

При анализе экспериментальных данных с целью уменьшения разброса и большей наглядности графических зависимостей использовали относительную шероховатость поверхности  $Ra/Ra_0$ , где  $Ra$  – шероховатость поверхности после накатывания,  $Ra_0$  – исходная шероховатость.

На рис. 2 в полулогарифмических координатах представлены зависимости  $Ra/Ra_0$ , полученные при накатывании деталей из сплавов ВТ1-0 и ВТ22 при использовании шаров из стали и АКТМ, от количества проходов.

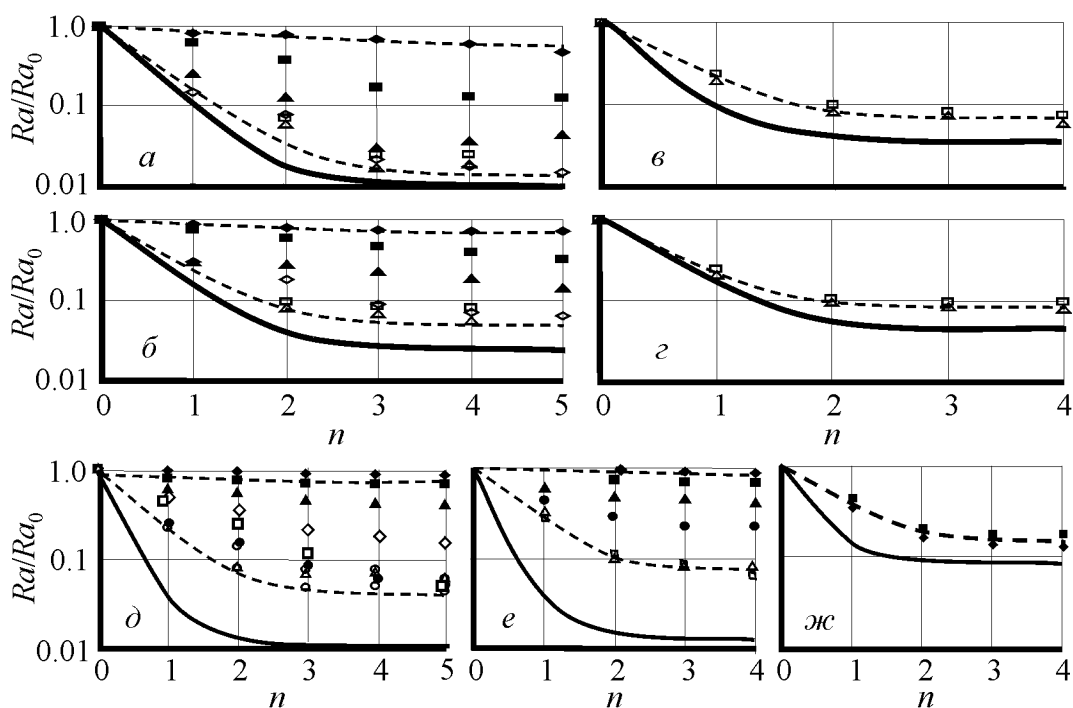
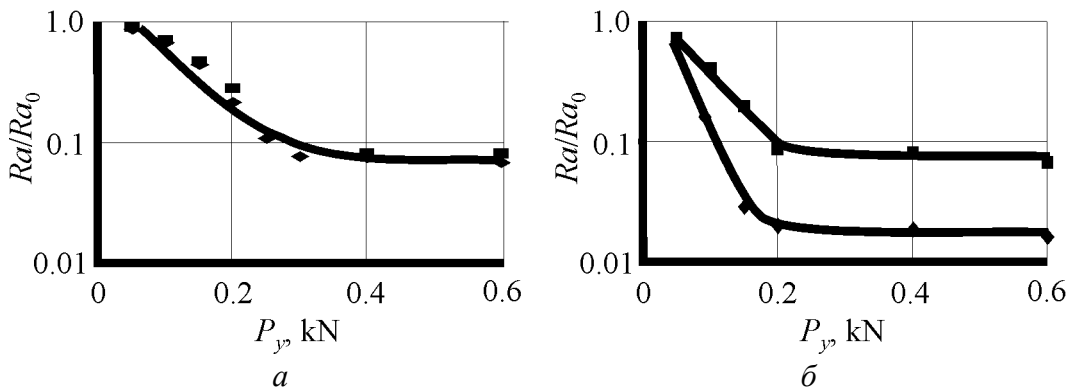


Рис. 2. Зависимость  $Ra/Ra_0$  от количества циклов  $n$  накатки деталей из сплавов ВТ1-0 (а–г) и ВТ22 (д–ж) с использованием шаров из АКТМ (---) при различных подачах  $S$ ,  $\text{mm/rev}$ : а, д –  $0.07$ , б, е –  $0.14$ , в –  $0.11$ , г –  $0.28$  и при различных усилиях прижима  $P_y$ , N:  $\diamond$  –  $50$ ,  $\blacksquare$  –  $100$ ,  $\blacktriangle$  –  $150$ ,  $\diamond$  –  $200$ ,  $\bullet$  –  $300$ ,  $\square$  –  $400$ ,  $\triangle$  –  $600$ ,  $\circ$  –  $800$ ; на изображении ж:  $P_y = 600 \text{ N}$ ,  $S = 0.21$  ( $\blacksquare$ ) и  $0.28$  ( $\blacklozenge$ )  $\text{mm/rev}$ . Для сравнения показаны зависимости при использовании шара из стали (—) при тех же подачах и  $P_y = 600 \text{ N}$

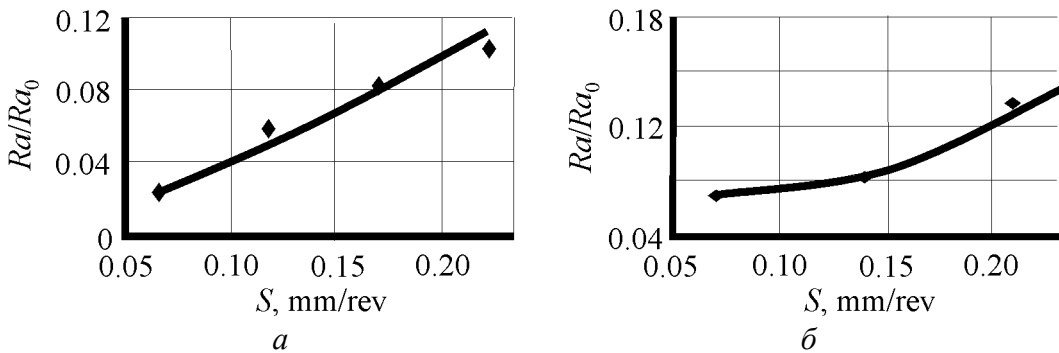
Из приведенных данных видно, что наименьших величин  $Ra/Ra_0$  достигает при обработке с минимальной подачей из исследованного диапазона значений при прочих одинаковых условиях. При этом значения шероховатости для сплава ВТ22 больше, что объясняется его меньшей пластичностью.

При обработке деталей из сплавов как ВТ1-0, так и ВТ22 разницу в значениях  $Ra/Ra_0$ , полученных при использовании шаров из стали и АКТМ, можно объяснить различием в величине шероховатости шаров. Так, для шара из стали  $Ra = 0.08 \mu\text{m}$ , из АКТМ –  $Ra = 0.16 \mu\text{m}$ .

На рис. 3 приведены зависимости  $Ra/Ra_0$  от усилий прижима  $P_y$  после трех циклов накатывания деталей из сплавов ВТ1-0 и ВТ22 при подачах  $S = 0.07$  и  $0.14 \text{ mm/rev}$ . Характер изменения величин  $Ra/Ra_0$  в зависимости от подачи после трех проходов с усилием прижима инструмента  $P_y = 400$  и  $600 \text{ N}$  при накатывании деталей из исследуемых сплавов показан на рис. 4.



**Рис. 3.** Зависимость  $Ra/Ra_0$  от усилия прижима  $P_y$  (а, б) при подачах  $S = 0.07$  (♦) и  $0.14$  (■) mm/rev после трех проходов при накатывании деталей из сплавов ВТ1-0 (а) и ВТ22 (б)

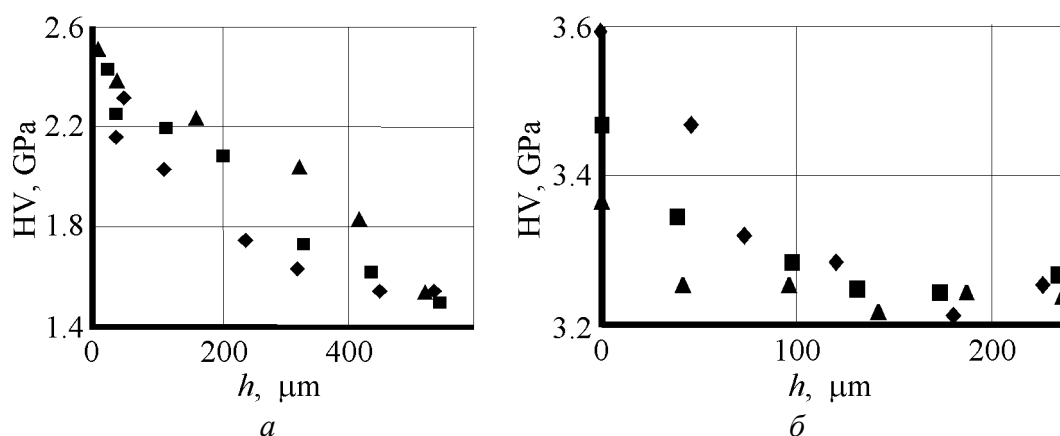


**Рис. 4.** Зависимость  $Ra/Ra_0$  от подачи после трех проходов с усилием прижима  $P_y = 400$  (а) и  $600$  (б) N при накатывании деталей из сплавов ВТ1-0 (а) и ВТ22 (б)

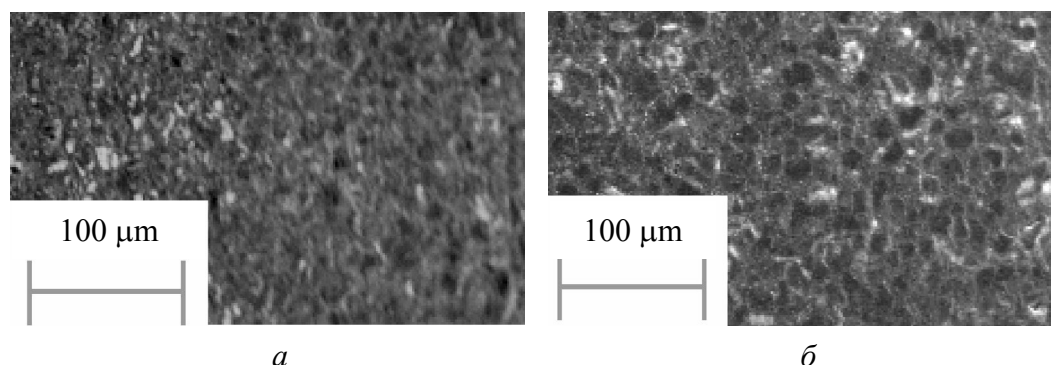
Видно, что при подачах  $S = 0.07\text{--}0.14 \text{ mm/rev}$  применение усилий прижима  $P_y > 200 \text{ N}$  практически не приводит к снижению значения  $Ra$ , а с ростом  $S$  шероховатость увеличивается.

Распределение микротвердости в поверхностном слое деталей из сплавов ВТ1-0 и ВТ22 после накатывания шаром из АКТМ по различным технологическим режимам приведено на рис. 5. Как видим, для сплава ВТ1-0 можно получить увеличение поверхностной микротвердости ( $HV/HV_0$ ) в 1.6 раза и глубину слоя деформационного упрочнения  $h$  до 400  $\mu\text{m}$ , а для сплава ВТ22 –  $HV/HV_0 = 1.1$  и  $h$  до 100  $\mu\text{m}$ .

Исследования стойкости инструмента из АКТМ, проведенные по тем же технологическим режимам, что и стального инструмента [5], показали отсутствие признаков износа после прохождения пути в 10000 м по обрабатываемой поверхности детали из сплава ВТ1-0 (рис. 6).



**Рис. 5.** Распределение микротвердости в поверхностном слое деталей из ВТ1-0 (а) и ВТ22 (б) после накатывания по различным технологическим режимам: а: ▲ –  $S = 0.07 \text{ mm/rev}$ ,  $P_y = 400 \text{ N}$ ,  $n = 5$ ; ■ –  $S = 0.14 \text{ mm/rev}$ ,  $P_y = 600 \text{ N}$ ,  $n = 3$ ; ◆ –  $S = 0.28 \text{ mm/rev}$ ,  $P_y = 600 \text{ N}$ ,  $n = 5$ ; б: ◆ –  $S = 0.07 \text{ mm/rev}$ ,  $P_y = 600 \text{ N}$ ,  $n = 5$ ; ■ –  $S = 0.14 \text{ mm/rev}$ ,  $P_y = 600 \text{ N}$ ,  $n = 3$ ; ▲ –  $S = 0.28 \text{ mm/rev}$ ,  $P_y = 600 \text{ N}$ ,  $n = 5$



**Рис. 6.** Поверхность инструмента из АКТМ: а – исходная, б – после накатывания (10000 м)

### Выводы

При накатывании деталей из сплавов ВТ1-0 и ВТ22 инструментом из АКТМ  $\varnothing 0.005 \text{ m}$  можно отметить следующие закономерности.

1. При исходной шероховатости обрабатываемой поверхности  $Ra_0 = 5\text{--}7\text{ }\mu\text{m}$  можно получить шероховатость  $Ra = 0.15\text{ }\mu\text{m}$  для сплава ВТ1-0 и  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  – для ВТ22.

2. В исследованном диапазоне технологических режимов минимальные значения шероховатости достигаются после трех проходов. Увеличение количества проходов приводит к росту значений шероховатости вследствие перенаклепа и шелушения.

3. При накатывании деталей из сплава ВТ1-0 с подачей менее  $0.14\text{ mm/rev}$  изменение силы прижима инструмента в диапазоне  $200\text{--}600\text{ N}$  на величину шероховатости практически не влияет. Для сплава ВТ22 этот диапазон составляет  $300\text{--}600\text{ N}$ .

4. При накатывании деталей из сплавов ВТ1-0 и ВТ22 возможно повышение поверхностной микротвердости  $HV/HV_0$  соответственно в 1.6 и 1.1 раза и глубины упрочненного слоя – соответственно до  $400$  и  $100\text{ }\mu\text{m}$ . При этом:

- с увеличением подачи поверхностная микротвердость уменьшается;
- количество проходов на глубину упрочненного слоя практически не влияет;
- с ростом силы прижима инструмента микротвердость поверхностного слоя и глубина слоя деформационного упрочнения увеличиваются.

5. При накатывании титановых сплавов стойкость рабочего элемента из АКТМ превышает этот показатель для стального элемента как минимум в 5 раз.

1. Л.А. Хворостухин, С.В. Шишкин, И.П. Ковалев, Р.А. Ишмаков, Повышение несущей способности деталей машин поверхностным упрочнением, Машиностроение, Москва (1988).
2. В.М. Смелянский, Механика упрочнения деталей поверхностным пластическим деформированием, Машиностроение, Москва (2002).
3. В.А. Горюхов, Чистовая обработка титановых сплавов, Машиностроение, Москва (1975).
4. Д.Д. Папиев, Отделочно-упрочняющая обработка поверхностным пластическим деформированием, Машиностроение, Москва (1978).
5. О.А. Розенберг, С.Е. Шейкин, А.А. Шульженко, А.А. Шепелев, В.Г. Гаргин, И.Ю. Росточкий, Д.В. Ефросинин, Н.А. Русинова, в сб.: Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения № 12, 443 (2009).
6. Патент 36041, МПК (2009) с22с 26/00, Спосіб виготовлення виробів з композиційного матеріалу на основі алмазу, О.О. Шульженко, О.О. Розенберг, В.Г. Гаргін, Н.О. Русинова, U 2008 06406, Заяв. 14.05.08, Бюл. № 7 (2008).
7. Н.В. Новиков, А.А. Шепелев, Л.П. Стафецкий, В.И. Румянцев, Інструментальний світ № 2–3(38–39), 48 (2008).
8. А.А. Шепелев, В.Г. Сороченко, А.А. Шепелев (мл.), Інструментальний світ № 4(40), 8 (2008).

С.Є. Шейкін, Д.В. Єфросинін, І.Ю. Ростоцький

## ЗМІНА СТАНУ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ПІД ЧАС НАКАТУВАННЯ СПЛАВІВ BT1-0 І BT22 ІНСТРУМЕНТОМ З АЛМАЗНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО ТЕРМОСТІЙКОГО МАТЕРІАЛУ

Викладено результати досліджень з накочування титанових сплавів кулями з алмазного композиційного термостійкого матеріалу (АКТМ), а також представлено технологічні рекомендації з їхньої обробки накочуванням.

**Ключові слова:** холодне поверхнєве пластичне деформування, титан, мікротвердість, шорсткість, алмазний композиційний термостійкий матеріал

S.E. Sheykin, D.V. Iefrosinin, I.Yu. Rostockiy

## CHANGES IN THE STATE OF SURFACE LAYER DURING BURNISHING TITANIUM ALLOYS BT1-0 AND BT22 BY INSTRUMENT MADE OF DIAMOND COMPOSITE HEAT-RESISTANT MATERIAL

Results of researches on roll burnishing the titanium alloys by spheres made of diamond composite heat-resistant material (DCRM) are described, the technological recommendations on machining by roll burnishing are also submitted.

**Keywords:** cold surface plastic deformation, titanium, microhardness, roughness, diamond composite heat-resistant material

**Fig. 1.** Spherical product made of DCRM

**Fig. 2.** Dependence of  $Ra/Ra_0$  on the amount of cycles  $n$  of roll burnishing the parts made of alloys BT1-0 ( $a-z$ ) and BT22 ( $\partial, ж$ ) by DCRM-spheres (—) for different feed velocities, mm/rev:  $a, \partial - 0.07$ ,  $\bar{o}, e - 0.14$ ,  $\bar{e} - 0.11$ ,  $z - 0.28$  and different pressing forces  $P_y$ , N:  $\blacklozenge - 50$ ,  $\blacksquare - 100$ ,  $\blacktriangle - 150$ ,  $\blacklozenge - 200$ ,  $\bullet - 300$ ,  $\square - 400$ ,  $\triangle - 600$ ,  $\circ - 800$ ;  $ж$ :  $P_y = 600$  N,  $S = 0.21$  ( $\blacksquare$ ) и  $0.28$  ( $\blacklozenge$ ) mm/rev. Dependences for the case of steel sphere (---) for the same feed velocities and  $P_y = 600$  N are shown for comparison

**Fig. 3.** Dependence of  $Ra/Ra_0$  on pressing force  $P_y$  ( $a, \bar{o}$ ) for feeds  $S = 0.07$  ( $\blacklozenge$ ) and  $0.14$  mm/rev ( $\blacksquare$ ) after three passes under roll burnishing the parts made of alloys BT1-0 ( $a$ ) and BT22 ( $\bar{o}$ )

**Fig. 4.** Dependence of  $Ra/Ra_0$  on feeding after three passes with pressing force  $P_y = 400$  ( $a$ ) and  $600$  N ( $\bar{o}$ ) under roll burnishing the parts made of alloys BT1-0 ( $a$ ) and BT22 ( $\bar{o}$ )

**Fig. 5.** Microhardness distribution in surface layer of parts made of BT1-0 ( $a$ ) and BT22 ( $\bar{o}$ ) after roll burnishing by different technological modes:  $a$ :  $\blacktriangle - S = 0.07$  mm/rev,  $P_y = 400$  N,  $n = 5$ ;  $\blacksquare - S = 0.14$  mm/rev,  $P_y = 600$  N,  $n = 3$ ;  $\blacklozenge - S = 0.28$  mm/rev,  $P_y = 600$  N,  $n = 5$ ;  $\bar{o}$ :  $\blacklozenge - S = 0.07$  mm/rev,  $P_y = 600$  N,  $n = 5$ ;  $\blacksquare - S = 0.14$  mm/rev,  $P_y = 600$  N,  $n = 3$ ;  $\blacktriangle - S = 0.28$  mm/rev,  $P_y = 600$  N,  $n = 5$

**Fig. 6.** Surface of DCRM-tool:  $a$  – original,  $\bar{o}$  – after roll burnishing (10000 m)

**ЖУРНАЛ  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»  
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ  
НА 2011 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

**Тематика журнала**

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

**Правила оформления рукописей для авторов журнала  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 97-й версии шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).



Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете, компакт-диске либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

### Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подписанные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

**1. Текст статьи.** На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов (на русском, украинском и английском языках);
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

*Название (предоставляется на русском, украинском и английском языках)* статьи должно быть кратким, но информативным. Не допустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

*Размерности* физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

**2. Таблицы** должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

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

**4. Иллюстрации** должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.

**5. Аннотация** (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском, украинском и английском языках (на отдельных страницах).

**6. Ключевые слова** (не более 10 терминов) на русском, украинском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

**7. Список литературы** приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

*А.Ф. Иоффе*, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

*V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic*, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

**8. Подрисуночные подписи** так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющий рисунок текст.

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

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные и домашние адреса и телефоны;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

*Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.*

*Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.*

**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ  
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2011 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

**Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:**

- |                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц  | на 3 месяца – 20    |
|                       | на 6 месяцев – 40   |
|                       | на 12 месяцев – 80  |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40    |
|                       | на 6 месяцев – 80   |
|                       | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

**Адрес редакции журнала:**

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону 0 (62) 311–22–02.

## ПЕРЕДПЛАТА – 2011

Передплату на наш журнал можна оформити через передплатне агентство «УКРІНФОРМНАУКА». Для оформлення передплати необхідно заповнити бланк-замовлення і відправити його поштою на адресу: вул. Володимирська, 54, кімн. 141, м. Київ-30, 01601, або електронною поштою: [innovation@nas.gov.ua](mailto:innovation@nas.gov.ua).

Під час заповнення бланку-замовлення просимо уважно заповнювати всі його пункти друкованими літерами.

### Бланк-замовлення на передплату

ПЕРЕДПЛАТА – 2011	
Платник:	
Свідоцтво платника податків:	
Поштова адреса доставки:	Поштовий індекс _____
	Область, місто _____
	Вул. _____, буд. _____, кв. _____
	Тел. (з кодом міста): _____
	E-mail: _____
Отримувач:	

Журнал	Кільк. примір.	2011 рік			
		I квартал	II квартал	III квартал	IV квартал