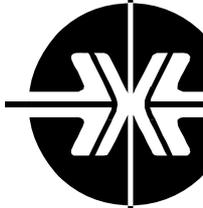


Национальная  
академия наук  
Украины  
Донецкий физико-  
технический  
институт  
им. А.А. Галкина



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 21  
2 2011

## Содержание

|  |    |
|--|----|
| <i>ВАЛЬКОВ В.И., ГОЛОВЧАН А.В., РОСЛЯК А.В.</i> Изменение обменных параметров в $\text{Cr}_2\text{As}$ под давлением .....   | 7  |
| <i>ХЕЙФЕЦ О.Л., ТЕБЕНЬКОВ А.В., ФИЛИППОВ А.Л., ШАКИРОВ Э.Ф., МЕЛЬНИКОВА Н.В., БАБУШКИН А.Н.</i> Влияние высоких давлений и магнитных полей на электрические свойства $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$ .....  | 14 |
| <i>ЖИХАРЕВ И.В., ГОРБЕНКО Е.Е., ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ПИЛИПЕНКО Е.А.</i> <i>Ab initio</i> расчеты квантовых эффектов в кристаллах инертных газов под давлением .....  | 19 |
| <b>МАСЛОВ В.В.</b> , <i>ТКАЧ В.И., НОСЕНКО В.К., РАССОЛОВ С.Г., МАКСИМОВ В.В., МОИСЕЕВА Т.Н., СВИРИДОВА Е.А., КРЫСОВ В.И.</i> Вязкохрупкий переход в аморфных и нанокристаллических сплавах $\text{Al}_{87-86}(\text{Ni},\text{Co})_8(\text{Y},\text{Gd})_{5-6}$ при непрерывном нагреве ..... | 28 |
| <i>СИДОРОВ С.Л., ДЬЯЧЕНКО А.И., ТАРЕНКОВ В.Ю.</i> Эффект Зеебека в купратном сверхпроводнике $\text{Bi}_2\text{223}$ и железосодержащем пниктиде $\text{FeTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ .....  | 40 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>ПАЩЕНКО А.В.</i> Влияние замещений сверхстехиометрического марганца ионами переходных металлов на структуру и свойства $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}B_xO_3$ (B – Cr, Fe, Co, Ni; x = 0.1, 0.2) .....  | 49  |
| <i>МАМАЛУЙ Ю.А., СИРЮК Ю.А., БЕЗУС А.В.</i> Особенности неравновесной доменной структуры при спин-переориентационном фазовом переходе в пленке со слабой одноосной анизотропией .....  | 57  |
| <i>ЛЯШЕНКО Я.А., ХОМЕНКО А.В., МЕТЛОВ Л.С.</i> Гистерезисные явления граничного трения .....   | 67  |
| <i>САМСОНЕНКО С.Н.</i> Внутреннее строение и электронный парамагнитный резонанс поликристаллических алмазных компактов .....   | 81  |
| <i>ВЕЛИХАНОВ А.Р.</i> О влиянии тока на физико-механические свойства монокристаллического кремния .....  | 87  |
| <i>КОРЖОВ В.П., КАРПОВ М.И.</i> Многослойные одно- и двухкомпонентные металлические микро- и нанокомпозиты. Их механические свойства и структура .....   | 92  |
| <i>УСОВ В.В., ШКАТУЛЯК Н.М., БРЮХАНОВ П.А., БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е.</i> Текстура титана после винтовой экструзии .....   | 103 |
| <i>СИНЯКИНА С.А., ГОРБАНЬ О.А., ВОЛКОВА Г.К., ГЛАЗУНОВА В.А., КОНСТАНТИНОВА Т.Е.</i> Использование высокого гидростатического давления для формирования пористых наночастиц системы $ZrO_2$ –3 mol.% $Y_2O_3$ и керамики на их основе .....              | 109 |
| <i>КАЗАНЦЕВА Н.В., ПОПОВ А.Г., МУШНИКОВ Н.В., ТЕРЕНТЬЕВ П.Б., СКРИПОВ А.В., СОЛОНИНИН А.В., АЛЕКСАШИН Б.А., НОВОЖЕНОВ В.И., САЗОНОВА В.А.</i> Использование высокоэнергетических методов деформации для получения термически нестабильных гидридов ..... | 114 |
| <i>ВОВЧЕНКО А.И., ДЕМИДЕНКО Л.Ю., ОНАЦКАЯ Н.А.</i> Влияние величины начального угла между поверхностями на качество соединений при сварке высокоскоростным ударом с использованием электровзрыва проводника .....  | 119 |
| <i>АЛЕКСЕЕВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ А.Н., ТРОИЦКИЙ Г.А., ВИШНЯКОВ А.В.</i> Система уголь–метан в условиях высоких газовых давлений .....   | 127 |
| <i>ГЕЙКИН В.А., САМОЙЛОВ О.И., БУРЛАКОВ И.А., АРТЕМОВ Ф.Е.</i> Метод снижения высокого давления при деформировании заготовок из гранульных жаропрочных сплавов .....   | 131 |

## Contents

|   |    |
|---|----|
| <i>VALKOV V.I., GOLOVCHAN A.V., ROSLYAK A.V.</i> Pressure dependence of interatomic exchange interactions in $\text{Cr}_2\text{As}$ .....   | 7  |
| <i>KHEIFETS O.L., TEBENKOV A.V., FILIPPOV A.L., SHAKIROV E.F., MELNIKOVA N.V., BABUSHKIN A.N.</i> Effects of high pressures and magnetic fields on electric properties of $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$ .....  | 14 |
| <i>ZHIKHAREV I.V., GORBENKO I.E.IE., TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., PILIPENKO E.A.</i> <i>Ab initio</i> calculations of quantum effects in rare-gas crystals under pressure .....  | 19 |
| <u>MASLOV V.V.</u> , <i>TKATCH V.I., NOSENKO V.K., RASSOLOV S.G., MAKSIMOV V.V., MOISEEVA T.N., SVYRYDOVA K.A., KRYSOV V.I.</i> Ductile-brittle transition in amorphous and nanocrystalline $\text{Al}_{87-86}(\text{Ni,Co})_8(\text{Y,Gd})_{5-6}$ alloys at continuous heating ..... | 28 |
| <i>SIDOROV S.L., D'YACHENKO A.I., TARENKOV V.YU.</i> Seebeck effect in $\text{Bi}_2\text{223}$ cuprate superconductor and iron-containing $\text{FeTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ pnictide .....   | 40 |

|   |     |
|---|-----|
| <i>PASCHENKO A.V.</i> Effect of substitutions of super-stoichiometric manganese with ions of transition metals on the structure and the properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B – Cr, Fe, Co, Ni; $x = 0.1, 0.2$ ) ..... | 49  |
| <i>MAMALUI Ju.A., SIRYUK Ju.A., BEZUS A.V.</i> The peculiarities of non-equilibrium domain structure at spin-reorientation phase transition in the film with low uniaxial anisotropy .....  | 57  |
| <i>LYASHENKO I.A., KHOMENKO A.V., METLOV L.S.</i> Hysteresis phenomena of boundary friction .....   | 67  |
| <i>SAMSONENKO S.N.</i> Internal structure and electron paramagnetic resonance of polycrystalline diamond compacts .....   | 81  |
| <i>VELIKHANOV A.P.</i> The impact of the current on physical and mechanical properties of single crystal silicon .....  | 87  |
| <i>KORZHOV V.P., KARPOV M.I.</i> Multi-layer single- and two-component metallic micro- and nanocomposites. Mechanical properties and structure .....  | 92  |
| <i>USOV V.V., SHKATULYAK N.M., BRYUKHANOV P.A., BEYGELZIMER Ya.Ye.</i> Titanium texture formed by twist extrusion .....   | 103 |
| <i>SINYAKINA S.A., GORBAN O.O., VOLKOVA G.K., GLAZUNOVA V.O., KONSTANTINOVA T.E.</i> Use of high hydrostatic pressure for formation of porous nanoparticles of $\text{ZrO}_2$ –3 mol.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ system and ceramics on their base .....                   | 109 |
| <i>KAZANTSEVA N.V., POPOV A.G., MUSHNIKOV N.V., TERENCEV P.B., SKRIPOV A.V., SOLONININ A.V., ALEKSASHIN B.A., NOVOZHENOV V.I., SAZONOVA V.A.</i> Use of high-energy deformation methods for obtaining of thermally unstable hydrides .....                              | 114 |
| <i>VOVCHENKO A.I., DEMIDENKO L.YU., ONATSKAYA N.A.</i> Influence of the initial corner magnitude between the surfaces on the quality of joints at welding by high-speed impact with use of conductor electroexplosion .....   | 119 |
| <i>ALEXEEV A.D., VASILENKO T.A., KIRILLOV A.K., MOLCHANOV A.N., TROITSKY G.A., VYSHNYAKOV A.V.</i> Coal–methane system under high gas pressure .....  | 127 |
| <i>GEJKIN V.A., SAMOILOV O.I., BURLAKOV I.A., ARTYOMOV F.E.</i> Method of high-pressure reduction at deformation of billets made of granular heat-resistant alloys .....  | 131 |

## Зміст

|  |    |
|--|----|
| <i>ВАЛЬКОВ В.І., ГОЛОВЧАН О.В., РОСЛЯК Г.В.</i> Змінення обмінних параметрів в $\text{Cr}_2\text{As}$ під тиском .....   | 7  |
| <i>ХЕЙФЕЦ О.Л., ТЕБЕНЬКОВ О.В., ФІЛПОВ О.Л., ШАКІРОВ Е.Ф., МЕЛЬНИКОВА Н.В., БАБУШКІН О.М.</i> Вплив високого тиску і магнітних полів на електричні властивості $(\text{PBSE})_{0.8}(\text{AGASSE}_2)_{0.2}$ .....  | 14 |
| <i>ЖИХАРЄВ І.В., ГОРБЕНКО Є.Є., ТРОЇЦЬКА О.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ПИЛИПЕНКО К.О.</i> <i>Ab initio</i> розрахунки квантових ефектів у кристалах інертних газів під тиском .....  | 19 |
| <u>МАСЛОВ В.В.</u> , <i>ТКАЧ В.І., НОСЕНКО В.К., РАССОЛОВ С.Г., МАКСИМОВ В.В., МОІСЕСВА Т.Н., СВИРИДОВА К.А., КРИСОВ В.І.</i> В'язкокрихкий перехід у аморфних та нанокристалічних $\text{Al}_{87-86}(\text{Ni},\text{Co})_8(\text{Y},\text{Gd})_{5-6}$ сплавах при неперервному нагріві ..... | 28 |
| <i>СІДОРОВ С.Л., ДЬЯЧЕНКО О.І., ТАРЕНКОВ В.Ю.</i> Ефект Зеебека в купратном надпровіднику $\text{Bi}_2\text{223}$ і пніктіді, що містить залізо $\text{FeTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ .....   | 40 |

|   |     |
|---|-----|
| <i>ПАЩЕНКО О.В.</i> Вплив заміщень надстехіометричного марганцю іонами перехідних металів на структуру і властивості $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B – Cr, Fe, Co, Ni; $x = 0.1, 0.2$ ) .....                      | 49  |
| <i>МАМАЛУЙ Ю.О., СІРЮК Ю.А., БЕЗУС О.В.</i> Особливості нерівноважної доменної структури приє спін-переорієнтаційному фазовому переході у плівці зі слабкою одновісною анізотропією .....   | 57  |
| <i>ЛЯШЕНКО Я.О., ХОМЕНКО О.В., МЕТЛОВ Л.С.</i> Гістерезисні явища межового тертя .....  | 67  |
| <i>САМСОНЕНКО С.М.</i> Внутрішня структура і електронний парамагнітний резонанс полікристалічних алмазних компактів .....   | 81  |
| <i>ВЕЛИХАНОВ А.Р.</i> Про вплив струму на фізико-механічні властивості монокристалічного кремнію .....  | 87  |
| <i>КОРЖОВ В.П., КАРПОВ М.І.</i> Багатошарові одно- і двокомпонентні металеві мікро- і нанокомпозити. Їх механічні властивості та структура .....  | 92  |
| <i>УСОВ В.В., ШКАТУЛЯК Н.М., БРЮХАНОВ П.А., БЕЙГЕЛЬЗІМЕР Я.Ю.</i> Текстура титану після гвинтової екструзії .....   | 103 |
| <i>СИНЯКІНА С.А., ГОРБАНЬ О.О., ВОЛКОВА Г.К., ГЛАЗУНОВА В.О., КОНСТАНТИНОВА Т.С.</i> Використання високого гідростатичного тиску для формування пористих наночастинок системи $\text{ZrO}_2$ –3 mol.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ та кераміки на їх основі ..... | 109 |
| <i>КАЗАНЦЕВА Н.В., ПОПОВ А.Г., МУШНІКОВ Н.В., ТЕРЕНТЬЄВ П.Б., СКРИПОВ А.В., СОЛОНІНІН А.В., АЛЕКСАШИН Б.А., НОВОЖЕНОВ В.І., САЗОНОВА В.А.</i> Використання високоенергетичних методів деформації для отримання термічно нестабільних гідридів ..            | 114 |
| <i>ВОВЧЕНКО О.І., ДЕМИДЕНКО Л.Ю., ОНАЦЬКА Н.О.</i> Вплив величини початкового кута між поверхнями на якість з'єднань при зварюванні високошвидкісним зіткненням з використанням електровибуху провідника .....  | 119 |
| <i>АЛЄКСЄЄВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КІРІЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ О.М., ТРОЙЦЬКИЙ Г.А., ВИШНЯКОВ А.В.</i> Система вугілля–метан в умовах високих газових тисків .....  | 127 |
| <i>ГЕЙКІН В.А., САМОЙЛОВ О.І., БУРЛАКОВ І.А., АРТЕМОВ Ф.Є.</i> Метод зниження високого тиску при деформуванні заготовок із гранульних жароміцних сплавів .....  | 131 |

PACS: 71.20.Be, 75.10.Hk

В.И. Вальков, А.В. Головчан, А.В. Росляк

## ИЗМЕНЕНИЕ ОБМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ В Cr<sub>2</sub>As ПОД ДАВЛЕНИЕМ

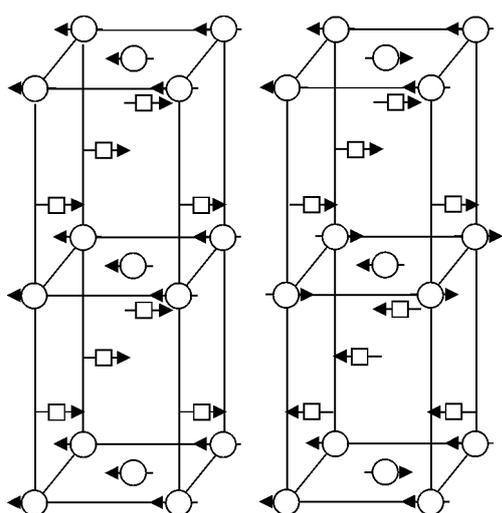
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: golovchan1@yandex.ru

*Исследована электронная структура антиферромагнитного (AF) Cr<sub>2</sub>As. Обнаружена анизотропия обменного взаимодействия между подрешетками хрома ( $J^{\uparrow\uparrow}(Cr_I - Cr_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3} eV$ ,  $J^{\uparrow\downarrow}(Cr_I - Cr_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3} eV$ ). Проанализировано поведение обменных интегралов при сжатии решетки.*

**Ключевые слова:** электронная структура, межатомные обменные интегралы, антиферромагнетики

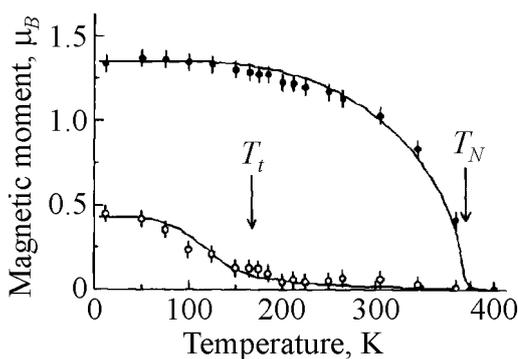
### Введение

Интерметаллические соединения 3d-металлов с As или Sb, обладающие тетрагональной кристаллической структурой типа Cu<sub>2</sub>Sb (пространственная группа симметрии  $D_{4h}^7 - P4/nmm$ ), привлекают внимание исследователей



**Рис. 1.** Магнитная структура Cr<sub>2</sub>As: *a* – FIM и *b* – AF: ○ – Cr<sub>I</sub>, □ – Cr<sub>II</sub> (атомы As не показаны)

разнообразием магнитных структур. Например, Mn<sub>2</sub>Sb является ферромагнетиком [1], а Mn<sub>2</sub>As [2], Fe<sub>2</sub>As [3] и Cr<sub>2</sub>As [4] – антиферромагнетики, различающиеся типом магнитной структуры. В этом ряду антиферромагнетик Cr<sub>2</sub>As выделяется двумя аспектами: малыми магнитными моментами атомов ( $M(Cr_I) = 0.4\mu_B$ ,  $M(Cr_{II}) = 1.34\mu_B$  [4]) и своей магнитной структурой (рис. 1,б). Особенность последней состоит в том, что эффективное молекулярное поле между подсистемами Cr<sub>I</sub> и Cr<sub>II</sub> взаимокompенсруется в приближении изотропного обмена. Это должно приводить к некоррелированному упорядочению обеих подсистем,



**Рис. 2.** Зависимость магнитных моментов атомов Cr в  $\text{Cr}_{2.2}\text{As}$  от температуры [6]:  $\circ$  –  $\text{Cr}_I$ ,  $\bullet$  –  $\text{Cr}_{II}$

обменного взаимодействия  $\text{Cr}_I$ – $\text{Cr}_{II}$  не является определяющей и «эффективно работает» только в области  $T_t < T < T_N$ , обеспечивая индуцирование малого магнитного момента  $\text{Cr}_I$  (рис. 2). Исходя из вышеизложенного, представляют интерес *ab initio* расчет и последующий анализ электронной структуры и межатомных обменных интегралов в  $\text{Cr}_2\text{As}$ .

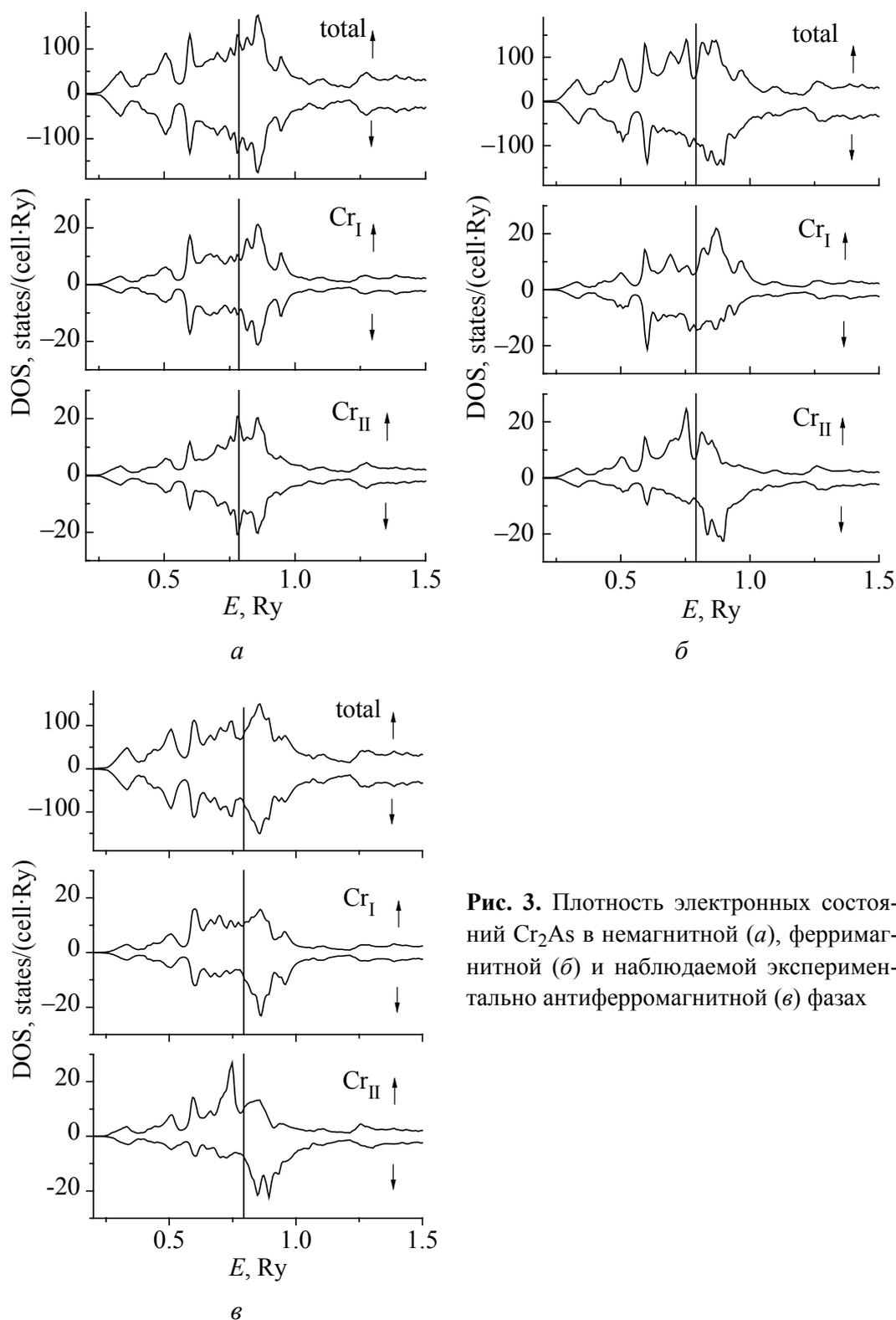
т.е. к существованию двух температур перехода. Первоначально экспериментальные исследования обнаруживали только одну критическую температуру  $T_N = 393$  К [4], из чего делался вывод о значительной величине анизотропного обменного взаимодействия  $\text{Cr}_I$ – $\text{Cr}_{II}$  [5]. Однако позднее в работе [6] была обнаружена вторая критическая температура  $T_t = 175$  К (рис. 2), соответствующая упорядочению подсистемы  $\text{Cr}_I$ . Таким образом, анизотропная часть

### Кристаллическая и электронная структуры $\text{Cr}_2\text{As}$

Расчеты электронной структуры и обменных интегралов в  $\text{Cr}_2\text{As}$  выполнены полностью релятивистским методом Корринги–Кона–Ростокера (KKR) (пакет программ SPRKKR [7]). Для кристаллического потенциала использовали приближение атомных сфер. Обменно-корреляционную энергию вычисляли в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок [8]. Базовые параметры кристаллической и магнитной структур взяты из эксперимента [4,6]:  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  – тетрагональная кристаллическая структура типа C38, группа симметрии  $D_{4h}^7$ – $P4/nmm$ ,  $a = 3.60$  Å,  $c = 6.34$  Å. Атомы  $\text{Cr}_I$  занимают позиции типа  $2a(0, 0, 0)$ ,  $\text{Cr}_{II}$  и As – позиции типа  $2c(0, 0.5, z)$  с параметрами  $z_{\text{Cr}} = 0.325$ ,  $z_{\text{As}} = 0.725$  соответственно.

Расчет показал неустойчивость ферромагнитной фазы. Поэтому в качестве исходной точки рассматривали ферримагнитную (FIM) структуру типа  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  (см. рис. 1,а). Электронная структура  $\text{Cr}_2\text{As}$  приведена на рис. 3. Зона проводимости расположена выше 0.25 Ry и образована преимущественно 3d-состояниями Cr и 4p-состояниями As, что указывает на сильную p-d-гибридизацию в данном соединении. В целом электронная структура характерна для пниктидов переходных металлов и согласуется с результатами других авторов [10]. Величины магнитных моментов хрома в ферримагнитной ( $M(\text{Cr}_I) = -0.72\mu_B$ ,  $M(\text{Cr}_{II}) = 1.45\mu_B$ ) и антиферромагнитной ( $M(\text{Cr}_I) = 0.87\mu_B$ ,  $M(\text{Cr}_{II}) = 1.65\mu_B$ ) фазах согласуются с экспериментальными данными [4] ( $M(\text{Cr}_I) = 0.4\mu_B$ ,  $M(\text{Cr}_{II}) = 1.34\mu_B$ ) и результатами расчетов методами LAPW [10] ( $M(\text{Cr}_I) = 0.33\mu_B$ ,  $M(\text{Cr}_{II}) = 1.37\mu_B$ ) и KKR [11] ( $M(\text{Cr}_I) = 0.43\mu_B$ ,

$M(\text{Cr}_{\text{II}}) = 1.75\mu_B$ ). Завышенное значение магнитного момента  $\text{Cr}_{\text{I}}$  связано с используемым приближением для кристаллического потенциала [12].



**Рис. 3.** Плотность электронных состояний  $\text{Cr}_2\text{As}$  в немагнитной (*a*), ферромагнитной (*б*) и наблюдаемой экспериментально антиферромагнитной (*в*) фазах

Межатомные обменные интегралы

Межатомные обменные интегралы рассчитывали по методике [9], основанной на расчете второй производной функционала полной энергии по отклонениям избранной пары спинов от положения равновесия. Их зависимость от межатомного расстояния приведена на рис. 4 для основных FIM- и AF-состояний. Обменное взаимодействие, обеспечивающее связь подрешеток Cr<sub>I</sub> и Cr<sub>II</sub>, составляет  $-4.45 \cdot 10^{-3}$  eV в первой координационной сфере и быстро убывает в последующих (рис. 4,а). Отрицательное обменное взаимодействие между ближайшими атомами Cr<sub>I</sub> ( $-3.5 \cdot 10^{-3}$  eV) обеспечивает их «необычную» ориентацию в AF-структуре (в немагнитном кристалле атомы Cr<sub>I</sub> симметрично-тождественны).

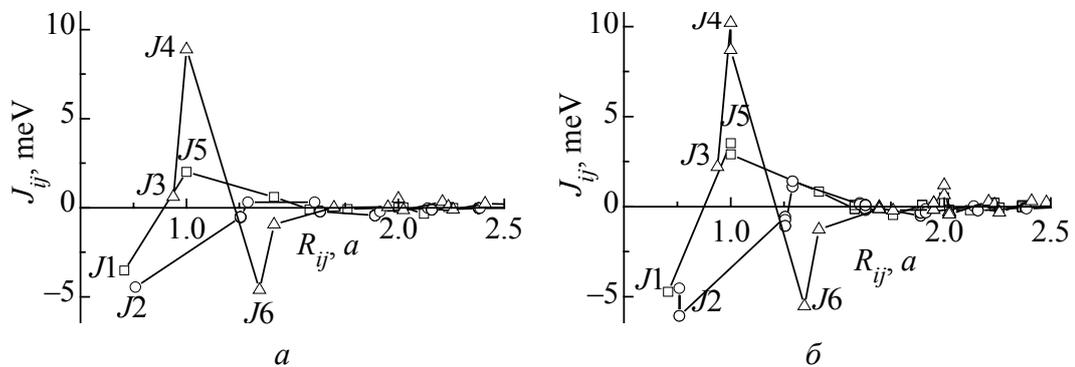


Рис. 4. Зависимость межатомного обменного взаимодействия в Cr<sub>2</sub>As от расстояния (в единицах постоянной решетки  $a$ ) в ферримагнитной (а) и антиферромагнитной (б) структурах: □ – Cr<sub>I</sub>–Cr<sub>I</sub>, ○ – Cr<sub>I</sub>–Cr<sub>II</sub>, △ – Cr<sub>II</sub>–Cr<sub>II</sub>

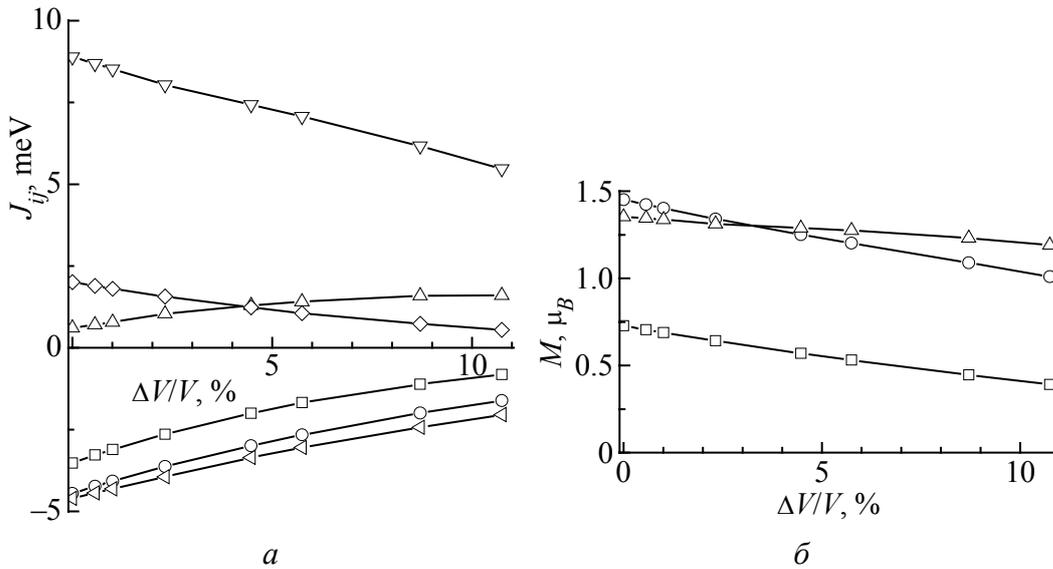
Основной интерес в Cr<sub>2</sub>As представляет взаимосвязь двух подрешеток хрома, которая может быть обеспечена только за счет анизотропного обменного взаимодействия [5,6]. Для оценки его величины нами были рассчитаны межатомные обменные интегралы для основного AF-состояния (рис. 4,б). В этом случае для произвольного Cr<sub>I</sub> у одной половины ближайших атомов Cr<sub>II</sub> магнитные моменты параллельны магнитному моменту выбранного атома, а у второй – антипараллельны. Наблюдаемое различие обменных интегралов  $J^{\uparrow\uparrow}(Cr_I - Cr_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3}$  eV и  $J^{\uparrow\downarrow}(Cr_I - Cr_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3}$  eV подтверждает существование анизотропии обменного взаимодействия Cr<sub>I</sub>–Cr<sub>II</sub>. Однако ее величины недостаточно для обеспечения одновременного перехода подрешеток в магнитоупорядоченное состояние (см. рис. 2). Оценку температуры магнитного упорядочения подрешеток хрома проведем по формуле [9]:

$$T_i = \frac{2}{3} J_{0i},$$

справедливой для модели Гейзенберга с классическими спинами. Здесь  $J_{0i} = \sum_{j \neq i} J_{ij}$  – эффективное обменное взаимодействие выбранного атома со

всем кристаллом. Эффективные температуры упорядочения составляют  $T(\text{Cr}_I) = 180$  К и  $T(\text{Cr}_{II}) = 382$  К против наблюдаемых экспериментально  $T(\text{Cr}_I) = 175$  К и  $T(\text{Cr}_{II}) = 393$  К.

Далее мы исследовали зависимость межатомных обменных интегралов и локальных магнитных моментов от всестороннего сжатия (рис. 5). Как видно, уменьшение параметров кристаллической решетки приводит к монотонному уменьшению величин локальных и полного магнитных моментов и обменных интегралов, которое должно сопровождаться понижением температуры Нееля. Однако нетривиальное поведение  $J_3$  указывает на возможность появления под давлением сложной магнитной структуры.



**Рис. 5.** Зависимость межатомных обменных интегралов (а) и локальных магнитных моментов (б) от сжатия: а:  $\square$  –  $J_1$ ,  $\circ$  –  $J_2$ ,  $\triangle$  –  $J_3$ ,  $\nabla$  –  $J_4$ ,  $\diamond$  –  $J_5$ ,  $\triangleleft$  –  $J_6$ ; б:  $\square$  –  $M(\text{Cr}_I)$ ,  $\circ$  –  $M(\text{Cr}_{II})$ ,  $\triangle$  –  $M_{\text{total}}$

В работе [13] выполнен теоретический анализ методом Берто [14] возможных магнитных структур и условий их реализации в магнетиках с тетрагональной решеткой типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ . Однако применимость выводов [13] к описанию АF-структуры  $\text{Cr}_2\text{As}^*$  представляется сомнительной вследствие использованного для их получения приближения изотропного обмена.

Предварительный анализ магнитных структур по методу Берто [13] показал, что для реализации экспериментально наблюдаемой АF-структуры в  $\text{Cr}_2\text{As}$  существование анизотропии обменного взаимодействия ( $J^{\uparrow\downarrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) \neq J^{\uparrow\uparrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II})$ ) является необходимым условием.

\* В качестве определяющего параметра для существования АF-структуры автор [13] указывает на большую величину косвенного обмена  $\text{Cr}_{II}-\text{As}-\text{Cr}_{II}$  (в наших обозначениях –  $J_6$ ).

Робота виконана при фінансовій підтримці ДФФД України, проект № 41.1/038. Розрахунки виконані при підтримці академічної ґрид-програми НАН України, проект № 232.

1. *F.J. Darnell, W.H. Cloud, H.A. Jarrett*, Phys. Rev. **130**, 647 (1963).
2. *A.E. Austin, E. Adelson*, J. Appl. Phys. **33**, 1356 (1962).
3. *H. Katsuraki, N. Achiwa*, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2238(1966).
4. *Y. Yamaguchi, H. Watanabe, H. Yamaguchi, S. Tomiyoshi*, J. Phys. Soc. Japan **32**, 958 (1972).
5. *В.И. Вальков, Е.П. Стефановский*, ФТТ **34**, 49 (1992).
6. *K. Ishimoto, M. Okonogi, K. Ohoyama et al.*, Physica **B213–214**, 336 (1995).
7. *H. Ebert et al.*, The Munich SPR-KKR package, version 3.6, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/eibert/SPRKKR>.
8. *S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair*, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
9. *A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, V.A. Gubanov*, JMMM **67**, 65 (1987).
10. *M. Shirai, T. Kawamoto, K. Motizuki*, Int. J. Mod. Phys. **B7**, 770 (1993).
11. *J. Tobola, S. Kapryzk, D. Fruchart, M. Bacmann, P. Wolfers, R. Fruchart*, J. Alloys. Comp. **262–263**, 65 (1997).
12. *T. Yildirim*, Physica **C469**, 425 (2009).
13. *D. Fruchart*, Solid State Sci. **7**, 767 (2005).
14. *A. Kaller, H. Boller, E.F. Beratut*, J. Phys. Chem. Solids **35**, 1139 (1974).

*V.I. Valkov, O.V. Golovchan, G.V. Roslyak*

### ЗМІНЕННЯ ОБМІННИХ ПАРАМЕТРІВ В Cr<sub>2</sub>As ПІД ТИСКОМ

Досліджено електронну структуру антиферомагнітного (AF) Cr<sub>2</sub>As. Виявлено анізотропію обмінної взаємодії між підґратками хрому ( $J^{\uparrow\uparrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3}$  eV,  $J^{\uparrow\downarrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3}$  eV). Проаналізовано поведінку обмінних інтегралів під час стиснення кристалічної ґратки.

**Ключові слова:** електронна структура, міжатомні обмінні інтеграли, антиферомагнетика

*V.I. Valkov, A.V. Golovchan, A.V. Roslyak*

### PRESSURE DEPENDENCE OF INTERATOMIC EXCHANGE INTEGRALS IN Cr<sub>2</sub>As

The electronic structure of antiferromagnetic (AF) Cr<sub>2</sub>As is calculated. An anisotropy of exchange interaction between chrome sublattices is determined ( $J^{\uparrow\uparrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3}$  eV,

$J^{\uparrow\downarrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3}$  eV). The behavior of exchange integrals at lattice compression is analysed.

**Keywords:** electronic structure, interatomic exchange integrals, antiferromagnetics

**Fig. 1.** Magnetic structure of  $\text{Cr}_2\text{As}$ :  $a$  – FIM and  $b$  – AF:  $\circ$  –  $\text{Cr}_I$ ,  $\square$  –  $\text{Cr}_{II}$

**Fig. 2.** Temperature dependence of magnetic moments of Cr atoms in  $\text{Cr}_{2.2}\text{As}$  [6]:  $\circ$  –  $\text{Cr}_I$ ,  $\bullet$  –  $\text{Cr}_{II}$

**Fig. 3.** Density of electronic states of  $\text{Cr}_2\text{As}$  for nonmagnetic ( $a$ ), ferromagnetic ( $b$ ) and experimentally observed antiferromagnetic ( $c$ ) phases

**Fig. 4.** Dependence of interatomic exchange interactions in  $\text{Cr}_2\text{As}$  from the interatomic distance (in lattice units  $a$ ) in ferromagnetic ( $a$ ) and antiferromagnetic ( $b$ ) structures:  $\square$  –  $\text{Cr}_I$ – $\text{Cr}_I$ ,  $\circ$  –  $\text{Cr}_I$ – $\text{Cr}_{II}$ ,  $\Delta$  –  $\text{Cr}_{II}$ – $\text{Cr}_{II}$

**Fig. 5.** Volume dependence of interatomic exchange integrals ( $a$ ) and local magnetic moments ( $b$ ) in  $\text{Cr}_2\text{As}$ :  $a$ :  $\square$  –  $J_1$ ,  $\circ$  –  $J_2$ ,  $\Delta$  –  $J_3$ ,  $\nabla$  –  $J_4$ ,  $\diamond$  –  $J_5$ ,  $\triangleleft$  –  $J_6$ ;  $b$ :  $\square$  –  $M(\text{Cr}_I)$ ,  $\circ$  –  $M(\text{Cr}_{II})$ ,  $\Delta$  –  $M_{\text{total}}$

PACS: 62.50.+p, 72.20.-i

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

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$

Уральский государственный университет  
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620000, Россия  
E-mail: olga.kobeleva@usu.ru

*В рамках поиска материалов, сочетающих ионную проводимость с сегнетоэлектрическими свойствами, был синтезирован халькогенид  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$ . Проведены исследования его электрических свойств в области частот до 200 kHz при давлениях до 48 GPa и магнитных полях до 1 Т с применением метода импедансной спектроскопии. Определены области существенных изменений электрических свойств.*

**Ключевые слова:** высокие давления, импедансная спектроскопия, магнитные поля, сегнетоэлектрики, фазовые переходы

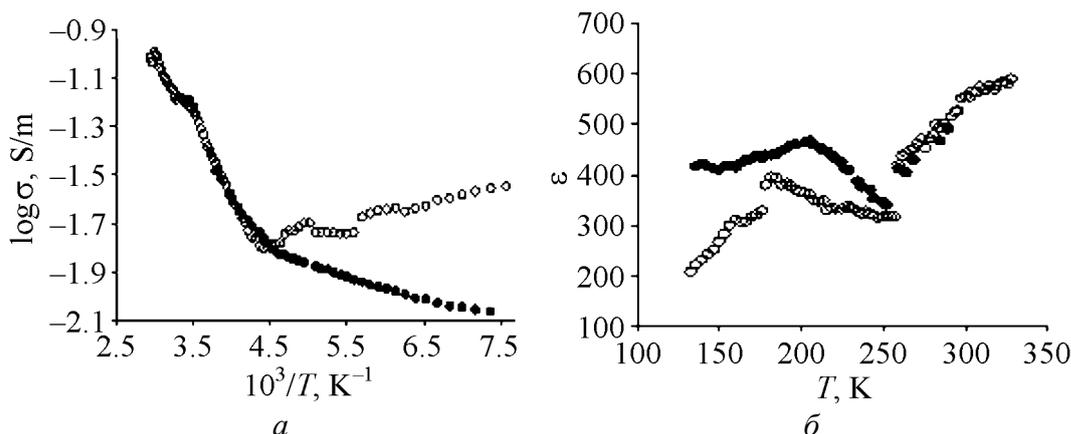
В лаборатории физики экстремальных воздействий на вещество УрГУ проведены исследования разнообразных многокомпонентных халькогенидов серебра и меди [1–4]. Изучение свойств сегнетоэлектрических материалов в широких диапазонах давлений позволяет выявить изменения кристаллической решетки и электронной структуры, открывает возможности создавать на их основе датчики физических параметров.

У соединения  $\text{AgPbAsSe}_3$  обнаружены сегнетоэлектрические свойства (максимальное значение диэлектрической проницаемости 55000) [5]. Однако большие значения проводимости не позволили провести измерения кривой поляризации. В рамках поиска материалов, сочетающих ионную проводимость с сегнетоэлектрическими свойствами, были синтезированы халькогениды  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  ( $x = 0.7-0.9$ ).

Данная работа посвящена изучению электрических свойств образца с  $x = 0.8$  при высоких давлениях в области частот до 200 kHz и при магнитных полях от 0.1 до 1 Т. Исследования проведены при температуре 300 К.

По данным рентгеноструктурного анализа, синтезированный материал представляет собой смесь двух фаз –  $\text{PbSe}$  и  $\text{AgAsSe}_2$ . Состав имеет серый цвет, обладает металлическим блеском.

Для генерации давлений до 48 GPa использовали камеру высокого давления с наковальнями типа закругленный конус–плоскость из искусственных

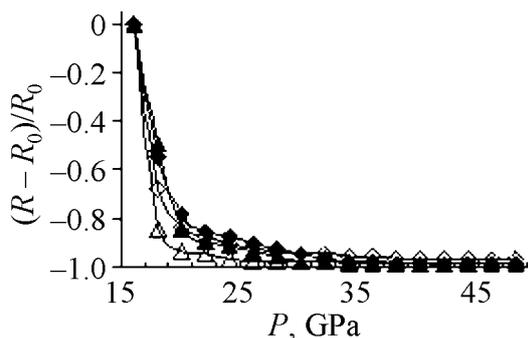


**Рис. 1.** Температурные зависимости электропроводности (а) и диэлектрической проницаемости (б)  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$ :  $\circ$  – нагревание,  $\bullet$  – охлаждение

поликристаллических алмазов «карбонадо» [6]. Электрические свойства образцов исследовали с помощью измерителя-анализатора импеданса RLC-2000 в диапазоне частот 1–200 kHz. При измерениях на постоянном токе сопротивление определяли по падению напряжения на образце. Обнаружено, что при нормальном давлении образец проявляет сегнетоэлектрические свойства (рис. 1).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены барические зависимости относительного изменения сопротивления при нагружении и снятии нагружения с образца в условиях магнитного поля и при его отсутствии. Сопротивление резко падает в области давлений 16–22 GPa. При снятии нагружения сопротивление в несколько раз больше, чем до нагружения. Поведение сопротивления при приложении магнитного поля аналогично поведению в его отсутствие.

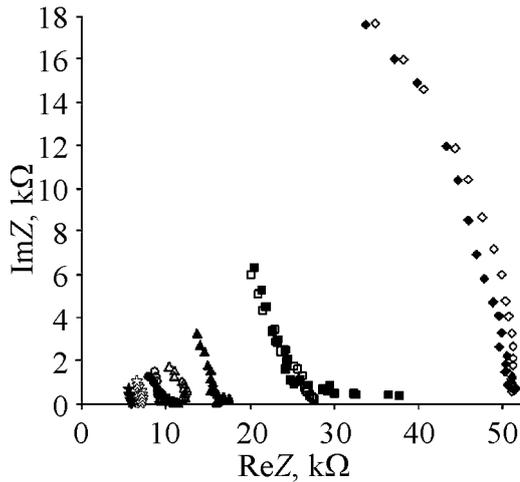


**Рис. 2.** Барические зависимости относительного изменения сопротивления  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$  при постоянном токе в поле 1 Т ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ) и в отсутствие поля ( $\blacklozenge$ ,  $\diamond$ ) при нагружении (темные символы) и снятии нагружения (светлые)

Такое поведение сопротивления может быть связано с существованием фазового перехода в образце в области давлений  $\sim 20$  GPa. Фазовый переход может быть обусловлен изменением структуры или изменениями в электронной системе.

Был детально изучен импеданс образца в области давлений, где предположительно существует фазовый переход. Измерения были проведены в отсутствие магнитного поля и в магнитных полях от 0.1 до 1 Т при нагружении образца.

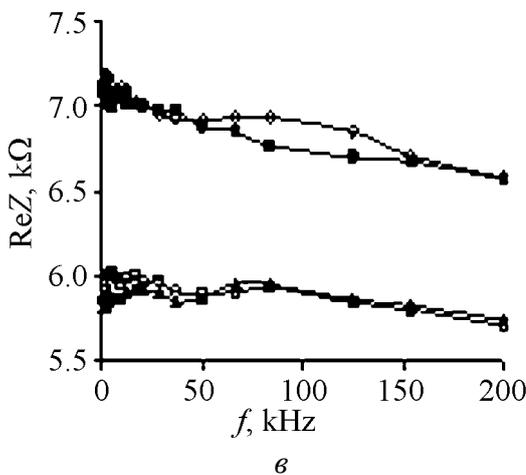
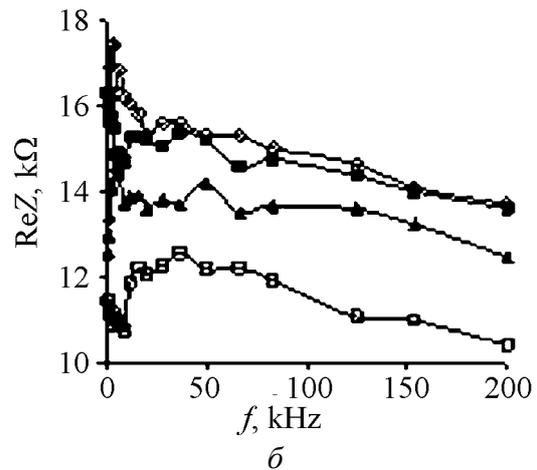
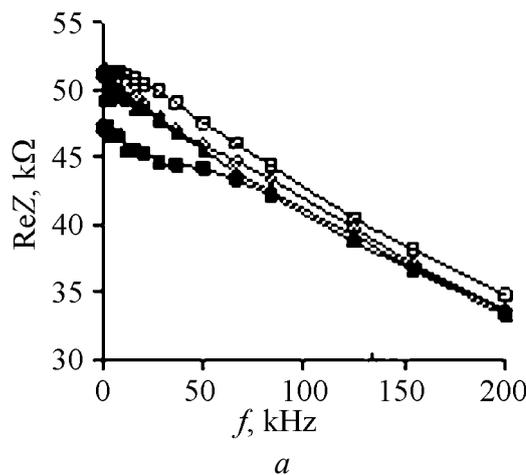
Были измерены и проанализированы годографы импеданса в области



**Рис. 3.** Годографы импеданса  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$  при разных давлениях  $P$ , GPa:  $\diamond, \blacklozenge$  – 16;  $\square, \blacksquare$  – 18;  $\triangle, \blacktriangle$  – 20;  $\circ, \bullet$  – 22;  $\star, \blackstar$  – 24; в поле 1 Т – светлые символы, в отсутствие поля – темные

частот 1–200 kHz и магнитных полей 0.1–1 Т. На рис. 3 приведены годографы импеданса при разных давлениях в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле 1 Т. С ростом давления действительная и мнимая части импеданса убывают. В области давлений 18–22 GPa наблюдается изменение низкочастотной части годографов.

На рис. 4 представлены зависимости сопротивления от частоты при разных давлениях при отсутствии магнитного поля и в магнитных полях 0.5 и 1 Т. Видно, что при давлениях 16 и 18 GPa сопротивление монотонно убывает с ростом частоты, а при давлениях 18–22 GPa наблюдается немонотонное поведение сопротивления в области низких частот.



**Рис. 4.** Частотные зависимости сопротивления  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$  при давлениях 16 (а), 20 (б) и 24 GPa (в) в разных магнитных полях, Т:  $\circ$  – 0,  $\blacksquare$  – 0.1,  $\blacktriangle$  – 0.5,  $\square$  – 1

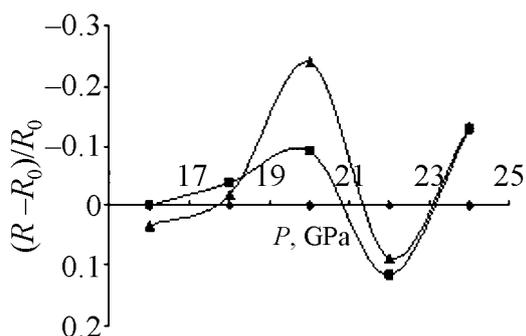


Рис. 5. Барические зависимости относительного изменения сопротивления (частота 200 kHz) в разных магнитных полях, T: ● – 0, ■ – 0.5, ▲ – 1

На рис. 5. приведены барические зависимости относительного изменения сопротивления в разных магнитных полях. Видно, что в области давлений 18–22 ГПа наблюдается сильное изменение в поведении сопротивления (наличие минимума и максимума на кривой). Такая картина наблюдается на зависимостях мнимой части импеданса и тангенса угла диэлектрических потерь. Подобное поведение электрических характеристик в магнитном поле обычно связано с возникающим в этой области фазовым переходом.

По результатам исследований были сделаны следующие выводы.

1. В образце  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$  имеется частично обратимый фазовый переход в области давлений 18–22 ГПа.

2. По сравнению с образцом  $\text{AgPbAsSe}_3$  область фазового перехода смещается в сторону более низких давлений.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. и гранта РФФИ 10-02-96036.

1. E.R. Baranova et al., Solid State Ionics **24**, 255 (1999).
2. E.R. Baranova et al., Solid State Ionics **146**, 415 (2002).
3. Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец и др., АЭЭ **5**, 56 (2007); **5**, 40 (2007).
4. О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, О.А. Шабашова, Н.В. Мельникова, ФНТ **33**, 374 (2007).
5. О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева, ЖТФ **77**, 90 (2007).
6. L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun, High Temperatures–High Pressures **6**, 499 (1974).

О.Л. Хейфец, О.В. Тебеньков, О.Л. Філіпов, Е.Ф. Шакіров, Н.В. Мельникова, О.М. Бабушкін

## ВПЛИВ ВИСОКОГО ТИСКУ І МАГНІТНИХ ПОЛІВ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$

В рамках пошуку матеріалів, які поєднують іонну провідність з сегнетоелектричними властивостями, було синтезовано халькогенід  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$ . Проведено дослідження його електричних властивостей в області частот до 200 kHz при

тиску до 48 GPa і магнітних полях до 1 Т із застосуванням методу імпедансної спектроскопії. Визначено області суттєвих змін електричних властивостей.

**Ключові слова:** високий тиск, імпедансна спектроскопія, магнітні поля, сегнетоелектрики, фазові переходи

*O.L. Kheifets, A.V. Tebenkov, A.L. Filippov, E.F. Shakirov, N.V. Melnikova, A.N. Babushkin*

## EFFECTS OF HIGH PRESSURES AND MAGNETIC FIELDS ON ELECTRIC PROPERTIES OF $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$

Within the limits of searching the materials with ionic conductivity and ferroelectric properties, the chalcogenide  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$  has been synthesized. The researches of electrical properties in the frequency range to 200 kHz at pressures to 48 GPa and magnetic fields to 1 T have been performed. The investigation was carried out by the method of impedance spectroscopy. Regions of essential changes of electric properties have been determined.

**Keywords:** high pressures, impedance spectroscopy, magnetic fields, ferroelectrics, phase transitions

**Fig. 1.** Temperature dependences of conductivity ( $\sigma$ ) and dielectric permittivity ( $\epsilon$ ) of  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$ :  $\circ$  – heating,  $\bullet$  – cooling

**Fig. 2.** Baric dependences of relative change of resistance of  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$  on  $dc$  in magnetic field 1T ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ) and without a field ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) under load (dark symbols) and with no load (light)

**Fig. 3.** Hodographs of impedance of  $\text{AgPbAsSe}_3$   $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$  at different pressures  $P$ , GPa:  $\blacklozenge$ ,  $\diamond$  – 16;  $\square$ ,  $\blacksquare$  – 18;  $\triangle$ ,  $\blacktriangle$  – 20;  $\circ$ ,  $\bullet$  – 22;  $\star$ ,  $\blackstar$  – 24; in the field of 1 T – light symbols, without the field – dark

**Fig. 4.** Frequency dependences of resistance of  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$  for pressures 16 ( $a$ ), 20 ( $b$ ) and 24 GPa ( $c$ ) in different magnetic fields, T:  $\circ$  – 0,  $\blacksquare$  – 0.1,  $\blacktriangle$  – 0.5,  $\square$  – 1

**Fig. 5.** Baric dependences of relative change of resistance (frequency 200 kHz) of  $(\text{PbSe})_{0.8}(\text{AgAsSe}_2)_{0.2}$  in different magnetic fields, T:  $\bullet$  – 0,  $\blacksquare$  – 0.5,  $\blacktriangle$  – 1

PACS: 62.50.+p, 64.10.+h, 64.30.+t

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

## AB INITIO РАСЧЕТЫ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: zero@zero.fti.ac.donetsk.ua

<sup>2</sup>Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина  
E-mail: e\_g81@mail.ru

*Представлены теоретические ab initio исследования квантовых эффектов в сжатых кристаллах инертных газов (КИГ) в модели К.Б. Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении. С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна рассчитываются энергия нулевых колебаний, среднеквадратичное смещение и температура Дебая в гармоническом приближении сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe с ГЦК-решеткой. Полученная барическая зависимость температуры Дебая находится в хорошем согласии с имеющимся экспериментом для Ne. Анализируется роль нулевых колебаний в термодинамике всего ряда КИГ, в частности в выполнении критерия плавления Линдемана.*

**Ключевые слова:** кристаллы инертных газов, динамическая матрица, фононные частоты, решеточная теплоемкость, температура Дебая, нулевые колебания, среднеквадратичное смещение

### 1. Введение

Кристаллические неон и аргон наряду с гелием, водородом, их твердыми растворами (Ar–Ne, H<sub>2</sub>–Ne и др.) относятся к группе «Low-Z materials» (LZM) – веществ, содержащих элементы с малым атомным номером (low-atomic number Z). Эта группа выделена исследователями, занимающимися большими давлениями, так как LZM обладают большой сжимаемостью, что приводит к значительному изменению постоянной решетки под давлением. Структурная простота делает эти кристаллы незаменимыми объектами при тестировании теории и изучении квантовых эффектов, которые в LZM играют существенную роль [1].

Адиабатический потенциал, необходимый для построения динамики кристаллических решеток, может быть рассчитан из первых принципов либо аппроксимирован известной функцией расстояния, т.е. использован метод межатомных модельных (эмпирических) потенциалов (обзор таковых представлен, например, в [2]).

В первопринципных методах не используются подгоночные параметры и феноменологические модели, необходимо знание только элементарного состава и геометрии кристаллической решетки. Один из таких методов – метод расчета физических свойств кристалла по теории функционала плотности (density-functional theory – DFT) [3].

Метод поляризуемого и деформируемого иона в DFT [4] идентичен первопринципному подходу, развитому К.Б. Толпыго.

В цикле работ [5–10] в рамках модели К.Б. Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении, исследовались фоновые дисперсионные кривые ряда Ne–Xe, а также их термодинамические свойства при различных давлениях с учетом электрон-фононного взаимодействия.

В настоящей работе на основе построенной динамической и термодинамической теории решеток сжатых КИГ в неэмпирической версии модели деформируемых атомов исследованы квантовые эффекты в ряду Ne–Xe. Энергия нулевых колебаний, температура Дебая и среднеквадратичные смещения рассчитываются в гармоническом приближении при различных давлениях. На основе полученного параметра Линдемана обсуждается фон-фонное взаимодействие (ангармонизм) в КИГ.

## 2. Основные формулы и приближения. Энергия нулевых колебаний и температура Дебая

Энергия связи  $E_{\text{coh}}$  и решеточная теплоемкость  $C_V$  в гармоническом приближении описываются известными формулами:

$$E_{\text{coh}} = E_{zp} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3 k \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[ \frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right], \quad (1)$$

где  $E_{zp}$  – энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое 1/2 в скобках в (1)),  $N_A$  – число Авогадро,  $\Omega = 2a^3$  – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе,  $a$  – параметр решетки, равный половине ребра куба;

$$C_V = \frac{R\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3 k \left[ \left( \frac{\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right)^2 n_{\lambda}(\mathbf{k}) (n_{\lambda}(\mathbf{k}) + 1) \right], \quad (2)$$

$$n_{\lambda}(\mathbf{k}) = \left[ \exp \left( \frac{\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1},$$

где  $R = k_B N_A$ ,  $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$  J/K – постоянная Больцмана.

При низких температурах  $T \ll \theta_D$  ( $\theta_D$  – температура Дебая при  $T = 0$ )  $C_V$  очень мала и пропорциональна  $T^3$ . Поэтому для сравнения теории с экспериментом удобнее рассчитывать величину

$$\theta(T) = \left( \frac{12\pi^4}{5} \right)^{1/3} T \left( \frac{R}{C_V} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Нетрудно заметить, что при  $T = 0$   $\theta(0) = \theta_D$ .

Среднеквадратичное смещение вдоль любой кристаллической оси в рассматриваемых кубических кристаллах равно

$$\frac{1}{3} \langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar^2}{3M} \frac{\Omega}{a^3} \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{n_{\lambda\mathbf{q}} + \frac{1}{2}}{\omega_{\lambda\mathbf{q}}} d^3q, \quad (4)$$

где  $M$  – масса атома. Слагаемое с  $1/2$  под интегралом представляет вклад нулевых колебаний  $1/3 \langle u^2 \rangle_0$ .

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна (BZ) используем метод Чади–Коэна [11], сущность которого состоит в замене интеграла по BZ суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [12].

Координаты такой точки главного значения  $\mathbf{k}^*$  для ГЦК-решетки были найдены в [13]:  $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$ .

Вообще говоря, чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения искомой функции  $f(\mathbf{k})$  в большом числе точек  $\mathbf{k}$ . В работе [11] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  для определения  $f(\mathbf{k})$  в кристалле:

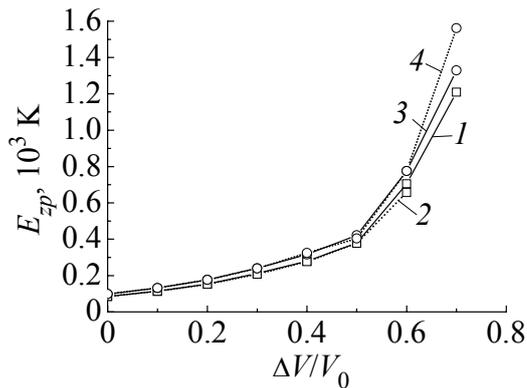
$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad \mathbf{k}_1 = \left[ \frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[ \frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]. \quad (5)$$

Точки  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  используются в [11] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее  $f(\mathbf{k})$  по зоне определяется с высокой степенью точности.

Тогда энергия нулевых колебаний будет

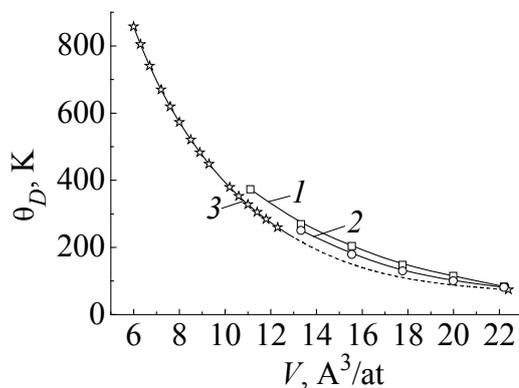
$$E_{zp} = \frac{1}{2} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda,i} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_i). \quad (6)$$

На рис. 1 представлена  $E_{zp}$  для Ne и Ag при различных степенях сжатия, рассчитанная без учета (модель М3) и с учетом электрон-фононного взаимодействия (модель М3а). Видно, что электрон-фононное взаимодействие в легких КИГ незначительно и заметно в Ne при сжатии  $\Delta V/V_0 = 0.6$ , а в Ag при  $\Delta V/V_0 = 0.7$  (см. подробнее [14]).



**Рис. 1.** Энергия нулевых колебаний  $E_{zp}$  легких КИГ в зависимости от сжатия  $\Delta V/V_0$ , рассчитанная в моделях без учета (модель М3 – сплошная линия) и с учетом электрон-фононного взаимодействия (модель М3а – штриховая линия):  $\square$  – Ne,  $\circ$  – Ar

Как известно, экспериментальные значения  $E_{zp}$  при  $p = 0$  измерены для ряда Ne–Kr [15,16]. Рассчитанные нами для Ne  $E_{zp} = 83.8 \pm 2.5$  К, для Ar  $E_{zp} = 97.7 \pm \pm 0.7$  К (в зависимости от модели и схемы расчета). Экспериментальная энергия нулевых колебаний для Ne  $E_{zp} = 78.5$  К [15], для Ar  $E_{zp} = 86.1 \pm 2.5$  К [16], т.е. погрешность измерения составляет 3%. Погрешность расчетов по сравнению с экспериментальным значением для Ne и Ar составляет 7 и 13% соответственно. Рассчитанные нами для Kr  $E_{zp} = 74.0 \pm 0.5$  К (в зависимости от модели и схемы расчета). Экспериментальная энергия нулевых колебаний для Kr  $E_{zp} = 67.4 \pm 3$  К [16], т.е. погрешность измерения составляет 4%. Погрешность расчетов по сравнению с экспериментальным значением составляет около 10%.



**Рис. 2.** Зависимость температуры Дебая Ne от объема:  $\square$ ,  $\circ$  – расчет в моделях М3 и М5 соответственно;  $\star$  – эксперимент [17]; штриховая линия – проведенная нами экстраполяция к значению  $\theta_D = 75$  К при  $V_0 = 22.234 \text{ \AA}^3/\text{at}$  [17]

На рис. 2 представлена рассчитанная нами зависимость температуры Дебая от объема до сжатия  $\Delta V/V_0 = 0.5$  в модели М3 и до сжатия  $\Delta V/V_0 = 0.4$  в модели М5. При больших давлениях формула (3) несправедлива. Как видно, согласие с экспериментом [17] удовлетворительное.

### 3. Среднеквадратичные смещения и параметр Линдемана

В таблице [18,19] указаны характеристики нулевых и тепловых колебаний КИГ при  $p = 0$ : энергия нулевых колебаний  $E_{zp}$ , среднеквадратичные смещения при  $T = 0$  и  $T = T_{m0}$ , параметр Линдемана  $\delta(T_{m0})$ , равный отношению среднеквадратичного смещения вдоль одной из осей куба к половине межатомного расстояния в точке плавления при  $p = 0$ :

$$\delta(T_{m0}) = \left[ \frac{2}{3} \frac{\langle u^2(T_{m0}) \rangle}{a^2} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

и вклад в него нулевых колебаний.

Таблица

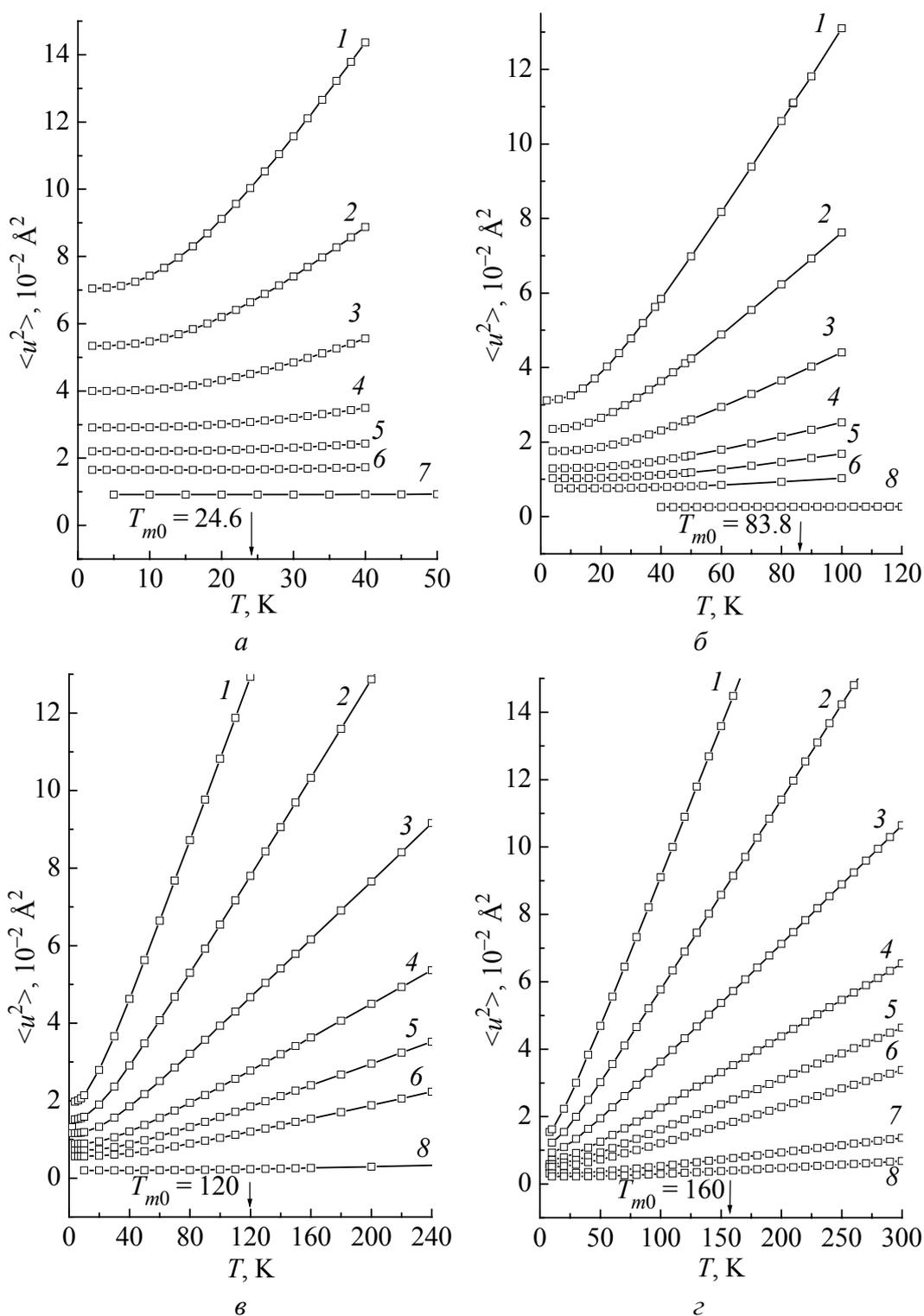
Характеристики нулевых и тепловых колебаний КИГ при  $p = 0$

| Кристалл  |         | Ne                   | Ar                   | Kr                    | Xe                  |
|---|---------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| величина  | модель  | ( $T_{m0} = 24.6$ K) | ( $T_{m0} = 83.8$ K) | ( $T_{m0} = 115.8$ K) | ( $T_{m0} = 161$ K) |
| $E_{zp}$ , К  | М3а     | $83.8 \pm 2.48$      | $97.74 \pm 0.72$     | $74.0 \pm 0.5$        | $64.48 \pm 0.37$    |
|   | М1 [19] | 79.2                 | 91.4                 | 72.6                  | 62.9                |
|   | Эксп.   | 78.5 [15]            | $86.1 \pm 2.5$ [16]  | $67.4 \pm 3.0$ [16]   | –                   |
| $\langle u^2 \rangle_0$ , $10^{-2} \text{ \AA}^2$         | М3а     | 7.0475               | 3.112                | 1.966                 | 1.443               |
|   | М1      | 7.69                 | 3.33                 | 2.02                  | 1.49                |
|   | MD [18] | 8.58                 | 3.204                | 2.074                 | 1.513               |
|   | Эксп.   | 7.8 [15]             | –                    | –                     | –                   |
| $\langle u^2(T_{m0}) \rangle_0$ , $10^{-2} \text{ \AA}^2$ | М3а     | 10.14                | 11.08                | 12.51                 | 14.574              |
|   | М1      | 11.97                | 12.37                | 13.13                 | 15.23               |
| $\delta_0(T=0)$   | М3а     | 0.097                | 0.054                | 0.040                 | 0.032               |
|   | М1      | 0.101                | 0.056                | 0.041                 | 0.032               |
| $\delta(T_{m0})$  | М3а     | 0.116                | 0.1023               | 0.1023                | 0.1018              |
|   | М1      | 0.127                | 0.108                | 0.105                 | 0.104               |
| $E_{\delta}$ , $10^4$ К                                   | М3а     | 0.13                 | 0.80                 | 1.11                  | 1.55                |
|   | М1      | 0.15                 | 0.73                 | 1.05                  | 1.49                |

*Примечание.* Модель М3а – настоящие расчеты в гармоническом приближении, параметры рассчитываются на основе неэмпирического короткодействующего потенциала; модель М1 – классическая версия теории К.Б. Толпыго [19], параметры взяты из эксперимента по фоновому спектру; MD – модель Дебая (см. [18, с. 158]).

Значения энергии  $E_{zp}$  и  $\langle u^2 \rangle_0$  находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными работ [15,16] и расчетами в модели М1 [19]. Кроме того, значения  $\langle u^2 \rangle_0$  хорошо согласуются с вычисленными в модели Дебая (MD) (см. [18, с. 158]) для всех кристаллов, за исключением Ne. На рис. 3 представлены температурные зависимости  $\langle u^2(T) \rangle$  для Ne, Ar, Kr, Xe при различных сжатиях. К сожалению, отсутствие экспериментальных данных не позволяет проверить нашу модель на описание температурной зависимости  $\langle u^2(T) \rangle$  даже при  $p = 0$ .

Интересно отметить, что для КИГ (кроме Ne) критерий плавления Линдемана, т.е. постоянство  $\delta(T_{m0})$ , выполнен с удивительной точностью (параметр Линдемана  $\delta(T_{m0}) = 0.102$  для Ar, Kr и Xe), хотя постоянная решетки изменяется на 20% при переходе от Ar к Xe. С другой стороны, как видно из таблицы, постоянство  $\delta(T_{m0})$  не может быть достигнуто без учета нулевых колебаний, хотя сам их вклад  $\delta_0$  в ряду Ar, Kr, Xe изменяется значительно и очень велик для Ne.



**Рис. 3.** Температурная зависимость среднеквадратичного смещения  $\langle u^2(T) \rangle$  для Ne (а), Ar (б), Kr (в) и Xe (г) (см. (4)) при разных сжатиях  $\Delta V/V_0$ : 1 – 0.0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7

При высоких температурах  $T \geq \theta_D$  из формулы (4) легко получить

$$\delta^2(T) = \frac{2}{3a^2} \frac{k_B T}{M} \frac{\Omega}{a^3} \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{d^3 q}{\omega_{\lambda q}^2} \equiv \frac{T}{E_\delta}. \quad (8)$$

Величины типа  $E_\delta$  широко используются при оценках теплового движения в твердом теле. Для них принимаются разные значения: от энергии связи до величин  $Mv^2 \sim \Omega/\chi$  ( $\chi$  – сжимаемость). В последней строке таблицы приведена вычисленная нами величина  $E_\delta$ . Она с хорошей точностью совпадает с величиной  $\Omega/\chi$  (расхождение для Ne – 10%, для Xe – 2%).

Обратим внимание на то, что  $\delta^2(T)$ , являющийся параметром ангармоничности кристалла, достаточно мал по сравнению с единицей (он даже меньше, чем в щелочных металлах Al и Pb [20]). Таким образом, эффекты ангармоничности при высоких температурах меньше, чем обычно представляется.

#### 4. Заключение

Проведенные в [19] сравнения показали, что, ограничившись гармоническим приближением, в модели M1 (классическая версия модели К.Б. Толпыго) авторы смогли получить согласие с экспериментом по теплоемкости с погрешностью ниже 3% во всем интервале температур (кроме Ne, где низкая (10%) точность эксперимента не позволяет сделать однозначных выводов). Эти результаты оказались значительно лучшими по сравнению с теориями, явно учитывающими ангармоничность кристаллов, что требует специального объяснения, поскольку принято считать, что КИГ являются сильно ангармоничными. Подтверждением большого ангармонизма считается тот факт, что  $\langle u^2 \rangle_0$  представляет значительную долю  $\langle u^2(T_{m0}) \rangle$  (см. таблицу). В действительности «истинное» движение атомов не очень сильно отличается от гармонических колебаний, частоты которых, однако, определяются членами не только второго порядка, но и более высокого. Определяя параметры теории из сравнения с экспериментальными дисперсионными кривыми, авторы эффективно учитывают это обстоятельство. Оставшаяся ангармоничность, возрастающая с температурой, уже не столь велика (параметр Линдемана  $\delta(T_{m0}) \sim 0.1$ ). В то же время, включая члены третьего и четвертого порядков адиабатического потенциала в теорию теплоемкости, опирающуюся фактически на экспериментальные частоты, авторы учли бы ангармонизм дважды. Например, потенциал Бобетика–Баркера [21], параметры которого подогнаны под эксперимент, относится уже не к гармоническому потенциалу, а к эффективному псевдогармоническому, который приближенно учитывает и ангармонизм.

Перечисленные соображения свидетельствуют о том, что усовершенствование теории в направлении учета ангармонизма должно проводиться с большой осторожностью. В частности, сравнительный анализ характеристик

КИГ, полученный в М1 и М3а (см. таблицу), показывает незначительные их различия. Исследованию фонон-фононного взаимодействия (ангармонических эффектов) будет посвящена отдельная статья.

1. *R.J. Hemley, H.K. Mao, J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 11157 (1998).
2. *А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелей, И.Я. Фуголь, Ю.Б. Гайдидей, И.Н. Крупский, В.М. Локтев, Е.В. Савченко, В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, Ю.А. Фрейман, Л.И. Шанский, Криокристаллы, Наукова думка, Киев (1983).*
3. *P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev.* **B136**, 864 (1964).
4. *Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замков, УФН* **174**, 1145 (2004).
5. *Е.Е. Horbenko, Е.Р. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, ФНТ* **33**, 752 (2007).
6. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ* **47**, 1683 (2005).
7. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ* **48**, 695 (2006).
8. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ* **49**, 2055 (2007).
9. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТТ* **50**, 696 (2008).
10. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ* **51**, 1999 (2009).
11. *D.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev.* **B8**, 5747 (1973).
12. *A. Baldereschi, Phys. Rev.* **B7**, 5212 (1973).
13. *A. Baldereschi, Bull. Am. Phys. Soc.* **17**, 237 (1972).
14. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТВД* **17**, № 3, 14 (2007).
15. *J. Eckert, W.B. Daniels, J.D. Axe, Phys. Rev.* **B14**, 3649 (1976).
16. *R.H. Beaumont, H. Chihara, J.A. Morrison, Proc. Phys. Soc.* **78**, 1462 (1961).
17. *A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Phys. Rev.* **B77**, 094106 (2008).
18. *Дж. Рейсланд, Физика фононов, Мир, Москва (1975).*
19. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФНТ* **5**, 1324, (1979).
20. *V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, and E.P. Troitskaya, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon and Breach, London (1999).*
21. *M.V. Babetic, J.A. Barker, Phys. Rev.* **B2**, 4169 (1970).

*І.В. Жихарев, С.С. Горбенко, О.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, К.О. Пилипенко*

## AB INITIO РОЗРАХУНКИ КВАНТОВИХ ЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ ПІД ТИСКОМ

Представлено теоретичні *ab initio* дослідження квантових ефектів у стиснених кристалах інертних газів (КИГ) у моделі К.Б. Толпыго, що явно враховує деформацію електронних оболонок у дипольному наближенні. За допомогою динамічної матриці на основі неемпіричного короткодіючого потенціалу відштовхування та інтегрування за точками головного значення в зоні Бріллюена розраховано енергію нульових коливань, середньоквадратичне зміщення та температура Дебая в гармонічному наближенні стиснених кристалів Ne, Ar, Kr і Xe з ГЦК-граткою. Отримана барична залежність температури Дебая добре узгоджується з наявним експе-

риментом для Ne. Аналізується роль нульових коливань у термодинаміці всього ряду КІГ, зокрема у виконанні критерію плавлення Ліндемана.

**Ключові слова:** кристали інертних газів, динамічна матриця, фононні частоти, ґраткова теплоємність, температура Дебая, нульові коливання, середньоквадратичне зміщення

*I.V. Zhikharev, Ie.Ie. Gorbenko, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.A. Pilipenko*

## AB INITIO CALCULATIONS OF QUANTUM EFFECTS IN RARE-GAS CRYSTALS UNDER PRESSURE

Theoretical *ab initio* studies of quantum effects for compressed rare-gas crystals (RGC) by using K.B. Tolpygo's model taking into account the deformation of electron shells in dipole approximation are represented. The energy of zero-point vibrations, mean-square displacement, and the Debye temperature for compressed hcp-Ne, -Ar, -Kr, and -Xe are calculated in harmonic approximation by using a dynamic matrix based on nonempirical short-range repulsion potential as well as the integration by the points of the principal value in the Brillouine zone. The resulted pressure dependence of the Debye temperature is in a good agreement with the experiment for Ne. The role of zero-point vibrations in the thermodynamics of the entire series of rare-gas crystals and, in particular, in the validity of the Lindeman melting criterion has been analyzed.

**Keywords:** rare-gas crystals, the dynamic matrix, phonon frequencies, the lattice heat capacity, the Debye temperature, zero-point vibrations, mean-square displacement

**Fig. 1.** Dependences of the energy  $E_{zp}$  of zero-point vibrations on the compression ratio  $\Delta V/V_0$  for light rare-gas crystals calculated in the M3 model without inclusion of the electron-phonon interaction (solid lines) and in the M3a model with the electron-phonon interaction (dashed lines):  $\square$  – Ne,  $\circ$  – Ar

**Fig. 2.** The volume dependence of Debye temperature for Ne:  $\square$ ,  $\circ$  – calculation in the M3 and M5 models, respectively;  $\star$  – experiment [17]; the dashed line is an extrapolation drawn by us to the value  $\theta_D = 75$  K at  $V_0 = 22.234 \text{ \AA}^3/\text{at}$  [17]

**Fig. 3.** Temperature dependence of the mean-square displacements  $\langle u^2(T) \rangle$  for Ne (a), Ar (b), Kr (c) and Xe (d) (see (4)) at different compression ratios  $\Delta V/V_0$ : 1 – 0.0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7

PACS: 61.43.Dq, 61.46.+w, 61.82.Rx, 81.40.Np

**В.В. Маслов**<sup>1</sup>, В.И. Ткач<sup>2,3</sup>, В.К. Носенко<sup>1</sup>, С.Г. Рассолов<sup>2,3</sup>,  
В.В. Максимов<sup>2</sup>, Т.Н. Моисеева<sup>2</sup>, Е.А. Свиридова<sup>2,3</sup>, В.И. Крысов<sup>2</sup>

## ВЯЗКОХРУПКИЙ ПЕРЕХОД В АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ НАГРЕВЕ

<sup>1</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины  
б. Вернадского, 36, ГСП, г. Киев-142, 03680, Украина

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

<sup>3</sup>Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

*Методами рентгенографического анализа, измерения микротвердости и испытаний на изгиб исследовано влияние непрерывного нагрева со скоростью 10 K/min на структуру и механические свойства серии новых аморфных сплавов (АС)  $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ . Установлено, что аморфные ленты, содержащие в качестве переходных металлов (ПМ) только Ni, охрупчиваются на начальных стадиях нанокристаллизации, что связано с обогащением остаточной аморфной матрицы легирующими элементами. В то же время переход в хрупкое состояние лент, содержащих дополнительно Co, обусловлен процессами структурной релаксации: формированием кластеров с повышенным содержанием редкоземельных металлов (РЗМ) и уменьшением концентрации избыточного свободного объема в аморфной матрице.*

**Ключевые слова:** аморфные сплавы, структурная релаксация, охрупчивание, концентрационные неоднородности, нанокристаллизация

### 1. Введение

Аморфные сплавы на основе Al, легированные ПМ и РЗМ, являются объектами многочисленных исследований в последние 10 лет [1,2]. Этот интерес обусловлен тем, что прочность Al-сплавов этого типа, достигающая 1000 МПа в аморфном состоянии, возрастает до 1500 МПа [3] в Al-нанокompозитах, представляющих собой распределенные в аморфной матрице нанокристаллы чистого Al. Такая прочность более чем в два раза превышает уровень прочности промышленных Al-сплавов [4], и именно это обстоятельство выделяет сплавы Al-ПМ-РЗМ с аморфной и нанокompозитной структурами в новый класс конструкционных материалов, потенциально перспективных для ма-

шиностроения. Однако их практическое применение осложняется резким снижением пластичности при термообработках [5,6].

Следует отметить, что термически индуцированное охрупчивание наблюдается во многих металлических стеклах и исследованию этого явления уделяется большое внимание на протяжении многих лет [7–12], но механизмы данного процесса до настоящего времени остаются дискуссионными. В ряде АС переход в хрупкое состояние (вязкохрупкий переход) связан с формированием кристаллических фаз [5–7], однако в большинстве металлических стекол повышение температуры вязкохрупкого перехода до комнатной обусловлено релаксационными изменениями их атомной структуры. Относительно физической природы релаксационных процессов, приводящих к потере пластичности, существуют две основные точки зрения. Согласно одной из них охрупчивание металлических стекол является следствием образования обогащенных атомами металлоидов концентрационных неоднородностей с пониженной пластичностью [8,9]. Другая, более распространенная точка зрения потерю пластичности АС связывает с уменьшением концентрации избыточного свободного объема, фиксируемого в процессе быстрого охлаждения расплава [10,11], или с его перераспределением с образованием микропор [11].

Экспериментальное подтверждение находят оба подхода, однако каждый из них в отдельности, будучи применимым к одним АС, не объясняет экспериментальных данных по охрупчиванию в других. Это означает, что структурные изменения, обуславливающие вязкохрупкий переход, могут быть различными в зависимости от химического состава сплавов. Ввиду недостаточной изученности этого явления, в частности, для аморфных сплавов на основе Al и того обстоятельства, что синтез объемных высокопрочных образцов из этих сплавов возможен лишь при повышенных температурах [13,14], в настоящей работе были проведены исследования характера изменения пластичности при термообработке группы аморфных сплавов Al–ПМ–РЗМ различного химического состава, а также структурных изменений, сопровождающих охрупчивание. Цель этих исследований состоит в определении механизмов охрупчивания и выборе сплавов, которые сочетали бы высокий уровень прочности и пластичности в частично закристаллизованном (нанокompозитном) состоянии.

## 2. Материалы и методы исследования

Исходные сплавы номинальных составов  $Al_{87}Ni_8Gd_5$ ,  $Al_{87}Ni_8Gd_1Y_4$ ,  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  и  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$  готовили из химически чистых компонентов (Al – 99.99 wt%, легирующие элементы чистотой не ниже 99.95 wt%). На первом этапе в предварительно откачанной камере дуговой печи в атмосфере очищенного аргона выплавляли обогащенные легирующими элементами лигатуры, а затем в тех же условиях производили сплавление соответствующих количеств чистого алюминия и лигатур.

Быстрозакаленные аморфные ленты получали методом спиннингования расплава из кварцевого сопла на медный закалочный валок в защитной атмосфере гелия. Параметры процесса литья (линейная скорость валка 25 м/с, давление эжекции 25 кПа, температура расплава 1223 К, зазор между соплом и диском 0.2 мм) были подобраны таким образом, чтобы обеспечить получение однородных по толщине (30–50 мкм) лент шириной до 15 мм без видимых внешних дефектов. Химический состав быстроохлажденных лент контролировали методом флуоресцентного рентгеновского анализа.

Структуру лент в исходном и термообработанном состояниях изучали методами рентгенографического анализа (рассеяние под малыми и большими углами). Рентгенофазовый анализ проводили на автоматизированном стандартном дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном  $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении. Для аморфных фаз по угловому положению гало  $\theta_m$  с помощью уравнения Эренфеста рассчитывали средние кратчайшие межатомные расстояния  $r_A = 0.615\lambda/\sin\theta_m$ , где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения [15]. Дифрактограммы образцов с частично кристаллической нанокомпозитной структурой с помощью специальной программы раскладывали на кристаллическую и аморфную составляющие [16], для которых определяли площади под кривой рассеяния ( $A_{cr}$  и  $A_a$  соответственно), угловые положения максимумов и их полуширину  $B$ . По этим параметрам рассчитывали значения объемной доли нанокристаллической фазы  $X = A_{cr}/(A_{cr} + A_a)$  [17], средний размер нанокристаллов алюминия  $L = \lambda/B\cos\theta$  [15] и их объемную плотность  $N = 6X/(\pi L^3)$ .

Для измерения угловых зависимостей интенсивности малоуглового рассеяния (МУР) использовали фильтрованное  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение и схему трехщелевой коллимации (КРМ-1). Образцы сканировали с шагом  $0.02^\circ$  и временем выдержки 100 с в интервале от  $0.1$  до  $2.0^\circ$  (что соответствует диапазону размеров рассеивающих частиц  $\sim 4$ – $106$  нм) в двух положениях (рассеивающем и поглощающем), что позволило исключить вклад паразитного рассеяния на воздухе и учесть временную нестабильность параметров системы. Оценку степени неоднородности ленточных образцов по кривым МУР исследуемых сплавов проводили путем расчета инварианта Порода [18] по со-

отношению  $Q = \int_0^{\infty} I(k)k^2 dk$ , где  $k = 4\pi\sin\theta/\lambda$  – вектор рассеяния.

Изменения относительного электросопротивления образцов лент исследуемых сплавов измеряли *in situ* автоматизированным четырехзондовым методом на постоянном токе; электрические контакты к исследуемым образцам крепили точечной сваркой серебряных проволок диаметром  $\sim 50$  мкм.

Степень пластичности лент определяли по радиусу кривизны, при котором происходило разрушение образцов, зажатых между двумя плоскими пластинами [8]. Образец изгибали в U-образную форму и помещали между пластинами свободной поверхностью ленты наружу. Относительную де-

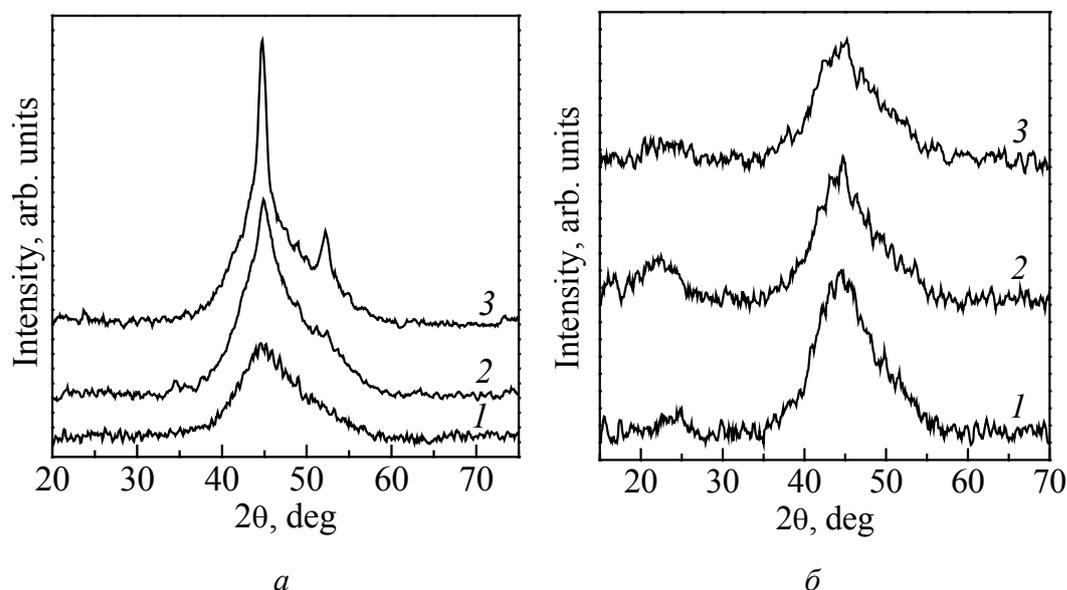
формацию разрушения  $\varepsilon_f$ , при которой происходило разрушение образцов, оценивали по формуле  $t/(d - t)$ , где  $t$  – толщина ленточных образцов,  $d$  – расстояние между пластинами в момент разрушения. Таким образом, для пластичных образцов, которые не разрушались,  $d = 2t$  и  $\varepsilon_f = 1$ . Температуру нагрева образцов, при которой фиксировали начало снижения пластичности, обозначали как температуру начала вязкохрупкого перехода  $T_{db}$ .

Микротвердость  $H_{\mu}$  образцов измеряли на приборе ПМТ-3 под нагрузкой 0.29 N (30 г) с погрешностью  $\leq 1.5\%$  путем усреднения результатов 10 измерений.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Дифрактограммы всех исследованных в работе быстроохлажденных лент имели вид, типичный для аморфных структур, как показано на рис. 1 для сплавов  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  и  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ . Более того, интенсивность МУР всех образцов (за исключением  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ ) не зависела от угла, что свидетельствует о высокой однородности аморфных фаз.

Значения микротвердости аморфных лент лежат в диапазоне 3000–3400 МПа (таблица). Приближенная оценка предела текучести  $\sigma_y$  этих АС (из соотношения  $H = \alpha\sigma_y$ , где  $\alpha \approx 3.3$  [13]) дает значения 910–1030 МПа, которые хорошо согласуются с известными из литературы экспериментальными оценками данной характеристики для аморфных сплавов АІ–РЗМ–ПМ [3]. Это свидетельствует о том, что исследованные в работе АС перспективны для разработки на их основе высокопрочных объемных материалов.



**Рис. 1.** Рентгенограммы аморфных лент сплавов  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  (а) и  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$  (б) в исходном состоянии (кривая 1) и после нагрева с постоянной скоростью 10 К/мин до температур начала (кривая 2) и окончания (кривая 3) вязкохрупкого перехода

Таблица

Химический состав, толщина, микротвердость, температуры вязкохрупкого перехода  $T_{db}$  и начала кристаллизации аморфных лент  $T_{ons}$

| Химический состав                                 | Толщина, $\mu\text{m}$ | $H_{\mu}$ , МПа | $T_{db}$ | $\Delta T_{db}$ | $T_{ons}$ |
|---|------------------------|-----------------|----------|-----------------|-----------|
|   |                        |                 | К        |                 |           |
| $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$            | $44 \pm 3$             | 3000            | 437      | 36              | 440       |
| $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$  | $45 \pm 5$             | 3080            |          | 22              | 430       |
| $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ | $51 \pm 3$             | 3280            | 414      | 21              | 496       |
| $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ | $27 \pm 3$             | 3400            | 415      | 32              | 545       |

Измерения относительной пластичности аморфных лент, подвергнутых нагреву со скоростью 10 K/min, показали, что повышение температуры нагрева приводит к охрупчиванию. При этом, как видно из рис. 2, резкое уменьшение относительной деформации разрушения  $\epsilon_f$  от единицы практически до нуля инициируется структурными перестройками, происходящими в относительно узком (21–35 К) диапазоне температур нагрева, начальные значения которых приведены в таблице. Отметим, что наблюдаемый характер перехода из пластичного состояния в хрупкое является типичным не только для аморфных сплавов на основе Al [5,6], но и металлических стекол на основе Fe и Ni [9,12].

Сопоставление изменений  $\epsilon_f$  с изменениями производных электросопротивления по температуре, характеризующими переход АС в кристаллическое состояние, показывает, что охрупчивание аморфных сплавов  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$  происходит в процессе первой стадии кристаллизации (рис. 2,а),

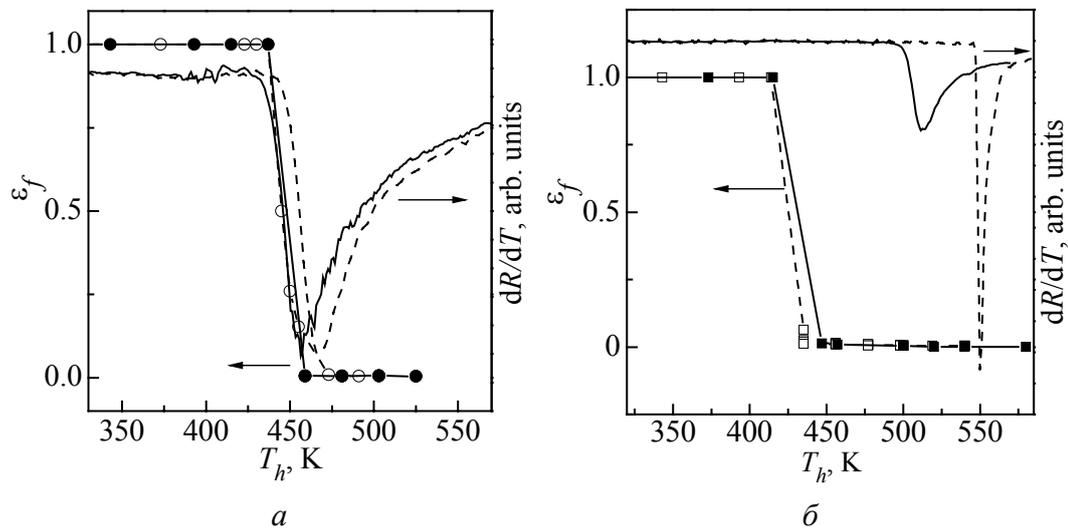


Рис. 2. Изменения относительной деформации разрушения  $\epsilon_f$  и производной изменения электросопротивления  $dR/dT$  при нагреве с постоянной скоростью 10 K/min до разных температур аморфных сплавов: а –  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  ( $\circ$ , ---),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$  ( $\bullet$ , —); б –  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  ( $\square$ , ---),  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  ( $\blacksquare$ , —)

в то время как ленты сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  теряют пластичность после нагрева до температур существенно ниже начала кристаллизации (рис. 2,б).

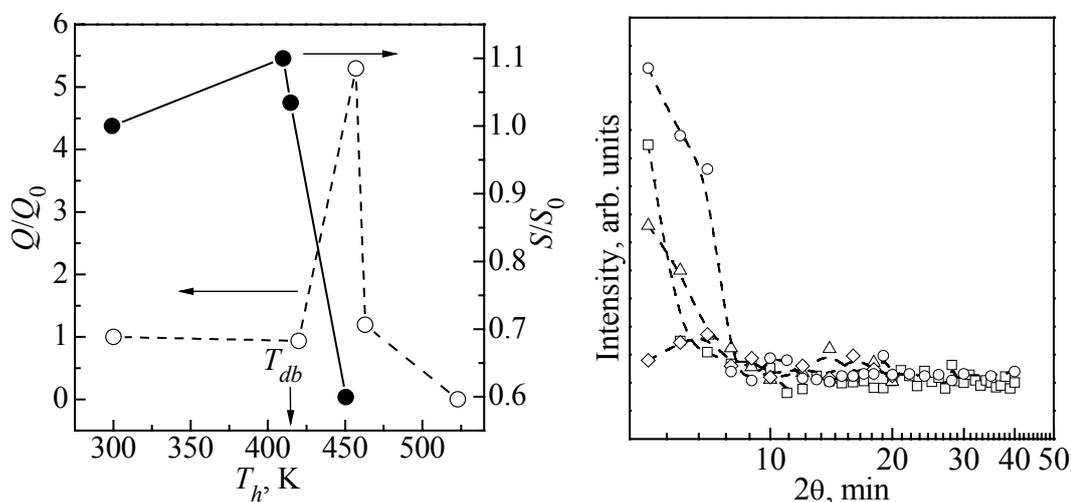
Для анализа структурных изменений, обуславливающих вязкохрупкий переход в исследованных аморфных сплавах, были проведены рентгенографические исследования образцов, подвергнутых нагреву до температур начала и завершения процесса охрупчивания (см. рис. 1). Как видно из рис. 1,а, полностью хрупкий образец сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  имеет нанокompозитную структуру, состоящую из нанокристаллов Al и остаточной аморфной матрицы (кривая 3). Анализ этой дифракционной картины показал, что доля кристаллической фазы в данном образце составляет примерно 0.25, средний размер нанокристаллов – 7.8 nm, а их объемная плотность –  $9.3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Аналогичный вид имела дифрактограмма полностью охрупченного сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ , в котором доля кристаллической фазы, размеры нанокристаллов и их объемная плотность составляли соответственно 0.25, ~ 9 nm и  $6.6 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Этот результат согласуется с результатами, полученными для сплавов  $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Ce}_6$  [5] и Al–Y–Ni–Cu [20], которые остаются пластичными в частично кристаллическом (нанокompозитном) состоянии, если объемная доля нанокристаллов Al не превышает 0.2–0.4.

Поскольку формирование объемной доли 0.25 нанокристаллов Al в сплавах  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$  приводит к обогащению остаточной аморфной матрицы легирующими элементами до ~ 19%, именно этот фактор можно рассматривать в качестве причины охрупчивания. Обращает на себя внимание тот факт, что тип редкоземельного элемента в качестве легирующей добавки (частичная замена Gd на Y) практически не влияет на температуру начала перехода  $T_{db}$ , но незначительно сужает температурный интервал перехода с ~ 36 K (437–473 K для сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ ) до ~ 22 K (437–459 K для сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ ) (таблица).

В отличие от рассмотренных сплавов вязкохрупкий переход в аморфных лентах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  происходит при температурах соответственно 415–447 и 414–435 K, которые, как видно из рис. 2,б, значительно ниже, чем температуры начала кристаллизации. Отсутствие кристаллических фаз в образцах этих сплавов, нагретых до температур завершения вязкохрупкого перехода, подтверждается также результатами рентгеноструктурного анализа, как показано на рис. 1,б на примере ленты  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ . Этот результат означает, что охрупчивание лент сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  обусловлено процессами структурной релаксации в аморфной матрице, что типично для большинства металлических стекол металл–металлоид [8–12]. Как отмечалось выше, потеря пластичности в таких случаях объяснялась уменьшением концентрации избыточного свободного объема [8,9] или фазовым расслоением с формированием неоднородностей, обогащенных атомами металлоидов [10,11].

Как видно из рис. 1,б, дифрактограммы аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  содержат относительно слабый максимум (препик) под углом  $2\theta \approx 22^\circ$ . Аналогичный дифракционный эффект под углом  $2\theta \approx 22.1^\circ$  наблюдался и на дифрактограммах исследованных в работе [20] лент аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ , а также ряда других аморфных сплавов [21]. По мнению авторов работы [21], препик обусловлен наличием в структуре аморфных фаз обогащенных атомами РЗМ-кластеров, в которых каждая пара более крупных атомов РЗМ разделена двумя атомами Al. Выполненные по угловому положению препиков на дифрактограммах сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  и соотношению Эренфеста оценки средних кратчайших межатомных расстояний составляют 0.575 и 0.574 nm соответственно и совпадают с приведенным в работе [21] значением 0.575 для кластеров, обогащенных Y. Трактовка природы препика [21] представляется разумной, поскольку более ранние исследования процесса кристаллизации аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  [20] показали, что на месте препика формируется дифракционная линия интерметаллического соединения.

Анализ дифрактограмм образцов аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ , нагретых до различных температур, показал, что интегральная интенсивность препика  $S$  изменяется немонотонно и имеет максимум в диапазоне температур охрупчивания (рис. 3). Аналогичным немонотонным образом в зависимости от температуры нагрева изменяется также и интенсивность МУР (рис. 4), указывающая на наличие в структуре аморфной фазы концентрационных неоднородностей. Рассчитанный по этим данным инвариант Порода  $Q$ ,



**Рис. 3.** Изменения относительного значения инварианта Порода  $Q/Q_0$  и приведенной площади препика  $S/S_0$  на дифрактограммах аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  в зависимости от температуры нагрева

**Рис. 4.** Интенсивность МУР аморфных лент  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  в исходном состоянии ( $\square$ ) и после нагрева до температур, К:  $\circ$  – 457 (завершения вязкохрупкого перехода),  $\triangle$  – 463,  $\diamond$  – 523

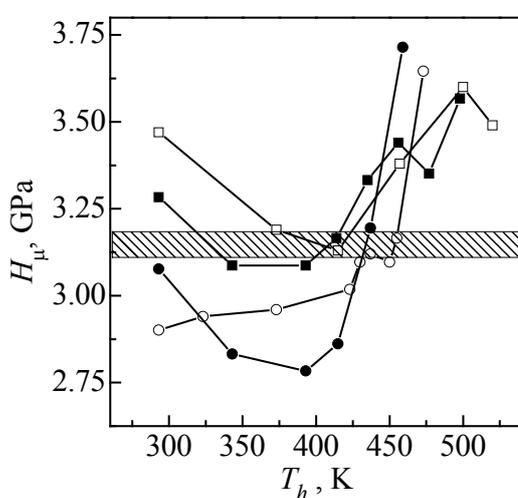
представляющий собой интегральную характеристику степени неоднородности аморфной структуры, также имеет максимум в диапазоне температур охрупчивания (рис. 3). Однако, если температура максимума интенсивности префика соответствует температуре завершения охрупчивания, то максимум параметра  $Q$  достигается после нагрева до температуры начала охрупчивания  $T_{db}$ . Отмеченные различия в поведении параметров  $S$  и  $Q$ , вероятнее всего, связаны с различиями масштаба неоднородностей, которые характеризуются этими параметрами. Действительно, оценки размеров концентрационных неоднородностей, обогащенных атомами РЗМ, по ширине префиков дают значения 1.8–2.0 nm, в то время как радиусы гирации, оцененные по наклону угловых зависимостей интенсивности МУР ( $\ln[I(k)]$  от  $k^2$  [18]), существенно выше и составляют около 30–40 nm.

Природа концентрационных неоднородностей, формирующихся в аморфном сплаве  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ , в настоящей работе не исследовалась, но предположительно более крупные из них возникают в результате топологических перестроек структуры аморфной фазы, обусловленных релаксацией закалочных напряжений [12], присутствующих в быстроохлажденных лентах, полученных методом спиннингования. По всей видимости, кластеры с размерами  $\sim 2$  nm, которые формируются в процессе охлаждения заэвтектического расплава в двухфазной области, имеют ближний порядок, характерный для высокотемпературной модификации интерметаллида на основе Al, вследствие чего они имеют тенденцию к распаду при повышении температуры нагрева. Отметим, что аналогичный немонотонный характер эволюции кластеров фазы FeSi, приводящих к охрупчиванию аморфного сплава  $Fe_{78}Si_9B_{13}$ , в котором равновесной фазой является  $Fe_3Si$ , наблюдали авторы работы [9].

Анализ дифрактограмм аморфного сплава  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ , приведенных на рис. 1,б, показал, что средние межатомные расстояния  $r_A$  монотонно уменьшались от 0.2883 nm в исходных лентах до 0.2878 и 0.2875 nm в образцах, нагретых до температур 415 и 447 К соответственно. Это означает, что в диапазоне температур вязкохрупкого перехода дополнительно к процессам формирования концентрационных неоднородностей происходит уплотнение аморфной структуры. Аналогичный эффект (незначительное уменьшение среднего кратчайшего межатомного расстояния), который обусловлен уменьшением концентрации избыточного свободного объема, наблюдался во всех исследованных в работе образцах. Как показано в [8,9], повышение плотности аморфной структуры снижает ее пластичность, поскольку препятствует размножению полос сдвига, по которым происходит деформация. Таким образом, из полученных результатов следует, что охрупчивание лент сплавов  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$  и  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  обусловлено повышением плотности и степени микрон неоднородности аморфной структуры.

Дополнительно к структурным исследованиям в работе было проведено сопоставление изменений характера разрушений образцов с изменениями

микротвердости (рис. 5). Как видно из рисунка, аморфные сплавы  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$  теряют пластичность на восходящей ветви роста микротвердости, обусловленного формированием нанокристаллов в аморфной матрице. Что касается сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ , которые теряют пластичность в процессе структурной релаксации, то, как видно из рис. 5, их микротвердость в интервале температур вязкохрупкого перехода изменяется немонотонно, аналогично тому, как наблюдалось и для лент АС  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  [9]. Сопоставление этих данных с приведенными выше результатами структурных исследований позволяет сделать вывод, что снижение микротвердости образцов, нагретых до температур ниже 400 К, связано с процессами релаксации закалочных напряжений, а последующее увеличение  $H_\mu$  обусловлено повышением плотности и степени структурной неоднородности.



**Рис. 5.** Изменения микротвердости аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  (■),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  (□),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  (○) и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$  (●), нагретых до различных температур со скоростью 10 К/мин. Заштрихованной полосой на рисунке отмечены диапазоны значений  $H_\mu$ , соответствующие температурам начала вязкохрупкого перехода

Примечательно, что независимо от механизмов процессов, обуславливающих охрупчивание, а также от химического состава микротвердость всех исследованных сплавов при температуре начала перехода в хрупкое состояние  $T_{db}$  приблизительно одинакова и составляет 3060–3150 МПа (рис. 5). Как отмечалось выше, значения  $H_\mu$  пропорциональны пределу текучести  $\sigma_y$  [13]. Это означает, что следствием структурных перестроек, приводящих к охрупчиванию, является более быстрый рост предела текучести, чем предела прочности  $\sigma_f$ , и при значениях  $\sigma_y \sim 1000$ – $1050$  МПа он становится выше, чем  $\sigma_f$ .

Как показано в работе [7], склонность аморфных сплавов к термически индуцированному охрупчиванию зависит от химического состава. Проведенные в настоящей работе исследования показали (см. рис. 2 и таблицу), что более высокой склонностью к охрупчиванию характеризуются сплавы  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ , которые содержат добавки Со и общая концентрация легирующих элементов (ПМ + РЗМ) в которых на 1 at.% выше. Очевидно, что оба эти фактора влияют на пластичность, однако, как видно из таблицы, аморфный сплав  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  обладает более высокой

микротвердостью, более высокой температурой начала кристаллизации и существенно более низкой температурой  $T_{db}$  относительно  $T_{ons}$  по сравнению со сплавом  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ . Это означает, что частичная замена никеля кобальтом играет более существенную роль в процессе термически индуцированного охрупчивания в исследованных сплавах по сравнению с изменением общей концентрации легирующих элементов. По всей видимости, атомы кобальта с незаполненной  $3d$ -оболочкой усиливают тенденцию к кластеризации расплава, что наблюдалось экспериментально (см. рис. 1,б), и увеличивают долю ковалентных связей, снижающих уровень пластичности. Для проверки корректности последнего утверждения и универсальности установленных в работе закономерностей в настоящее время проводятся экспериментальные исследования на более широком круге АС на основе Al.

#### 4. Выводы

1. Показано, что термическое охрупчивание аморфных сплавов Al–ПМ–РЗМ, которые содержат в качестве переходного металла лишь Ni ( $Al_{87}Ni_8Gd_5$  и  $Al_{87}Ni_8Gd_1Y_4$ ), является следствием нанокристаллизации, тогда как потеря пластичности АС, содержащих Co ( $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  и  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ ), обусловлена процессами структурной релаксации.

2. Основными релаксационными процессами, приводящими к потере пластичности аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  и  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ , являются формирование концентрационных неоднородностей и уменьшение концентрации свободного объема.

3. Установлено, что независимо от состава и механизма структурных изменений вязкохрупкий переход в исследованных АС происходит при значениях микротвердости, лежащих в диапазоне 3060–3150 МПа.

1. A. Inoue, K. Ohtera, A.P. Tsai, T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L280 (1988).
2. Y. He, S.J. Poon, G.J. Shiflet, Science **241**, 1640 (1988).
3. A. Inoue, H. Kimura, J. Light Met. **1**, 31 (2001).
4. А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктов, А.С. Висков и др., Строение и свойства авиационных материалов, Металлургия, Москва (1989).
5. M.A. Munoz-Morris, S. Surinach, L.K. Varga, M.D. Baro, D.G. Morris, Scr. Mater. **47**, 31 (2002).
6. L. Wang, L. Ma, M. Chen, H. Kimura, A. Inoue, Mater. Sci. Eng. **A325**, 182 (2002).
7. A.R. Yavari, J. Mater. Res. **1**, 746 (1986).
8. J.L. Walter, F.E. Luborsky, Mater. Sci. Eng. **33**, 91 (1978).
9. Y.C. Niu, X.F. Bian, W.M. Wang, J. Non-Cryst. Sol. **341**, 40 (2004).
10. P. Murali, U. Ramamurty, Acta Mater. **53**, 1467 (2005).
11. А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.Е. Громов, В.В. Коваленко, Механическое поведение аморфных сплавов, Изд-во СибГИУ, Новокузнецк (2006).
12. В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, ФТВД **20**, № 1, 62 (2010).

13. O.N. Senkov, S.V. Senkova, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mater. Sci. Eng. **A393**, 12 (2005).
14. A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, Mater. Sci. Eng. **A425**, 172 (2006).
15. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
16. A.R. Yavari, D. Negri, NanoStruct. Mater. **8**, 969 (1997).
17. M. Kusy, P. Riello, L. Battezzati, Acta Mater. **52**, 5031 (2004).
18. Д.И. Свергун, Л.И. Фейгин, Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние, Наука, Москва (1986).
19. J. Latuch, A. Kokozkiewicz, H. Matyja, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 809 (1997).
20. В.В. Попов, С.Г. Рассолов, В.И. Ткач, В.В. Маслов, В.В. Максимов, В.К. Носенко, А.Г. Петренко, ФТВД **19**, № 2, 76 (2009).
21. R. Sabet-Sharghi, Z. Altounian, W.B. Muir, J. Appl. Phys. **75**, 4438 (1994).

В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, В.В. Максимов, Т.Н. Моисеева, К.А. Свиридова, В.И. Крисов

### В'ЯЗКОКРИХКИЙ ПЕРЕХІД У АМОΡФНИХ ТА НАНОКРИСТАЛІЧНИХ $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ СПЛАВАХ ПРИ НЕПЕРЕРВНОМУ НАГРІВІ

Методами рентгенографічного аналізу, вимірювання мікротвердості та випробування на згин досліджено вплив неперервного нагріву зі швидкістю 10 K/min на структуру та механічні властивості серії аморфних сплавів  $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ . Встановлено, що аморфні стрічки, що в якості перехідних металів містять тільки Ni, окрихчуються на початкових стадіях нанокристалізації, що пов'язано зі збагаченням залишкової аморфної матриці легуючими елементами. В той же час перехід у крихкий стан стрічок, що додатково містять Co, обумовлений процесами структурної релаксації: формуванням кластерів з підвищеним вмістом рідкоземельних елементів і зменшенням концентрації надлишкового вільного об'єму в аморфній матриці.

**Ключові слова:** аморфні сплави, окрихчування, структурна релаксація, кристалізація, концентраційні неоднорідності

V.V. Maslov, V.I. Tkatch, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, V.V. Maksimov, T.N. Moiseeva, K.A. Svyrydova, V.I. Krysov

### DUCTILE-BRITTLE TRANSITION IN AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ ALLOYS AT CONTINUOUS HEATING

The effect of continuous heating at 10 K/min on the structure and mechanical properties of a series of  $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$  new amorphous alloys (AA) was investigated by X-ray diffraction, measurements of microhardness and bend testing techniques. It has been established that the amorphous ribbons which contain only Ni as a transition metal

(TM) lose their ductility at the initial stages of nanocrystallization as a result of enrichment of the residual amorphous matrix of the alloying elements. At the same time, the transition into the brittle state of the ribbons containing additions of Co is caused by the structural relaxation processes such as formation of clusters enriched of rare earth metals (REM) and lowering of the excess free volume concentration in an amorphous matrix.

**Keywords:** amorphous alloys, embrittlement, structural relaxation, nanocrystallization, concentration inhomogeneities

**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of amorphous  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  (*a*) and  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  (*b*) ribbons in as-prepared state (curve 1) and after heating at 10 K/min up to temperatures of the onset (curve 2) and end (curve 3) of the ductile-brittle transition

**Fig. 2.** Variations of relative fracture strain  $\varepsilon_f$  and derivative of electrical resistance  $dR/dT$  with heating up temperature at 10 K/min of amorphous alloys: *a* –  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  ( $\circ$ , ---),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$  ( $\bullet$ , —); *b* –  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  ( $\square$ , ---),  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  ( $\blacksquare$ , —)

**Fig. 3.** Changes of the relative value of the Porod invariant  $Q/Q_0$  and reduced area of the prepeak  $S/S_0$  at the X-ray diffraction patterns of amorphous  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  alloy as a function of heating temperature

**Fig. 4.** Intensity of SAXS of amorphous  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  ribbons in as-prepared state ( $\square$ ) and after heating up to temperatures, K:  $\circ$  – 457 (end of the ductile-brittle transition),  $\Delta$  – 463,  $\diamond$  – 523

**Fig. 5.** Changes of microhardness of amorphous  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  ( $\square$ ),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  ( $\circ$ ) and  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$  ( $\bullet$ ) alloys heated at 10 K/min up to different temperatures. The dashed band shows the range of  $H_\mu$  corresponding to the onset of ductile-brittle transition temperatures

PACS: 72.20.Pa, 74.25.Fy, 74.70.Dd

С.Л. Сидоров, А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков

ЭФФЕКТ ЗЕЕБЕКА В КУПРАТНОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ  $\text{Bi2223}$   
И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕМ ПНИКТИДЕ  $\text{FeTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$

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

*В сверхпроводящем состоянии  $d$ -волнового сверхпроводника  $\text{Bi2223}$  методом микроконтактной термоэдс обнаружен аномально большой коэффициент Зеебека. Эффект объясняется образованием на поверхности  $d$ -волнового сверхпроводника связанного состояния, возникшего в результате интерференции прошедших и отраженных от контакта волн квазичастиц. В сверхпроводящем состоянии  $\text{FeTeSe}$  эффект Зеебека отсутствовал, что доказывает  $s$ -волновой характер параметра порядка в этом сверхпроводнике.*

**Ключевые слова:** эффект Зеебека, термоэдс, поверхность Ферми, энергетическая щель, микроконтакт, андреевское отражение, магнитная восприимчивость, квазичастица

### Введение

Открытие сверхпроводимости в железосодержащих соединениях со значениями  $T_c = 50$  К разрушило монополию купратов на явление высокотемпературной сверхпроводимости [1,2]. Большинство исследователей полагают, что в купратах и пниктидах механизм сверхпроводимости имеет одну и ту же природу, связанную с антиферромагнитными спиновыми флуктуациями [1,2]. В купратах, как показано в многочисленных публикациях (см. обзоры [3,4]), реализуется синглетное спаривание со знакопеременным  $d$ -волновым параметром порядка. В пниктидах также реализуется синглетное спаривание [1,2], однако для них ситуация с симметрией параметра порядка остается невыясненной. Строение поверхности Ферми купратов и пниктидов существенно различается, причем в последних предпочтительна реализация специфического  $s^\pm$ -волнового спаривания, при котором параметр порядка имеет разные знаки на разных фрагментах поверхности Ферми [1] (рис. 1). Экспериментальная проверка этого вопроса оказалась неоднозначной. Работы по фотоэмиссионной спектроскопии в целом подтверждают  $s$ -волновой характер спаривания в пниктидах [5]. Однако измерения глубины проникновения магнитного поля и  $\mu$ -мезонной спектроскопии [6,7], а также ряд туннельных и микроконтактных измерений [8,9] свидетельствуют о возможности существования  $d$ -волновой

симметрии параметра порядка или, по крайней мере, о наличии на поверхности Ферми нулевых значений параметра порядка [10,11].

Принципиальное отличие между  $d$ - и  $s$ -волновой симметрией энергетической щели  $\Delta$  заключается в том, что при  $s$ -волновом параметре порядка щель  $\Delta$  не меняет знак на поверхности Ферми, а при  $d$ -волновом – меняет знак и обращается в нуль на некоторых линиях поверхности Ферми (рис. 1). Такое поведение параметра  $\Delta$  отражается в температурной зависимости сопротивления андреевского контакта нормальный металл– $d$ -волновой сверхпроводник. Это приводит к необычной температурной зависимости термоэдс и позволяет экспериментально разделить ситуации с  $d$ - или  $s$ -волновым характером спаривания сверхпроводника.

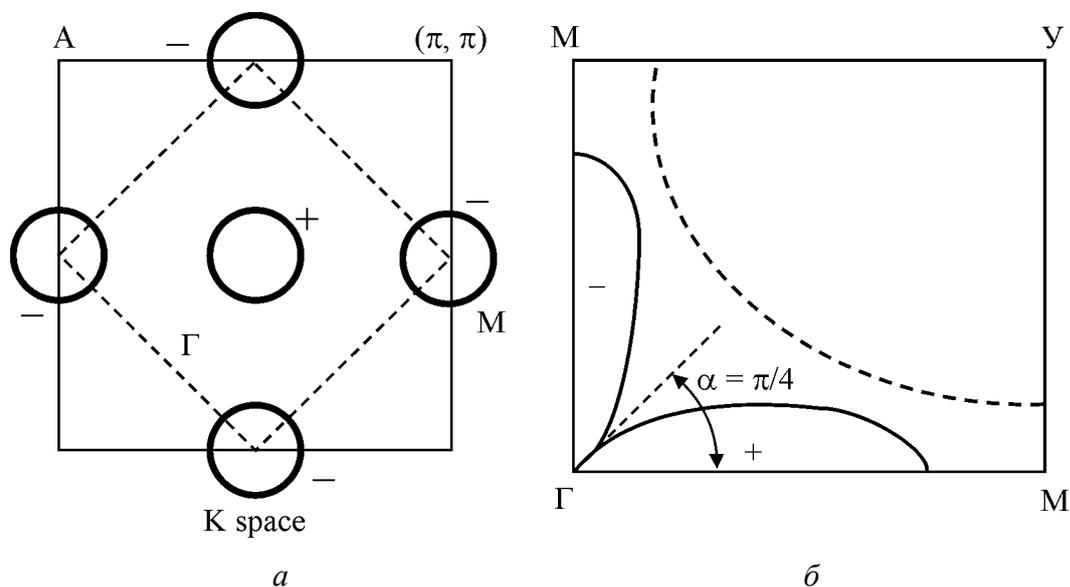


Рис. 1.  $s$ -волновой сверхпроводник (пниктид,  $a$ ) и  $d$ -волновой (купрат,  $b$ ). Штриховая линия – контур поверхности Ферми

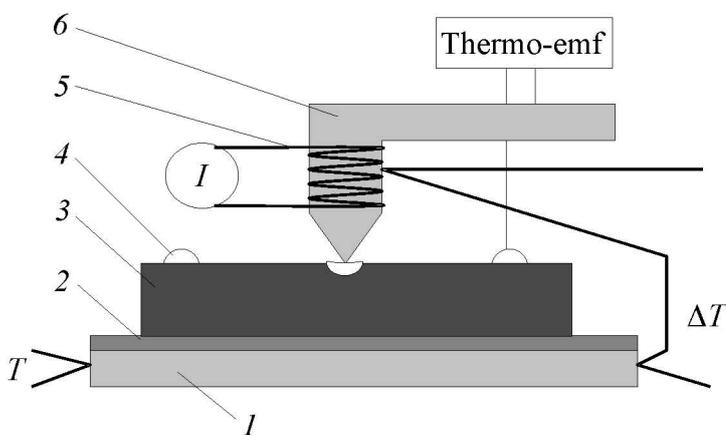
Целью настоящей работы было измерение температурной зависимости микроконтактной термоэдс для висмутового купрата  $\text{Bi2223}$ , имеющего  $d$ -волновую симметрию параметра порядка, и железосодержащего сверхпроводника  $\text{FeTeSe}$ , симметрия параметра порядка которого окончательно не установлена. Показано, что изменение знака энергетической щели в  $\text{Bi2223}$  приводит к значительному коэффициенту термоэдс в микроконтактах при температурах, меньших  $T_c$  сверхпроводника. Для  $\text{FeTeSe}$  ситуация принципиально другая: при  $T < T_c$  его коэффициент термоэдс тождественно обращается в нуль, что однозначно свидетельствует об отсутствии нулей и смены знака параметра порядка этого сверхпроводника на поверхности Ферми.

### Эксперимент

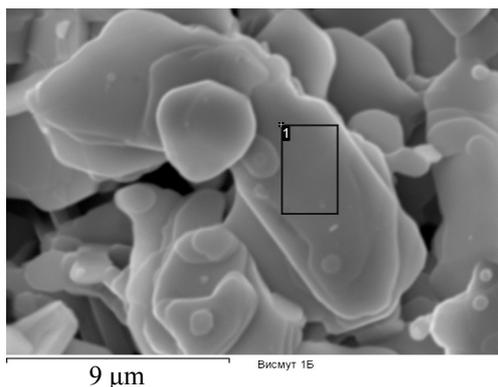
Для измерения температурной зависимости ЭДС образец помещают в термостат и с помощью внешнего нагревателя устанавливают градиент тем-

пературы между образцом и омическим контактом с металлом, чаще всего с медным электродом. Изменяя температуру термостата, фиксируют значение эдс в заданном интервале температур (т.е. термоэдс), поддерживая градиент температуры постоянным. Такая методика применима для измерения образцов с геометрией в форме пластин. Для малоразмерных образцов и образцов неправильной формы создать подобные условия корректного измерения термоэдс затруднительно. Поэтому нами использован метод измерения термоэдс с помощью медного зонда, создающего микроконтакт на поверхности исследуемого материала. Микроконтакт андреевского типа [12] между зондом и образцом можно получить на отдельном микрокристалле поликристаллического образца. Потенциал эдс на микроконтакте набирается в малой области, которая имеет масштаб порядка размера контакта и существенно меньше размера кристаллитов. Поэтому остальной объем поликристаллического образца играет роль подводящего электрода. Иными словами, при контактной методике фактически измеряется термоэдс микрокристалла.

Схематически измерительное устройство показано на рис. 2. Образец расположен на медном блоке термостата и изолирован от него тонкой прослойкой слюды, которая позволяет развязать электрические цепи образца и термостата. Для создания хорошего теплового контакта слюду приклеивали к медному блоку серебряной пастой. Такой же пастой фиксировали на слюде и образец. Измерительные контакты создавали с помощью термического внедрения серебряной пасты в поверхность образца, их сопротивление (на квадрат площади) составляло  $R = 2 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Контакт термозонда создавали прижиманием к поверхности образца острия электрода Г-образной формы, на конусный конец которого наматывали нагреватель из манганиновой проволоки диаметром  $\sim 0.02 \text{ mm}$ . Под нагревателем непосредственно на медном электроде устанавливали термопару Cu/CuFe с величиной термоэдс  $E = 14 \text{ } \mu\text{V/deg}$ . Конец медного электрода прижимали к образцу бериллиевой пружиной. Усилие прижима можно было регулировать. Температуру в области контакта медная игла–образец стабилизировали с точностью до  $0.1 \text{ K}$  при температуре перегрева  $\Delta T = 3 \text{ K}$  (рис. 2).



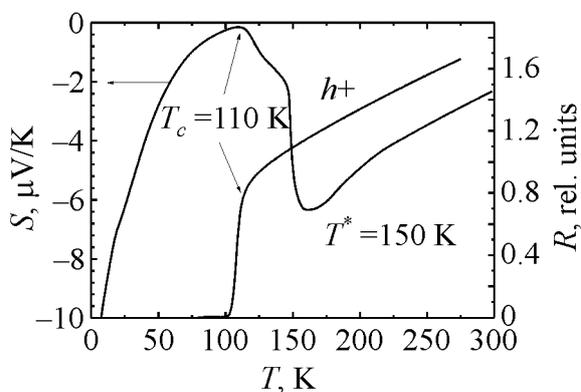
**Рис. 2.** Схема устройства для измерения микроконтактной термоэдс: 1 – медное основание, 2 – изоляционный слой (сланца), 3 – образец, 4 – контакты, с которых снимается сигнал, 5 – нагреватель, 6 – медный шкворень



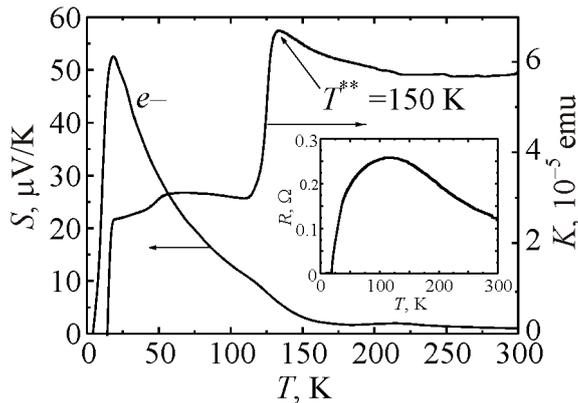
**Рис. 3.** Электронная фотография поверхности сверхпроводника Bi2223, сделанная с помощью сканирующего электронного микроскопа

Измерения термоэдс были проведены на купрате Bi2223 с температурой сверхпроводящего перехода  $T_c = 110$  К. Размеры кристаллитов, лежащих в  $ab$ -плоскости образца, составляли величину более  $5 \mu\text{m}$  (рис. 3). Текстурированные образцы висмутовой керамики размером  $3 \times 3 \times 0.3 \text{ mm}$  создавали одноосным сжатием керамического порошка в ячейке Бриджмена при давлении  $P \sim 40 \text{ kbar}$  с последующим отжигом. Образцы FeTeSe приготавливали по стандартной технологии, изложенной в [15].

На рис. 4. приведена температурная зависимость сопротивления купрата Bi2223 и микроконтактного коэффициента Зеебека  $S_{\text{jun}} = \delta U / \delta T$  в температурном интервале 4.2–300 К ( $\delta U$  – наведенный на контакте потенциал при разности температур  $\delta T$ ). Коэффициент  $S_{\text{jun}}$  имеет отрицательный знак, что соответствует дырочной проводимости купрата. Как видим (рис. 4), падение величины  $S_{\text{jun}}$  в Bi2223 начинается с температуры  $T = T^* \approx 150$  К, что соответствует температуре раскрытия псевдощели [13]. При температуре  $T < T^*$  появляются также избыточный ток в андреевских контактах Bi2223–Ag и эффект Нернста [14]. Отметим, что быстрое уменьшение коэффициента  $S_{\text{jun}}(T)$  при температуре  $T < T^*$  имеет характер, типичный при раскрытии обычной сверхпроводящей «щели БКШ» при  $T \approx T^*$ . Однако затем наблюдается замедление температурной зависимости  $S_{\text{jun}}(T)$ , и окончательно  $S_{\text{jun}} \approx 0$  уже при температуре  $T \approx T_c$  сверхпроводника. В обычных сверхпроводниках с  $s$ -волновой симметрией параметра порядка термоэдс должна обращаться в нуль при  $T < T_c$ . Напротив, для контакта Cu/Bi223 при  $T \rightarrow 0$  коэффициент Зеебека  $S_{\text{jun}}(T)$  (не меняя знака) возрастает и даже превосходит величину  $S_{\text{jun}}(T)$  при  $T = T^*$ . Как показано ниже, это необычное для сверхпроводника поведение термоэдс объясняется знакопеременным характером энергетической щели  $\Delta$  Bi2223.



**Рис. 4.** Температурные зависимости сопротивления  $R$  купрата Bi2223 и коэффициента Зеебека  $S$  в температурном интервале 4.2–300 К



**Рис. 5.** Температурные зависимости сопротивления  $R$ , коэффициента Зеебека  $S$  и магнитной восприимчивости  $k$  Fe-содержащего сверхпроводника  $\text{FeTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$  в температурном интервале 4.2–300 К. На вставке показана температурная зависимость сопротивления образца с  $T_c \approx 14$  К

Совершенно иная зависимость  $S_{\text{jun}}(T)$  наблюдается для Fe-содержащего сверхпроводника  $\text{FeTeSe}$  (рис. 5). При аналогичной схеме подключения (клемма положительного потенциала вольтметра подключалась к медной игле) коэффициент Зеебека пниктида  $\text{FeTeSe}$  имеет положительный знак, что соответствует электронному характеру проводимости. На рисунке приведена также температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{FeTeSe}$ , которая имеет особенность при  $T = T^{**} \sim 150$  К. При температурах ниже  $T^{**}$  коэффициент Зеебека возрастает, сохраняя положительную величину, что указывает на сохранение электронного характера проводимости  $\text{FeTeSe}$ . Рост  $S_{\text{jun}}$  прекращается при температуре  $T \approx T_c$  материала, ниже которой коэффициент Зеебека обращается в нуль. Этот факт дает основание характеризовать железосодержащие пниктиды  $\text{FeTeSe}$  как сверхпроводники с  $s$ -волновой симметрией параметра порядка, не имеющего нулевых значений на поверхности Ферми.

### Обсуждение

В нормальных металлах градиент температуры приводит к дрейфу носителей заряда от нагретого конца к холодному. Если электрическая цепь не замкнута, то на концах нормального проводника появляется такое электрическое поле, что вызванный им ток квазичастиц компенсирует дрейф зарядов. То есть при отсутствии полного тока градиент температуры  $\delta T$  приводит к появлению на концах проводника электрического потенциала  $\delta U$  – эффекта Зеебека (термоэдс) [16]. В сверхпроводниках дрейф квазичастиц уравнивается текущим в обратную сторону сверхпроводящим током без наведения ЭДС, в результате эффект термоэдс не наблюдаем<sup>†</sup>. Однако электрический потенциал  $\delta U$  (термоэдс) может проявиться в микроконтактах металл- $d$ -волновой сверхпроводник.

Протекание тока в микроконтактах малого ( $\leq 0.1 \mu\text{m}$ ) размера реализуется по механизму андреевского отражения, при котором падающий на стык кон-

<sup>†</sup> Эффект термоэдс не наблюдается в односвязном сверхпроводнике, но приводит к появлению магнитного поля в кольце, составленном из двух разных сверхпроводников [17].

такта поток электронов трансформируется в ток куперовских пар [12,18,19]. Этот процесс реализуется в глубине сверхпроводника в области, имеющей масштаб порядка его длины когерентности  $\xi_0$ . При нагреве инжектора от него дрейф квазичастиц в сторону сверхпроводника уравнивается наведенным на контакте электрическим потенциалом  $\delta U = S_{\text{jun}}\delta T$ . Здесь  $S_{\text{jun}}$  – микроконтактный коэффициент Зеебека,  $\delta T$  – разность температур между нормальным металлом и сверхпроводником. Для андреевских контактов в нормальном состоянии коэффициент  $S_{\text{jun}}$  совпадает с коэффициентом Зеебека монокристалла. Строгий расчет величины  $S_{\text{jun}}$  в сверхпроводящем состоянии не входит в задачу настоящей работы, но по порядку величины из анализа кинетических процессов на контакте с  $d$ -волновым сверхпроводником следует, что

$$S_{\text{jun}} \sim \frac{\pi k_B T}{e} \left. \frac{d \ln(\sigma(V))}{dV} \right|_{V=0}, \quad (1)$$

где  $\sigma(V)$  – проводимость андреевского контакта. Для контакта нормальный металл– $d$ -волновой сверхпроводник согласно [20]

$$\sigma(V) = \frac{d}{dV} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E-eV) - f(E)] \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \frac{16(1+|\Gamma_{\pm}|^2)\cos^2\theta + 4Z^2(1-|\Gamma_+\Gamma_-|^2)\cos^2\theta}{|4\cos^2\theta + Z^2\{1-\Gamma_+\Gamma_-\exp[i(\phi_- - \phi_+)]\}|^2}. \quad (2)$$

Здесь

$$\Gamma_{\pm}(E) = \frac{E}{|\Delta(\theta_{\pm})|} - \sqrt{\left(\frac{E}{|\Delta(\theta_{\pm})|}\right)^2 - 1}, \quad \Delta(\theta_{\pm}) = |\Delta(\theta_{\pm})| \exp(i\phi_{\pm}), \quad Z = \frac{2mH}{\hbar^2 k_F}, \quad (3)$$

$Z$  – параметр, характеризующий потенциальный барьер на стыке  $N$ - и  $S$ -металлов, введенный в работе [19]:  $H$  – высота барьера;  $m$  – эффективная масса электрона;  $k_F$  – его волновое число на уровне Ферми;  $\theta$  – угол падения электрона по направлению к площади контакта. Контакт предполагается плоским, поэтому при прохождении через его границу электроны сохраняют импульс, параллельный площади контакта.

Знак потенциала  $\delta U = S_{\text{jun}}\Delta\delta T$ , наведенного на микроконтакте, указывает на знак носителей заряда в сверхпроводнике. Если носителями заряда являются дырки, то на  $N$ -электроре появится минус, а на сверхпроводнике – плюс. При таком направлении электрического поля на контакте ток дырок направлен противоположно дрейфу дырок (направленному вдоль градиента температуры), в результате полный ток через контакт равен нулю. Если носители заряда электроны, то на  $N$ -электроре соответственно появится плюс относительно сверхпроводника. Согласно (1) и (2) максимальное значение  $S_{\text{jun}}$  возникает, если контакт с  $d$ -волновым сверхпроводником образован в направлении плоскости  $ab$ . Тогда  $\theta_+ = \theta - \alpha$ ,  $\theta_- = \theta + \alpha$ ,  $\Delta(\theta_{\pm}) = \Delta_0 \cos(2\theta_{\pm})$ , где  $\alpha$  – угол между осью контакта и связывающими направлениями в  $\text{CuO}_2$

плоскости. Нас интересует поведение проводимости при малых смещениях  $V \sim E \ll kT$ , когда  $\Gamma_+\Gamma_- \rightarrow -1$ . В таком случае при  $Z > 1$  минимум знаменателя в (2) достигается при  $\exp[i(\phi_- - \phi_+)] = -1$ , когда энергетические щели  $\Delta(\theta_+)$  и  $\Delta(\theta_-)$  имеют разные знаки. Наиболее сильная зависимость  $\sigma(V)$  в области малых смещений  $V$  наблюдается при угле  $\alpha \approx \pi/4$ , когда квазичастицы инжектируются вдоль линии перемены знака в зависимости  $\Delta(\theta)$  (см. рис. 1). Интерференция волн квазичастиц обусловлена образованием на поверхности андреевского контакта связанного состояния [21].

Таким образом, при инжекции заряда вдоль линий, на которых в контакте с  $d$ -волновым сверхпроводником параметр  $\Delta = 0$ , достигается максимальное значение коэффициента термоэдс  $S_{\text{jun}}$  при  $T \rightarrow 0$ . В объемных сверхпроводниках при температуре  $T < T_c$  термоэдс отсутствует. Однако, как показано в настоящей работе, в андреевских контактах с  $d$ -волновым сверхпроводником термоэдс существует при  $T < T_c$  и с дальнейшим понижением температуры возрастает. Возможны сверхпроводники с  $s$ -волновой симметрией параметра порядка, но с нулями параметра  $\Delta$  на поверхности Ферми. В таком случае даже при  $T < T_c$  в сверхпроводнике имеются квазичастичные возбуждения, что также может вызвать эффект Зеебека. Однако в таком случае вымораживание квазичастиц с понижением температуры привело бы к подавлению  $S_{\text{jun}}(T)$  при  $T \rightarrow 0$ . Иными словами, тот факт, что в сверхпроводнике FeTeSe коэффициент  $S_{\text{jun}}(T) = 0$  при  $T \rightarrow T_c$  доказывает, что в этом пниктиде энергетическая щель  $\Delta$  не только имеет  $s$ -волновой характер, но и не имеет нулевых значений параметра порядка сверхпроводника на поверхности Ферми.

### Заключение

Эффект микротермоэдс в контактах нормальный металл– $d$ -волновой сверхпроводник возникает благодаря образованию на поверхности андреевского контакта связанного электронного состояния. При  $T < T_c$  это приводит к зависимости проводимости контакта  $\sigma(V)$  от напряжения  $V$  и согласно соотношению  $S_{\text{jun}} \propto \ln \sigma/dV|_{V=0}$  к появлению температурно-зависимого коэффициента Зеебека  $S_{\text{jun}}(T) = \delta U(T)/\delta T$ . Связанное состояние возникает в результате интерференции прошедших (и отраженных) через андреевский контакт волн квазичастиц, сдвинутых по фазе на угол  $\pi$ . Такой фазовый сдвиг обусловлен знакопеременным характером  $d$ -волнового параметра порядка Bi2223, чего нет в сверхпроводниках с  $s$ -волновой симметрией параметра  $\Delta$ , даже если параметр  $\Delta$  имеет нулевые значения на поверхности Ферми.

Полученные результаты показывают, что эффект микроконтактного термоэдс можно использовать для определения симметрии параметра порядка в «экзотических» сверхпроводниках. При  $d$ -волновой симметрии  $\Delta$  параметр  $S_{\text{jun}}(T)$  должен возрасти при  $T \rightarrow 0$ . В  $s$ -волновых сверхпроводниках при

$T < T_c$  параметр  $S_{\text{jun}}(T)$  обращается в нуль. Наконец, возможны сверхпроводники, в которых при  $s$ -волновой симметрии параметр  $\Delta$  имеет нулевые значения на поверхности Ферми. В таком случае в микроконтактах возможно наблюдение термоэдс при  $T \leq T_c$ , но обязательно коэффициент Зеебека  $S_{\text{jun}}(T) \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ .

1. *I. Mazin*, Nature **464**, 184 (2010).
2. *Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев*, УФН **178**, 1307 (2008).
3. *X.J. Zhou, T. Cuk, T. Devereaux, N. Nagaosa, and Z.-X. Shen*, cond. mat. 0604284 (2006).
4. *Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, C. Renner*, Rev. Mod. Phys. **79**, 353 (2007).
5. *H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G.F. Chen, J.L. Luo, and N.L. Wang*, Euro Phys Lett. **83**, 47001 (2008).
6. *K. Hashimoto, M. Yamashita, S. Kasahara, Y. Senshu, N. Nakata, S. Tonegawa, K. Ikada, A. Serafin, A. Carrington, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, and Y. Matsuda*, Phys. Rev. **B81**, 220501 (2010).
7. *P.K. Biswas, G. Balakrishnan, D.M. Paul, C.V. Tomy, M.R. Lees, A.D. Hillier*, Phys. Rev. **B81**, 092510 (2010).
8. *O. Millo, I. Asulin, O. Yuli, I. Felner, Zhi-An Ren, Xiao-Li Shen, Guang-Can Che, Z.-X. Zhao*, Phys. Rev. **B78**, 092505 (2008).
9. *K.A. Yates, K. Morrison, J.A. Rodgers, G.B.S Penny, J.-W.G. Bos, J.P. Attfield, L.F. Cohen*, New J. Phys. **11**, 025015 (2009).
10. *K.A. Yates, I.T.M. Usman, K. Morrison, J.D. Moore, A.M. Gilbertson, A.D. Caplin, L.F. Cohen, H. Ogino, and J. Shimoyama*, Supercond. Sci. Technol. **23**, 022001 (2010).
11. *J.-Ph. Reid, M.A. Tanatar, X.G. Luo, H. Shakeripour, N. Doiron-Leyraud, N. Ni, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, R. Prozorov, L. Taillefer*, cond. mat. 1004, 3804 (2010).
12. *D. Daghero and R.S. Gonnelli*, Supercond. Sci. Technol. **23**, 043001 (2010).
13. *А.Л. Соловьев, С.Л. Сидоров, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко*, ФНТ **35**, 1055 (2009).
14. *С.Л. Сидоров, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко*, Металлофиз. новейшие технол. **30**, 115 (2008).
15. *A.L. Ivanovskii*, Physics Uspekhi **51**, 1229 (2008).
16. *Дж. Займан*, Принципы теории твердого тела, Мир, Москва (1974).
17. *Н.В. Заварицкий*, Письма в ЖЭТФ **19**, 205 (1974).
18. *Е.Л. Вольф*, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
19. *G.E. Blonder, M. Tinkham, T.M. Klapwijk*, Phys. Rev. **B25**, 4515 (1982).
20. *Y. Tanaka, S. Kashiwaya*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3451(1995).
21. *A.I. D'yachenko, V.Yu. Tarenkov, R. Szymczak, A.V. Abal'oshev, I.S. Abal'osheva, S.J. Lewandowski, L. Leonyuk*, Phys. Rev. **B61**, 1500 (2000).

*С.Л. Сідоров, О.І. Дьяченко, В.Ю. Таренков*

## ЕФЕКТ ЗЕЕБЕКА В КУПРАТНОМ НАДПРОВІДНИКУ Bi2223 І ПНІКТІДІ, ЩО МІСТИТЬ ЗАЛІЗО FeTe<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub>

У надпровідному стані *d*-хвильового надпровідника Bi2223 методом мікроконтактної термоерс виявлено аномально великий коефіцієнт Зеєбека. Ефект пояснюється утворенням на поверхні *d*-хвильового надпровідника зв'язаного стану, що виник в результаті інтерференції пройшовших та відбитих від контакту хвиль квазічастинок. У надпровідному стані FeTeSe ефект Зеєбека був відсутній, що доводить *s*-хвильовий характер параметра порядку в цьому надпровіднику.

**Ключові слова:** ефект Зеєбека, термоерс, поверхня Фермі, енергетична щілина, мікроконтакт, андріївське відбиття, магнітна сприйнятливність, квазічастинки

*S.L. Sidorov, A.I. D'yachenko, V.Yu. Tarenkov*

## SEEBECK EFFECT IN Bi2223 CUPRATE SUPERCONDUCTOR AND IRON-CONTAINING FeTe<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub> Pnictide

Anomalously large Seebeck coefficient was found in the superconducting state of Bi2223 *d*-wave superconductor with using micro contact thermopower method. The effect is explained by the formation of a bound state on the surface of *d*-wave superconductor resulting from the interference of the quasiparticle waves transmitted and reflected by a contact. In the superconducting state of FeTeSe, Seebeck effect was absent, giving a proof of *s*-wave nature of the order parameter in this superconductor.

**Keywords:** Seebeck effect, thermo-emf, Fermi surface, the energy gap, microcontact, Andreev reflection, magnetic susceptibility, quasiparticle

**Fig. 1.** *s*-wave superconductor (pnictide, *a*) and *d*-wave one (cuprate, *b*). The dotted line is the contour of Fermi surface

**Fig. 2.** Scheme of measurement of point thermo-emf: 1 – copper base, 2 – insulating layer (mica), 3 – sample, 4 – contacts with which the signal is removed, 5 – heater, 6 – copper pin

**Fig. 3.** Electronic picture of the surface of Bi2223 superconductor made with a scanning electron microscope

**Fig. 4.** Temperature dependences of resistivity *R* of Bi2223 cuprate and Seebeck coefficient *S* in the temperature range of 4.2–300 K

**Fig. 5.** Temperature dependences of resistivity *R*, Seebeck coefficient *S* and the magnetic susceptibility *k* of Fe-containing FeTe<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub> superconductor in the temperature range of 4.2–300 K

PACS: 75.47.Gk, 75.47.Lx, 75.75.+a

А.В. Пащенко

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЙ СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО  
МАРГАНЦА ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРУ  
И СВОЙСТВА  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$  (B – Cr, Fe, Co, Ni;  $x = 0.1, 0.2$ )

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

*Рентгеноструктурным, резистивным, магнитными ( $\chi_{ac}$ , ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ ) и магниторезистивным методами установлены закономерности влияния на структуру и свойства замещений сверхстехиометрического марганца ионами переходных 3d-металлов в манганитперовскитах  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$  (B – Cr, Fe, Co, Ni;  $x = 0.1, 0.2$ ). Показано, что изменения параметра ромбоэдрической решетки коррелируют с ионными радиусами замещающих B-ионов, а  $T_C$  и магнитная неоднородность – с их магнитным моментом. Наблюдаются два вида магниторезистивного эффекта: первый – вблизи температур фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$ , вызванный рассеянием носителей заряда на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях, второй – в низкотемпературной области, обусловленный туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. Влияние замещающих 3d-ионов на свойства и резонансную частоту спектров ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  объяснено ослаблением обменных взаимодействий между ионами марганца  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  и изменением соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ .*

**Ключевые слова:** манганит-лантановые перовскиты, 3d-ионы, фазовые переходы, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ , магниторезистивные свойства.

### Введение

Дискуссионность природы магниторезистивного эффекта, уникальная взаимосвязь магнитных и транспортных свойств, проявляющаяся в сосуществовании фазовых переходов металл–полупроводник (MS) и ферромагнетик–парамагнетик (FM–PM), наличие пространственного фазового и магнитного расслоения, орбитального и зарядового упорядочения сохраняют повышенный интерес в отношении исследований редкоземельных (РЗ) манганитов. Эти металлооксиды относятся к классу магнитных полупроводников, обладающих колоссальным отрицательным магнитосопротивлением [1]. Среди многочисленных РЗ-манганитов со структурой перовскита наиболее интересны в научном [2,3] и прикладном [4,5] плане лантан-стронциевые манганиты, содержащие сверхстехиометрический марганец [6,7]. Для таких

нестехиометрических РЗ-манганитов характерны наиболее высокие значения температур переходов MS ( $T_{ms}$ ) и FM–PM ( $T_C$ ). Кроме того, сверхстехиометрический марганец, растворяясь в перовскитовой структуре, приводит к образованию наноструктурных кластеров и повышению MR-эффекта [8,9]. Особого внимания заслуживают исследования влияния на магниторезистивный эффект замещения сверхстехиометрического марганца ионами переходных металлов [10–12]. В связи с этим представляется актуальной целью данной работы, связанная с установлением закономерностей влияния замещений сверхстехиометрического марганца ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  на структуру, фазовые переходы и функциональные свойства.

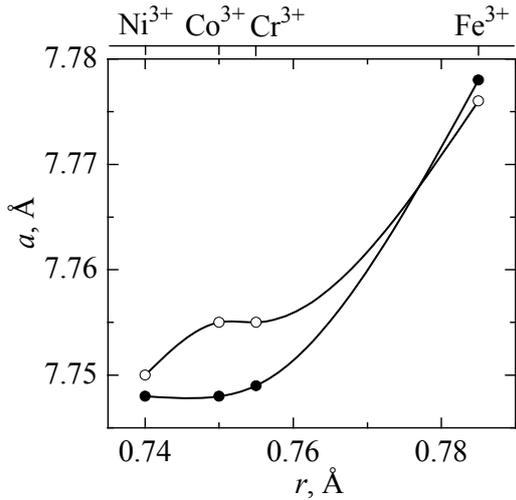
### 1. Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись керамические образцы, полученные после двухстадийного твердофазного синтеза при 900 и 950°C с последующим спеканием прессовок в интервале 1200–1430°C в режиме медленного нагрева и охлаждения. Получены и изучены образцы нестехиометрических манганит-лантан-стронциевых перовскитов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$ , в которых сверхстехиометрический марганец замещали ионами  $\text{B} = \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  ( $x = 0.1, 0.2$ ).

Основные методы исследований: 1) рентгеноструктурный анализ в Си-излучении на установке ДРОН-3; 2) четырехконтактный резистивный метод определения удельного сопротивления  $\rho$  на постоянном токе 1 мА в интервале температур 77–450 К; 3) магнитный метод определения абсолютных значений (с учетом влияния размагничивающего фактора образца  $N$ ) дифференциальной магнитной восприимчивости  $4\pi N\chi_{ac}$ , измеренной в модуляционном поле  $h_{ac} = 0.1$  Ое с частотой  $\nu = 600$  Hz в температурном интервале 77–450 К; 4) ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  по методу «спин-эхо» при  $T = 77$  К; 5) магниторезистивный метод для определения величины магниторезистивного эффекта  $\text{MR} = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$  в постоянном магнитном поле  $H = 5$  кОе в интервале температур  $T = 77$ –450 К.

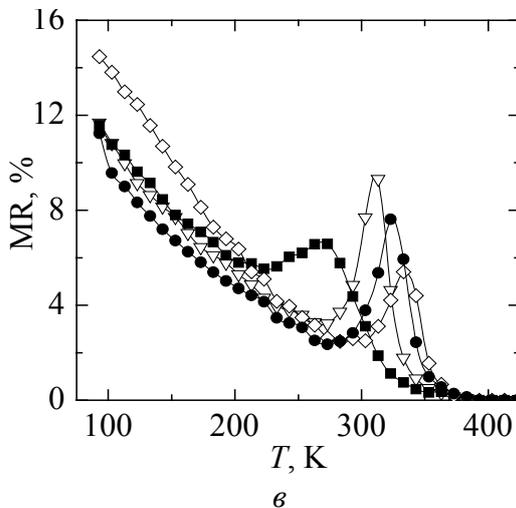
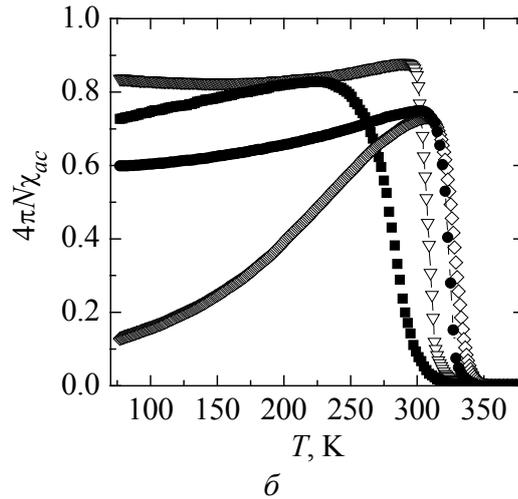
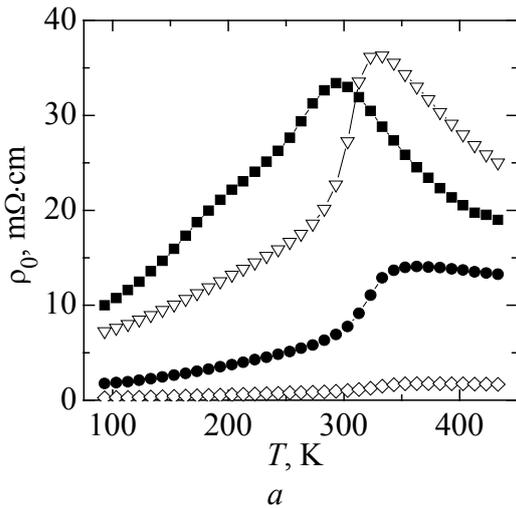
### 2. Результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным все керамические образцы  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$  с  $x = 0.1$  и  $0.2$  содержали в основном (~ 95%) ромбоэдрическую ( $R\bar{3}c$ ) перовскитовую структуру и следы (~ 5%) тетрагонального гаусманита  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Параметр элементарной ячейки  $a$  зависел от  $\text{B}$  и  $x$  при практически одинаковой степени ромбоэдрического искажения ( $\alpha \approx 90.40^\circ$ ). Последнее свидетельствует об одинаковой степени кислородной нестехиометрии и дефектности перовскитовой структуры, которая согласно [9,13] содержит анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры с  $\text{Mn}^{2+}$  в  $A$ -позициях. Установленная корреляция между ионным радиусом  $r$  [14] и параметром элементарной ячейки  $a$  (рис. 1) свидетельствует о взаимосвязи этих величин.



**Рис. 1.** Взаимосвязь ионного радиуса замещающих ионов с параметром элементарной ячейки  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$ :  $\circ - x = 0.1$ ,  $\bullet - x = 0.2$

Влияние различных замещающих ионов  $\text{B}^{3+}$  на транспортные и магнитные свойства иллюстрируют таблица, температурные зависимости удельного сопротивления (рис. 2,*а*) и абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости (рис. 2,*б*) образцов с  $x = 0.1$ . Для температур фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$  четкой корреляции с размерами различных ионов В не наблюдали. Прослеживается слабовыраженная связь  $T_{ms}$  и  $T_C$  с магнитным моментом  $\mu$  замещающих ионов  $\text{B}^{3+}$ :  $\mu(\text{Ni}^{3+}, 3d^7) = 3.9\mu_B$ ,  $\mu(\text{Cr}^{3+}, 3d^3) = 3.9\mu_B$ ,  $\mu(\text{Co}^{3+}, 3d^6) = 4.9\mu_B$ ,  $\mu(\text{Fe}^{3+}, 3d^5) = 5.9\mu_B$  (где  $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24}$  J/T – магнетон Бора) [15].



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  (*а*), абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости  $4\pi N\chi_{ac}$  (*б*) и MR-эффекта (*в*) керамических образцов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1$ ):  $\nabla - \text{Cr}$ ,  $\blacksquare - \text{Fe}$ ,  $\diamond - \text{Co}$ ,  $\bullet - \text{Ni}$

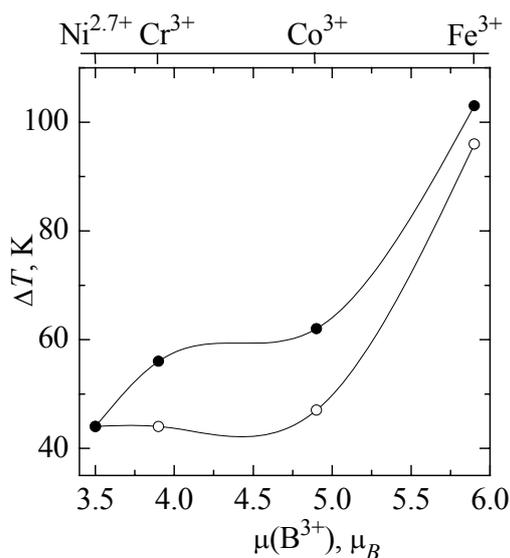
**Влияние замещения сверхстехиометрического марганца В-ионами на резистивные, магнитные и магниторезистивные свойства керамики**


| В  | $t_{\text{ann}},$<br>°C | $x$ | Резистивные свойства |                          |               | Магнитные свойства |                    |                     | Магниторезистивные свойства |                           |                  |
|----|-------------------------|-----|----------------------|--------------------------|---------------|--------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------|
|    |                         |     | $T_{ms},$<br>К       | $\rho(T_{ms}),$<br>mΩ·cm | $E_a,$<br>meV | $T_C^{\text{min}}$ | $T_C^{\text{max}}$ | $\text{FM}_V,$<br>% | $T_p,$ К                    | $\text{MR}(77 \text{ К})$ | $\text{MR}(T_p)$ |
|    |                         |     |                      |                          |               | К                  |                    |                     |                             | %                         |                  |
| Cr | 1430                    | 0.1 | 333                  | 36.4                     | 91            | 292                | 336                | 87.9                | 312                         | 11.7                      | 9.3              |
|    |                         | 0.2 | 293                  | 92.8                     | 114           | 258                | 314                | 84.7                | 272                         | 12.2                      | 9.2              |
| Fe | 1350                    | 0.1 | 293                  | 33.5                     | 83            | 230                | 326                | 83.0                | 273                         | 11.6                      | 6.6              |
|    |                         | 0.2 | –                    | –                        | 132           | 132                | 262                | 85.2                | –                           | 20.0                      | –                |
| Co | 1200                    | 0.1 | 373                  | 1.69                     | 47            | 306                | 353                | 72.9                | 333                         | 14.5                      | 5.4              |
|    |                         | 0.2 | 323                  | 25.1                     | 71            | 267                | 329                | 71.5                | 293                         | 10.5                      | 6.3              |
| Ni | 1350                    | 0.1 | 363                  | 14.1                     | 48            | 302                | 348                | 75.1                | 322                         | 11.2                      | 7.6              |
|    |                         | 0.2 | 343                  | 23.3                     | 45            | 293                | 337                | 63.3                | 312                         | 16.9                      | 7.0              |

*Примечание.*  $t_{\text{ann}}$  – температура спекания керамики;  $\rho(T_{ms})$  – максимальное значение удельного сопротивления;  $E_a$  – энергия активации;  $T_C^{\text{min}}$  и  $T_C^{\text{max}}$  – температура начала и конца FM-перехода;  $\text{FM}_V$  – объемное содержание FM-фазы при  $T_C$ ;  $T_p$  – температура пика MR-эффекта;  $\text{MR}(77 \text{ К})$  и  $\text{MR}(T_p)$  – магниторезистивный эффект соответственно при 77 К и при  $T_p$ .

При этом была учтена поправка на то, что часть ионов Ni находится в двухвалентном состоянии:  $\mu(\text{Ni}^{2+}, 3d^8) = 2.8\mu_B$ , в связи с чем более вероятно для никеля  $\mu(\text{Ni}^{2.7+}) = 3.5\mu_B$ . В пользу более существенного влияния на  $T_C$  величин магнитного момента свидетельствует и сравнительно слабое влияние диамагнитного  $\text{Al}^{3+}$  на  $T_C$  и  $T_{ms}$  [16].

Замещающие ионы  $\text{B}^{3+}$  с большим магнитным моментом приводят к увеличению магнитной неоднородности и к ослаблению сверхобменных (через кислород) взаимодействий между ионами  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ , находящимися в В-октапозициях. В этом плане заслуживает внимания корреляция уширения температурного интервала переходной области магнитного упорядочения  $\Delta T_C$  с магнитным моментом замещающих ионов  $\mu(\text{B}^{3+})$ , которую иллюстрирует рис. 3. Так, для  $\text{Fe}^{3+}$  с максимальным магнитным моментом  $5.9\mu_B$  характерны максимальные значения  $\Delta T_C$  и максимальная магнитная неоднородность. Такое поведение магнитных свойств обусловлено сильным возмущением магнитной системы перовскитовой структуры, связанным с изменением соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и нарушением обменных взаимодействий  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ , что согласуется с данными ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  [12,17]. В пользу такого утверждения свидетельствует уменьшение основной резонансной частоты ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  для  $x = 0.1$  от 375.0 МГц ( $\text{B} = \text{Cr}^{3+}$ ) до 374.2 МГц ( $\text{B} = \text{Fe}^{3+}$ ). Основная резонансная частота еще заметнее уменьшается с увеличением  $x$ . Так, например, для  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ : 375.4 МГц ( $x = 0$ ), 374.5 МГц ( $x = 0.1$ ) и 373.8 МГц ( $x = 0.2$ ).



**Рис. 3.** Взаимосвязь ширины магнитного фазового перехода с магнитным моментом замещающих В-ионов в лантан-стронциевом манганите  $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}B_xO_3$ :  $\circ - x = 0.1$ ,  $\bullet - x = 0.2$

увеличения MR-эффекта: первая – высокотемпературная, в которой пик MR-эффекта наблюдается вблизи температур фазовых переходов  $T_C$  и  $T_{ms}$ , и вторая область – низкотемпературная ( $T \sim 77$  К). Пик на зависимостях  $MR(T)$  вблизи  $T_C$  обусловлен рассеянием носителей заряда на внутрикристаллических магнитных неоднородностях. Монотонное увеличение MR с понижением температуры в низкотемпературной области вызвано уменьшением влияния температурного фактора на величину спиновой поляризации носителей заряда, участвующих в туннелировании на мезоструктурных межкристаллитных границах. Как видно из рис. 2,в, MR-эффект в низкотемпературной области заметно превосходит таковой вблизи  $T_C$ . По своей природе он должен зависеть от размера кристаллитов и ширины межкристаллитных зон.

### Выводы

На основании комплексных исследований влияния замещений сверхстехиометрического марганца ионами переходных металлов на структуру, фазовые переходы, транспортные и магнитные свойства керамических образцов  $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}B_xO_3$  ( $B = Cr, Fe, Co, Ni$ ;  $x = 0.1$  и  $0.2$ ) сделаны следующие выводы.

Установлены закономерности влияния магнитных 3d-ионов переходных металлов на температуры фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$ , энергию активации  $E_a$ , магнитную неоднородность, содержание ферромагнитной фазы и магниторезистивный эффект.

Для большинства замещающих ионов  $B^{3+}$  ( $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ) с ростом  $x$  наблюдается (см. таблицу) увеличение энергии активации  $E_a$ , рассчитанной на основании анализа температурных зависимостей  $\rho$  в полупроводниковой области [18]. Это также подтверждает ослабление обменных взаимодействий между разновалентными ионами марганца.

Поскольку РЗ-манганиты представляют особый интерес в связи с колоссальным магниторезистивным эффектом, на рис. 2,в приведены температурные зависимости MR образцов с различным замещением сверхстехиометрического марганца ионами  $B^{3+}$  при  $x = 0.1$ . На зависимостях  $MR(T)$  видны две области уве-

Изменение параметра перовскитовой структуры коррелирует с радиусом иона замещения.

Показано, что магнитная неоднородность коррелирует с магнитным моментом замещающих ионов, которые ослабляют обменное взаимодействие  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ .

На температурных зависимостях MR наблюдаются два типа магниторезистивного эффекта. Первый тип (вблизи  $T_C$  и  $T_{ms}$ ) связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях, второй (низкотемпературный) – обусловлен эффектом туннелирования на мезоструктурных межкристаллитных границах.

Влияние замещений сверхстехиометрического марганца  $3d$ -ионами на фазовые переходы, энергию активации и свойства лантан-стронциевых манганитов объяснено изменениями обменных взаимодействий между разновалентными ионами марганца  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$  и их соотношения  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ .

Автор выражает благодарность В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко за помощь при проведении измерений резистивных и магнитных свойств.

1. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
2. M.B. Salamon, M. Jaime, Phys. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
3. E.L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
4. В.П. Пащенко, М.И. Носанов, О.А. Шемяков, Патент UA № 45153, Бюл. № 9 (2005).
5. V. Dyakonov, S. Piechota, K. Piotrowski, A. Szewczyk, H. Szymczak, V. Mikhaylov, A. Shemiakov, A. Pashchenko, V. Pashchenko, Solid State Phenomena **154**, 157 (2009).
6. Yu.P. Sukhorukov, N.N. Loshkareva, E.V. Mostovshchikova, A.S. Moskvin, E.V. Zenkov, E.A. Gan'shina, I.K. Rodin, A.R. Kaul, O.Yu. Gorbenko, A.A. Bosak, J. Magn. Magn. Mater. **258–257**, 274 (2003).
7. W. Bazela, V. Dyakonov, V.P. Pashchenko, H. Szymczak, J.H. Hernandez, A. Velasco, Phys. Status Solidi **B236**, 458 (2003).
8. В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.В. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев, Неорганические материалы. **35**, 1509 (1999).
9. V.P. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, Yu. Bukhantsev, M. Areiszewska, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **246**, 40 (2002).
10. V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, V.K. Prokopenko, V.N. Derkachenko, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **220**, 52 (2000).
11. А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, ФТТ **50**, 1257 (2008).
12. В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Н. Варюхин, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, ФНТ **33**, 870 (2007).
13. В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, И.В. Жихарев, В.К. Прокопенко, А.В. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, Е.В. Игнатьева, В.В. Пащенко, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 1567 (2005).

14. R.D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
15. С.В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).
16. В.П. Пащенко, А.В. Пащенко, А.Г. Сильчева, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.Я. Сычева, Н.Г. Кисель, В.В. Бурховецкий, В.П. Комаров, ФТВД **19**, № 3, 24 (2009).
17. M.M. Savosta, P. Novák, Phys. Rev. Lett. **87**, 137204 (2001).
18. N.F. Mott, Adv. Phys. **50**, 865 (2001).

О.В. Пащенко

### ВПЛИВ ЗАМІЩЕНЬ НАДСТЕХІОМЕТРИЧНОГО МАРГАНЦЮ ІОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B – Cr, Fe, Co, Ni; $x = 0.1, 0.2$ )

Рентгеноструктурним, резистивним, магнітними ( $\chi_{ac}$ , ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ ) і магніторезистивним методами встановлено закономірності впливу на структуру і властивості заміщень надстехіометричного марганцю іонами перехідних 3d-металів в лантан-стронцієвих манганітоперовськітах  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$  (B – Cr, Fe, Co, Ni;  $x = 0.1, 0.2$ ). Показано, що зміни параметра ромбоєдричної ґратки корелюють з іонними радіусами заміщаючих B-іонів, а  $T_C$  і магнітна неоднорідність – з їх магнітним моментом. Спостережено два види магніторезистивного ефекту: перший – поблизу температур фазових переходів  $T_{ms}$  і  $T_C$ , пов'язаний з розсіянням носіїв заряду на внутрішньокристалітних наноструктурних неоднорідностях, а другий – в низькотемпературній області, обумовлений тунелюванням на мезоструктурних міжкристалітних межах. Вплив 3d-іонів, що заміщують надстехіометричний марганець, на властивості і резонансну частоту спектрів ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  пояснено послабленням обмінних взаємодій між іонами марганцю  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  і зміною співвідношення  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ .

**Ключові слова:** манганіт-лантанові перовськіти, 3d-іони, фазові переходи, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ , магніторезистивні властивості

A.V. Paschenko

### EFFECT OF SUBSTITUTIONS OF SUPER-STOICHIOMETRIC MANGANESE WITH IONS OF TRANSITION METALS ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B – Cr, Fe, Co, Ni; $x = 0.1, 0.2$ )

Using X-ray structural analysis, resistive, magnetic ( $\chi_{ac}$ , NMR  $^{55}\text{Mn}$ ) and magneto-resistive methods, regularities of the effect of substitutions of super-stoichiometric manganese with ions of transition 3d-metals on the structure and the properties of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$  (B – Cr, Fe, Co, Ni;  $x = 0.1, 0.2$ ) manganito-perovskites are established. It is shown that the changes of the parameter of rhombohedral lattice correlate to ion radius of the substituting B-ions and  $T_C$  and magnetic inhomogeneity are

related to the magnetic moment. We have observed two types of magneto-resistive effect: the first one occurs near the temperatures of phase transitions  $T_{ms}$  and  $T_C$  being caused by the scattering of charge carriers at intercrystalline nano-structure inhomogeneities, the second type is realized within the low-temperature area and determined by tunneling at meso-structure intercrystalline boundaries. The influence of the substituting  $3d$ -ions on the properties and the resonance frequency of NMR  $^{55}\text{Mn}$  spectra is explained by the weakening of exchange interactions between manganese ions  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  and the change of the ration of  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ .

**Keywords:** manganite-lanthan perovskites,  $3d$ -ions, phase transitions, NMR  $^{55}\text{Mn}$ , magneto-resistive properties

**Fig. 1.** The correlation between ion radius of the substituting ions and the parameter of a low level cell of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$ :  $\circ - x = 0.1$ ,  $\bullet - x = 0.2$

**Fig. 2.** Temperature dependences of the specific resistance  $\rho$  ( $a$ ), absolute differential magnetic susceptibility  $4\pi N\chi_{ac}$  ( $b$ ) and MR effect ( $\epsilon$ ) of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1$ ):  $\nabla - \text{Cr}$ ,  $\blacksquare - \text{Fe}$ ,  $\diamond - \text{Co}$ ,  $\bullet - \text{Ni}$

**Fig. 3.** Relation of magnetic phase transition width to the magnetic moment of substituting B-ions in the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_3$  lanthane-strontium manganite:  $\circ - x = 0.1$ ,  $\bullet - x = 0.2$

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

Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, А.В. Безус

## ОСОБЕННОСТИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В ПЛЕНКЕ СО СЛАБОЙ ОДНООСНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

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

*Изучен механизм спин-переориентационного фазового перехода (СПФП). Исследовано изменение структуры доменных границ при ФП. Предложены соответствующие эксперименту модели доменной структуры (ДС). Показано, что в связи с температурным изменением соотношения констант анизотропии изменяются структура доменных границ и вид ДС, происходят СПФП и ФП в доменных границах.*

**Ключевые слова:** феррит-гранатовая пленка, доменная структура, спин-переориентационный фазовый переход, доменная граница, анизотропия

### 1. Введение

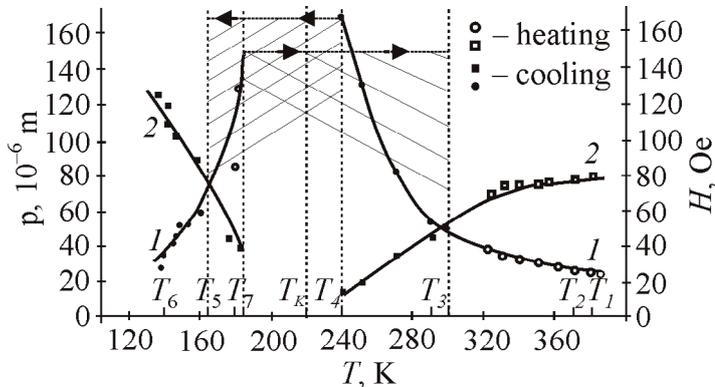
Феррит-гранатовые пленки обладают смешанной анизотропией: наряду с кристаллографической кубической  $K_1$  существует одноосная ростовая  $K_u$  анизотропия. Ось одноосной ростовой анизотропии  $\langle 111 \rangle$  ориентирована перпендикулярно плоскости пленки. Три оси кристаллографической анизотропии типа  $\langle 111 \rangle$  ориентированы под углом к плоскости пленки. Отношение констант одноосной и кубической анизотропии и намагниченность насыщения зависят от температуры:  $K_u/K_1(T)$  и  $M_s(T)$ . При температуре магнитной компенсации  $T_K$  и температуре Нееля  $T_N$   $M = 0$ . Влияние смешанной анизотропии на поведение ДС изучено еще недостаточно. ДС очень чувствительна к изменению магнитных характеристик пленок и отражает все изменения анизотропии и намагниченности. Поэтому поведение ДС вблизи критической температуры, где равны магнитные моменты подрешеток ( $T_K$ ) или изменяется анизотропия (температура спиновой переориентации), вызывает особый интерес исследователей. Благодаря оптической прозрачности эпитаксиальных пленок ДС можно визуально наблюдать с помощью эффекта Фарадея, а при спиновой переориентации применять метод цветовой регистрации. Поэтому пленки

ферритов-гранатов могут служить модельным объектом для изучения ФП и СПФП.

Как для фундаментальной, так и для прикладной науки очень важно знать, что происходит с ДС при изменении анизотропии, как изменяется доменная граница. Это актуальные исследования. Во-первых, СПФП можно использовать при термомагнитной записи в точке спиновой переориентации [1]. Во-вторых, вблизи СПФП многие физические величины (теплоемкость, магнитная восприимчивость, модуль Юнга, коэффициент затухания и т.д.) испытывают аномалии [2]. Поэтому такой магнитный материал может ограничивать диапазон работы технического устройства. Цель данной работы – изучить механизм СПФП.

## 2. Экспериментальные результаты

Исследования проведены на пленке состава  $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ . Пленка выращена методом жидкофазной эпитаксии на гадолиний-галлиевой подложке; развитая поверхность  $\langle 111 \rangle$ ,  $T_N = 421 \text{ K}$ ,  $T_K = 223 \text{ K}$ , намагниченность насыщения при комнатной температуре  $4\pi M_s = 11 \cdot 10^{-3} \text{ T}$ . ДС наблюдали с помощью эффекта Фарадея на магнитооптической установке. Спиновую переориентацию определяли методом цветовой регистрации. На рис. 1 представлены температурные зависимости поля коллапса и периода ДС пленки.

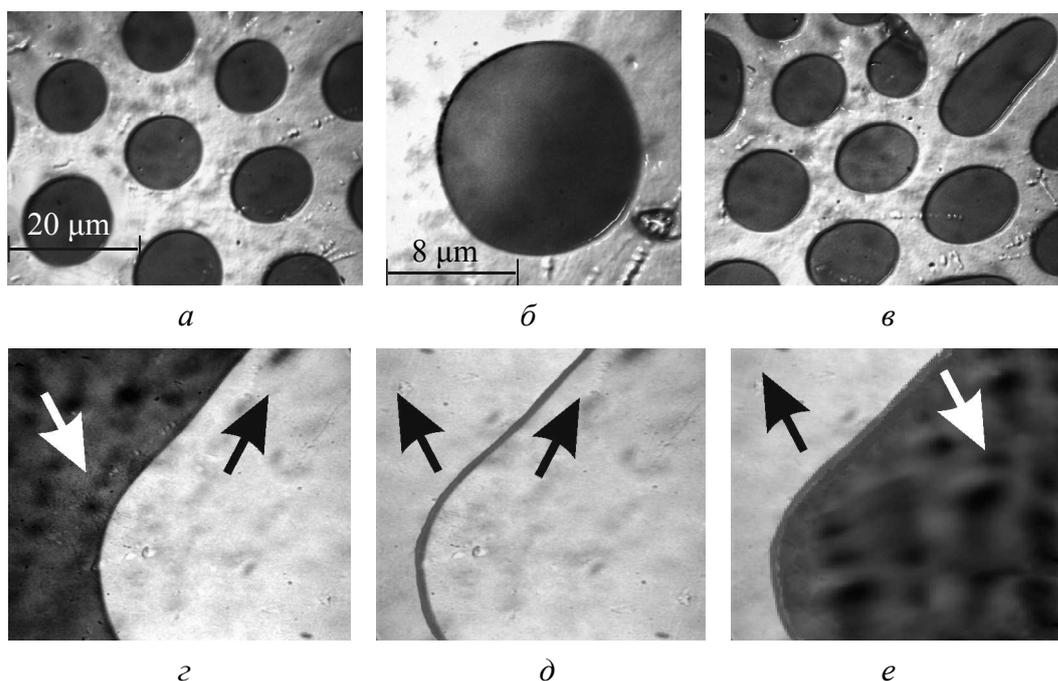


**Рис. 1.** Температурные зависимости характеристик пленки  $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ : 1 – поле коллапса  $H_c$ ; 2 – период ДС  $p$

Если ДС сформировать импульсным магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки (т.е. параллельным кристаллографической оси  $\langle 111 \rangle$ ), а затем выключить поле, то такая ДС является равновесной при температуре формирования [3]. Ей соответствует минимум энергии, она сохраняется неограниченное время при сохранении условий формирования. Если же изменить температуру пленки, то в исследуемом температурном интервале эта ДС является неравновесной [4,5]. В данной работе СПФП наблюдали на неравновесной ДС, т.е. без действия магнитного поля. Исследование неравновесной ДС позволяет непосредственно «увидеть» механизм СПФП, т.к. спиновая переориентация вызвана од-

ним лишь температурным изменением  $K_u/K_1$ , без дополнительной энергии магнитного поля.

В интервале температур  $T_1-T_2$  (рис. 1) импульсным полем формируется решетка ЦМД (рис. 2,*а*), затем магнитное поле выключается. На оранжевом поле наблюдаются темно-зеленые ЦМД. Формирование ЦМД свидетельствует о наличии в этой области температур осевой фазы. С понижением температуры при  $T_2$  некоторые участки доменной границы расширяются, и от этих участков в обе стороны наблюдается изменение цвета поля (от оранжевого к желтому) и ЦМД (от темно-зеленого к зеленому) (рис. 2,*б*). Происходит СПФП из осевой фазы в угловую.



**Рис. 2.** Виды ДС пленки  $(YBi)_3(FeGa)_5O_{12}$  при изменении  $T$ : *а* – решетка ЦМД, 370 К; *б* – ЦМД, 365 К; *в* – ДС, 290 К; *г*, *д*, *е* – стрелками показана проекция намагниченности внутри домена на плоскость пленки соответственно при 173, 176 и 178 К

Зародышем СПФП является доменная граница. Тот участок круглой доменной границы ЦМД, ширина которого увеличилась, является зародышем угловой фазы. В самой доменной границе произошел ФП, который и вызвал СПФП. Эти два фазовых перехода взаимосвязаны, они происходят одновременно: ФП в доменной границе и, как следствие, – СПФП.

Существование одноосной и угловой фаз наблюдается в интервале температур  $\Delta T = 15^\circ$ . Следует особо подчеркнуть, что визуально граница между одноосной и угловой фазами не наблюдается. С понижением температуры, по мере приближения к  $T_K$ , доменная структура оказывается неустойчивой. Некоторые ЦМД уменьшаются в размере и затем, как ртутные капли, сливаются с большими ЦМД (рис. 2,*в*). Последние тоже

перемещаются, при этом неравномерно изменяется ширина доменных границ. Движение происходит вдоль проекций оси легкого намагничивания на плоскость пленки. В этих направлениях доменная граница оказывается более широкой. Вблизи  $T_4$  ЦМД теряют свою форму и превращаются в полосовые домены.

В области температуры магнитной компенсации, в отличие от равновесной ДС (т.е. при действии магнитных полей), монодоменность не наблюдается, так как образец многодоменный.

Вблизи температуры  $T_7$  (173–178 К) (см. рис. 1) наблюдается интересный цветовой обмен. Изменился цвет доменной границы, резко увеличилась ее ширина. Зеленые домены приобрели желтый цвет окружающего поля, и на сплошном желтом поле видна только широкая коричневая доменная граница. Потом те домены, что раньше были желтыми, приобрели зеленый цвет (рис. 2, *z-e*). Таким образом, вблизи температуры  $T_7$  произошел СПФП, который без действия магнитного поля осуществляется медленно. При нагревании пленки СПФП повторяется при тех же температурах в обратном порядке, т.е. является безгистерезисным и обратимым.

Подведем итоги эксперимента. В результате изучения поведения неравновесной ДС при изменении температуры пленки обнаружены два СПФП, происходящие по обе стороны от  $T_K$ . В области высоких ( $T_1$ – $T_2$ ) температур (см. рис. 1) существует одноосная фаза, СПФП наблюдается на решетке ЦМД. Вблизи  $T_2$  происходит СПФП из осевой фазы в угловую. Зародышем новой (угловой) фазы является доменная граница исходной (одноосной) фазы. Одновременно в доменной границе наблюдается фазовый переход. Имеется температурный интервал сосуществования одноосной и угловой фаз в  $15^\circ$ . Визуально граница между одноосной и угловой фазами не наблюдается.

В области низких температур  $T_7$  происходит СПФП из одной угловой фазы в другую. Он осуществляется без зародышеобразования, путем поворота вектора намагниченности  $M_s$  всего домена в энергетически более выгодное состояние. Этот СПФП является обратимым и безгистерезисным. Одновременно происходит ФП в доменной границе.

Оба СПФП отличаются своим механизмом, который обусловлен величиной соотношения констант анизотропии  $K_2/K_1$ .

Изучение поведения ДС при изменении температуры пленки позволяет сделать вывод: ФП в доменной границе вызывает СПФП в области как низких, так и высоких температур.

### 3. Модели неравновесной доменной структуры

Предложены модели ДС, объясняющие экспериментально изученные особенности неравновесной ДС в температурном интервале 400–120 К.

В области высоких ( $T_1-T_2$ ) температур (см. рис. 1) наблюдаются осевые фазы  $F_1^{\text{axis}} \langle 111 \rangle$  и  $\bar{F}_1^{\text{axis}} \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ . Доменная граница 180-градусная блоховская (таблица, рис. 3,а).

Таблица

**Фазовые состояния и фазовые переходы в неравновесной ДС в интервале температур 450–120 К**

| Температура | Существующие фазы  | Схематическое изображение | Градусность | Описание доменных границ (ДГ)  |
|-------------|--|---------------------------|-------------|--|
| $T_1 - T_2$ | $F_1^{\text{axis}} \langle 111 \rangle$<br>и $\bar{F}_1^{\text{axis}} \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$   |                           | 180         | Тонкие блоховские ДГ<br>$F_1^{\text{axis}}$ – оранжевая<br>$\bar{F}_1^{\text{axis}}$ – темно-зеленая |
| $T_2$       | $F_1^{\text{axis}} \langle 111 \rangle \rightarrow F_1 \langle \bar{1}11 \rangle$<br>$\bar{F}_1^{\text{axis}} \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle \rightarrow \bar{F}_1 \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ |                           | 180         | СПФП<br>Узкая темная ДГ<br>$F_1$ – желтая<br>$\bar{F}_1$ – зеленая                                   |
| $T_2 - T_7$ | $F_1 \langle \bar{1}11 \rangle$ и $\bar{F}_1 \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$  |                           | 180         | Узкая темная ДГ<br>$F_1$ – желтая<br>$\bar{F}_1$ – зеленая   |
| $T_7$       | $F_1 \langle \bar{1}11 \rangle$<br>$\bar{F}_1 \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle \rightarrow F_2 \langle 11\bar{1} \rangle$   |                           | 60          | Очень широкая ДГ<br>коричневого цвета<br>$F_1$ – желтая<br>$F_2$ – желтая                            |
| $T < T_7$   | $F_1 \langle \bar{1}11 \rangle \rightarrow \bar{F}_1 \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$<br>$F_2 \langle 11\bar{1} \rangle$   |                           | 120         | Широкая ДГ<br>коричневого цвета<br>$F_2$ – желтая<br>$\bar{F}_1$ – зеленая                           |

При понижении температуры до  $T_2$  уменьшается величина одноосной анизотропии. Под влиянием кубической анизотропии на некоторых участках круглых границ ЦМД изменяется ориентация спинов. Это приводит к изменению ориентации спинов в прилежащих к доменной границе областях, т.е. наблюдается изменение цвета поля (от оранжевого к желтому) и ЦМД (от темно-зеленого к зеленому). Появляются угловые фазы  $F_1 \langle \bar{1}11 \rangle$  (желтая) и  $F_1 \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$  (зеленая). Таким образом, под влиянием кубической анизотропии происходит ФП в доменной границе, который, в свою очередь, вызывает СПФП из осевой фазы в угловую. В этом случае доменная граница исходной осевой фазы выступает зародышем новой, угловой фазы, т.е. СПФП из осевой фазы в угловую осуществляется путем зародышеобразования. Поскольку поворот спинов вызван только температурным изменением  $K_u/K_1$ , без действия магнитного поля, то переход протекает медленно. Имеется температурный интервал сосуществования осевой и угловой фаз в  $15^\circ$ .

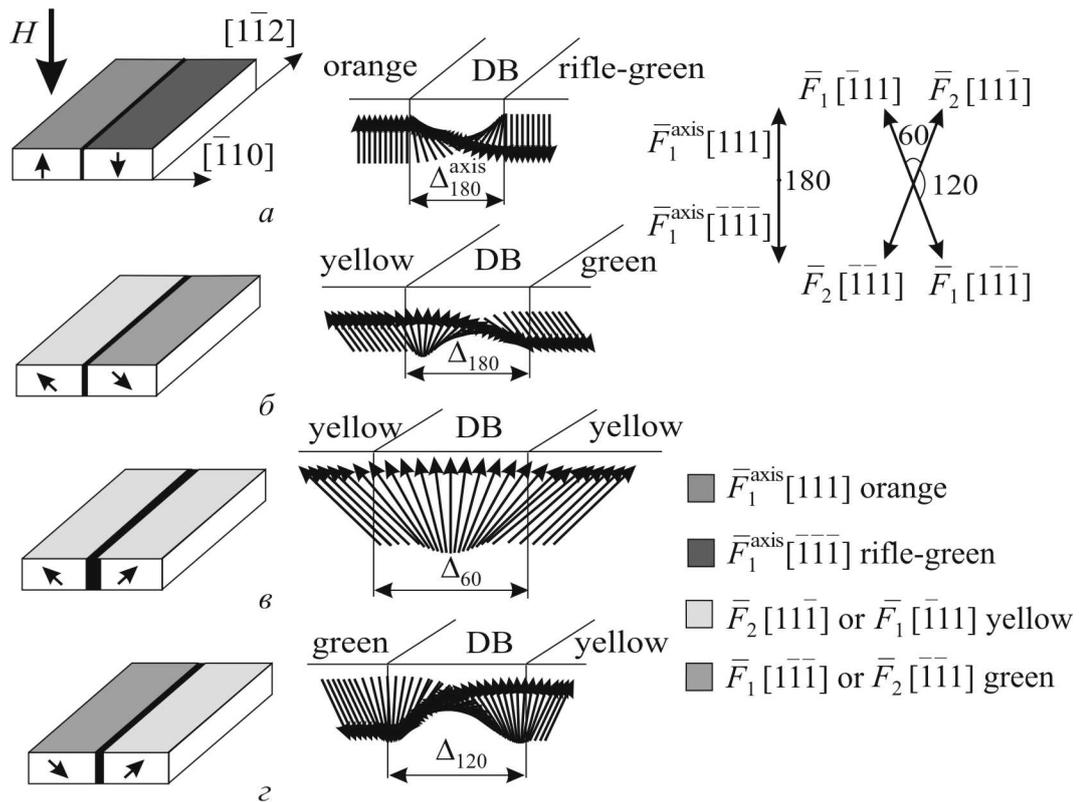


Рис. 3. Модели доменных структур и распределение намагниченности в доменной стенке: *а* – 180-градусная осевая; *б* – 180-градусная угловая; *в* – 60-градусная; *г* – 120-градусная ( $\Delta$  – ширина доменной границы)

Как показано в работах [6,7], СПФП, происходящий путем зародышеобразования из осевой фазы в угловую, является ФП первого рода.

После ФП доменная граница осталась 180-градусной, но ее плоскость ориентирована под углом к оси  $\langle 111 \rangle$ . В этом случае разворот спинов на  $180^\circ$  происходит в более широкой доменной границе (рис. 3,б). Такой переход в доменной границе соответствует минимуму ее энергии.

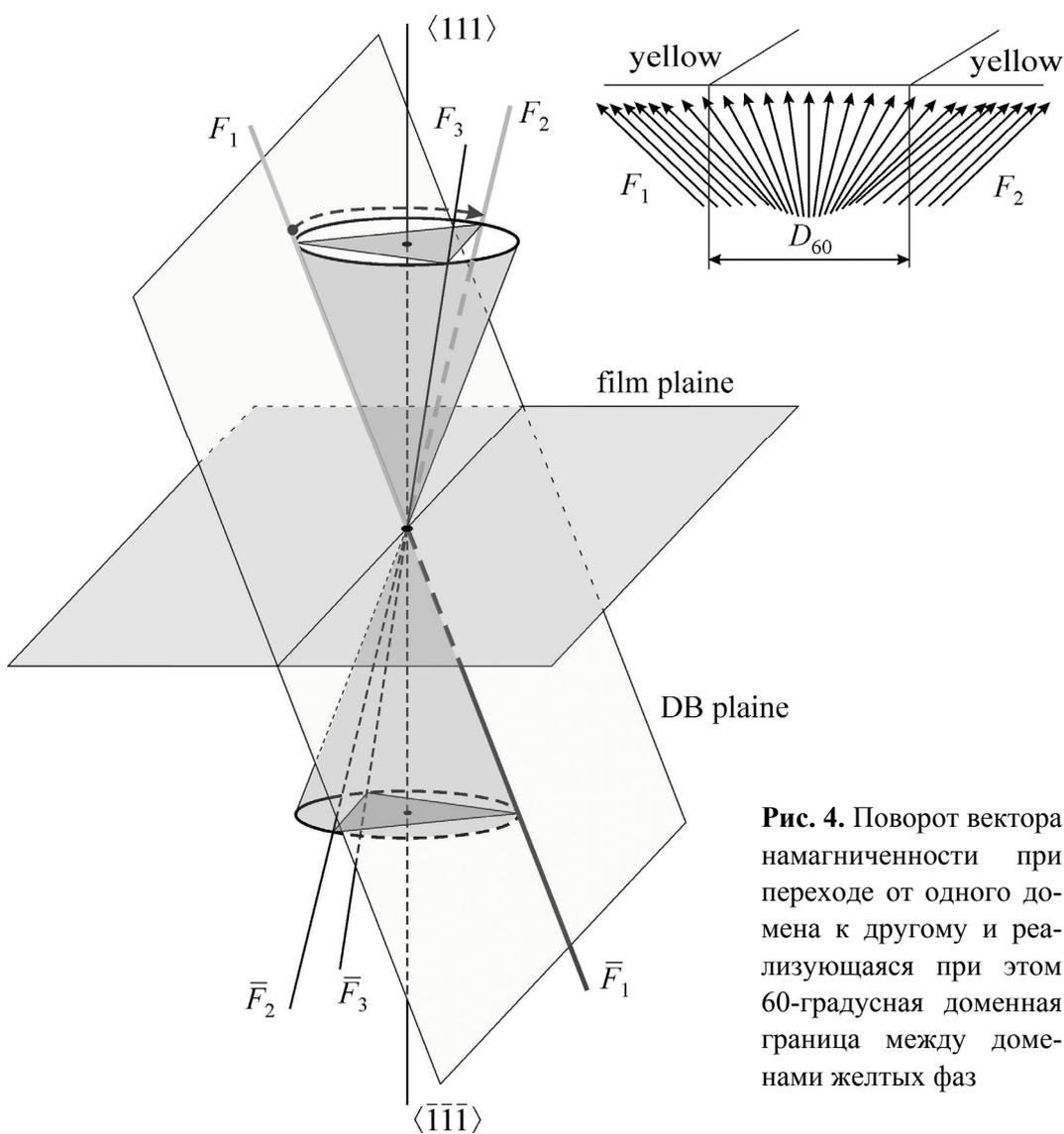
В температурном интервале  $T_2$ – $T_7$  (см. рис. 1) сохраняются угловые фазы  $F_1 \langle \bar{1}11 \rangle$  и  $F_1 \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$  и разделяющая их 180-градусная доменная граница.

При наблюдении неравновесной ДС в области  $T_K$  пленка находится в многодоменном состоянии. Для образца с малой осевой анизотропией монодоменное состояние невыгодно, так как это приводит к увеличению размагничивающего поля. Чтобы перевести образец в монодоменное состояние, необходима добавочная энергия подмагничивающего поля (как в равновесной ДС).

В процессе понижения температуры изменяется величина  $K_u/K_1$ , в результате чего изменяется энергия доменной границы и, как следствие, ориентация спинов внутри границы. При  $T_7$  спины разворачиваются на  $60^\circ$  внутри более широкой доменной границы (рис. 3,в). Это приводит к измене-

нию ориентации намагниченности всего домена: угловая фаза  $\bar{F}_1 \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$  переходит в угловую фазу  $F_2 \langle 11\bar{1} \rangle$  (таблица). Теперь имеются две фазы  $F_1 \langle \bar{1}11 \rangle$  и  $F_2 \langle 11\bar{1} \rangle$ , разделенные широкой 60-градусной доменной границей. Визуально наблюдается широкая коричневая доменная граница на желтом поле.

Образование 60-градусной доменной границы схематически изображено на рис. 4 поворотом вектора намагниченности от одного домена фазы  $\bar{F}_1 \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$  (зеленая) к другому домену фазы  $F_2 \langle 11\bar{1} \rangle$  (желтая). Угол между этими фазами отмечен штриховой линией со стрелкой. На вставке рис. 4 показано изменение ориентации вектора намагниченности внутри 60-градусной доменной границы.



**Рис. 4.** Поворот вектора намагниченности при переходе от одного домена к другому и реализующаяся при этом 60-градусная доменная граница между доменами желтых фаз

При дальнейшем понижении температуры изменение ориентации спинов внутри доменной границы продолжается, и при  $T < T_7$  спины теперь разворачиваются на  $120^\circ$  внутри более узкой доменной границы (рис. 3,з). Это приводит к изменению ориентации вектора намагниченности в другом домене: фаза  $F_1 \langle \bar{1}11 \rangle$  заменяется фазой  $\bar{F}_1 \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ . В результате цветового обмена снова наблюдаются домены желтого (фаза  $F_2 \langle 11\bar{1} \rangle$ ) и зеленого (фаза  $\bar{F}_1 \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ ) цвета, разделенные  $120^\circ$ -градусной доменной границей (таблица). Таким образом, в результате температурного изменения анизотропии вблизи температуры  $T_7$  происходит поэтапно фазовый переход в доменной границе из  $180^\circ$ - в  $60^\circ$ -градусную, а затем в  $120^\circ$ -градусную границу. Визуально граница как бы «дышит». Фазовый переход в доменной границе вызывает спин-переориентационный фазовый переход из одной угловой фазы в другую угловую фазу (таблица). Как было показано в работах [8–12], СПФП из одной угловой фазы в другую угловую фазу, наблюдаемый вблизи  $T_7$  на неравновесной ДС (и вблизи  $T_6$  на равновесной) является ФП второго рода.

### Выводы

Существуют отличия в поведении равновесной и неравновесной ДС при изменении температуры, которые обусловлены наличием дополнительной энергии магнитного поля, полученной равновесной ДС при ее формировании. Во-первых, при изучении особенностей равновесной ДС вблизи температуры компенсации наблюдается монодоменное состояние. Во-вторых, СПФП происходит при более низкой температуре  $T_6$  и является необратимым [9].

Особенности неравновесной ДС, наблюдаемые при изменении температуры образца, обусловлены только температурным изменением констант анизотропии, поэтому они позволяют определить механизм СПФП и его связь с ФП в доменной границе. Стало очевидным, что доменная граница более чувствительна к изменению  $K_u/K_1 = f(T)$ , так как в ней существует большой набор спинов разной ориентации. При определенной температуре (т.е. при определенной величине  $K_u/K_1$ ) соответствующая ориентация спинов в доменной границе оказывается энергетически наиболее выгодной, что и вызывает процесс перестройки в доменной границе, т.е. ФП. Изменение ориентации спинов в доменной границе вызывает изменение фаз в доменах, т.е. СПФП.

1. А.М. Балбашов, А.Я. Червоненкис, Магнитные материалы для микроэлектроники, Энергия, Москва (1979).
2. К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин, Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках, Наука, Москва (1979).

3. 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.
4. В.Г. Барьяхтар, Э.А. Завадский, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, ФТТ **26**, № 8, 2381 (1984).
5. Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Препринт ДонФТИ-86-2(110), Донецк (1986).
6. А.В. Безус, А.А. Леонов, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Труды Международ. симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-2003, сентябрь 2003 г., Сочи (2003), с.182.
7. Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, А.В. Безус, А.А. Леонов, ФТТ **46**, 277 (2004).
8. Ja.I. Granovskii, A.A. Leonov, Ju.A. Mamalui, Ju.A. Siryuk, Abstracts International conference «Functional materials» ICFM-2005, Partenit (2005), p. 37.
9. Я.И. Грановский, А.А. Леонов, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Труды VIII Междунар. симп. «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2005, сентябрь 2005 г., Сочи (2005), ч. 1, с. 223.
10. А.А. Леонов, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Изв. РАН. Сер. физ. **69**, 1011 (2005).
11. Я.И. Грановский, А.А. Леонов, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 956 (2006).
12. Ja.I. Granovskii, A.A. Leonov, Ju.A. Mamalui, Ju.A. Siryuk, Functional Materials **13**, 526 (2006).

Ю.О. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, О.В. Безус

### ОСОБЛИВОСТІ НЕРІВНОВАЖНОЇ ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ ПРИ СПІН-ПЕРЕОРІЄНТАЦІЙНОМУ ФАЗОВОМУ ПЕРЕХОДІ У ПЛІВЦІ ЗІ СЛАБКОЮ ОДНОВІСНОЮ АНІЗОТРОПІЄЮ

Вивчено механізм спіну-переорієнтаційного фазового переходу (СПФП). Досліджено зміну структури доменних меж під час фазових переходів (ФП). Запропоновано відповідно до експерименту моделі доменної структури (ДС). Показано, що у зв'язку з температурною зміною співвідношення констант анізотропії змінюються структура доменних меж та вид ДС, відбуваються СПФП та ФП у доменних межах.

**Ключові слова:** ферит-гранатова плівка, доменна структура, спіну-переорієнтаційний фазовий перехід, доменна межа, анізотропія

Ju.A. Mamalui, Ju.A. Siryuk, A.V. Bezus

### THE PECULIARITIES OF NONEQUILIBRIUM DOMAIN STRUCTURE AT SPIN-REORIENTATION PHASE TRANSITION IN THE FILM WITH LOW UNIAXIAL ANISOTROPY

The mechanism of spin-reorientation phase transition (SRPT) has been studied. The structure change of domain walls at phase transitions has been investigated. The models of domain structures corresponding to the experiment have been offered. The investigations have shown that the structure of a domain wall and the type of domain structure are

changed as a result of temperature change of anisotropy constant ratio. Thus, the spin-reorientation phase transitions and phase transitions occur in domain walls.

**Keywords:** ferrite-garnet film, domain structure, spin-reorientation phase transition, domain wall, anisotropy

**Fig. 1.** The temperature dependences of characteristics of  $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  film:  $1$  – the collapse field  $H_c$ ,  $2$  – the period of DS  $p$

**Fig. 2.** The types of DS in  $(\text{YBi})_3(\text{FeCa})_5\text{O}_{12}$  film at the temperature change:  $a$  – the bubble lattice, 370 K;  $b$  – the bubble, 365 K;  $c$  – DS, 290 K;  $z, d, e$  – arrows mark the projection of magnetization within a domain onto the film plate at 173, 176 and 178 K

**Fig. 3.** The models of domain structures and magnetization distribution in the domain wall:  $a$  –  $180^\circ$  axial;  $b$  –  $180^\circ$  angular;  $c$  –  $60^\circ$ ;  $d$  –  $120^\circ$  ( $\Delta$  – the width of domain boundary)

**Fig. 4.** The turn of magnetization vector at the transition from one domain to another one and the wall 60 degree realized here between the domains of yellow phases

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Ln, 47.15.gm, 62.20.Qp, 64.60.-i, 68.35.Af, 68.60.-p

Я.А. Ляшенко<sup>1</sup>, А.В. Хоменко<sup>1</sup>, Л.С. Метлов<sup>2</sup>

## ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ

<sup>1</sup>Сумский государственный университет  
ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, 40007, Украина  
E-mail: nabra04@ukr.net

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

*Развита модель граничного трения, описывающая поведение ультратонкой пленки смазки. Учтено плавление при повышении температуры смазки, а также за счет действия приложенных напряжений (сдвиговое плавление). Получено выражение для полной силы трения, учитывающее вязкую и упругую составляющие напряжений. Проанализированы зависимости силы трения от относительной скорости сдвига трущихся поверхностей, температуры слоя смазки и приложенного к поверхностям давления. Построена фазовая диаграмма с областями жидкостного и сухого трения, на которой также реализуется неоднозначная область, где состояние смазки зависит от начальных условий. В этой области возможно возникновение прерывистого режима трения.*

**Ключевые слова:** смазка, неравновесные процессы, эффект stick-slip, граничное трение, фазовая диаграмма, сдвиговое плавление

### Введение

Режим граничного трения, возникающий при трении двух поверхностей, разделенных смазочным материалом толщиной менее 10 атомарных слоев [1], в последнее время становится популярным объектом как экспериментального [2–9], так и теоретического [10–15] изучения. Активно проводятся исследования с использованием методов молекулярной динамики [16–19]. Актуальность проблеме придает проявление ультратонким слоем смазочного материала аномальных свойств по сравнению с объемными смазками [2]. Оказалось, что в широком диапазоне экспериментальных параметров реализуется прерывистый режим движения (stick-slip) [2,3], обычно присущий системам с сухим трением, в которых выполняется закон Амонтона и сила трения не зависит от скорости сдвига трущихся поверхностей. Прерывистый режим при наличии смазки объясняется как затвердевание за счет сжатия трущихся поверхностей и дальнейшее плавление за счет сдвига при превы-

шении напряжениями предела текучести. Такой механизм получил название «сдвиговое плавление».

Возникающий в трибологической системе прерывистый режим движения может иметь достаточно сложный характер за счет того, что смазка, как правило, обеспечивает несколько кинетических режимов, между которыми в процессе трения происходят переходы [2]. Такие переходы являются скачкообразными и представляют собой фазовые переходы первого рода между режимами трения [15]. Обычно выделяют три основных режима: скольжение при малых скоростях сдвига, регулярный прерывистый режим и скольжение при больших скоростях сдвига. Эти режимы найдены экспериментально [1–4], а затем объяснены теоретически [13].

Ранее в работах [12,20–24] предложена теория для описания граничного трения, которая строится на представлении смазки как вязкоупругой среды. При помощи этого подхода описано термодинамическое и сдвиговое плавление. В указанных работах проведен учет флуктуаций основных параметров системы [20–22], объяснены причины гистерезиса [23,24], наблюдаемого в экспериментах [5–7], а также описан периодический прерывистый режим трения [22]. Однако такой режим в рамках модели может реализоваться только при наличии в системе флуктуаций.

В работе [25] для описания сильнонеравновесных процессов, протекающих при скольжении двух трущихся твердых тел, разделенных слоем смазки, используется подход, основанный на теории фазовых переходов Ландау [26–29]. Предложена термодинамическая теория, основанная на разложении свободной энергии системы в ряд по степеням параметра  $f$ , который является избыточным объемом [30,31], возникающим в результате формирования дефектной структуры в смазке при ее плавлении. В [25] рассматривается несимметричная модель, когда избыточный объем  $f$  растет с увеличением температуры и сдвиговых деформаций как после точки фазового перехода, так и до нее. Подобная ситуация скорее отвечает использованию в качестве смазки цепных полимерных молекул, которым сложно образовывать упорядоченные структуры [2].

Настоящая работа представляет продолжение [25], и ее целью является построение симметричной модели, в которой до точки фазового перехода параметр избыточного объема равен нулю. Поскольку в этом случае смазочный материал в твердоподобном состоянии имеет упорядоченную кристаллическую структуру, такая ситуация отвечает квазисферическим молекулам, которые также часто используются в качестве ультратонких смазок [2]. При использовании квазисферических молекул устанавливающийся прерывистый режим имеет более регулярный характер [2].

## 1. Основные уравнения

О плавлении смазок толщиной менее 10 молекулярных слоев судят по увеличению их объема [16] и коэффициента диффузии [8,16,17,32]. По-

скольку экспериментально наблюдаемой величиной из этих двух является объем, для описания состояния смазки введем параметр  $f$ , квадрату которого придадим физический смысл избыточного объема, возникающего за счет хаотизации структуры твердого тела в процессе плавления. С увеличением  $f$  растет плотность дефектов в смазке, и за счет их транспорта под действием приложенных напряжений она переходит в кинетический режим пластического течения (жидкоподобная фаза).

Запишем зависимость плотности свободной энергии  $\Phi$  от избыточного объема в форме разложения по параметру  $f$ :

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{c}{2}(\nabla f)^2 + \phi_0 f^2 - \frac{1}{4}\phi_1 f^4 + \frac{1}{6}\phi_2 f^6, \quad (1)$$

где  $\Phi_0$ ,  $c$ ,  $\phi_0$ ,  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  – константы разложения.

Зависимость от инвариантов упругих деформаций  $\varepsilon_{ij}^e$  и температуры смазки  $T$  учтем только при младших степенях разложения

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \Phi_0^* + \frac{1}{2}\lambda(\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu(\varepsilon_{ij}^e)^2, \\ \phi_0 &= \phi_0^* - \frac{1}{2}\bar{\lambda}(\varepsilon_{ii}^e)^2 - \bar{\mu}(\varepsilon_{ij}^e)^2 - \alpha T. \end{aligned} \quad (2)$$

Первый инвариант представляет след тензора деформаций  $\varepsilon_{ii}^e = \varepsilon_1^e + \varepsilon_2^e + \varepsilon_3^e$ , а второй определяется выражением [33]:

$$(\varepsilon_{ij}^e)^2 \equiv (\varepsilon_{ii}^e)^2 - 2I_2 = (\varepsilon_1^e + \varepsilon_2^e + \varepsilon_3^e)^2 - 2(\varepsilon_1^e\varepsilon_2^e + \varepsilon_1^e\varepsilon_3^e + \varepsilon_2^e\varepsilon_3^e) = (\varepsilon_1^e)^2 + (\varepsilon_2^e)^2 + (\varepsilon_3^e)^2. \quad (3)$$

Согласно (1) упругие напряжения, возникающие в смазке, определяются как [25]:

$$\sigma_{ij}^e = \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{ij}^e} = \lambda \varepsilon_{ii}^e \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}^e - \left( \bar{\lambda} \varepsilon_{ii}^e \delta_{ij} + 2\bar{\mu} \varepsilon_{ij}^e \right) f^2. \quad (4)$$

Выражение (4) можно представить в виде эффективного закона Гука [25,34]:

$$\sigma_{ij}^e = 2\mu_{\text{eff}} \varepsilon_{ij}^e + \lambda_{\text{eff}} \varepsilon_{ii}^e \delta_{ij} \quad (5)$$

с эффективными упругими параметрами<sup>1</sup>

$$\mu_{\text{eff}} = \mu - \bar{\mu} f^2, \quad (6)$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda - \bar{\lambda} f^2, \quad (7)$$

которые уменьшаются с плавлением при возрастании параметра  $f$ .

Несложно показать, что [35]:

<sup>1</sup>При  $f^2 > \mu/\bar{\mu}$  следует полагать  $\mu_{\text{eff}} = 0$ , а когда  $f^2 > \lambda/\bar{\lambda}$ , необходимо принимать  $\lambda_{\text{eff}} = 0$ .

$$\varepsilon_{ii}^e = \frac{n}{\lambda_{\text{eff}} + \mu_{\text{eff}}}, \quad (8)$$

$$(\varepsilon_{ij}^e)^2 = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\tau}{\mu_{\text{eff}}} \right)^2 + (\varepsilon_{ii}^e)^2 \right], \quad (9)$$

где  $n$ ,  $\tau$  – соответственно нормальная и касательная компоненты напряжений, действующих на смазку со стороны трущихся поверхностей<sup>2</sup>. Соотношения (8) и (9) представляют связь между компонентами тензоров и их инвариантами линейной теории упругости [33].

Запишем эволюционное уравнение для неравновесного параметра  $f$  в виде уравнения Ландау–Халатникова

$$\tau_f \dot{f} = -\frac{\partial \Phi}{\partial f}, \quad (10)$$

где введено время релаксации  $\tau_f$ . В явном виде оно запишется как

$$\tau_f \frac{\partial f}{\partial t} = -c \nabla^2 f - 2\phi_0 f + \phi_1 f^3 - \phi_2 f^5 - \frac{2n^2 (\bar{\lambda} + \bar{\mu}) f}{(\lambda_{\text{eff}} + \mu_{\text{eff}})^2}, \quad (11)$$

где появление последнего слагаемого связано с тем, что инварианты (8) и (9) зависят от параметра  $f$ .

Получим уравнение, связывающее относительную скорость сдвига трущихся поверхностей  $V_{ij}$  и возникающие в смазке упругие деформации  $\varepsilon_{ij}^e$ . Для этого воспользуемся дебаевским приближением, связывающим упругую деформацию с пластической  $\varepsilon_{ij}^{\text{pl}}$  [10]:

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{\text{pl}} = \frac{\varepsilon_{ij}^e}{\tau_\varepsilon}, \quad (12)$$

где  $\tau_\varepsilon$  – максвелловское время релаксации внутренних напряжений. Полная деформация в слое определится как [30]:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^{\text{pl}}. \quad (13)$$

Эта деформация задает скорость движения верхнего блока согласно связи [9]:

$$V_{ij} = h \dot{\varepsilon}_{ij} = h (\dot{\varepsilon}_{ij}^e + \dot{\varepsilon}_{ij}^{\text{pl}}), \quad (14)$$

где  $h$  – толщина слоя смазки. Из трех последних соотношений следует выражение для упругой компоненты сдвиговой деформации [25]:

<sup>2</sup>Сдвиговое напряжение  $\tau$  определяется из выражения (5) при  $i \neq j$ , т.е.  $\delta_{ij} = 0$ . В случае  $\mu_{\text{eff}} = 0$  слагаемое  $\tau/\mu_{\text{eff}}$  в (9) следует заменять в соответствии с (5) на  $2\varepsilon_{ij}^e$ .

$$\tau_\varepsilon \dot{\varepsilon}_{ij}^e = -\varepsilon_{ij}^e + \frac{V_{ij} \tau_\varepsilon}{h}. \quad (15)$$

Здесь для простоты рассматривается однородная система, и в соотношениях (1), (11) полагается  $\nabla \equiv 0$ .

## 2. Термодинамическое и сдвиговое плавление

Система кинетических уравнений (11), (15) с учетом определений (2), (5)–(9) является замкнутой и может быть использована для исследования кинетики плавления смазки. В данном разделе рассмотрим стационарные режимы трения, устанавливающиеся в результате эволюции системы. Согласно уравнению (15) с течением времени устанавливается стационарное значение упругой компоненты сдвиговой деформации [25]:

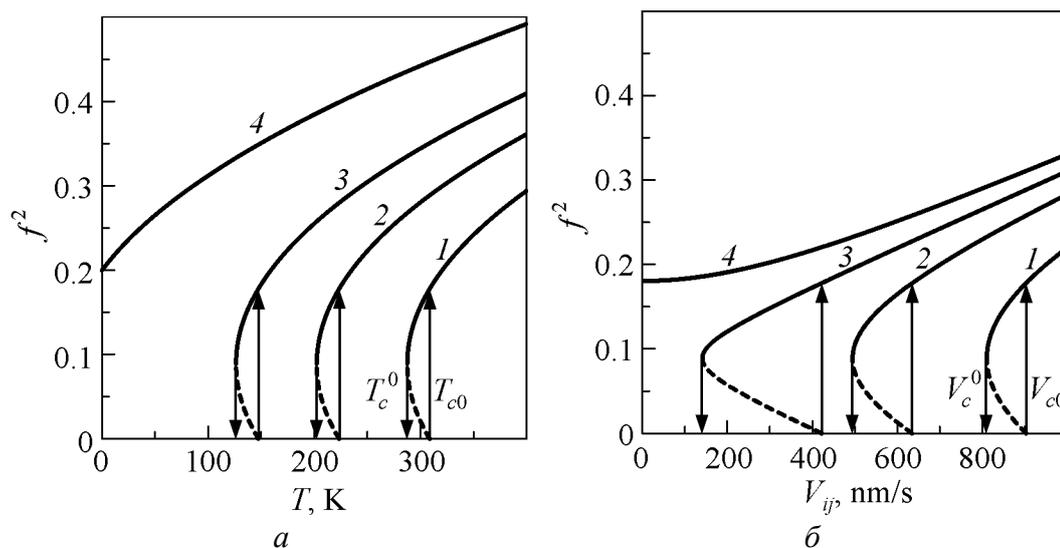
$$\varepsilon_{ij0}^e = \frac{V_{ij} \tau_\varepsilon}{h}. \quad (16)$$

Для нахождения стационарных состояний всех величин необходимо численно решить эволюционное уравнение (11), используя (2), (5)–(9) и определяя значение деформации из (16).

В экспериментах часто в качестве поверхностей трения применяют атомарно-гладкие поверхности слюды, а в роли смазки – квазисферические молекулы октаметилциклотетrasilоксана (ОМЦТС) и линейные цепные молекулы тетрадекана либо гексадекана [2,7]. Указанные эксперименты проводятся при следующих условиях: толщина смазки  $h \sim 10^{-9}$  м, площадь контакта  $A \sim 3 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>, нагрузка на верхнюю поверхность трения  $L = (2-60) \cdot 10^{-3}$  Н, что соответствует нормальным напряжениям  $n = -L/A = -(6.67-200) \cdot 10^5$  Па. Сила трения при этом составляет  $F \sim (2-40) \cdot 10^{-3}$  Н. В рамках указанных экспериментальных работ найдено, что смазка плавится при превышении температурой критического значения  $T > T_{c0} \sim 300$  К либо при скорости сдвига  $V > V_c \sim 400$  нм/с. Эти значения могут изменяться в зависимости от используемой смазки и геометрии эксперимента.

В рассматриваемой модели в соответствии с экспериментальными данными выбираются следующие значения констант теории [25]:  $\Phi_0^* = 20$  Дж/м<sup>3</sup>,  $\lambda = 2 \cdot 10^{11}$  Па,  $\bar{\lambda} = 10^8$  Па,  $\mu = 4.1 \cdot 10^{11}$  Па,  $\bar{\mu} = 4 \cdot 10^{11}$  Па,  $\phi_0^* = 185$  Дж/м<sup>3</sup>,  $\phi_1 = 570$  Дж/м<sup>3</sup>,  $\phi_2 = 3200$  Дж/м<sup>3</sup>,  $\alpha = 0.6$  Дж·К<sup>-1</sup>/м<sup>3</sup>,  $h = 10^{-9}$  м,  $\tau_f = 1$  Па·с,  $\tau_\varepsilon = 10^{-8}$  с,  $n = -7 \cdot 10^5$  Па. Отметим, что время релаксации избыточного объема  $\tau_f$  имеет размерность вязкости. Фактически это означает, что с ростом эффективной вязкости смазки время установления стационарного режима трения увеличивается.

При нулевой скорости сдвига (сдвиговые напряжения и деформации равны нулю) и температуре ниже критического значения  $T < T_{c0}$  смазка твердоподобна, а избыточный объем равен нулю (рис. 1,а, кривая 1). При температуре  $T = T_{c0}$  избыточный объем скачкообразно увеличивается, и смазка переходит

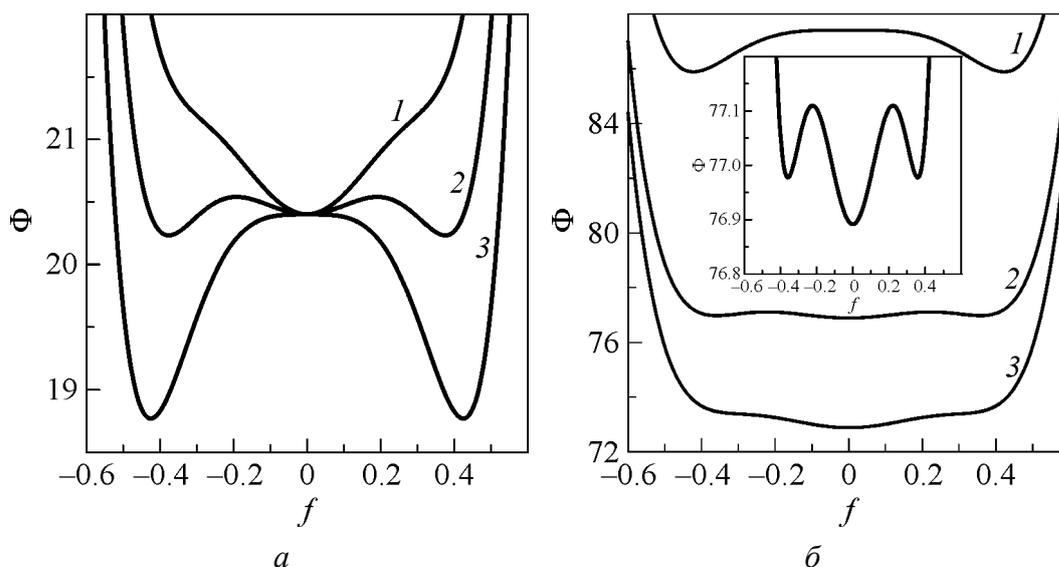


**Рис. 1.** Зависимость стационарного значения избыточного объема  $f^2$  от температуры смазки  $T$  и скорости сдвига  $V_{ij}$ : *a* – кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют фиксированным значениям скорости сдвига  $V_{ij} = 0, 800, 1100, 1550$  nm/s; *б* – кривые 1, 2, 3, 4 построены при соответствующих фиксированных температурах  $T = 200, 255, 285, 310$  К

в жидкоподобное состояние. С дальнейшим понижением температуры она затвердевает при меньшем значении  $T = T_c^0$ . При этом зависимость имеет гистерезисный характер, что соответствует фазовым переходам первого рода. Согласно рис. 1,*a* с повышением скорости сдвига смазка плавится при меньшем значении температуры. При скорости выше критического значения она вне зависимости от температуры всегда жидкоподобна (кривая 4), при этом наступает полное плавление за счет сдвига.

На рис. 2,*a* приведена зависимость плотности свободной энергии  $\Phi$  от величины  $f$  при параметрах кривой 1 на рис. 1,*a*. При малых температурах (кривая 1) реализуется один нулевой минимум потенциала (твердоподобная смазка). При повышении температуры (кривая 2) появляются два дополнительных симметричных ненулевых минимума, однако система не может перейти в соответствующее им состояние, так как эти минимумы отделены максимумами потенциала от нулевого минимума. При дальнейшем увеличении  $T$  разграничивающие максимумы исчезают (кривая 3), и смазка резко по механизму фазового превращения первого рода переходит в состояние, соответствующее ненулевому минимуму потенциала, т.е. плавится<sup>3</sup>. Если теперь понижать температуру, то при появлении нулевого минимума система снова не сможет резко перейти в соответствующее ему состояние из-за наличия разграничивающего максимума. С его исчезновением при  $T = T_c^0$  смазка скачкообразно затвердеет.

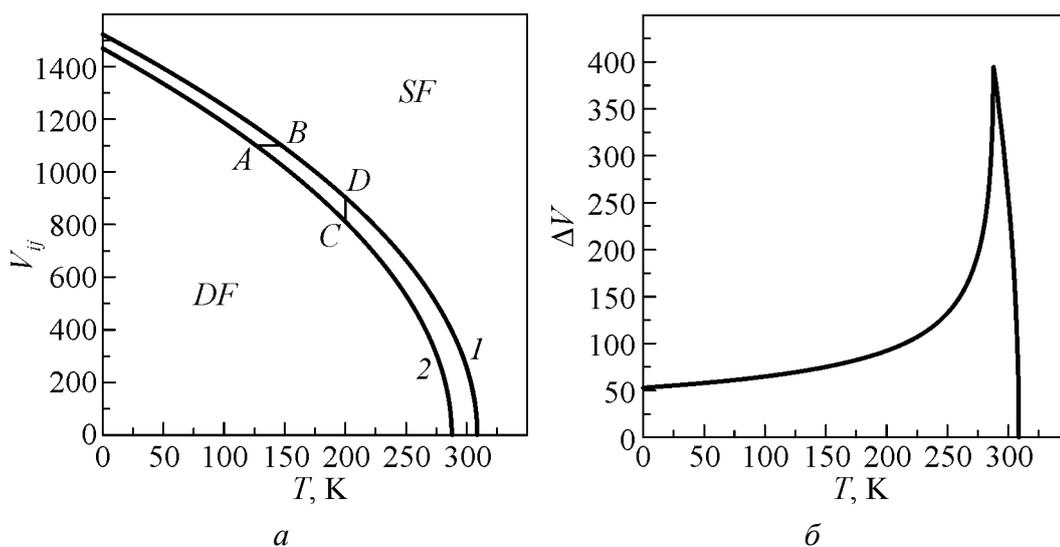
<sup>3</sup>Поскольку в модели наблюдаемой величиной является  $f^2$ , симметричные минимумы потенциала при положительном и отрицательном значении  $f$  соответствуют одному и тому же состоянию смазки.



**Рис. 2.** Зависимость плотности свободной энергии  $\Phi$  ( $I$ ) от параметра  $f$ : *a* – кривые 1, 2, 3 соответствуют температурам  $T = 280, 295, 310$  К и нулевой скорости сдвига; *б* – кривые 1, 2, 3 – скоростям сдвига  $V_{ij} = 904, 830, 800$  nm/s и температуре  $T = 200$  К, на вставке показана увеличенная средняя кривая

При превышении скоростью критического значения  $V_{c0}$  происходит плавление смазки, а когда  $V_{ij} < V_c^0$ , смазка затвердевает (см. рис. 1,б). В этом случае реализуется ситуация, схожая с поведением системы при повышении температуры (рис. 1,б), с тем отличием, что в случае сдвигового плавления с увеличением температуры смазки растет площадь фигуры, ограниченной гистерезисом. С повышением температуры смазка плавится при меньших скоростях сдвига. На рис. 2,б показан профиль свободной энергии при параметрах кривой 1 на рис. 1,б. Видно, что он аналогичен профилю энергии при плавлении смазки с повышением температуры.

На рис. 3,а приведена зависимость критической скорости плавления  $V_{c0}$  и затвердевания  $V_c^0$  смазки от температуры  $T$ . Таким образом, выше кривой  $V_{c0}$  смазка жидкоподобна, и реализуется режим жидкостного трения ( $SF$ ), соответствующий наличию двух симметричных ненулевых минимумов  $\Phi(f)$ . При значениях скорости сдвига ниже  $V_c^0$  свободная энергия имеет единственный нулевой минимум, поэтому реализуется твердоподобное состояние смазки. Между кривыми на рис. 3,а на зависимости  $\Phi(f)$  реализуются два симметричных ненулевых минимума и один нулевой (область гистерезиса на рис. 1; кривая 2 на рис. 2), т.е. состояние смазки является здесь неопределенным и зависит от начальных условий. Поскольку любая экспериментальная система неоднородна, в этой области скорее будет существовать смесь из жидко- и твердоподобной фаз, однако для описания формирования таких фаз необходимо учитывать градиентные вклады, что выходит за рамки настоящей работы.



**Рис. 3.** Температурные зависимости критических скоростей сдвига трущихся поверхностей  $V_{ij}$  (а) и ширины гистерезиса  $\Delta V = V_{c0} - V_c^0$  (б): а: кривые 1, 2 – критические скорости соответственно плавления  $V_{c0}$  и затвердевания  $V_c^0$ ; отрезки  $AB$ ,  $CD$  – ширина гистерезиса соответственно по температуре и по скорости

Согласно рис. 3,а с ростом температуры обе критические скорости уменьшаются, пока не станут равными нулю и не наступит полное термодинамическое плавление. Отметим, что смазка плавится даже при нулевой температуре  $T$ , если скорость сдвига превышает критическое значение (граница области  $SF$  на оси ординат). Согласно указанному выше рис. 3,а представляет фазовую диаграмму с двумя стационарными режимами трения. Расстояние между кривыми на рисунке по горизонтали при постоянной скорости (отрезок  $AB$ ) представляет ширину гистерезиса, который реализуется на рис. 1,а, а расстояние по вертикали при  $T = \text{const}$  (отрезок  $CD$ ) задает ширину гистерезиса на рис. 1,б. Из рис. 3,а следует, что ширина гистерезиса от температуры (отрезок  $AB$ ) при изменении скорости остается постоянной, в то время как гистерезис от скорости (отрезок  $CD$ ) при повышении температуры становится значительно шире по сравнению с малыми температурами. Этот факт отражен на рис. 1. Отметим, что рис. 3,а можно также интерпретировать как зависимость критических температур  $T_{c0}$  и  $T_c^0$  от скорости сдвига  $V_{ij}$ .

На рис. 3,б приведена зависимость ширины гистерезиса, показанного на рис. 1,б, от температуры. Указанная зависимость получена при перемещении отрезка  $CD$  на рис. 3,а вдоль оси  $T$ . Практически во всем диапазоне температур ширина петли гистерезиса увеличивается. Ее резкое уменьшение до нуля обусловлено тем, что согласно рис. 3,а критическая скорость  $V_c^0$  принимает нулевое значение при меньших температурах, чем  $V_{c0}$ , и после этого момента  $V_c^0$  следует полагать равной нулю. Таким образом, пик на рис. 3,б соответствует температуре, при которой скорость  $V_c^0$  обращается в нуль. При

такой температуре в случае плавления смазка уже не может затвердеть за счет понижения скорости (согласно рис. 3,а при  $V_c^0 = 0$  система не может попасть в область  $DF$ , однако она может изначально находиться в промежуточной области и при этом быть твердоподобной до значения скорости  $V_{ij} < V_{c0}$ ). Значение температуры на рис. 3,б, при которой ширина гистерезиса становится нулевой, отвечает ситуации, когда смазка жидкоподобна при любых скоростях сдвига (согласно рис. 3,а система в этом случае всегда находится в области жидкостного трения  $SF$ ). Расчет зависимости ширины гистерезиса по температуре  $\Delta T = T_{c0} - T_c^0$  от скорости  $V_{ij}$  показывает, что она остается постоянной при всех скоростях и в области рассматриваемых параметров  $\Delta T \approx 21$  К, однако за исключением скоростей, при которых температура  $T_c^0$  равна нулю. Здесь, как и в случае, показанном на рис. 3,б, ширина гистерезиса с повышением скорости монотонно обращается в нуль (рис. 3.а).

### 3. Сила трения

В экспериментальных работах часто приводятся зависимости силы трения от скорости сдвига, толщин слоев смазок, нормального давления [1–3,5–7]. В этом разделе проанализируем влияние на силу трения температуры смазки, скорости сдвига, а также давления.

В смазке, помимо упругих  $\sigma_{ij}^e$ , возникают также и вязкие  $\sigma_{ij}^{\text{visc}}$  напряжения. Полное напряжение в слое является суммой этих двух вкладов

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^e + \sigma_{ij}^{\text{visc}}. \quad (17)$$

Полная сила трения определяется стандартным образом:

$$F_{ij} = \sigma_{ij} A, \quad (18)$$

где  $A$  – площадь контактирующих поверхностей. Вязкие напряжения в слое даются формулой [9]:

$$\sigma_{ij}^{\text{visc}} = \frac{\eta_{\text{eff}} V_{ij}}{h}, \quad (19)$$

где  $\eta_{\text{eff}}$  – эффективная вязкость, которая находится только экспериментально. Для граничной смазки можно использовать простую аппроксимацию [9,36]:

$$\eta_{\text{eff}} = k(\dot{\epsilon}_{ij})^\gamma, \quad (20)$$

где  $k$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^{\gamma+1}$ ) – коэффициент пропорциональности. Причем для ньютоновских жидкостей  $\gamma = 0$ , для псевдопластических  $\gamma < 0$ , а для дилатантных  $\gamma > 0$  [36]. С учетом (14), (20) выражение для вязких напряжений (19) запишется в виде

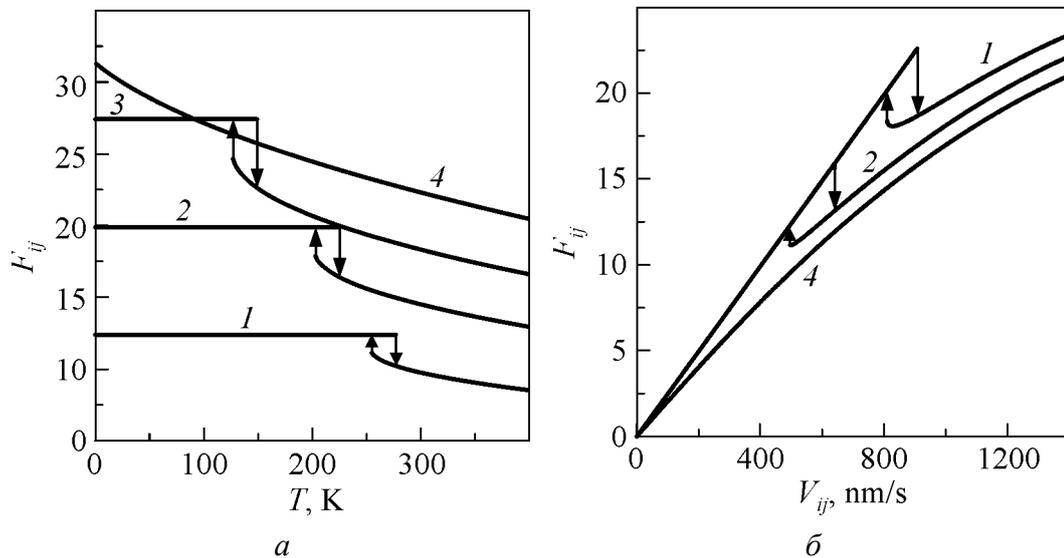
$$\sigma_{ij}^{\text{visc}} = k \left( \frac{V_{ij}}{h} \right)^{\gamma+1} \quad (21)$$

После подстановки (17) и (21) в (18) получим окончательное выражение для силы трения [25]:

$$F_{ij} = \left[ \sigma_{ij}^e + k \left( \frac{V_{ij}}{h} \right)^{\gamma+1} \right] A, \quad (22)$$

где  $\sigma_{ij}^e$  задается формулой (5) при  $i \neq j$ .

Зависимость (22) показана на рис. 4. Все кривые на рис. 4,а соответствуют параметрам кривых на рис. 1,а, кроме кривой 1. Это связано с тем, что на рис. 1,а кривая 1 построена при нулевой скорости сдвига, а в состоянии покоя сила трения равна нулю. Кривые рис. 4,б все соответствуют параметрам кривых на рис. 1,б. Здесь третья кривая не приведена, чтобы не загромождать рисунок.



**Рис. 4.** Зависимость силы трения  $F_{ij}$  от скорости сдвига  $V_{ij}$  и температуры смазки  $T$  при  $\gamma = 2/3$ ,  $A = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$ ,  $k = 1 \text{ Па} \cdot \text{с}^{5/3}$ : а – кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют постоянным значениям скорости сдвига  $V_{ij} = 500, 800, 1100$  и  $1550 \text{ нм/с}$ ; б – кривые 1, 2, 4 соответствуют фиксированным значениям температуры  $T = 200, 255$  и  $310 \text{ К}$

Рис. 4,а иллюстрирует тот факт, что при  $T > T_{c0}$  с повышением температуры сила трения уменьшается. Это происходит, поскольку увеличивается значение параметра  $f$ , а с его ростом уменьшается эффективный модуль сдвига  $2\mu_{\text{eff}}$  (6), что приводит к снижению значения упругой компоненты сдвиговых напряжений (5) и соответственно к меньшему значению силы трения (22). Когда смазка находится в твердоподобном состоянии, сила трения от температуры не зависит, поскольку в рамках рассматриваемой модели при этом реализуется стационарное значение  $f = 0$ . На зависимостях на-

блюдается гистерезис, так как при фазовом переходе модуль сдвига (6) изменяется скачкообразно. При параметрах кривой 4 смазка всегда жидкоподобна, и сила трения уменьшается с ростом температуры за счет уменьшения модуля сдвига (разжижения смазки).

Рис. 4,б демонстрирует несколько иное поведение. Здесь согласно (22) при малых скоростях сдвига смазка твердоподобна, и значение  $\sigma_{ij}^e$  велико, реализуется сухое трение. Повышение скорости в режиме сухого трения приводит к росту обеих компонент силы трения (22), которая быстро увеличивается. Причем упругая составляющая силы трения в этом режиме растет за счет увеличения упругой компоненты деформации согласно (16) при постоянном значении модуля сдвига, так как  $f = 0$ . При дальнейшем повышении скорости смазка плавится, и упругие сдвиговые напряжения (5) существенно уменьшаются, что приводит к резкому снижению полной силы трения. С дальнейшим увеличением скорости значение  $F_{ij}$  возрастает. Согласно кривой 4 в жидкоподобном состоянии сила трения (22) растет за счет увеличения скорости. Отметим, что результаты, представленные на рис. 4,б, качественно совпадают с новой картой трения для граничного режима, полученной в работе [9] при обобщении экспериментальных данных.

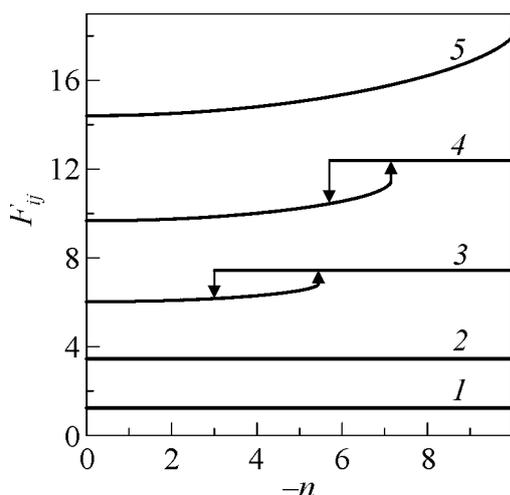


Рис. 5. Зависимость силы трения  $F_{ij}$  от нормального давления на поверхности трения  $-n$  при параметрах рис. 4 и температуре  $T = 305$  К. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют постоянным значениям скоростей сдвига  $V_{ij} = 50, 140, 300, 500$  и  $800$  nm/s

На рис. 5 приведена рассчитанная зависимость силы трения от нормальных внешних напряжений  $n$ , действие которых направлено на сжатие трущихся поверхностей. Согласно кривым 1, 2 при малых скоростях сдвига смазка в выбранном диапазоне напряжений твердоподобна, что обеспечивает постоянное значение силы трения. Кривые 3, 4 показывают, что в промежуточном диапазоне скоростей сдвига смазка при малом значении нормального давления жидкоподобна, а дальнейшее сдавливание поверхностей приводит к ее затвердеванию и увеличению полной силы трения. При больших скоростях сдвига (кривая 5) смазка в рассматриваемом диапазоне нагрузок на верхнюю поверхность трения всегда жидкоподобна. Подобная зависимость приведена в [9].

### Заключение

Предложенная теория позволяет описать эффекты, наблюдаемые при плавлении ультратонкой пленки смазки в режиме граничного трения. Рас-

смотрены как обычный случай термодинамического плавления за счет повышения температуры, так и сдвиговое плавление за счет разупорядочения под действием приложенных внешних напряжений. Показано, что эти два процесса связаны. Например, при высокой температуре поверхностей трения сдвиговое плавление наступает при меньшем значении скорости сдвига (сдвиговых напряжений), а при еще большем увеличении температуры смазка плавится даже при нулевой скорости сдвига (наступает термодинамическое плавление).

Также рассмотрена зависимость силы трения от скорости сдвига, температуры и давления, приложенного к трущимся поверхностям. Это основные факторы, исследуемые экспериментально. Поскольку модель является количественной, ее модификации могут использоваться для описания конкретных экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (грант Ф28/443-2009).

1. *B.N.J. Persson*, Sliding friction. Physical principles and applications, Springer-Verlag, Berlin (2000).
2. *H. Yoshizawa, Y.-L. Chen, J. Israelachvili*, J. Phys. Chem. **97**, 4128 (1993); *H. Yoshizawa, J. Israelachvili*, J. Phys. Chem. **97**, 11300 (1993).
3. *E.D. Smith, M.O. Robbins, M. Cieplak*, Phys. Rev. **B54**, 8252 (1996).
4. *R.G. Horn, D.T. Smith, W. Haller*, Chem. Phys. Lett. **162**, 404 (1989).
5. *A.L. Demirel, S. Granick*, J. Chem. Phys. **109**, 6889 (1998).
6. *G. Reiter, A.L. Demirel, J. Peanasky, L.L. Cai, S. Granick*, J. Chem. Phys. **101**, 2606 (1994).
7. *J. Israelachvili*, Surf. Sci. Rep. **14**, 109 (1992).
8. *M.L. Gee, P.M. McGuiggan, J.N. Israelachvili*, J. Chem. Phys. **93**, 1895 (1990).
9. *G. Luengo, J. Israelachvili, S. Granick*, Wear **200**, 328 (1996).
10. *В.Л. Понов*, ЖТФ **71**, 100 (2001).
11. *J.M. Carlson, A.A. Batista*, Phys. Rev. **E53**, 4153 (1996).
12. *A.V. Khomenko, O.V. Yushchenko*, Phys. Rev. **E68**, 036110 (2003).
13. *A.E. Filippov, J. Klafter, M. Urbakh*, Phys. Rev. Lett. **92**, 135503 (2004).
14. *Z. Tshiprut, A.E. Filippov, M. Urbakh*, Phys. Rev. Lett. **95**, 016101 (2005).
15. *E.A. Brener, V.I. Marchenko*, JETP Lett. **76**, 211 (2002).
16. *O.M. Braun, A.G. Naumovets*, Surf. Sci. Rep. **60**, 79 (2006).
17. *A.V. Khomenko, N.V. Prodanov*, Cond. Matt. Phys. **11**, 615 (2008).
18. *N.V. Prodanov, A.V. Khomenko*, Surf. Sci. **604**, 730 (2010).
19. *A.V. Khomenko, N.V. Prodanov*, Carbon **48**, 1234 (2010).
20. *А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко*, ЖТФ **77**, 137 (2007).
21. *A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko*, FNL **7**, L111 (2007).
22. *А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко*, ЖТФ **80**, 27 (2010).
23. *А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко*, ФТТ **49**, 886 (2007).

24. *A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko*, Phys. Lett. **A366**, 165 (2007).
25. *Я.А. Ляшенко, А.В. Хоменко, Л.С. Метлов*, ЖТФ **80**, 120 (2010).
26. *Л.С. Метлов*, Металлофиз. новейшие технол. **29**, 335 (2007).
27. *Л.С. Метлов*, Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 1353 (2008).
28. *А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко, Л.С. Метлов*, Металлофиз. новейшие технол. **30**, 859 (2008).
29. *Л.С. Метлов*, Деформация и разрушение материалов № 2, 40 (2007).
30. *A. Lemaître, J. Carlson*, Phys. Rev. **E69**, 061611 (2004).
31. *A. Lemaître*, Phys. Rev. Lett. **89**, 195503 (2002).
32. *P.A. Thompson, G.S. Grest, M.O. Robbins*, Phys. Rev. Lett. **68**, 3448 (1992).
33. *Л.М. Качанов*, Основы теории пластичности, Наука, Москва (1969).
34. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теория упругости, URSS, Москва (2003).
35. *Л.С. Метлов, А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко, С.Н. Чепульский*, Журнал нано- и электронной физики **2**, № 2, 79 (2010).
36. *И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев*, Молекулярные механизмы вязкости жидкости и газа. Ч. 1. Основные понятия, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва (2005).

*Я.О. Ляшенко, О.В. Хоменко, Л.С. Метлов*

## ГИСТЕРЕЗИСНІ ЯВИЩА МЕЖЕВОГО ТЕРТЯ

Розвинено модель межового тертя, що описує поведінку ультратонкої плівки мастила. Враховано плавлення при підвищенні температури мастила, а також за рахунок дії прикладених напружень (зсувне плавлення). Отримано вираз для повної сили тертя, що враховує в'язку та пружну складові напружень. Проаналізовано залежності сили тертя від відносної швидкості зсуву поверхонь, що труться, температури шару мастила та прикладеного до поверхонь тиску. Побудовано фазову діаграму з областями рідинного та сухого тертя, на якій також реалізується неоднозначна область, де стан мастила залежить від початкових умов. В цій області можливе виникнення переривчастого режиму тертя.

**Ключові слова:** мастило, нерівноважні процеси, ефект stick-slip, межеве тертя, фазова діаграма, зсувне плавлення

*I.A. Lyashenko, A.V. Khomenko, L.S. Metlov*

## HYSTERESIS PHENOMENA OF BOUNDARY FRICTION

A model of boundary friction describing behavior of an ultrathin lubricant film is developed. Melting at growth of lubricant temperature and also due to the action of applied stress (shear melting) is considered. Expression for total friction force with viscous and elastic components of stresses is obtained. Dependences of friction force on relative velocity of shear of rubbing surfaces, temperature of lubricant layer, and pressure applied to surfaces are analyzed. The phase diagram with domains of sliding and dry friction is built, where the ambiguous region is also realized with the lubricant state depending on the initial conditions. In this domain, arising of stick-slip mode of friction is possible.

**Keywords:** lubricant, nonequilibrium processes, stick-slip effect, boundary friction, phase diagram, shear melting

**Fig. 1.** Dependence of stationary value of excess volume  $f^2$  (dimensionless quantity) on temperature of lubricant  $T$  and velocity of shear  $V_{ij}$ :  $a$  – curves 1, 2, 3, 4 correspond to the velocities of shear  $V_{ij} = 0, 800, 1100, 1550$  nm/s;  $b$  – curves 1, 2, 3, 4 were obtained at temperatures  $T = 200, 255, 285, 310$  K

**Fig. 2.** Dependence of free energy density  $\Phi(I)$  on parameter  $f$ :  $a$  – curves 1, 2, 3 correspond to the temperatures  $T = 280, 295, 310$  K and zero velocity of shear;  $b$  – curves 1, 2, 3 correspond to the velocities of shear  $V_{ij} = 904, 830, 800$  nm/s and temperature  $T = 200$  K, the middle curve in the inset is shown at a larger scale

**Fig. 3.** Temperature dependences of critical shear velocities of rubbing surfaces  $V_{ij}$  ( $a$ ) and hysteresis width  $\Delta V = V_{c0} - V_c^0$  ( $b$ ):  $a$ : curves 1, 2 are critical velocities of melting  $V_{c0}$  and solidification  $V_c^0$ ; sections  $AB, CD$  depict the width of hysteresis in temperature and velocity, respectively

**Fig. 4.** Dependence of friction force  $F_{ij}$  on shear velocity  $V_{ij}$  and lubricant temperature  $T$  at  $\gamma = 2/3, A = 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2, k = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{5/3}$ :  $a$  – curves 1, 2, 3, 4 correspond to the stationary values of shear velocity  $V_{ij} = 500, 800, 1100$  and  $1550$  nm/s;  $b$  – curves 1, 2, 4 correspond to the stationary values of temperature  $T = 200, 255$  и  $310$  K

**Fig. 5.** Dependence of friction force  $F_{ij}$  on normal pressure to the friction surface  $-n$  with parameters of Fig. 4 and temperature  $T = 305$  K. Curves 1, 2, 3, 4, 5 correspond to the stationary values of shear velocity  $V_{ij} = 50, 140, 300, 500$  and  $800$  nm/s

PACS: 61.72.Hh, 61.72.Lk

С.Н. Самсоненко

## ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ КОМПАКТОВ

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

*Определена концентрация дислокационных акцепторных центров (ДАЦ) из общего спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), обусловленного дефектами с примесным азотом и ненасыщенными углеродными связями. Установлено, что концентрация ДАЦ возрастает с повышением температуры спекания поликристаллических алмазных компактов (ПАК). При температурах выше 1870 К концентрация ДАЦ убывает, а электрическая проводимость увеличивается. Предполагается, что на дислокационную проводимость ПАК накладывается иной механизм. Это может быть фрактальный механизм, обусловленный порами с проводящим графитом.*

**Ключевые слова:** поликристаллические алмазные компакты, ЭПР, дислокация, электрическая проводимость, дислокационные акцепторные центры

### 1. Введение

В настоящее время в электронике ПАК применяются в качестве теплоотводов, что очень важно для силовой электроники, СВЧ и компьютерной техники. На основе ПАК разрабатываются резисторы со стабильными линейными характеристиками. Однако современную электронику интересуют и нелинейные резисторы с симметричными вольт-амперными характеристиками (ВАХ) для управления импульсами напряжения различной полярности. Их роль выполняют варисторы, создаваемые на основе оксидов и карбидов различных элементов, но наличие в них ионов приводит к быстрому старению и деградации при разрядах, которые разогревают материал и выводят их из строя. На этом основании ПАК представляют интерес для электронной техники, так как они состоят из ковалентного вещества – алмаза, который обладает большой теплопроводностью и высоким напряжением пробоя.

Поскольку образцы ПАК изготавливают путем спекания алмазных частиц при высоких (1270–2070 К) температурах и под действием высоких (5–10 GPa) давлений, алмазные частицы подвергаются пластической деформации [1]. Это приводит к образованию в них большого количества дислокаций, которые в полупроводниковых алмазах типов Ib и Ic формируют их электронные свой-

ства [2,3]. Поэтому в соответствии с [4,5] мы провели для алмаза расчет энергетического спектра дислокаций с краевой компонентой [6]. В этой работе установлено, что дислокации образуют свою подсистему энергетических уровней, расположенных в запрещенной зоне так называемого алмаза-матрицы и локализованных вдоль осей дислокаций. Получены разрешенные уровни энергии, обусловленные электронами на растянутых углеродных связях в ядре дислокаций, поперечное сечение которого примерно определяется радиусом  $r_0 \approx 10 \text{ \AA}$ . Периодичность расположения атомов углерода внутри указанного сечения ядра отсутствует, но сохраняется вдоль осей дислокаций. Последнее приводит к трансформации отдельных дислокационных уровней в разрешенные дислокационные полосы энергий. Кроме этого, ненасыщенные углеродные связи в ядре дислокаций с краевой компонентой согласно Шокли образуют электрически активные центры акцепторного типа, которые мы назвали дислокационными акцепторными центрами. Они одновременно являются парамагнитными центрами с  $g$ -фактором в интервале значений 2.0026–2.0040 [7,8].

Так как при изготовлении компактов возникают дислокации, образующие парамагнитные ДАЦ, они доступны изучению методом ЭПР.

В настоящей работе проводится исследование ЭПР от ненасыщенных углеродных связей в ПАК и определена доля ненасыщенных углеродных связей, образующих ДАЦ, которые ответственны за формирование электронных свойств алмазной керамики.

## 2. Техника эксперимента и полученные результаты

Поликристаллические алмазные компакты изготавливали из алмазного порошка, синтезированного из графита. Для получения различных групп образцов использовали алмазный порошок с размерами частиц 3/2, 14/10, 28/20 и (3/2 + 28/20)  $\mu\text{m}$ , который после обдавливания при комнатной температуре спекали при температурах 1470, 1670, 1870 и 2070 К и давлении 5.5 GPa.

Изготовленные образцы имели цилиндрическую форму диаметром 3–3.5 mm и высотой 2–3 mm.

После спекания образцы механически очищали путем шлифования алмазным порошком с размерами частиц 1/0  $\mu\text{m}$ , после чего их кипятили в хлорной кислоте в течение 6 h, промывали дистиллированной водой и просушивали.

В работе использовали стандартные ЭПР-спектрометры РЭ1301 и ПС-100Х. Запись спектров ЭПР проводили при комнатной температуре. Образцы для ЭПР-исследований представляли собой фрагменты ПАК. После взвешивания образцов рассчитывали количество спинов на 1 g.

В качестве реперных сигналов использовали 3 и 4 компоненты сверхтонкой структуры спектра ЭПР от ионов марганца в окиси магния.

На рис. 1,а приведен спектр ЭПР одного из образцов ПАК. Он состоит из спектра ЭПР от дефектов с примесным азотом, включающего три компоненты сверхтонкой структуры на ядрах азота ( $I = \pm 1$  и  $I = 0$ ), и спектра ЭПР от ненасыщенных углеродных связей [9,10]. На рис. 1,б представлен спектр ЭПР только от ненасыщенных углеродных связей.

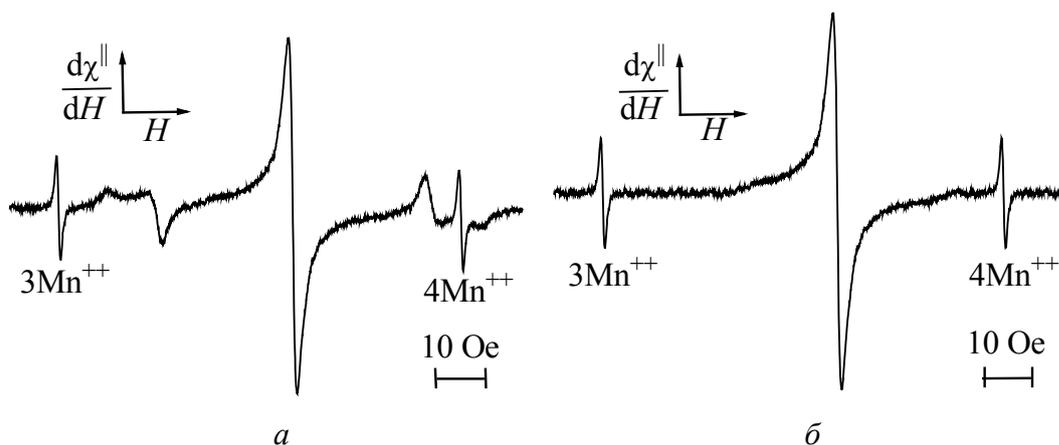


Рис. 1. Спектры ЭПР в образцах ПАК: *a* – от дефектов с примесным азотом и от ненасыщенных углеродных связей, *б* – только от ненасыщенных углеродных связей

Методом дифракции рентгеновских лучей была определена плотность дислокаций в образцах ПАК [2,11]. В таблице приведена зависимость плотности дислокаций в образцах ПАК, изготовленных из алмазного порошка с размером частиц 3/2  $\mu\text{m}$ , от температуры спекания.

Таблица

Зависимость параметров ПАК от температуры спекания

| Температура спекания, К | Плотность дислокаций, $\text{cm}^{-2}$ | Общая концентрация спинов, не связанных с азотом, $\text{cm}^{-3}$ | Концентрация ДАЦ, $\text{cm}^{-3}$ | Отношение концентрации ДАЦ к общему содержанию спинов |
|-------------------------|--|--|------------------------------------|---|
| 300 (обдавливание)      | $6 \cdot 10^{10}$                      | –  | $3.2 \cdot 10^{17}$                | –   |
| 1470                    | $1.1 \cdot 10^{11}$                    | $1.2 \cdot 10^{19}$  | $4.4 \cdot 10^{17}$                | 0.04  |
| 1670                    | $3.2 \cdot 10^{11}$                    | $2.1 \cdot 10^{19}$  | $1.3 \cdot 10^{18}$                | 0.06  |
| 1870                    | $5.7 \cdot 10^{11}$                    | $2.4 \cdot 10^{19}$  | $2.3 \cdot 10^{18}$                | 0.09  |
| 2070                    | $6.5 \cdot 10^{11}$                    | $2.6 \cdot 10^{19}$  | $2.6 \cdot 10^{18}$                | 0.1   |

### 3. Обсуждение результатов

Образцы ПАК имеют сложное строение. Они состоят из случайно ориентированных в пространстве макроскопических кристаллитов. Каждый кристаллит представляет собой мозаичный монокристалл, состоящий из блоков мозаики с размерами примерно от 100 до 600  $\text{\AA}$ . Эти блоки из-за малой анизотропии алмаза являются областями когерентного рассеяния, размеры которых также определяли по результатам рентгенодифракционных исследований ПАК.

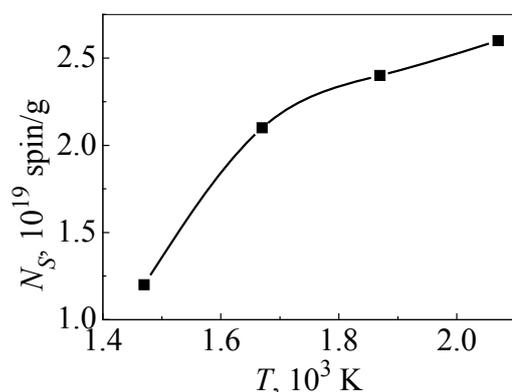
Границы между блоками мозаики состоят из рядов дислокаций. В алмазе наиболее устойчивы к нагреву частичные 60-градусные дислокации с самой большой энергией Пайерлса–Набарро. Такие дислокации в веществах со структурой алмаза образуют, как правило, ДАЦ, которые одновременно яв-

ляются парамагнитными центрами. Этот факт очень важен при изучении электронных свойств ПАК.

Но синтетические алмазы, из которых изготавливают компакты, содержат большое количество так называемых «азотных» парамагнитных центров. Их спектр ЭПР, имеющий  $g = 2.0024$  [9], накладывается на спектр ЭПР от ненасыщенных углеродных связей в ядре дислокаций. Поэтому в работе [10] было показано, что большая часть «азотных» центров была скомпенсирована путем введения в исходную шихту примесного алюминия ( $\sim 1\%$ ). В результате в отдельных кристалликах был получен спектр ЭПР от «азотного» центра с очень узкой ( $\sim 0.3$  Ое) линией и известным  $g$ -фактором. Из этих алмазов были отобраны образцы и пластически деформированы в камере высоких давлений при температурах и давлениях, близких к условиям образования ПАК. В результате такой деформации в отдельных кристалликах появился новый спектр с шириной линии 2–3 Ое. Он наложился на «азотный» спектр ЭПР. По значению его  $g$ -фактора был определен  $g$ -фактор ненасыщенных углеродных связей:  $g = 2.0027 \pm 0.0005$  [9].

Спектр ЭПР от ненасыщенных углеродных связей также является сложным, он состоит из спектров ЭПР от ненасыщенных связей в ядрах дислокаций и в межкристаллитных границах. В настоящей работе проводится разделение сигналов ЭПР от ДАЦ и от межкристаллитных границ.

На основе результатов исследования анизотропии вторых моментов формы линии от парамагнитных ДАЦ в природных полупроводниковых алмазах типа Ic было установлено, что расстояние между парамагнитными центрами вдоль кристаллографических осей  $\langle 110 \rangle$  составляет 20–30 Å, а эти направления совпадают с осью 60-градусных дислокаций. Оценка показала, что на дислокации длиной 1 см может располагаться  $\sim 4 \cdot 10^6$  ДАЦ. Умножив это значение на плотность дислокаций, возникающих при температурах спекания ПАК, находим приближенное значение концентрации ДАЦ для каждой температуры спекания (таблица).



**Рис. 2.** Зависимость общей концентрации спинов от ненасыщенных углеродных связей при различных температурах спекания ПАК

Из таблицы и рис. 2 видно, что отношение концентрации парамагнитных ДАЦ к общей концентрации спинов при температурах спекания до 1870 К в ПАК указывает на дислокационную электрическую проводимость. Начиная с температуры  $\sim 1900$  К рост концентрации ДАЦ замедляется до температур 2070 К и выше, а электропроводность продолжает расти (уменьшается удельное сопротивление образцов). Согласно [12,15] при температурах выше  $\sim 2200$  К происходит внутренняя

графитизация, образуется фрактальная структура ПАК: графитизированные поры, вставленные в изолирующую матрицу алмаза. Это приводит к тому, что в области высоких температур к дислокационной проводимости добавляется фрактальная [13,14]. В этом случае электропроводность слабо зависит от плотности дислокаций, а увеличивается за счет перехода к фрактальному режиму проводимости.

#### 4. Заключение

В результате проведенной работы установлено, что:

- в ПАК концентрация парамагнитных ДАЦ составляет 0.04–0.1 от общего числа парамагнитных центров;
- плотность дислокаций возрастает с повышением температуры спекания образцов ПАК от 1470 до 1870 К;
- в интервале температур спекания от 1870 до 2470 К рост концентрации ДАЦ замедляется при увеличении электропроводности ПАК, что может быть обусловлено наложением на дислокационную проводимость фрактального механизма проводимости.

Таким образом, для управления механизмом формирования дислокационной проводимости образцов ПАК алмазные порошки следует спекать в интервале температур от 1470 до 1870 К.

Автор выражает благодарность за помощь и поддержку в работе Н.Д. Самсоненко, Н.И. Носанову, В.В. Каширину.

1. *Физические свойства алмаза*. Справочник, Н.В. Новиков (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
2. *N.D. Samsonenko, Z.I. Kolupaeva, S.N. Samsonenko, V.N. Varyukhin, J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 5303 (2006).
3. *A.R. Lang*, in: *The Properties of Diamond*, J.E. Field (ed.), Academic Press, London, NY, San Francisco (1979).
4. *В.Л. Бонч-Бруевич, В.Б. Гласко, ФТТ* **3**, 36 (1961).
5. *I. Alstrup, S. Marklund, Phys. Status Solidi* **B80**, 301 (1977).
6. *Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазе*, ИСМ АН УССР, Киев (1986).
7. *M.D. Bell, W.J. Leivo, J. Appl. Phys.* **38**, 337 (1967).
8. *С.Н. Самсоненко, Н.Д. Самсоненко, Вісник Донецького державного університету, Сер. А: Природничі науки вип. 1*, 78 (2010).
9. *W.V. Smith, P.P. Sorokin, S.L. Gelles, C.J. Lacher, Phys. Rev.* **115**, 1546 (1959).
10. *В.Н. Варюхин, Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко, С.Н. Самсоненко, И.В. Сельская, ФТВД* **11**, № 2, 7 (2001).
11. *N.D. Samsonenko, S.N. Samsonenko, Z.I. Kolupaeva, Functional Materials* **14**, 212 (2007).

12. *Синтез* сверхтвердых материалов, Н.В. Новиков (ред.), Наукова думка, Киев (1987), т. 1.
13. А.А. Снарский, К.В. Слипченко, И.В. Безсуднов, Письма в ЖТФ **23**, № 24, 35 (1997).
14. А. Дзедзиц, А.А. Снарский, С.И. Буда, ЖТФ **70**, вып. 3, 48 (2000).
15. А.А. Шульженко, В.А. Шишкин, А.А. Бочечка, Поликристаллические материалы на основе алмаза, Наукова думка, Киев (1986).

*С.М. Самсоненко*

### ВНУТРІШНЯ СТРУКТУРА І ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ АЛМАЗНИХ КОМПАКТІВ

Визначено концентрацію дислокаційних акцепторних центрів (ДАЦ) із спільного спектру електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), обумовленого дефектами з домішковим азотом і ненасиченими вуглецевими зв'язками. Встановлено, що концентрація ДАЦ збільшується із зростанням температури спікання полікристалічних алмазних компактів (ПАК). При температурах вище 1870 К концентрація ДАЦ убиває, а електрична провідність збільшується. Передбачається, що на дислокаційну електричну провідність ПАК накладається інший механізм. Це може бути фрактальний механізм, обумовлений порами з електропровідним графітом.

**Ключові слова:** полікристалічні алмазні компакти, ЕПР, дислокація, електрична провідність, дислокаційні акцепторні центри

*S.N. Samsonenko*

### INTERNAL STRUCTURE AND ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND COMPACTS

The concentration of the dislocation acceptor centers (DAC) was defined from a common electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum conditioned by defects with nitrogen impurity and by non-saturated carbon bonds. It was established that the concentration of the DAC's increases with the growth of the sintering temperature of polycrystalline diamond compacts (PDC). At the temperature higher than 1870 K, DAC's concentration decreases and electrical conductivity increase. It was assumed that another mechanism superimposes the dislocation conductivity of PDC. It may be the fractal mechanism conditioned by pores with conductive graphite.

**Keywords:** polycrystalline diamond compacts, EPR, dislocation, electrical conductivity, dislocation acceptor centers

**Fig. 1.** EPR spectra in PDC samples: *a* – generated by defects with nitrogen impurity, *b* – generated only by the broken carbon bonds

**Fig. 2.** The dependence of the total spin concentration on the broken carbon bonds at various temperatures of the PDC sintering

PACS: 61.82.Fk, 62.20.-x, 81.40.Lm

А.Р. Велиханов

## О ВЛИЯНИИ ТОКА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Институт физики Дагестанского научного центра РАН  
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия  
E-mail: art677@mail.ru

*Показано, что протекание электрического тока плотностью  $j \sim 10^4 - 10^5$  А/см<sup>2</sup> через полупроводник со значительной концентрацией дефектов приводит к существенному увеличению пластической деформации в результате локального перегрева образца в области дефектов.*

**Ключевые слова:** пластическая деформация, монокристаллы кремния, ток высокой плотности, полупроводники

Низкая пластичность кремния обусловлена направленным типом химических связей [1]. Известны различные способы, приводящие к повышению пластичности кремния. Методом дифракции синхротронного излучения американскими учеными в национальной лаборатории Брукхевена (США) изучена пластическая деформация монокристаллов кремния при всестороннем гидростатическом сжатии до 5 GPa и низких относительно  $T_{\text{melt}}$  температурах от комнатной до 425°C [2]. В условиях горячей пластической деформации (ПД) при одноосном сжатии до 0.3 GPa пластичность кремния, близкая к металлической, наблюдаемая в работе [3], наступала при температуре  $0.5T_{\text{melt}}$ .

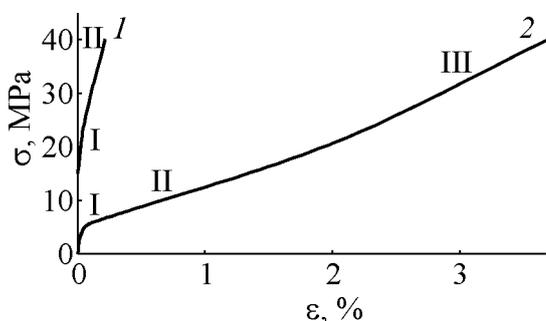
Поскольку за пластичность ответственны именно дефекты, то естественно предположить, что воздействие электрического тока может эффективно изменять характер пластического течения кристаллов. Этим объясняется большой интерес, проявленный исследователями к проблеме электропластического эффекта. Ранее установлено наличие явления резкого снижения сопротивления металла деформированию и повышению его пластичности при воздействии током высокой плотности  $\sim 10^5$  А/см<sup>2</sup>. В работах О.А. Троицкого с сотрудниками [4] показано, что воздействие токовых импульсов длительностью  $\sim 100$  мкс облегчает процессы макроскопической пластической деформации (релаксация напряжений, ползучесть, деформация).

В предложенном способе воздействия на полупроводник комбинированной ПД начало пластичности кремния проявлялось при более низких на-

грузках, чем в [2,3], и температурах  $0.4T_{\text{melt}}$ . Суть этого способа состоит в том, что при пластическом деформировании в условиях внешнего нагрева через образец проходит постоянный электрический ток высокой плотности. В настоящей работе рассматриваются эффекты электропластичности, обнаруженные на монокристаллах кремния.

Объектом исследования были выбраны образцы монокристаллов кремния, легированных бором,  $p$ -типа с удельным сопротивлением  $\rho = 10 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  в виде параллелепипедов размером  $10 \times 8 \times 5 \text{ mm}$ , ребра которых совпадали с кристаллографическими направлениями  $[\bar{1}10]$ ,  $[110]$ ,  $[001]$ . Деформацию одноосным сжатием проводили вдоль направления  $[110]$  при температурах испытания  $T = 700^\circ\text{C}$  в условиях одновременного воздействия комбинированной и горячей ПД (внешний нагрев). Механическое напряжение сжатия  $\sigma$  изменялось от 0 до 40 МПа. Датчиком для записи величины механического напряжения служил динамометр давления, для линейной деформации  $\varepsilon$  – механический микрометр (точность измерений  $\pm 1 \text{ }\mu\text{m}$ ).

Для электронно-микроскопического исследования образцы вначале подвергали химическому травлению в течение 1–2 min, а затем полученные поверхностные микроструктуры на широкой грани образца изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO 1450. Основная задача данной работы – выяснение закономерностей изменения пластичности кремния в зависимости от влияния внешнего нагрева и нагрева электрическим током, а также выявление в связи с этим особенностей формирования поверхностных микроструктур образца.



**Рис. 1** Зависимость величины механического напряжения  $\sigma$  от величины деформации  $\varepsilon$  при  $T = 700^\circ\text{C}$  для различных способов деформирования: 1 – горячая ПД, 2 – комбинированная; римскими цифрами обозначены участки кривых

На рис. 1 приведены кривые сжатия монокристаллов кремния, полученные в условиях горячей и комбинированной ПД. Видно, что способ деформирования заметным образом влияет на ход и параметры кривых сжатия. Так, для горячей ПД (кривая 1) характерно наличие значительно большей упругой области, которая наблюдается и при более высоких температурах деформации. Кроме того, различие в кривых горячей и комбинированной ПД проявляется не только в заметных изменениях упругой области, но и в общей величине пластичности. Как видно из таблицы, общая величина деформации образцов, подвергнутых комбинированной ПД, в 20 раз превышает значение деформации образца, обработанного в условиях горячей ПД. Особенностью кривых сжатия 1 и 2 является наличие нескольких ступенчатых

участков ПД с различными коэффициентами упрочнения  $\gamma$  (см. таблицу). Для образцов, подвергнутых горячей ПД, постоянный коэффициент упрочнения на начальном участке ступенчато уменьшается на втором (рис. 1, кривая 1). Для образцов, которые деформированы комбинированно, наблюдается несколько иная картина – возрастающий  $\gamma$  на первом участке сменяется падающим  $\gamma$  на втором, а затем снова возрастающим  $\gamma$  на третьем участке.

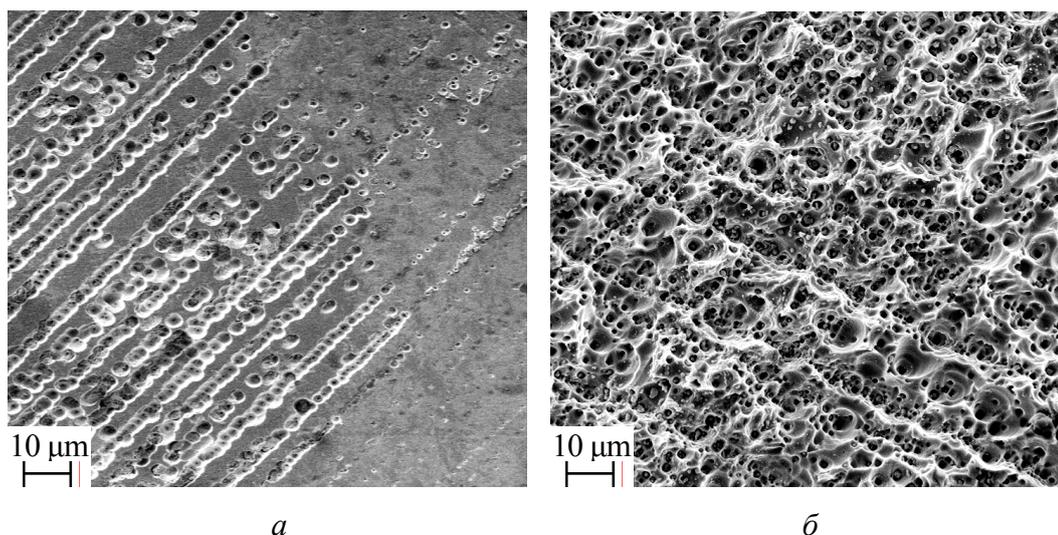
Таблица

Количественные параметры деформационного процесса

| № образца | Вид пластической деформации | Плотность тока $j$ , А/см <sup>2</sup> | Мощность $P$ , W | Механическое напряжение $\sigma$ , МПа | Коэффициент упрочнения по участкам $\gamma = d\sigma/d\varepsilon$ , МПа/% |     | Величина деформации $\varepsilon$ , % |
|-----------|-----------------------------|--|------------------|--|--|-----|---------------------------------------|
|           |                             |  |                  |  | I  | II  |                                       |
| 1         | Горячая                     | –                                      | –                | 40                                     | I  | 178 | 1.5                                   |
|           |                             |  |                  |  | II   | 94  |                                       |
| 2         | Комбинированная             | 80                                     | 100              | 40                                     | I  | 31  | 2.1                                   |
|           |                             |  |                  |  | II   | 8   |                                       |
|           |                             |  |                  |  | III  | 11  |                                       |
| 3         |                             | 220                                    | 210              | Атмосферное давление                   | –  |     | 0.3                                   |

Как показывают электронно-микроскопические исследования, при переходе от одной ступени деформации к другой, выразившейся в изменении коэффициента упрочнения, происходят качественные изменения структуры ядра дислокаций. Снятие внешнего нагрева в процессе комбинированной ПД (т.е. когда через образец течет только постоянный ток при достижении нужной температуры деформации) приводит к возрастанию пластичности образца, торможению в нем диффузных процессов. Это облегчает перемещение дислокаций, в результате чего деформация заметно растет. Возникает вопрос, к чему приведет дальнейший рост тока в отсутствие механической нагрузки на образец? Эксперимент дал ответ на этот вопрос. При критическом значении плотности тока и мощности, выделяемой на образце (см. таблицу), когда температура достигает 1100°C, деформация кремния происходит при атмосферном давлении, достигая небольшого значения.

Особенности структурного рельефа, сформированного на поверхности образца деформационными дефектами, отображающие закономерности формирования волновых пластических фронтов, приведены на рис. 2. Использование направленного потока электронов в качестве управляющего параметра воздействия на дислокационную систему кристалла позволяет влиять на морфологию и характер распределения деформационной структуры. Однородно-ориентированная дислокационная структура образца, полученная в условиях комбинированной ПД, характеризуется наличием геликоидальных дислокаций (рис. 2,а) [5]. Для поверхности же образца кремния, полученной в условиях горячей ПД, характерно неравномерное распределение плотности дислокаций (рис. 2,б).



**Рис. 2.** Дислокационная структура кремния при температуре испытания 700°C: *а* – горячая ПД, *б* – комбинированная

Как показывают эксперименты, электрический ток оказывает избирательное действие на дислокации в кристалле, вызывая их смещение за счет эффекта разогрева. Это действие зависит от направления тока по отношению к дислокационным стенкам. Отличительной особенностью горячей ПД по сравнению с комбинированной является отсутствие заметной величины деформации при меньших параметрах воздействия на кристалл. Новый комбинированный способ позволяет существенно снизить величину механического напряжения, уменьшить предел упругой области, понизить температуру деформирования, что важно для уменьшения диффузионного вклада в формирование дислокационной структуры кристалла. Сохранение внешнего нагрева при достигнутой температуре 700°C приводит к понижению пластичности образца. В случае отсутствия внешнего нагрева, когда образец нагревается только постоянным током, пластичность растет.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

1. С.С. Горелик, М.Я. Дашевский, *Материаловедение полупроводников и диэлектриков*, Металлургия, Москва (1988).
2. J. Rabier, P.O. Renault, D. Eyidi, J.L. Demenet, J. Chen, H. Couvy, L. Wang, *Phys. Status Solidi C4*, 3110 (2007).
3. В.Г. Говорков, *Кристаллография* **5**, 789 (1961).
4. В.И. Спицын, О.А. Троицкий, *Электропластическая деформация металлов*, Наука, Москва (1985).
5. С. Амелинкс, *Методы прямого наблюдения дислокаций*, Мир, Москва (1968).

*A.P. Velikhanov*

### ПРО ВПЛИВ СТРУМУ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

Показано, що протікання електричного струму густиною  $j \sim 10^4\text{--}10^5$  А/см<sup>2</sup> через напівпровідник із значною концентрацією дефектів призводить до суттєвого збільшення пластичної деформації в результаті локального перегріву зразка в області дефектів.

**Ключові слова:** пластична деформація, монокристали кремнію, струм високої густини, напівпровідники

*A.P. Velikhanov*

### THE IMPACT OF THE CURRENT ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTAL SILICON

It has been shown that the current of the density  $j \sim 10^4\text{--}10^5$  A/cm<sup>2</sup> through a semiconductor with significant defect concentration results in essential increase of plastic deformation due to local overheating of the sample within the defect area.

**Keywords:** plastic deformation, single crystals of silicon, high-density current, semiconductors

**Fig. 1.** The stress-strain plots  $\sigma(\epsilon)$  at  $T = 700^\circ\text{C}$  and different methods of deformation: 1 – heat PD, 2 – multifunction PD; curve areas are labelled with Roman numerals

**Fig. 2.** Dislocation structure of silicon at  $T = 700^\circ\text{C}$ : a – heat PD, b – multifunction PD

PACS: 62.20.Fe

В.П. Коржов, М.И. Карпов

## МНОГОСЛОЙНЫЕ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МИКРО- И НАНОКОМПОЗИТЫ. ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА

Институт физики твердого тела РАН  
ул. Институтская, 2, г. Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия  
E-mail: korzhov@issp.ac.ru

*Представлены экспериментальные данные, касающиеся изменения твердости HV в процессе прокатки многослойных двухкомпонентных композитов Cu/Nb, Cu/Fe и Nb/Ti, состоящих из слоев микро- и наноразмерной толщины, и однокомпонентного многослойного материала, состоящего из микроразмерных слоев титана. Для Cu/Nb- и Cu/Fe-композитов после 3-го цикла получены зависимости Холла–Петча с величиной толщины отдельного слоя  $t$  в качестве независимого параметра. Зависимости Холла–Петча были получены и для композитов, прошедших 1-й и 2-й технологические циклы, но только после их отжига, при котором снималось упрочнение, возникавшее вследствие наклепа поверхности.*

**Ключевые слова:** слоистые наноккомпозиты, зависимость Холла–Петча, фольги, твердость по Виккерсу, прокатка

Интерес к кристаллическим наноструктурным сплавам в последние годы трудно переоценить. Это объясняется тем, что существенное отличие их физических и химических свойств от тех же свойств металлов и сплавов с обычной структурой нередко позволяет получать новые функциональные материалы с неожиданными механическими, магнитными и электрическими свойствами. Так, наноструктурные слоистые композиты Fe/Ag и Fe/Cu, полученные диффузионной сваркой-прессованием и последующей прокаткой при комнатной температуре [1–3], обладали большим магнеторезистивным эффектом, который наблюдался в таких же композитах, но приготовленных более трудоемким и менее производительным методом CVD. Толщина отдельных слоев в них равнялась 20 nm. С использованием CVD также был изготовлен многослойный материал Mo/W с толщиной слоев молибдена и вольфрама, равной 4 nm [4]. Твердость и предел прочности этого материала в 15 раз превышали аналогичные характеристики сплава, состав которого сопоставим с объемным отношением компонентов в композите.

Выражением, отражающим зависимость механических характеристик материала от его структуры, является известная зависимость Холла–Петча,

связывающая напряжение течения  $\sigma_t$  и размер зерна  $d$ :  $\sigma_t = \sigma_0 + K(1/\sqrt{d})$ . Классический механизм, объясняющий ее, основан на возникновении напряжения в голове дислокационного скопления на границе зерна, которое должно инициировать скольжение в соседнем зерне. Было показано [5], что зависимость Холла–Петча выполняется и в деформированном состоянии, если в структуре металла присутствуют эффективные протяженные препятствия для движения дислокаций, например границы дислокационных ячеек или субзерен. Условием для этого является постоянство коэффициента  $K$ , т.е. эффективность препятствий для скольжения дислокаций не должна изменяться. Если границы зерен, ячеек или субзерен остаются в процессе испытания единственными или хотя бы основными препятствиями для дислокаций, то выражение Холла–Петча применимо и к пределу прочности, и к твердости металла.

Авторы работы [6] выделяют три интервала размера зерен. На участке монокристалл–зерно размером 1  $\mu\text{m}$  зависимость Холла–Петча выполняется точно, показатель степени  $n = -0.5$ . На участке от 1  $\mu\text{m}$  до 30 nm зависимость выполняется приближенно:  $n \rightarrow 0$ . В области очень малых размеров зерна  $d$  напряжение течения не растет с уменьшением  $d$  ( $n \approx 0$ ) или даже наблюдается его снижение.

В сравнительно недавней работе [7] на основе анализа большого количества литературных данных выделены четыре диапазона размеров зерен с различными механизмами деформации. В диапазоне 500–100 nm деформация происходит так же, как в обычных сплавах с мелкокристаллической структурой. В интервале размеров зерен от 100 до 50 nm дислокации эмиттируются границами и аннигилируют на границах зерен. В диапазоне 50–10 nm основным механизмом деформации является зарождение частичных дислокаций и двойников деформации. При размерах зерен менее 10 nm доминирующим механизмом является зернограничное проскальзывание.

Так обстоит дело в массивных металлах и сплавах.

Известные данные о зависимости предела текучести от толщины слоя противоречивы и носят дискуссионный характер. В работе [8] на основе анализа имевшихся в то время экспериментальных результатов был сделан вывод, что механические свойства растут с уменьшением толщины слоев в соответствии с зависимостью Холла–Петча только до определенного значения, после которого рост свойств может происходить быстрее или медленнее. Критическая толщина слоев могла изменяться в пределах от 70 до 5 nm.

В данной работе плоские слоистые нанокompозиты получали методом прокатки многослойных пакетов [9], который можно причислить к методам интенсивной пластической деформации [10,11]. Если в первом цикле прокатки пакет собирается из фольг двух и более разнородных металлов, во втором цикле – из многослойных фольг, полученных после 1-го цикла, в третьем цикле – из еще более многослойных фольг после 2-го цикла и т.д., то отдельная фольга металла испытывает колоссальную суммарную деформацию. На

практике, чтобы деформировать фольгу толщиной несколько десятых долей миллиметра до толщины 10 и менее нанометров, достаточно трех циклов. Этим способом получали многослойные композитные материалы с наноразмерными слоями ниобия и NbTi-сплава [12,13], меди и ниобия [14] и др.

Если при нагреве собранные в пакет компоненты не проявляли активно-диффузионного взаимодействия, то перед вакуумной прокаткой добавлялась операция диффузионной сварки пакетов при 800–850°C под давлением 12–18 МПа.

Одной из характерных особенностей плоских многослойных композитных материалов с наноразмерными слоями является то, что толщина их отдельных слоев  $t$  есть параметр, ответственный за механические свойства материала, так как определяет длину пробега дислокаций. В известном выражении Холла–Петча, которое связывает механические характеристики и структуру, параметром является размер зерна  $d$  [5]. В многослойных же материалах с наноразмерными толщинами слоев в качестве параметра может выступать  $t$  [8].

В работе [13] зависимости Холла–Петча для твердости по Виккерсу HV, в которых параметром была толщина слоя  $t$ , были получены для многослойных наноструктурных композитов Cu/Nb, Cu/Fe и Nb/Nb50Ti (Nb–50 mass% Ti), а также для пределов текучести  $\sigma_{0.1}$  и  $\sigma_{0.2}$  и предела прочности  $\sigma_s$  при испытаниях на растяжение для композита Nb/Nb31Ti.

Изготовление различного типа многослойных композиционных материалов методом многоразовой пакетной прокатки (чем мы занимаемся уже на протяжении десятка лет) имеет общую задачу получить функциональный материал с присущими ему свойствами, которые должны быть лучше или, во всяком случае, не хуже, чем свойства того же материала, полученного другими, более традиционными для него, методами.

В данной работе представлены экспериментальные данные, касающиеся изменения в основном твердости HV в процессе прокатки многослойных двухкомпонентных композитов Cu/Nb, Cu/Fe и Nb/Ti, состоящих из слоев микро- и наноразмерной толщины, а также однокомпонентного многослойного материала, состоящего из микроразмерных слоев титана. Результаты устанавливают соответствие или несоответствие полученных зависимостей HV( $t$ ) выражению Холла–Петча. Это и является целью настоящего сообщения.

### 1. Композит Cu/Nb

В 1-м цикле пакет собирали из 20 Cu- и 20 Nb-фольг толщиной 0.3 mm прокатывали до толщины 0.3 mm. На этом этапе толщина слоев равнялась 7.5  $\mu$ m. Во 2-м и 3-м циклах пакет собирали из 40 многослойных фольг, полученных в предыдущих циклах. Суммарное количество слоев – 64000. При толщине композита 0.4 mm средняя расчетная толщина слоев меди и ниобия равнялась 6.5 nm. Это хорошо совпадало с толщиной, оцененной по данным электронной микроскопии (рис. 1).

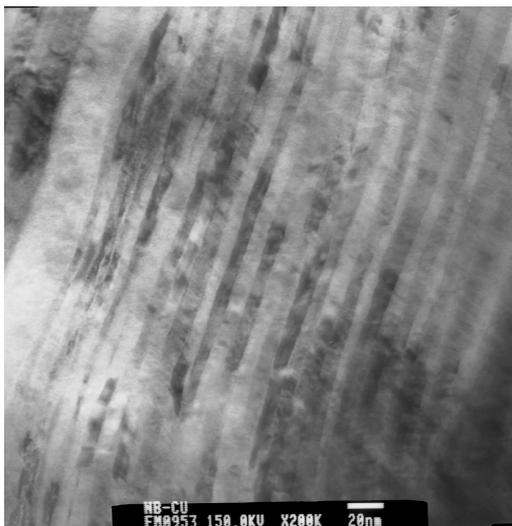


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения композитной Cu/Nb-ленты. Данные просвечивающей электронной микроскопии

На рис. 2 показаны зависимости твердости по Виккерсу HV от  $1/t^{0.5}$  для композитов после 2-го и 3-го циклов. Твердость измеряли при нагрузке 5 kg вдавливанием алмазной пирамиды стандартных размеров. Поскольку измерения проводили на достаточно тонких фольгах, существовали вполне реальные опасения, что глубина отпечатка могла оказаться больше толщины фольги. В таких случаях между столиком твердомера и исследуемой фольгой помещали отрезки фольги, аналогичные измеряемой, в количестве, достаточном, чтобы след от отпечатка не просматривался с обратной стороны самого нижнего отрезка фольги.

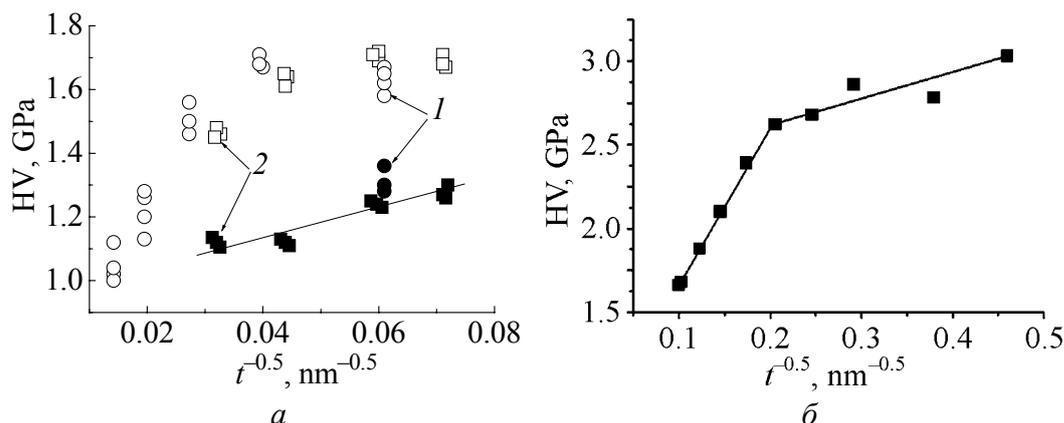


Рис. 2. Зависимости HV от обратной величины квадратного корня из  $t$  для композита Cu/Nb после 2-го (а) и 3-го (б) циклов: 1 и 2 – два одинаковых композита, произведенные в различное время; светлые символы – после прокатки при комнатной температуре; темные – после прокатки и отжига: 650°C, 2 h

После 2-го цикла измерения HV поверхности композитов производили непосредственно после прокатки при комнатной температуре и после прокатки и вакуумного отжига при 650°C в течение 2 h. После прокатки по мере уменьшения  $t$  твердость повышалась и, достигнув максимального значения, равного ~ 1.7 GPa, незначительно падала (см. измерения для композита 1). Изменения HV от величины  $t$  для обоих композитов явно не подчинялись зависимости Холла–Петча. Отжиг уменьшал общий уровень значений твердости примерно в 1.5 раза. Это происходило вследствие снятия упрочнения поверхности композита за счет наклепа при прокатке. Значения твердости, обусловленные только «многослойностью» материала, хорошо укладывались на прямую линию.

После 3-го цикла зависимость Холла–Петча имела два участка с интервалами толщин 100–25 и 25–5 nm, имеющих разные наклоны. Различие констант  $K$  в 6 раз означало изменение эффективности межслойных границ как препятствий для скольжения дислокаций. Анализ текстуры в слоях ГЦК-меди и ОЦК-ниобия показал, что при достижении толщины 25 nm формировались текстуры, при которых плоскости и направления скольжения в обоих слоях становились почти параллельными друг другу. Это облегчало передачу скольжения из слоя в слой. Для сравнения отметим, что для композита Nb/Nb50Ti, где оба компонента имеют ОЦК-решетку, текстура в обоих слоях была одинакова и скольжение легко передавалось при всех  $t$ . Зависимости Холла–Петча имели только один наклон во всем нанодиапазоне толщин [13].

## 2. Композит Cu/Fe

Первоначально композит собирали из 23 Cu-фольг и такого же количества Fe-фольг. Во 2-м и 3-м циклах пакеты собирали из 46 многослойных фольг, полученных в предыдущих циклах. После 2-го расчетное количество слоев должно составлять с 2116 толщиной ~ 90 nm, после 3-го – более 97000 с расчетной толщиной ~ 2 nm (при толщине композита 0.18 mm).

Однако данные микроструктурных исследований с помощью растровой электронной микроскопии свидетельствуют о том, что конечная толщина слоев (в композите после 3-го цикла) превышала их расчетную толщину  $t$  (рис. 3). Это можно объяснить тем, что при используемых режимах получения композитов в 3-м цикле в процессе диффузионной сварки и прокатки происходило частичное слияние слоев.

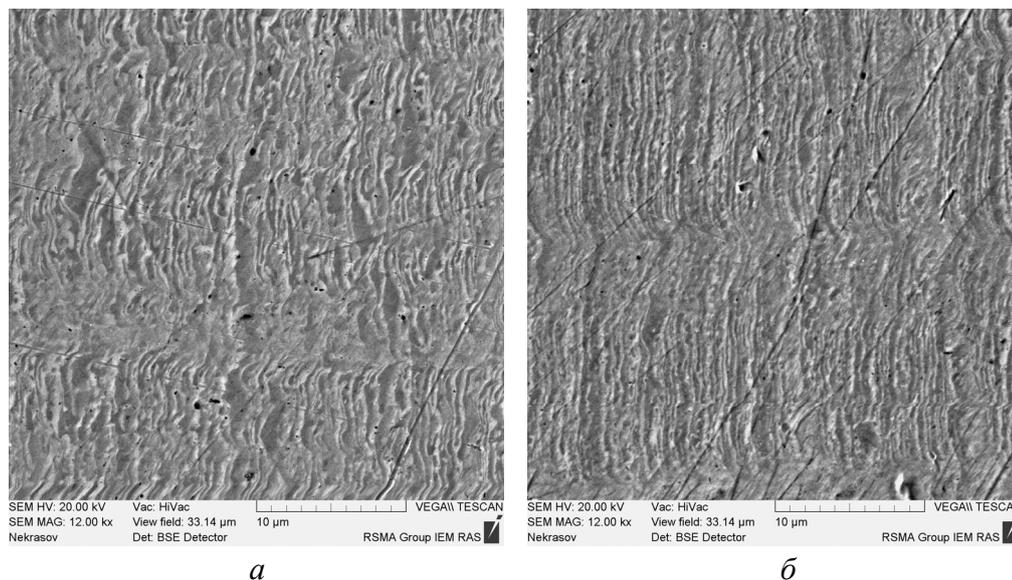
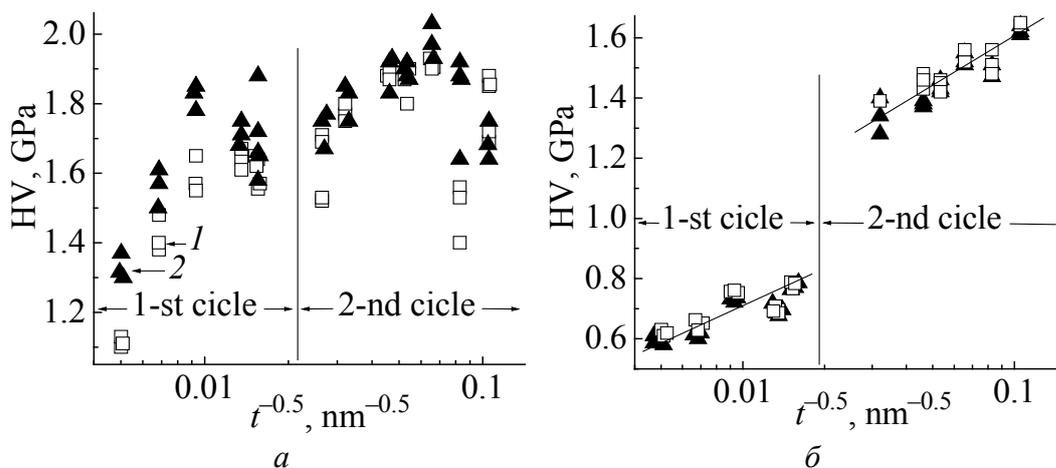
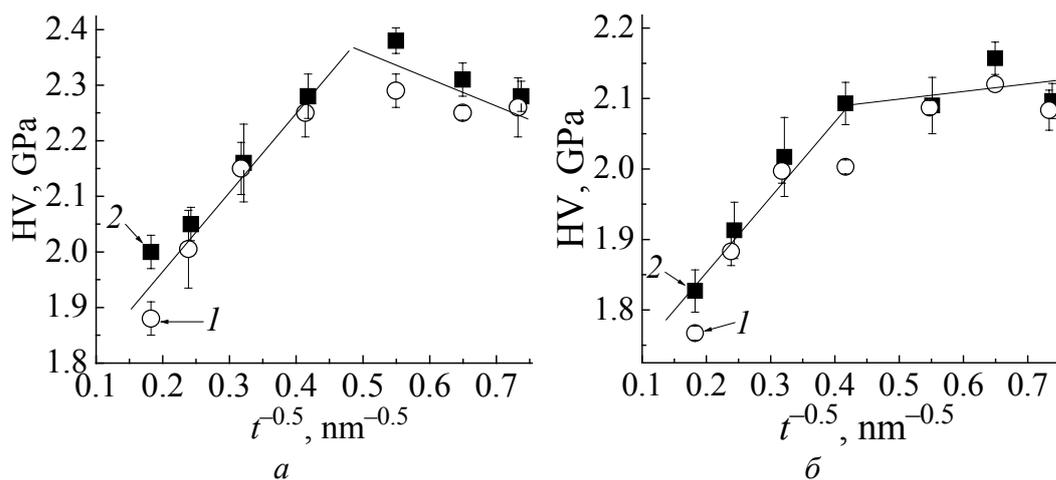


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения композитов Cu/Fe вдоль направления прокатки после 2-го (а) и 3-го (б) циклов

На рис. 4 и 5 представлены зависимости твердости по Виккерсу HV для композитов в состоянии после прокатки при комнатной температуре (а) и после прокатки и отжига (б). Отжиг, как и в случае композитов Cu/Nb, проводили для исключения твердости, обусловленной наклепом поверхности. Конструкция композитов Cu/Fe была такова, что с одной стороны была фольга меди, с другой – фольга железа. Поэтому твердость измеряли на обеих поверхностях. Более высокие значения HV со стороны Fe, чем со стороны Cu, наблюдались только для первых трех толщин композита после 1-го цикла, да и то только в состоянии после прокатки (рис. 4,а). Во всех последующих случаях твердости, измеренные со стороны меди и железа с учетом разброса значений, не отличались друг от друга.



**Рис. 4.** Зависимость твердости по Виккерсу от  $t^{-0.5}$  для композита Cu/Fe после 1-го (интервал изменения  $t$  от 40 до 4.1  $\mu\text{m}$ ) и 2-го (интервал изменения  $t$  от 1.4  $\mu\text{m}$  до 90 nm) циклов в состоянии после прокатки (а) и после прокатки и отжига: 650°C, 2 h (б): 1 и 2 – измерения HV поверхности композита со стороны меди и железа соответственно



**Рис. 5.** Зависимость твердости по Виккерсу от  $t^{-0.5}$  для композита Cu/Fe после 3-го цикла (интервал изменения  $t$  от 30 до 1.8 nm) в состоянии после прокатки (а) и после прокатки и отжига: 600°C, 1 h (б): 1 и 2 – измерения HV поверхности композита со стороны меди и железа соответственно

Зависимости  $HV(t^{-0.5})$  после прокатки имели явно экстремальный характер. После 3-го цикла (рис. 5,а) значения твердости достаточно хорошо укладывались на прямые линии, вторая из которых имела отрицательный наклон, демонстрируя «анти Холл–Петч». После отжига все  $HV(t^{-0.5})$  имели вид зависимости Холла–Петча. Причем  $HV(t^{-0.5})$  для композита после 3-го цикла (рис. 5,б) имела преломляющийся характер, что соответствует композитам, состоящим из металлов с различными кристаллическими решетками. В данном случае это  $\alpha$ -Fe, имеющее ОЦК-решетку, и ГЦК-Cu.

Здесь нужно отметить, что представленные экспериментальные данные получены без учета предполагаемого слияния слоев. Однако они соответствуют теоретическим представлениям рассматриваемого вопроса. Такое обстоятельство дает повод предполагать, что периодичность слоистой наноструктуры в композите, закладываемая при сборке пакета в 3-м цикле, сохраняется. Это может выражаться в концентрационном различии слоев и в когерентных границах между ними, не разрешаемых электронной микроскопией.

Предел прочности при комнатной температуре определяли при испытаниях на растяжение и на изгиб на образцах, вырезанных вдоль направления прокатки (рис. 6). Следует обратить внимание, во-первых, на то, что даже после отжига композит, составленный из пластичных металлов, после 2-го цикла имел достаточно высокие значения прочности при растяжении, равные 530–540 МПа. При этих значениях относительное удлинение равнялось 10%. Во-вторых, предел прочности при изгибе измеряли при двух ориентациях направления приложения нагрузки – перпендикулярно и параллельно плоскости прокатки композита (см. обозначения 1 и 2 на рис. 6,б). Казалось бы, величина прочности должна быть различной. Однако, как показали испытания, прочность не зависела от направления приложения нагрузки.

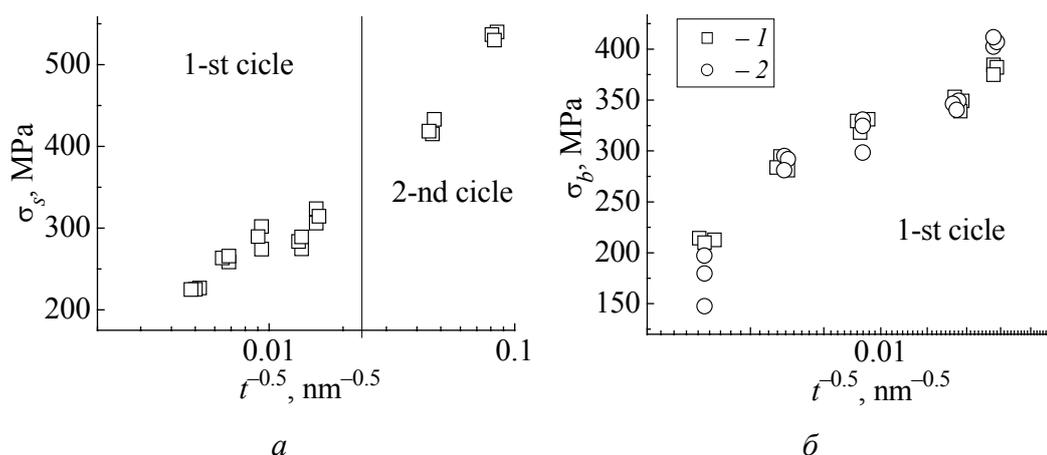


Рис. 6. Зависимости от  $t^{-0.5}$  предела прочности при растяжении Cu/Fe-композита после 1-го и 2-го циклов (а) и предела прочности при изгибе после 1-го цикла (б)

### 3. Композит Nb/Ti

Микроструктурный композит получали прокаткой пакета, собранного из чередующихся 26 Nb- и 25 Ti-фольг толщиной 0.15 mm. После 1-го цикла при толщине композита 0.2 mm расчетная толщина слоев  $t = 4.4 \mu\text{m}$ .

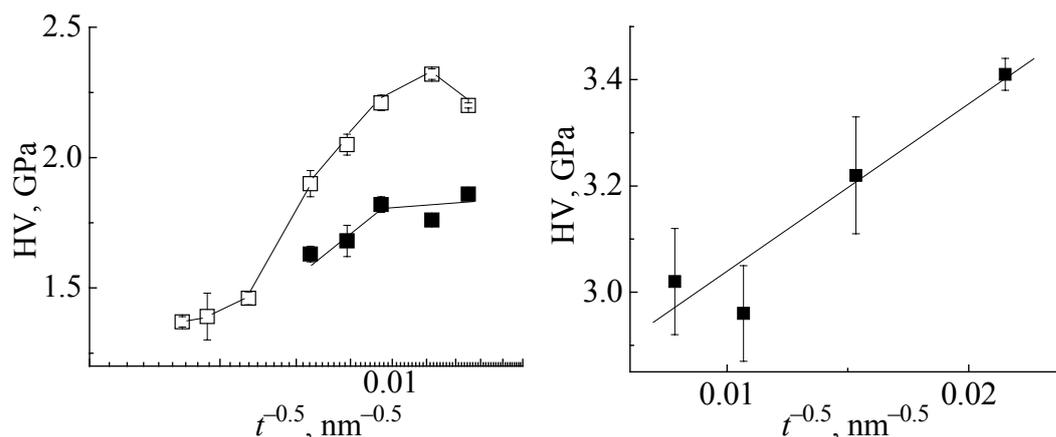
Зависимости твердости от обратной величины квадратного корня из  $t$  для композита в состояниях после прокатки и после прокатки и отжига имели тот же характер, что и для композитов Cu/Nb и Cu/Fe (рис. 7). Предполагается, что для композита Nb/Ti различие кристаллических решеток компонентов, из которых состоит композит, начинает проявляться уже после 1-го этапа прокатки (см.  $HV(t^{-0.5})$  для композита после прокатки и отжига).

### 4. Композит Ti/Ti

Композит, состоящий из слоев титана микроразмерной толщины, получался диффузионной сваркой под давлением и последующей прокаткой сначала в вакууме, а потом при комнатной температуре и содержал 120 Ti-слоев. При толщине композитной ленты 0.26 mm толщина отдельного слоя составляла 2.2  $\mu\text{m}$ . Твердость в интервале  $t$  от 16 до 2.2  $\mu\text{m}$  повышалась с 2.9 до 3.4 GPa (рис. 8) при сохранении достаточной пластичности.

### Выводы

1. Методами диффузионной сварки и прокатки многослойных пакетов получены микро- и наноструктурные композиты Cu/Nb, Cu/Fe и Nb/Ti, а также однокомпонентный многослойный микроструктурный композит из титана. Исследованы зависимости твердости по Виккерсу HV от обратной величины квадратного корня из  $t$  ( $t$  – средняя расчетная толщина слоев в композите). Показано, что зависимости  $HV(t^{-0.5})$  для композитов Cu/Nb и Cu/Fe



**Рис. 7.** Зависимость HV от  $t^{-0.5}$  для композита Nb/Ti после 1-го цикла (интервал  $t$  от 93 до 4.4  $\mu\text{m}$ ) после прокатки (—□—) и после прокатки и отжига: 650°C, 2 h (—■—)

**Рис. 8.** Зависимость HV от  $t^{-0.5}$  для однокомпонентного композита из Ti после 1-го цикла (интервал  $t$  от 16 до 2.2  $\mu\text{m}$ ) после прокатки при комнатной температуре

после 3-го цикла удовлетворяют соотношению Холла–Петча. Причем они имеют два нанодиапазона толщин с различными наклонами зависимостей  $HV(t^{-0.5})$ . Кроме того,  $HV(t^{-0.5})$  для композитов Cu/Nb, Cu/Fe и Nb/Ti описывались выражением Холла–Петча и на стадии 1-го и 2-го циклов, но только после отжига, в результате которых снимался наклеп поверхности.

2. Из испытаний композита Cu/Nb на растяжение и изгиб рассчитаны значения пределов прочности  $\sigma_s$  и  $\sigma_b$  соответственно. После 2-го цикла предел прочности  $\sigma_s$  достигал 540 МПа при относительном удлинении, равном 10%, а  $\sigma_b$  не зависел от того, как прилагалась нагрузка (параллельно или перпендикулярно плоскости прокатки) к образцу.

3. Многослойный композит из титана обладал достаточно высокой твердостью  $\sim 3$  ГПа.

1. P.H. Shingu, K. Yasuna, K.N. Ishihara, A. Otsuki, M. Tarauchi, Mater. Sci. Forum **35**, 235 (1996).
2. K. Yasuna, M. Tarauchi, A. Otsuki, K.N. Ishihara, P.H. Shingu, J. Appl. Phys. **82**, 2435 (1997).
3. B. Huang, K.N. Ishihara, P.H. Shingu, J. Mat. Sci. Lett. **19**, 1763 (2000).
4. D.P. Adams, M. Vill, J. Bilello, S.M. Yalisove, J. Appl. Phys. **17**, 1015 (1993).
5. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов, Физические основы прочности тугоплавких металлов, Нукова думка, Киев (1975).
6. P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman, Acta Mater. **45**, 4019 (1997).
7. Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. **A409**, 234 (2005).
8. G.S. Was, T. Foecke, Thin Solid Films **286**, No 1–2, 1 (1996).
9. М.И. Карпов, В.И. Внуков, К.Г. Волков, Н.В. Медведь, И.И. Ходос, Г.Е. Абросимова, Материаловедение № 1, 48 (2004).
10. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
11. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы (получение, структура и свойства), ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
12. М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, В.Н. Зверев, IV Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», Минск, 19–21 октября 2009 г., Сб. материалов в 3-х кн., Кн. 3 «Обработка материалов давлением. Пленарные доклады», С.А. Астапчик (ред.), ФТИ НАН Беларуси, Минск (2009), с. 65–70.
13. М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, И.С. Терехова, Г.Е. Абросимова, И.И. Ходос, Деформация и разрушение материалов № 6, 18 (2008).
14. М.И. Карпов, В.И. Внуков, Б.А. Гнесин, Г.Е. Абросимова, Л.А. Фролова, И.С. Терехова, В.П. Коржов, И.И. Ходос, Деформация и разрушение материалов № 11, 2 (2007).

*В.П. Коржов, М.І. Карпов*

## БАГАТОШАРОВІ ОДНО- І ДВОКОМПОНЕНТНІ МЕТАЛЕВІ МІКРО- І НАНОКОМПЗИТИ. ЇХ МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА

Представлено експериментальні дані, які стосуються зміни в основному твердості HV в процесі прокатки багатошарових двокомпонентних композитів Cu/Nb, Cu/Fe і Nb/Ti, які складаються з шарів мікро- і нанорозмірної товщини, та однокомпонентного багатошарового матеріалу, який складається з мікророзмірних шарів титану. Для Cu/Nb- і Cu/Fe-композитів після 3-го циклу отримано залежності Холла–Петча з величиною товщини окремого шару  $t$  в якості незалежного параметру. Залежності Холла–Петча було отримано і для композитів, які пройшли 1-й і 2-й технологічні цикли, але тільки після їх відпалу, при якому знімалося зміцнення, яке виникало внаслідок наклепу поверхні.

**Ключові слова:** шаруваті наноккомпозити, залежність Холла–Петча, фольги, твердість по Віккерсу, прокатка

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

## MULTI-LAYER SINGLE- AND TWO-COMPONENT METALLIC MICRO- AND NANOCOMPOSITES. MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE

The experimental data concerning mainly the change of HV hardness in the course of rolling of multi-layer two-component Cu/Nb, Cu/Fe and Nb/Ti composites consisting of layers of micro- and nanoscale thickness, and single-component multi-layer material consisting of micro-scale titanium layers are presented. Hall–Patch dependences have been obtained for Cu/Nb and Cu/Fe composites after the third cycle with the value of a single layer thickness used as an independent parameter. Hall–Patch dependences have been also obtained for the composites passed the first and the second technological cycle but only after the anneal in order to relieve the strengthening caused by the surface cold-hardening.

**Keywords:** layered nanocomposites, Hall–Patch relationship, foils, Vickers hardness, rolling

**Fig. 1.** The microstructure of the cross-section of composite Cu/Nb tape. The data of transmission electron microscopy

**Fig. 2.** HV vs inverse square root of  $t$  for Cu/Nb composite after the second (a) and the third (b) cycle: 1 and 2 – two the same composites made at different time; clear symbols – after the rolling at room temperature; dark symbols – after the rolling and annealing at 650°C for 2 h

**Fig. 3.** The microstructure of the cross-section of Cu/Fe composite along the rolling direction after the second (a) and the third (b) cycle

**Fig. 4.** HV vs  $t^{-0.5}$  for Cu/Fe composite after the first cycle ( $t$  varies in the range from 40 to 4.1  $\mu\text{m}$ ) and after the second cycle (the range varies from 1.4  $\mu\text{m}$  to 90 nm): a – after

the rolling,  $\bar{\sigma}$  – after the rolling and annealing at 650°C for 2 h. 1 and 2 – HV measurements of composite surface on the copper and iron side, correspondingly

**Fig. 5.** HV vs  $t^{-0.5}$  for Cu/Fe composite after the third cycle ( $t$  varies in the range of 30–1.8 nm):  $a$  – after the rolling,  $\bar{\sigma}$  – after the rolling and annealing at 650°C for 1 h. 1 and 2 – HV measurements of composite surface on the copper and iron side, correspondingly

**Fig. 6.** Tensile strength ( $a$ ) and bending strength ( $\bar{\sigma}$ ) vs  $t^{-0.5}$  for Cu/Fe composite after the first cycle

**Fig. 7.** HV vs  $t^{-0.5}$  for Nb/Ti composite after the first cycle ( $t$  varies in the range from 93 to 4.4  $\mu\text{m}$ ):  $\square$  – after the rolling,  $\blacksquare$  – after the rolling and annealing at 650°C for 2 h

**Fig. 8.** HV vs  $t^{-0.5}$  for single-component Ti composite after the first cycle ( $t$  varies in the range from 16 to 2.2  $\mu\text{m}$ ) after the rolling at room temperature

PACS: 61.50.-f, 81.40.Vw

В.В. Усов<sup>1</sup>, Н.М. Шкатуляк<sup>1</sup>, П.А. Брюханов<sup>1</sup>, Я.Е. Бейгельзимер<sup>2</sup>

## ТЕКСТУРА ТИТАНА ПОСЛЕ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

<sup>1</sup>Южно-украинский национальный педагогический университет им. К.Д. Ушинского  
ул. Старопортофранковская, 26, г. Одесса, 65020, Украина

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

*Исследована кристаллографическая текстура сплава титана VT1-0 после винтовой экструзии (ВЭ). Показано, что формирование текстуры в процессе ВЭ может быть обусловлено не только действием базисной, призматической, пирамидальной систем скольжения и двойникования сжатия, но и вихревым движением фрагментов измельчающихся зерен, подобным турбулентному течению жидкости.*

**Ключевые слова:** текстура, титан, винтовая экструзия, интенсивная пластическая деформация

В настоящее время наблюдается быстро возрастающий интерес к получению так называемых объемных ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов, получаемых посредством приложения интенсивных пластических деформаций (ИПД) [1]. Структурные элементы таких материалов имеют размеры 10–100 nm (нано-) и 100–1000 nm (субмикро-), что сопоставимо с характеристической длиной различных физических явлений (размером петли Франка–Рида для скольжения дислокаций, длиной свободного пробега электронов для электрокинетических явлений, размером домена для магнитных явлений и т.д.) [2]. Вследствие этого сильнодеформированные металлы приобретают качественно новые свойства, многие из которых представляют практический интерес. В частности, они обладают аномально-высокой пластичностью в сочетании с большой прочностью [1]. Имеются результаты, указывающие на возможность получения сверхпластичности некоторых металлов при комнатных температурах. В сильнодеформированном состоянии значительно изменяются и фундаментальные характеристики металлов, такие как упругие модули, температуры Кюри и Дебая, намагниченность насыщения и др. [2–5].

В настоящее время доступны многочисленные методы обработки ИПД. Основные из них, уже применяемые для производства объемных УМЗ-материалов, – это кручение под высоким давлением, винтовая экструзия, всесторонняя ковка, равноканальное угловое прессование (РКУП), накапливающееся соединение прокаткой, циклическая экструзия и сжатие, повторяющееся

гофрирование и выпрямление. Эти различные процессы обрисованы в общих чертах в [2], а некоторые структурные аспекты и уникальные свойства объемных УМЗ-материалов и перспективы их применения представлены в [1].

Известно, что одним из главных структурных состояний кристаллических тел является кристаллографическая текстура, которая может быть причиной брака в изделиях [6] и служить значительным резервом улучшения их эксплуатационных качеств [6]. Структуру объемных УМЗ-материалов после ИПД изучают практически в каждой из указанных работ. Вместе с тем исследованию развития текстуры в процессе ИПД посвящено значительно меньше работ [7–9]. Экспериментальные результаты о текстуре материалов после ВЭ практически отсутствуют, хотя это весьма перспективный метод получения объемных УМЗ-материалов. Эти данные и их анализ могли бы способствовать лучшему пониманию процессов текстурообразования при ВЭ.

Цель данной работы заключается в исследовании текстуры сплава титана ВТ1-0 после ВЭ.

### Материал и методика эксперимента

Исходным материалом послужила цилиндрическая заготовка сплава титана ВТ1-0 с гексагональной плотноупакованной решеткой после горячей прокатки. Заготовку сплава помещали в матрицу с винтовым каналом (с параметрами:  $\beta_{\max} = 60^\circ$ ,  $h = 50 \text{ mm}$ ), сечение которого, ортогональное оси прессования, постоянно вдоль этой оси. Угол наклона  $\gamma$  винтовой линии к оси прессования изменяется по высоте  $h$  матрицы, причем на ее начальном и конечном участках он равен нулю. Указанные особенности геометрии канала приводят к тому, что при выдавливании через него форма заготовки не изменяется. Это позволяет осуществлять ее многократное прессование с целью накопления больших деформаций (рис. 1). Винтовую экструзию осуществляли в установке для теплой механической экструзии. Установка была смонтирована на прессе 250 t.

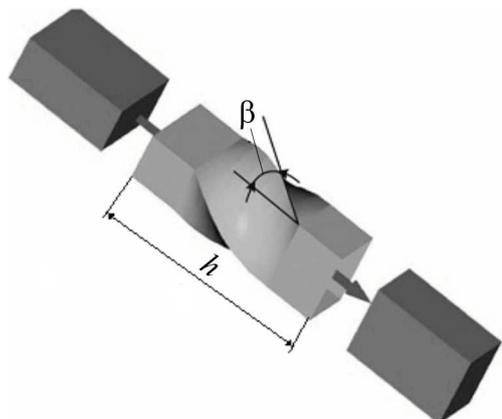


Рис. 1. Схема обработки винтовой экструзией

Подробное описание установки приведено в монографии [2]. Обработку вышеуказанного материала проводили при таких параметрах: температура нагрева контейнера и матрицы 623 K; скорость деформирования 3 mm/s; скорость деформации  $0.2\text{--}1 \text{ s}^{-1}$ ; давление ВЭ 220 МПа. Размеры заготовки: сечение  $18 \times 28 \text{ mm}$ , длина 100 mm. Было проведено 4 прохода.

Кристаллографическую текстуру металла исследовали рентгеновским методом с построением обратных полюсных фигур (ОПФ) [10,11]. Из ис-

ходных и экструдированных материалов вырезали образцы для текстурных исследований перпендикулярно оси экструзии. Вырезанные полоски химически полировали на глубину 0.2 мм для снятия искажений, внесенных механической обработкой при вырезке. На дифрактометре ДРОН-3 проводили сканирование по углам  $\theta-2\theta$  в  $K_\alpha$ -излучении молибдена. Записывали дифрактограммы 15 линий исходного, экструдированного, а также образца без текстуры, который приготовили из мелких опилок исследуемого материала после 2-часового вакуумного отжига при температуре 450°C. Определяли интегральные интенсивности вышеуказанных дифракционных линий образцов и эталона, по соответствующей методике находили полюсные плотности ОПФ [10,11].

### Результаты и обсуждение

Структура сплава в исходном состоянии характеризовалась крупными зернами, размер которых составил приблизительно 1–2 мм (рис. 2,*а*). После ВЭ зерна значительно измельчились ( $\sim 100$  нм), видны вихреобразные следы деформации (рис. 2,*б*).

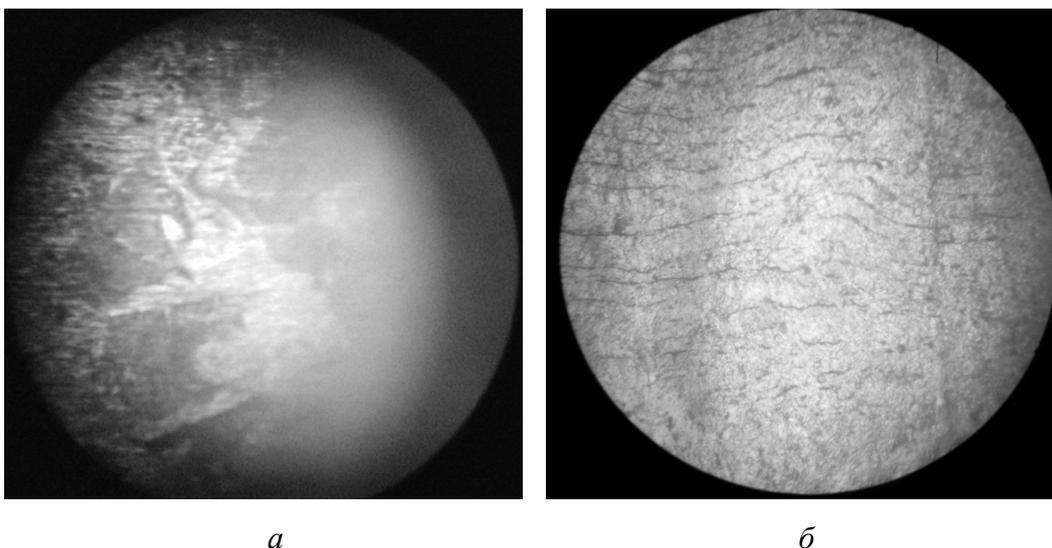


Рис. 2. Структура BT1-0 в исходном состоянии (*а*) и после 4 проходов ВЭ (*б*). Увеличение  $\times 600$ , при фотографировании увеличено в 2 раза

Экспериментальные ОПФ представлены на рис. 3. Из рис. 3,*а* видно, что перед началом обработки при помощи ВЭ с осью образца совпадали оси кристаллитов, которые расположены в широкой области повышенной полюсной плотности, ограниченной основными ориентировками  $\langle 20\bar{2}1 \rangle / 3.59$ ,  $\langle 11\bar{2}2 \rangle / 2.75$ ,  $\langle 20\bar{2}3 \rangle / 1.84$ ,  $\langle 10\bar{1}1 \rangle / 1.13$ , а также около  $\langle 11\bar{2}0 \rangle / 1.57$  (рядом с ориентацией указана соответствующая полюсная плотность на ОПФ). После ВЭ кристаллографическая ориентация кристаллитов сплава существенно изменилась (рис. 3,*б*). Повышенная полюсная плотность занимает веерообразные области вблизи ориентаций  $\langle 20\bar{2}1 \rangle / 1.18$ ,  $\langle 21\bar{3}1 \rangle / 1.34$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle / 1.11$ ,

$\langle 21\bar{3}0 \rangle / 1.29$ , а также вблизи  $\langle 20\bar{2}3 \rangle / 1.23$ ,  $\langle 11\bar{2}4 \rangle / 1.13$ ,  $\langle 10\bar{1}4 \rangle / 1.25$ ,  $\langle 10\bar{1}3 \rangle / 0.96$ ,  $\langle 10\bar{1}2 \rangle / 0.83$ . Видно, что в целом распределение полюсной плотности стало более равномерным.

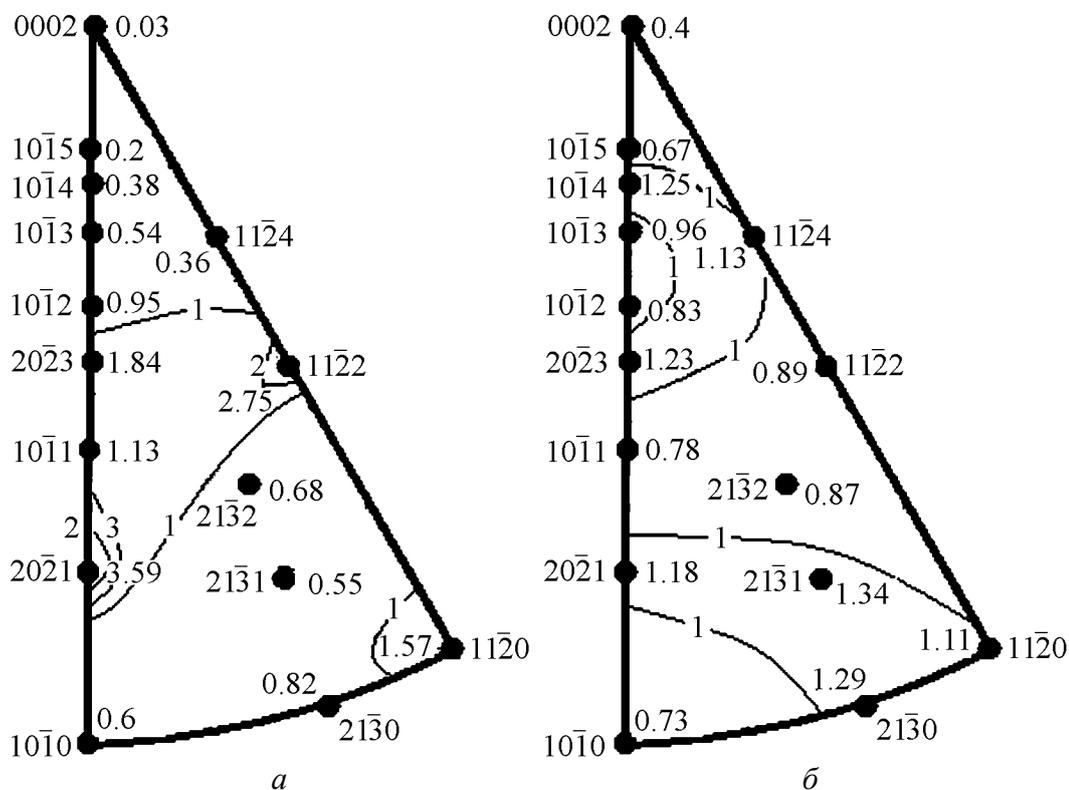


Рис. 3. Экспериментальные ОПФ сплава VT1-0: *a* – исходный образец, *б* – после ВЭ (перпендикулярно оси экструзии)

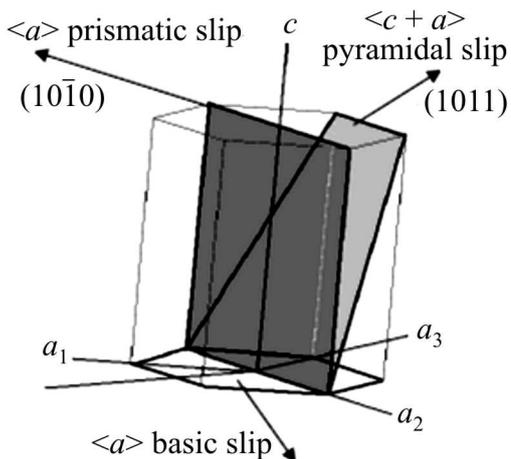


Рис. 4. Основные системы скольжения титана

Аналогичные ориентации кристаллов были обнаружены авторами [7] при РКУП, когда заготовка поворачивается на 90° (выполненном вплоть до 4-го прохода при температуре 723 К). С помощью компьютерного моделирования было показано, что текстурообразование в Ti может быть объяснено активизацией базисных  $\{0001\}$   $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ , призматических  $\{10\bar{1}0\}$   $\langle 1210 \rangle$ , пирамидальных первого рода  $\{1011\}$   $\langle 1\bar{1}23 \rangle$  систем скольжения (рис. 4) и двойникования сжатия  $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$   $\langle 2\bar{1}\bar{1}3 \rangle$ .

При этом увеличение числа проходов может приводить к усилению вклада базисных и призматических систем скольжения, а также к незначительному ослаблению вклада пирамидальных систем скольжения (первого рода).

В то же время в работе [8] показано, что при РКУП Ti развивается аксиальная текстура, которая может быть описана ориентациями типа  $\{101\}\langle hkl\rangle$ , не обнаруженными в [7].

Схемы деформации при РКУП и ВЭ, очевидно, отличаются. Однако возникновение аналогичных ориентаций кристаллов при ВЭ и РКУП свидетельствует, по нашему мнению, о проявлении аналогичных механизмов пластической деформации при указанных выше способах пластической обработки металла. Вместе с тем наблюдающийся веерообразный (рис. 2,б) разброс исходных ориентаций кристаллов после ВЭ (рис. 3,б) наводит на мысль о том, что при формировании кристаллографических ориентаций в процессе ВЭ значительную роль играет некристаллографический механизм деформации, вызванный вихревым движением фрагментов измельчающихся зерен, в определенной степени подобный турбулентному течению жидкости [12].

### Выводы

1. Текстура цилиндрической заготовки титана перед ВЭ характеризуется расположением параллельно ее осей ориентаций, лежащих в области повышенной полюсной плотности, ограниченной основными ориентировками  $\langle 20\bar{2}1\rangle/3.59$ ,  $\langle 11\bar{2}2\rangle/2.75$ ,  $\langle 20\bar{2}3\rangle/1.84$ ,  $\langle 10\bar{1}1\rangle/1.13$ , а также около  $\langle 11\bar{2}0\rangle/1.57$ .

2. После ВЭ распределение полюсной плотности более равномерное. Кристаллографическая ориентация кристаллитов занимает веерообразные области вблизи ориентаций  $\langle 20\bar{2}1\rangle/1.18$ ,  $\langle 21\bar{3}1\rangle/1.34$ ,  $\langle 11\bar{2}0\rangle/1.11$ ,  $\langle 21\bar{3}0\rangle/1.29$ , а также вблизи  $\langle 20\bar{2}3\rangle/1.23$ ,  $\langle 11\bar{2}4\rangle/1.13$ ,  $\langle 10\bar{1}4\rangle/1.25$ ,  $\langle 10\bar{1}3\rangle/0.96$ ,  $\langle 10\bar{1}2\rangle/0.83$ .

3. Текстурообразование в процессе ВЭ в Ti может быть обусловлено не только действием базисных  $\{0001\}$   $\langle 1\bar{1}20\rangle$ , призматических  $\{10\bar{1}0\}$   $\langle 1210\rangle$ , пирамидальных первого рода  $\{1011\}$   $\langle 1\bar{1}23\rangle$  систем скольжения и двойникования сжатия  $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$   $\langle 2\bar{1}\bar{1}3\rangle$ , но и вихревым движением фрагментов измельчающихся зерен, в определенной степени подобным турбулентному течению жидкости.

1. R.Z. Valiev, Yu. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, and Yu.T. Zhu, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society **58**, No. 4, 33 (2006).
2. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
3. R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, Mater. Sci. Eng. **A168**, 141 (1993).

4. *X. Sauvage, A. Chbihi, X. Queleynec*, J. Phys.: Conference Series **240**, 012003 (2010).
5. *Ya. Y. Beygelzimer, D. V. Orlov*, Defect and Diffusion Forum **208–209**, 311 (2002).
6. *Р. Хоникомб*, Пластическая деформация металлов, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
7. *И.В. Александров, В.Д. Ситдииков, Я.Т. Бонарски*, Вестник УГАТУ **12**, № 2, 76 (2009).
8. *I. Alexandrov, J. Bonarski, L. Tarkowski, V. Sitdicov*, Archives of metallurgy and materials **53**, No. 1, 237 (2008).
9. *M. Salari, J. Kazemi*, NANOCON 2010, 12–14 Oct. 2010, Olomouz, Czech Republic, EU.
10. *М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор*, Рентгенографический анализ текстуры в металлах и сплавах, Металлургия, Москва (1982).
11. *С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков*, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, Металлургия, Москва.
12. *Я.Е. Бейгельзимер*, ФТВД **18**, № 4, 77 (2008).

*В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк, П.А. Брюханов, Я.Ю. Бейгельзимер*

#### ТЕКСТУРА ТИТАНУ ПІСЛЯ ГВИНТОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ

Досліджено кристалографічну текстуру сплаву титана VT1-0 після гвинтової екструзії (ГЕ). Показано, що формування текстури в процесі ГЕ може бути обумовлено не тільки дією базисного, призматичного, пірамідального ковзання і двійникування, але й вихровим рухом фрагментів зерен, що подрібнюються, подібним до турбулентної течії рідини.

**Ключові слова:** текстура, титан, гвинтова екструзія, інтенсивна пластична деформація

*V. V. Usov, N. M. Shkatulyak, P. A. Bryukhanov, Ya. Ye. Beygelzimer*

#### TITANIUM TEXTURE FORMED BY TWIST EXTRUSION

Crystallographic texture of titanium alloy VT1-0 is explored after the twist extrusion (TE). It is shown that forming of the texture in the process of TE can be caused not only by the action of the basal, prismatic, pyramidal sliding and twinning but also by swirling motion of fragments of granulated grains (similar to the turbulent flow of liquid).

**Keywords:** texture, titanium, twist extrusion, severe plastic deformation

**Fig. 1.** Scheme of twist extrusion

**Fig. 2.** The structure of the VT1-0 in the initial state (*a*) and after TE (4 passes) (*b*). Magnification  $\times 600$ , with photographs increased 2-fold

**Fig. 3.** Experimental inverse pole figures of VT1-0: *a* – initial sample, *b* – after the twist extrusion (perpendicular to the axis of extrusion)

**Fig. 4.** The main slip systems of titanium

PACS: 81.07.wx, 61.46.Df, 81.40.-z, 73.20.-r, 68.43.-h

С.А. Синякина, О.А. Горбань, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова,  
Т.Е. Константинова

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ НАНОЧАСТИЦ СИСТЕМЫ $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ

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

*Рассмотрено комплексное воздействие высокого гидростатического давления (ВГД) и температуры ( $P-T$ ) на нанопорошки ксерогеля системы  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ . Показано, что в результате такого воздействия возможно формирование наночастиц с пористой структурой, морфологией которых можно управлять, изменяя давление от 100 до 1000 МПа, что позволяет использовать полученные порошки для создания пористой керамики, свойства и структурные особенности которой зависят от характеристик порошков.*

**Ключевые слова:** поверхность, пористые наночастицы диоксида циркония, высокое гидростатическое давление

В современном материаловедении пористые материалы на основе диоксида циркония занимают ведущее место в технологии получения катализаторов, рабочих элементов фильтров различного назначения, теплоизоляционных конструкций благодаря таким структурным особенностям, как развитая структура пор, высокая химическая стойкость и полифункциональная активная поверхность [1,2]. Инертность керамики на основе диоксида циркония к биологической среде также позволяет успешно использовать пористый материал как основу различных конструкций медицинского назначения, в том числе имплантируемых в живой организм [3,4]. В связи с этим актуальными становятся задачи разработки методов синтеза пористых наноматериалов и их комплексного исследования.

Цель работы состоит в получении пористых наночастиц диоксида циркония как результат комплексной последовательности  $P-T$ -воздействия на ксерогель системы  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ .

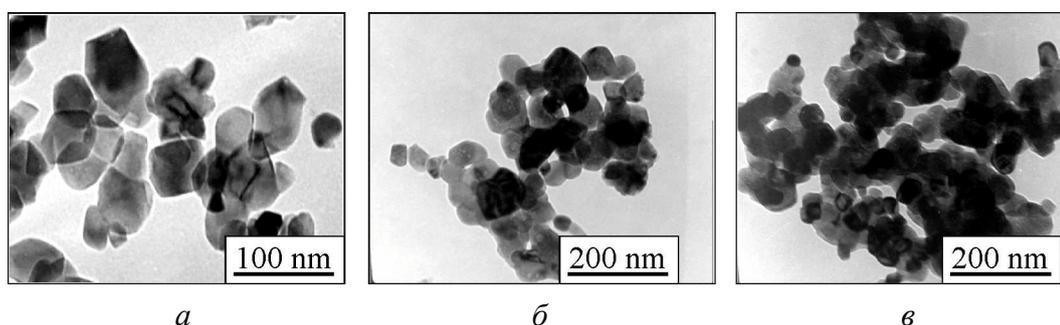
### Материалы и методы исследования

Нанопорошки ксерогеля системы  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  синтезированы методом совместного осаждения по нитратной технологии и высушены в усло-

виях СВЧ [5]. Диапазон используемых величин ВГД от 100 до 1000 МПа. Пористые оксидные наночастицы получены при температурной обработке подвергнутых воздействию ВГД ксерогелей в диапазоне температур 500–1000°C.

### Результаты и их обсуждение

Как показано ранее, воздействие ВГД на наночастицы ксерогеля приводит к изменению структуры и гидратной оболочки в этой системе [6]. Согласно данным трансмиссионной электронной микроскопии наночастицы диоксида циркония, синтезированные из ксерогелей, подвергнутых воздействию ВГД, обладают пористой структурой, и их морфология является результатом комплексной последовательности  $P$ – $T$ -воздействия [7]. На рис. 1 представлена морфология оксидных порошков с различной предысторией деформации ксерогеля и последующей температурной обработкой при 1000°C. Как видно из представленных данных, нанопорошок диоксида циркония, синтезированный из исходного ксерогеля, имеет плотные первичные частицы со средним размером 35 нм, соединенные в мягкие агрегаты. Оксидные порошки, синтезированные из ксерогелей, подвергнутых воздействию ВГД, обладают пористой структурой. Так, система, полученная из ксерогеля при  $P = 600$  МПа, имеет средний размер частиц до 100 нм и размер пор до 20 нм, а полученная при  $P = 1000$  МПа имеет более крупные частицы до 200 нм с размерами пор в диапазоне от 3.5 до 20 нм.

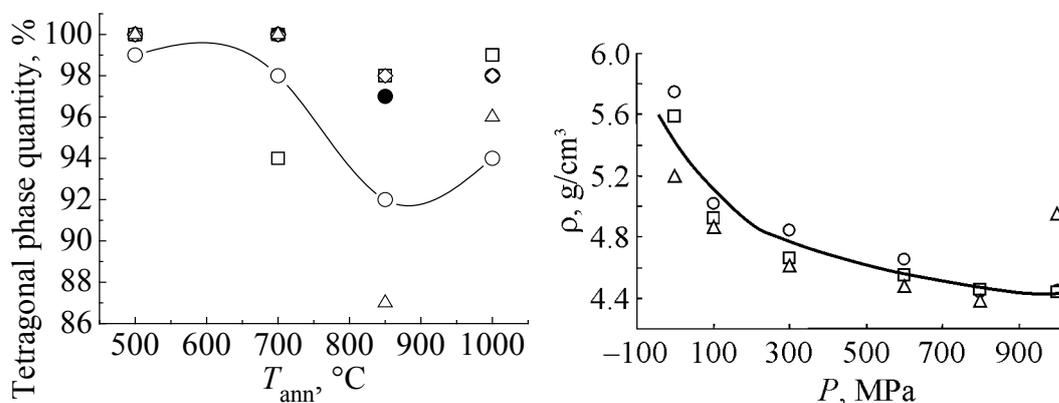


**Рис. 1.** Морфология пористых оксидных наночастиц после отжига при 1000°C: *a* – из исходного ксерогеля; *б, в* – из ксерогеля, сформованного в условиях ВГД соответственно при 600 и 1000 МПа

Согласно данным рентгеноструктурного анализа основной фазой синтезированных оксидных наночастиц является тетрагональная фаза. При этом изменение количества моноклинной фазы зависит как от режима температурной обработки порошковой системы, так и от величины приложенного давления (рис. 2). Изменение величины области когерентного рассеяния практически не зависит от величины ВГД, используемого на стадии формирования ксерогеля, а определяется только температурной обработкой.

Таким образом, изменяя параметры комплексного  $P$ – $T$ -воздействия, можно варьировать свойства и структуру наночастиц диоксида циркония. Интересным является использование таких порошков при изготовлении пористой керамики.

На рис. 3 представлена зависимость плотности керамики от величины приложенного к ксерогелям ВГД. Керамика, полученная из нанопорошков, ксерогели которых предварительно были подвергнуты ВГД в диапазоне 100–1000 МПа и температурной обработке в диапазоне 500–1000°C, спечена при  $T_{\text{sint}} = 1500^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 h, скорость подъема температуры составляла  $3^\circ\text{C}/\text{min}$



**Рис. 2.** Температурная зависимость количества тетрагональной фазы в оксидном нанопорошке, синтезированном из ксерогелей с различной предысторией деформирования  $P$ , МПа:  $\circ$  – 0.1,  $\blacksquare$  – 100,  $\bullet$  – 300,  $\square$  – 600,  $\diamond$  – 800,  $\triangle$  – 1000

**Рис. 3.** Зависимость плотности  $\rho$  керамики, полученной из порошков, от величины ВГД, приложенного к ксерогелям системы  $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , при различной температуре спекания  $T_{\text{sint}}$ , °C:  $\circ$  – 700,  $\square$  – 900,  $\triangle$  – 1000

Как видно из представленных данных, режим температурной обработки (размер частиц), предыстория деформации ксерогелей (величина ВГД) и обработка ВГД компактов из оксидных частиц влияют на плотность такой керамики. При этом повышение температуры отжига наночастиц диоксида циркония и приложенного к ксерогелям ВГД приводит к монотонному снижению плотности до 11% и формированию керамики с открытой пористостью вплоть до 30% без использования темплатов.

### Выводы

Показано, что, варьируя условия синтеза – природу прекурсоров, величину ВГД, используемого при модификации ксерогелей, можно получать оксидные нанопорошки диоксида циркония с пористой структурой, которые находят применение при создании пористой керамики. Пористость такой керамики можно варьировать вплоть до 30%, изменяя величину ВГД, прикладываемого на стадии формирования ксерогеля.

1. *S.M. Yang, N. Coombs, G.A. Ozin, Adv. Mater.* **24**, 1940 (2000).
2. *J.B. Davis, A. Kristoffersson, E. Carlstrom, W.J. Clegg, J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 2369 (2000).

3. *D.L. Porter, A.G. Evans, A.H. Heuer*, Acta Metall. **27**, 1649 (1979).
4. *M. Yaruta, T. Kobayashi, H. Sano et al.*, Chem. Lett. **829**, 405 (1987).
5. *N.P. Pilipenko, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, V.V. Tokiy, V.P. Saakjants, V.B. Primisler*, Functional Materials **9**, 545 (2002).
6. *С.А. Синякина, О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, И.А. Даниленко, С.В. Горбань, Т.Е. Константинова*, Материалы III Международной школы «Физическое материаловедение. Наноматериалы технического и медицинского назначения» (2007), с. 333.
7. *О.А. Горбань, С.А. Синякина, Ю.О. Кулик, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, С.В. Горбань, Р.А. Яковлева, Т.Е. Константинова*, Матеріали IV Міжнародної наукової конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур», Харків, Україна, **1**, 167 (2010).

*С.А. Синякіна, О.О. Горбань, Г.К. Волкова, В.О. Глазунова, Т.Є. Константинова*

### ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОГО ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ НАНОЧАСТИНОК СИСТЕМИ $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ ТА КЕРАМІКИ НА ЇХ ОСНОВІ

Розглянуто комплексну дію високого гідростатичного тиску (ВГТ) і температури ( $P-T$ ) на нанопорошки ксерогелю системи  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ . Показано, що в результаті такої дії можливо формування наночастинок з пористою структурою, морфологією яких можна управляти, змінюючи тиск з 100 до 1000 МПа, що дозволяє використовувати отримані порошки для створення пористої кераміки, властивості і структурні особливості якої залежать від характеристик порошоків.

**Ключові слова:** поверхня, пористі наночастинок діоксиду цирконію, високий гідростатичний тиск

*S.A. Sinyakina, O.O. Gorban, G.K. Volkova, V.O. Glazunova, T.E. Konstantinova*

### USE OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE FOR FORMATION OF POROUS NANOPARTICLES OF $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ SYSTEM AND CERAMICS ON THEIR BASE

Complex influence of high hydrostatic pressure and temperature ( $P-T$ ) on xerogel nanopowders of  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  system is considered. It is shown that as a result of such influence, the nanoparticles of porous structure can be formed with morphology operated by changing pressure from 100 to 1000 MPa. It is shown that the obtained powders can be used for creation of porous ceramics with properties and structural features dependent on powders characteristics.

**Keywords:** surface, porous zirconia nanoparticles, high hydrostatic pressure

**Fig. 1.** Morphology of porous oxide nanoparticles after annealing at 1000°C: *a* – from initial xerogel; *b*, *c* – from xerogel formed in conditions of HP at 600 and 1000 MPa, respectively

**Fig. 2.** Temperature dependence of tetragonal phase quantity in oxide nanopowder synthesized from xerogel with various prehistory of deformation  $P$ , MPa:  $\circ$  – 0.1,  $\blacksquare$  – 100,  $\bullet$  – 300,  $\square$  – 600,  $\diamond$  – 800,  $\triangle$  – 1000

**Fig. 3.** Dependence of density  $\rho$  of ceramics produced from powders, on the value of HHP applied to xerogels of system  $ZrO_2 - 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  at different sintering temperatures  $T_{\text{sint.}}^{\circ}\text{C}$ :  $\circ$  – 700,  $\square$  – 900,  $\triangle$  – 1000

PACS: 81.20.Wk, 81.30.Hd

Н.В. Казанцева, А.Г. Попов, Н.В. Мушников, П.Б. Терентьев, А.В. Скрипов,  
А.В. Солонинин, Б.А. Алексагин, В.И. Новоженев, В.А. Сазонова

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИ НЕСТАБИЛЬНЫХ ГИДРИДОВ

Институт физики металлов УрО РАН  
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия  
E-mail: kazantseva@imp.uran.ru

*Проведено исследование водородоемкости и процессов абсорбции/десорбции в сплавах на основе интерметаллида  $Ti_3Al$  с небольшими добавками ниобия ( $x = 0, 0.7, 1.3$  и  $2.1$  at.%). Показано, что применение метода механоактивации в атмосфере водорода позволяет получать термически нестабильные гидриды алюминидов титана  $(Ti,Nb)_3Al$ , температура дегидрирования которых снижена до 531 К, при комнатной температуре и нормальном давлении. Обнаружено, что термически нестабильные наноструктурированные гидриды  $(Ti,Nb)_3Al$  обладают более высокой подвижностью водорода по сравнению с термически стабильными гидридами  $Ti_3Al$  в микрокристаллическом состоянии. Проведены опыты по созданию массивных образцов из полученных гидридных порошков.*

**Ключевые слова:** гидриды алюминидов титана, температура десорбции, высокие давления, термическая нестабильность, дегидрирование, механоактивация

### Введение

Интерес к гидридам алюминидов титана  $Ti_3Al$  как к накопителям водорода связан с тем, что эти материалы могут содержать достаточно высокий ( $> 2.5$  mass%) процент водорода. Это определяется большим количеством вариантов пустот в гексагональной кристаллической решетке, заполняемых подвижными атомами водорода. Однако существует ряд проблем, связанных как с получением этих гидридов, так и с их использованием. Гидрид  $Ti_3Al$  с высоким содержанием водорода имеет кубическую кристаллическую решетку и образуется в порошковых материалах при низкой (комнатной) температуре, но высоком (до 7 МПа) давлении водорода либо в массивном образце при высоком давлении и высокой (300–673 К) температуре [1,2]. Эти гидриды отличаются высокой термической стабильностью. Для полной десорбции гидрид должен быть нагрет до температуры 1073 К [3]. Получение термически нестабильных гидридов с тетрагональной кристаллической решеткой и высо-

ким ( $> 2.5 \text{ mass\%}$ ) содержанием водорода, температура десорбции которых снижается до 400 К, также требует применения высокого (до 10 МПа) давления [4]. Ранее в наших работах было показано, что механоактивация в атмосфере водорода позволяет получать термически нестабильные гидриды алюминидов титана  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Nb})-\beta_0$  с низкой температурой десорбции [5,6].

Цель данной работы – исследовать возможность получения термически нестабильных гидридов интерметаллидов  $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Al}$ .

### Техника эксперимента

Для исследования были выбраны однофазные ( $\alpha_2$ -фаза, D019) сплавы на основе интерметаллида  $\text{Ti}_3\text{Al}$  с небольшими добавками ниобия ( $x = 0, 0.7, 1.3, 2.1 \text{ at.\%}$ ). Добавки выбирали в пределах растворимости ниобия в  $\alpha_2$ -фазе. Сплавы выплавляли в индукционной печи в атмосфере гелия и разливали в медную изложницу. Для получения однородной структуры выполняли гомогенизацию слитков при температуре 1400°C в течение 5 h в атмосфере гелия. Механическую активацию в атмосфере водорода проводили в вибротельнице при комнатной температуре и начальном давлении газа 775 mm Hg. В качестве измельчающих тел выбрали 12 латунных шаров диаметром 16 mm и общей массой 214.3 g. Отношение масс порошка и шаров составляло 1:179. Рентгеноструктурные исследования осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Компактирование порошковых образцов было выполнено с помощью ручного гидравлического пресса Г1ГПР. Измерения времени спин-решеточной релаксации на ядрах водорода (протонах) проводили с использованием импульсного спектрометра ЯМР фирмы «Bruker» на частотах  $\omega/2\pi = 23$  и 90 MHz в температурном интервале 80–344 К, применяя метод насыщение–восстановление. Исследуемые порошковые образцы для выполнения этого эксперимента были запаяны в стеклянные ампулы с гелием.

### Результаты и их обсуждение

Обработка данных рентгеноструктурного анализа показала, что при механоактивации сплавов в атмосфере водорода образовался гидрид с кубической кристаллической решеткой, сверхструктура типа  $E2_1$  (№ 221), ( $Pm \bar{3}m$ ). Подобную структуру для гидрида алюминидов титана  $\text{Ti}_3\text{Al}$  наблюдали в [7]. Дифрактограммы сплавов после гидрирования приведены на рис. 1. Кинетические зависимости поглощения водорода исследованных сплавов представлены на рис. 2. Как можно видеть, небольшое изменение содержания ниобия незначительно влияет на величину поглощения водорода в сплавах. Максимальное поглощение водорода в  $\text{Ti}_3\text{Al}$  составило 2.6 mass%, в сплаве с 0.7 at.% Nb – 2.45 mass%, а при увеличении содержания ниобия в сплаве до 2.1 at.% поглощение водорода снижается до 2.31 mass%. В нашей предыдущей работе [5] были исследованы гидриды системы  $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Al}$ , которые также подвергали механоактивации в атмосфере водорода, но в исходном состоянии

перед гидрированием сплав был многофазным ( $\alpha_2 + \beta_0/\omega$ ), что в значительной мере снизило величину поглощения водорода в образце (1.75 mass%).

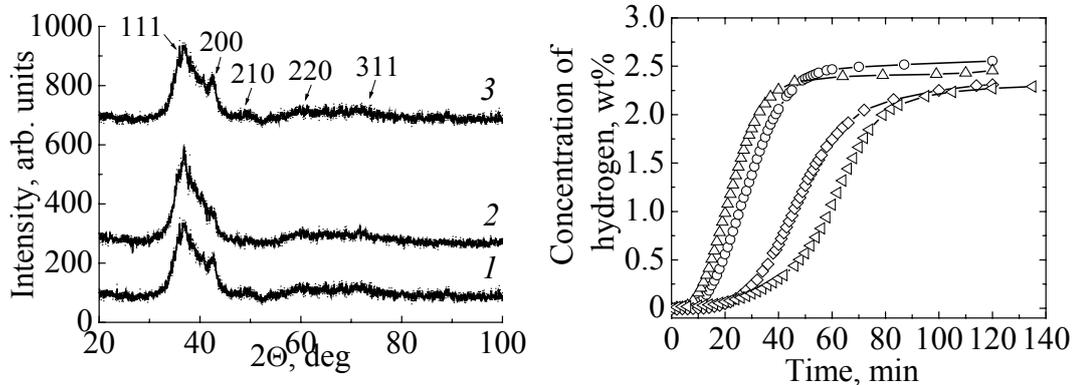


Рис. 1. Дифрактограммы гидридов алюминидов титана после механоактивации: 1 –  $Ti_3Al$ , 2 – 0.7% Nb, 3 – 2.1% Nb

Рис. 2. Кинетические зависимости поглощения водорода сплавами при механоактивации в атмосфере водорода:  $\circ$  –  $Ti_3Al$ ,  $\Delta$  – 0.7% Nb,  $\triangleleft$  – 1.3% Nb,  $\diamond$  – 2.1% Nb

Дегидрирование полученных порошковых образцов выполняли в установке Сивертса. Активный выход водорода обнаружен в сплаве  $Ti_3Al$  при нагреве в вакууме до температуры 531 К. В сплаве с 2.1 at.% Nb температура активного выхода водорода составила 543 К. Для понимания причин появления термически нестабильных гидридов, полученных с помощью высокоэнергетических методов деформации, к которым относится механоактивация, было проведено исследование подвижности водорода в наноструктурированных нестабильных гидридах.

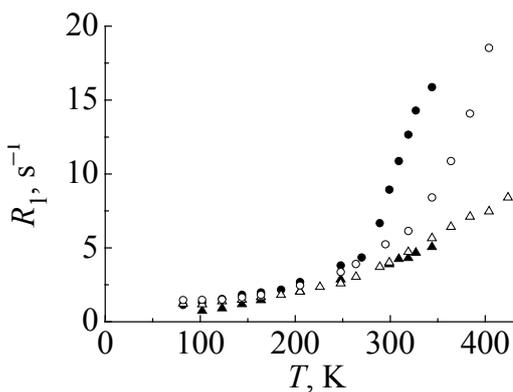


Рис. 3. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации  $^1H$  в  $Ti_3AlH_{4.3}$  (светлые символы) и в образце с 2.1 at.% Nb (темные символы) после механоактивации в атмосфере водорода на частотах 23 ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) и 90 ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ) МГц

На рис. 3 показаны температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации  $R_1$ , измеренные на двух резонансных частотах для микрокристаллического термически стабильного гидрида  $Ti_3AlH_{4.3}$ , полученного при обычном гидрировании в установке типа Сивертса при температуре 843 К, и для наноструктурированного гидрида сплава с 2.1 at.% Nb, полученного методом механоактивации в атмосфере водорода. Как видно из рисунка, для изученных гидридов не наблюдается максимум  $R_1(T)$  до температуры 340 К. В нашем исследовании измельченные гидриды  $(Ti_{1-x}Nb_x)_3AlH_y$  были

изучены только до этой максимальной температуры для того, чтобы не допустить выхода водорода из образцов и их рекристаллизации. Сравнение зависимостей  $R_1(T)$  для микрокристаллического образца  $Ti_3AlH_{4.3}$  и наноструктурированных образцов  $(Ti_{1-x}Nb_x)_3AlH_y$  показывает, что механоактивация приводит к изменениям в скорости спин-решеточной релаксации. Отклонение скорости релаксации от линейной зависимости на частоте 23 МГц начинается для механоактивированных образцов при более низкой температуре. Такое поведение можно объяснить более высокой подвижностью водорода в наноструктурированных гидридах по сравнению с микрокристаллическим состоянием.

Поскольку работа с порошками достаточно трудна (особенно это проявляется при хранении и транспортировке), мы сделали попытку создать из порошкового гидридного материала массивный образец. Порошок гидрида алюминид титана с 1.3 at.% Nb, полученного методом механоактивации в водородной среде, был подвергнут прессованию под давлением 500 МПа при температуре 523 К. В результате такой обработки был изготовлен цилиндрический образец, не имеющий металлического блеска, массой  $m = 0.71$  г, диаметром  $d = 0.609$  см и высотой  $h = 0.9$  см. Измеренная плотность компактированного гидрида составила  $\rho = 2.71$  г/см<sup>3</sup>. Плотность исходного интерметаллидного сплава  $\sim 4.2$  г/см<sup>3</sup>. Следовательно, плотность компакта достигала  $\sim 65\%$ . Выход водорода в образцах после прессования произошел при температуре 608 К.

Таким образом, как показало исследование, использование механоактивации в атмосфере водорода позволяет получать термически нестабильные гидриды алюминид титана  $(Ti,Nb)_3Al$ , которые обладают более высокой подвижностью водорода по сравнению с гидридами в микрокристаллическом состоянии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке х/д 51/07/945-2007 в рамках Гос. Контракта № ОВ/07/457/НТБ/К от 26.07.07.

1. K. Ishikawa, K. Hashi, K. Suzuki, K. Aoki, J. Alloys Comp. **314**, 257 (2001).
2. P.S. Rudman, J. Less-Common Met. **58**, 231 (1978).
3. D. Sornadurai, B.K. Panigrahi, K. Shashikala, P. Raji, V.S. Sastry, Ramani, J. Alloys Comp. **312**, 251 (2000).
4. Y. Kojima, M. Watanabe, M. Yamada, K. Tanaka, J. Alloys Comp. **359**, 272 (2003).
5. Н.В. Казанцева, Н.В. Мушников, А.Г. Попов, В.А. Сазонова, П.Б. Терентьев, ФММ **105**, 492 (2008).
6. Н.В. Казанцева, Н.В. Мушников, А.А. Попов, В.А. Сазонова, П.Б. Терентьев, ФТВД **18**, № 4, 147 (2008).
7. D. Sornadurai, B. Panigrahi, Ramani, J. Alloys Comp. **305**, 35 (2000).

*Н.В. Казанцева, А.Г. Попов, Н.В. Мушніков, П.Б. Терентьев, А.В. Скрипов,  
А.В. Солонінін, Б.А. Алексахин, В.І. Новоженев, В.А. Сазонова*

## ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ МЕТОДІВ ДЕФОРМАЦІЇ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ТЕРМІЧНО НЕСТАБІЛЬНИХ ГІДРИДІВ

Проведено дослідження воднеємності та процесів абсорбції/десорбції в сплавах на основі інтерметаліду  $Ti_3Al$  з невеликими домішками ніобію ( $x = 0, 0.7, 1.3$  и  $2.1$  at.%). Показано, що застосування методу механоактивації в атмосфері водню дозволяє отримувати термічно нестабільні гідриди алюмініду титану  $(Ti,Nb)_3Al$ , температура дегідрування яких знижена до 531 К, при кімнатній температурі і нормальному тиску. Виявлено, що термічно нестабільні наноструктуровані гідриди  $(Ti,Nb)_3Al$  мають вищу рухливість водню в порівнянні з термічно стабільними гідридами  $Ti_3Al$  в мікрокристалічному стані. Проведено досліди по створенню масивних зразків із отриманих гідридних порошків.

**Ключові слова:** гідриди алюмініду титану, температура десорбції, високий тиск, термічна нестабільність, дегідрування, механоактивація

*N.V. Kazantseva, A.G. Popov, N.V. Mushnikov, P.B. Terentiev, A.V. Skripov, A.V. Soloninin,  
B.A. Aleksashin, V.I. Novozhenov, V.A. Sazonova*

## USE OF HIGH-ENERGY DEFORMATION METHODS FOR OBTAINING OF THERMALLY UNSTABLE HYDRIDES

The study of hydrogen capacitance and absorption/desorption processes in intermetallic  $Ti_3Al$  based alloys with the addition of Nb ( $x = 0, 0.7, 1.3,$  and  $2.1$  at.%) has been done. It is shown that a ball milling at hydrogen atmosphere allows to obtain the thermally unstable  $(Ti,Nb)_3Al$  hydrides with the dehydrogenation temperature reduced down to 531 K at room temperature and normal pressure. It is found that thermally unstable nanoscale  $(Ti,Nb)_3Al$  hydrides have higher mobility than thermally stable microcrystal  $Ti_3Al$  hydrides. The experiments on the formation of massive samples from the obtained powder hydrides have been carried out.

**Keywords:** hydrides of titanium aluminides, desorption, temperature, high pressures, thermal instability, dehydrogenation, mechanoactivation

**Fig. 1.** Diffractograms of hydrides of titanium aluminides after mechanical activation: 1 –  $Ti_3Al$ , 2 – 0.7% Nb, 3 – 2.1% Nb

**Fig. 2.** Kinetic dependences of hydrogen absorption by the alloys at mechanical activation in hydrogen atmosphere:  $\circ$  –  $Ti_3Al$ ,  $\Delta$  – 0.7% Nb,  $\triangleleft$  – 1.3% Nb,  $\diamond$  – 2.1% Nb

**Fig. 3.** Temperature dependences of the rate of  $^1H$  spin-lattice relaxation in  $Ti_3AlH_{4.3}$  (light symbols) and in the sample with 2.1 at.% Nb (dark symbols) after mechanical activation in hydrogen atmosphere at the frequencies of 23 ( $\circ, \bullet$ ) and 90 ( $\Delta, \blacktriangle$ ) MHz

PACS: 61.72.Lk, 81.40.-z

А.И. Вовченко, Л.Ю. Демиденко, Н.А. Онацкая

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ НАЧАЛЬНОГО УГЛА МЕЖДУ  
ПОВЕРХНОСТЯМИ НА КАЧЕСТВО СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СВАРКЕ  
ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ УДАРОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ПРОВОДНИКА

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины  
пр. Октябрьский, 43а, г. Николаев, 54018, Украина  
E-mail: dpte@iippt.com.ua

*На примере сварки высокоскоростным ударом (ВСУ) разнородных металлов «сталь 20 + медь М1» показано влияние начального угла  $\alpha_0$  между свариваемыми поверхностями на качество полученных соединений. Установлено, что в зависимости от величины  $\alpha_0$  изменяются как форма линии соединения, так и размеры волнообразования. Показано, что при сварке ВСУ, обусловленным электрическим взрывом проводника при энергии  $W = 12.5$  кДж, в диапазоне изменения  $\alpha_0$  от 6 до 12° обеспечивается образование сварного соединения без несплошностей вдоль всей линии соединения. Установлено, что только при оптимальном значении угла  $\alpha_0 = 9^\circ$  практически вся линия соединения имеет характерное волнообразование, которое увеличивает поверхность соприкосновения и этим обеспечивает дополнительное механическое сцепление соединяемых металлов.*

**Ключевые слова:** разнородные металлы, начальный угол между свариваемыми поверхностями, высокоскоростной удар, электрический взрыв проводника, линия соединения, волнообразование, несплошности

В современном промышленном производстве для изготовления сварных изделий характерно применение разнородных по своим свойствам металлов и сплавов [1]. Использование разнородных металлов в одном изделии позволяет повысить его эксплуатационные качества и уменьшить вес, снизить расход дорогих и дефицитных материалов.

Поэтому одной из проблем сварочного производства является разработка новых эффективных, экологически чистых и малоэнергоёмких технологических процессов получения качественного соединения разнородных металлов. Особое место среди них занимают способы сварки при ВСУ.

Важной особенностью, характеризующей сварку при ВСУ, является развитие высоких давлений в зоне контакта свариваемых поверхностей, приводящих к локальной пластической деформации металлов практически без из-

менения их первоначальной толщины, а также получение соединений обычно без последующих дополнительных операций удаления грата и зачистки.

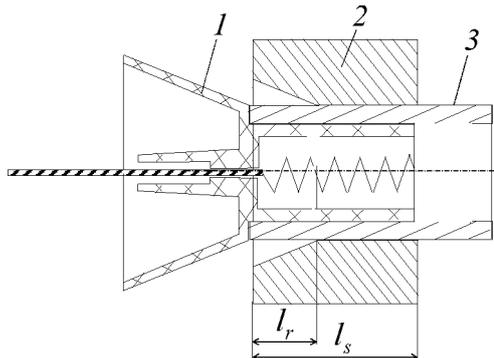
Для осуществления сварки ВСУ используют разнообразные виды энергии – взрывчатого вещества (ВВ), магнитно-импульсной и электрического взрыва проводника (ЭВП).

В настоящее время наиболее распространена и изучена сварка ВСУ с помощью первых двух видов энергии [2,3]. Сварка ВВ обеспечивает достаточно высокое качество соединений, однако ее применение в настоящее время сопряжено со сложностью хранения и перевозки ВВ. Важным фактором, усложняющим их использование, является угроза терроризма.

Магнитно-импульсная сварка – высокопроизводительный процесс, обеспечивающий хорошее качество сварного соединения. Рациональной областью ее применения является получение биметаллических неразъемных соединений тонкостенных оболочек с неподвижной цилиндрической матрицей, а также разнородных труб различных диаметров и толщины стенки [4]. Однако и она не лишена недостатков, основной из которых – низкая стойкость индуктора.

Поэтому научно-прикладные исследования по разработке способов сварки разнородных металлов ВСУ с использованием ЭВП, способных расширить область применения этих металлов, являются весьма актуальными и востребованными.

В промышленности нашел применение способ электрогидроимпульсной сварки труб в трубных решетках теплообменных аппаратов [5]. Схема такой сварки характеризуется тем, что в отверстия трубной решетки вводится конусная разделка (рис. 1). Рабочим инструментом является электровзрывной патрон, в котором происходит непосредственное преобразование электрической энергии высоковольтного разряда в механическую энергию импульса



**Рис. 1.** Схема электрогидроимпульсной сварки труб с трубными решетками: 1 – электровзрывной патрон разового действия, 2 – трубная решетка, 3 – труба,  $l_r$  – глубина конической разделки,  $l_s$  – толщина трубной решетки

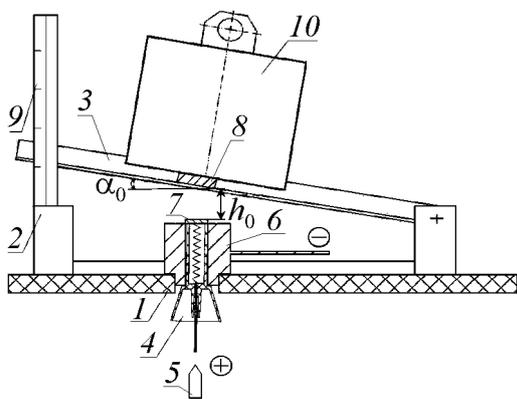
сжатия, воздействующего на внутреннюю поверхность трубы и осуществляющего ее деформирование. При электрогидроимпульсной сварке осесимметричных деталей используется волна давления в радиальном направлении, при этом механический коэффициент полезного действия составляет от 30 до 45% [5].

Считается наиболее рациональным применение дешевых разовых электровзрывных патронов, изготовленных из полиэтилена и разрушающихся при электрическом взрыве проводника. От формы и геометрических размеров взрывающегося проводника

в значительной степени зависит эффективность преобразования запасенной в конденсаторной батарее электрической энергии в энергию деформирования трубы и трубной решетки в процессе электрогидроимпульсной сварки. Изменяя только диаметр проводника, можно варьировать форму импульса давления в широких пределах. Энергии ударной волны и парогазовой полости можно перераспределять. Согласно данным [6] при электровзрыве проводника в энергию ударной волны переходит 62.8% общей энергии, в энергию парогазовой полости – 31%, а тепловое излучение составляет 6.2% от энергии, выделенной в канале разряда. Следует отметить, что характеристики взрыва проводника достаточно стабильны (разброс не более 5%, чаще всего – менее 3%) [7].

Приведенные сведения об электрическом взрыве проводника позволяют констатировать, что ЭВП является эффективным преобразователем электрической энергии в механическую. Возникающие при этом высокие импульсные давления изменяются в широком диапазоне. Вместе с тем этот процесс легко регулируется, характеризуется стабильностью воспроизведения режимов, может быть легко автоматизирован (существует возможность точной дозировки передаваемой энергии), является экологически чистым и достаточно экономичным.

Из вышесказанного следует, что использование ЭВП благодаря высокой степени управляемости процессом электроимпульсного воздействия позволяет создавать необходимые условия для сварки ВСУ деталей из разнородных металлов. При этом для осуществления сварки плоских деталей более предпочтительным является использование давления в осевом направлении



**Рис. 2.** Приспособление для сварки ВСУ: 1 – диэлектрическая плита, 2 – рама для крепления свариваемых образцов, 3 – поворотная рама, 4 – электровзрывной патрон, 5 – высоковольтный электрод, 6 – втулка, 7, 8 – соответственно μεταаемый и неподвижный образцы, 9 – угломерная линейка, 10 – груз

(в отличие от электрогидроимпульсной сварки осесимметричных деталей). Для создания этих условий взрыв патрона осуществляли в толстостенной втулке с двумя отверстиями по торцам внешним диаметром 60 mm и внутренним – 20 mm (рис. 2). Внутри втулки располагался электровзрывной патрон разового действия с диаметром рабочей части (гильзы) 19.5 mm. В качестве взрывающегося проводника использовали алюминиевую проволочку с унифицированным диаметром 0.8 mm, применяемую для электрогидроимпульсной запрессовки и сварки труб в трубных решетках теплообменных аппаратов на установках с запасаемой энергией до 20 kJ [5]. С целью

повышения эффективности энерговыделения в патроне [7] для сварки металлов ВСУ применяли взрывающуюся проволочку в форме спирали. Метаемый образец в виде медной пластины диаметром 20 mm и толщиной 2 mm располагали на торцевой части втулки. Предполагая, что импульсное нагружение передается одновременно всей метаемой пластине, для обеспечения последовательного перемещения зоны контакта при сварке ВСУ свариваемые детали располагали под начальным углом  $\alpha_0$  друг к другу (рис. 2). В качестве неподвижного образца служила прямоугольная пластина из стали 20 размером 25 × 25 × 6 mm.

Цель настоящей работы – исследование влияния величины начального угла между свариваемыми поверхностями из разнородных металлов на качество соединения, полученного при сварке ВСУ, обусловленным электрическим взрывом проводника.

Сварку ВСУ\* с применением ЭВП осуществляли в приспособлении, представляющем собой рамную конструкцию 2, расположенную на диэлектрической плите 1 (рис. 2). На поворотной раме 3 размещали неподвижную пластину 8 с грузом 10. Приспособление позволяло обеспечить изменение величины начального угла  $\alpha_0$  между свариваемыми пластинами в интервале от 0 до 15° с шагом 3°. При этом величина начального зазора  $h_0$  не изменялась и была равна 4 mm, а энергия разряда также была постоянной и равнялась 12.5 kJ. Контактные поверхности образцов перед сваркой обезжировали этиловым спиртом.

Качество полученных сварных соединений оценивали с помощью металлографических исследований, которые проводили на темплетях с целью выявления дефектов в сварном соединении. Темплеты получали путем разрезки сварных соединений пополам вдоль движения точки контакта свариваемых поверхностей.

Качество сварных соединений оценивали по состоянию границы вдоль линии соединения с помощью металлографического микроскопа «Микротех» модели ММО-1600 при 400-кратном увеличении. За критерий качества (100%) принимали отсутствие несплошностей в зоне соединения. В случае наличия несплошностей  $\xi$  в этой зоне проводили измерения их размеров с помощью микронной шкалы окуляра микроскопа. По результатам измерений определяли долю  $\varphi$  (в процентном выражении) несплошностей по линии соединения, полученные результаты представляли в виде гистограмм распределения.

В результате проведенных исследований установлено, что при  $\alpha_0 = 0^\circ$  в зоне контакта сварное соединение не образуется – более 97% всей линии контакта представляют собой несплошности  $\xi = 1.5\text{--}18 \mu\text{m}$  (рис. 3,а и 4,а).

---

\*Эксперименты по сварке ВСУ проведены В.Д. Половинко.

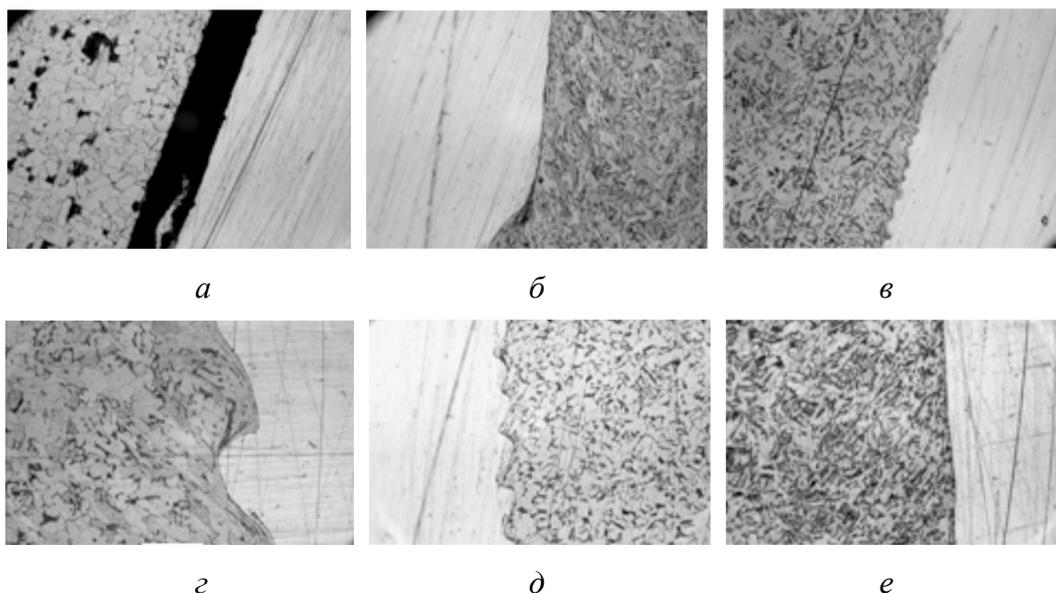


Рис. 3. Характерные участки зоны сварного соединения, полученные при начальных углах  $\alpha_0$ , deg: *a* – 0, *б* – 3, *в* – 6, *г* – 9, *д* – 12, *е* – 15; ( $\times 400$ )

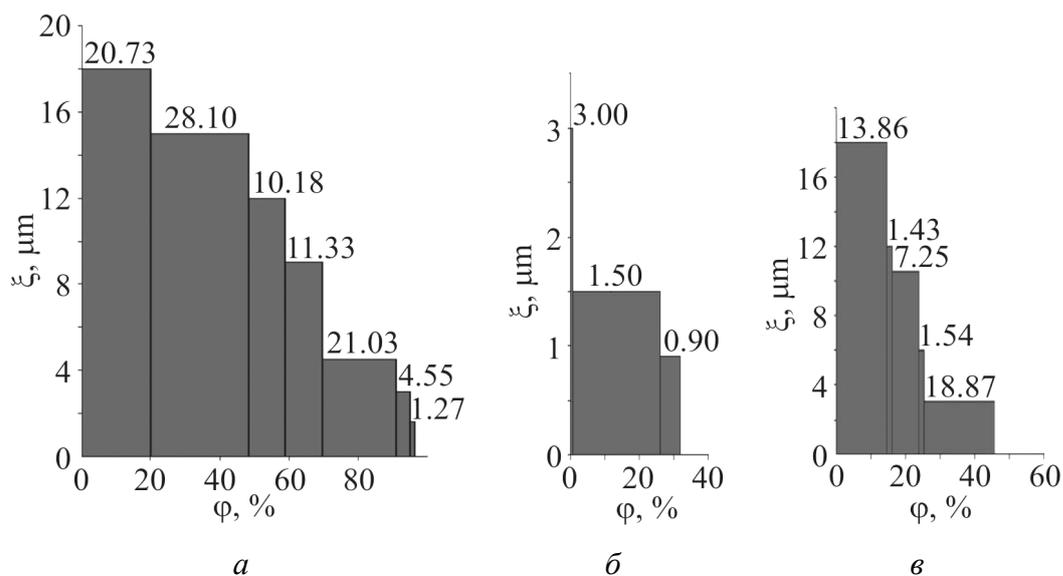


Рис. 4. Гистограммы распределения несплошностей в зависимости от начального угла  $\alpha_0$  между свариваемыми поверхностями, deg: *a* – 0, *б* – 3, *в* – 15

Увеличение  $\alpha_0$  до  $3^\circ$  приводит к образованию сварного соединения относительной протяженностью 68.4% от исследуемой линии контакта (31.6% занимают несплошности) (рис. 3,б и 4,б). Оценка полученного сварного соединения свидетельствует, что  $\sim 40.5\%$  его длины занимает прямолинейный участок, а остальная его часть приходится на участок с волнообразованием. Зафиксированные в зоне контакта несплошности  $\xi$  изменялись от 0.9 до 3.0  $\mu\text{m}$ .

Дальнейшее увеличение угла  $\alpha_0$  приводит к образованию сварного соединения без несплошностей в зоне контакта:

– при  $\alpha_0 = 6^\circ$  соединение представляет собой в основном участки с волнообразованием с длинами волн  $\lambda$  от 4 до 10  $\mu\text{m}$  ( $\sim 74.7\%$ ), а остальная часть линии соединения – прямолинейная (рис. 3,в);

– при  $\alpha_0 = 9^\circ$  линия соединения имеет в основном волнообразный характер с  $\lambda$  до 80  $\mu\text{m}$ , а прямолинейный участок уменьшается до  $\sim 0.8\%$  от ее длины (рис. 3,з);

– при  $\alpha_0 = 12^\circ$  протяженность прямолинейного участка составляет  $\sim 43.7\%$  всей длины линии соединения, остальной участок имеет характерное волнообразование с  $\lambda = 14\text{--}26 \mu\text{m}$  (рис. 3,д).

Увеличение угла  $\alpha_0$  до  $15^\circ$  приводит к образованию сварного соединения в зоне контакта лишь на участке протяженностью  $\sim 57.7\%$  всей линии соединения. Протяженность прямолинейного участка уменьшается по сравнению с предыдущим случаем и составляет 37.6% от его длины, волнообразование представлено волной длиной  $\lambda = 18\text{--}25 \mu\text{m}$  и занимает  $\sim 20\%$  линии сварного соединения (рис. 3,е). Зафиксированные в зоне контакта несплошности  $\xi$  изменялись по величине от 3 до 18  $\mu\text{m}$  и составляли 42.3% исследуемой линии соединения (рис. 4,в).

Представленные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что качество сварного соединения зависит от величины начального угла между свариваемыми поверхностями. Причем при варьировании величины  $\alpha_0$  изменяются как форма линии соединения, так и параметры волнообразования. Если при небольшом угле  $\alpha$  волна близка к синусоиде с симметрично расположенными вихревыми зонами (рис. 3,в), то с его увеличением гребни волн деформируются в направлении движения фронта контакта (рис. 3,з), а картина вихревых зон становится асимметричной. При больших углах  $\alpha$  волны принимают правильную синусоидальную форму без каких-либо завихрений (рис. 3,д), а затем и вовсе исчезают (рис. 3,е). Изменение формы линии соединения, а также размеров образующихся волн обусловлено тем, что варьирование начального угла при прочих равных условиях приводит к изменению фактического зазора  $h_{0x}$  по длине диаметра согласно выражению

$$h_{0x} = h_0 + l_x \text{tg} \alpha_0,$$

где  $l_x$  – расстояние от вершины угла  $\alpha_0$  до рассматриваемого сечения, мм. При этом изменяется скорость соударения по длине диаметра метаемой пластины, которая зависит от времени разгона каждого участка, определяемого величиной фактического зазора  $h_{0x}$ .

На основании результатов экспериментальных исследований была найдена зависимость качества сварных соединений, полученных ВСУ, обусловленным электровзрывом проводника, от величины начального угла между ними. Визуальный анализ зависимости показывает, что такая сварка при  $\alpha_0 = 6\text{--}12^\circ$  обеспечивает получение сварного соединения без несплошностей в зоне контакта. Однако наилучшее качество сварки наблюдается при  $\alpha_0 = 9^\circ$ , поскольку в этом случае практически вся линия соединения имеет характер-

ное волнообразование, которое увеличивает поверхность соприкосновения и этим обеспечивает дополнительное механическое сцепление соединяемых металлов.

### Выводы

1. На примере сварки ВСУ разнородных металлов «сталь 20 + медь М1» показано влияние величины начального угла  $\alpha_0$  между свариваемыми поверхностями на качество полученных соединений.

2. Установлено, что при сварке ВСУ, обусловленным электрическим взрывом проводника, при энергии  $W = 12.5$  кДж в диапазоне изменения величины  $\alpha_0$  от 6 до 12° обеспечивается образование сварного соединения без несплошностей вдоль всей линии соединения.

3. Показано, что в зависимости от величины угла  $\alpha_0$  изменяются как форма линии соединения, так и размеры волнообразования.

4. Обнаружено, что при  $\alpha_0 = 9^\circ$  практически вся линия соединения имеет характерное волнообразование, которое увеличивает поверхность соприкосновения и этим обеспечивает дополнительное механическое сцепление соединяемых металлов.

1. К.Е. Чарухина, С.А. Голованенко, В.А. Мастеров, Н.Ф. Казаков, Биметаллические соединения, Металлургия, Москва (1972).
2. А.А. Дерibas, Физика упрочнения и сварки взрывом, Наука, Новосибирск (1972).
3. А.А. Дудин, Магнитно-импульсная сварка металлов, Энергия, Москва (1979).
4. К.К. Хренов, В.А. Чудаков, Сварочное производство № 9, 13 (1978).
5. Б.Я. Мазуровский, Электрогидроимпульсная запрессовка труб в трубных решетках теплообменных аппаратов, Наукова думка, Киев (1980).
6. В.А. Коротков, Ю.Е. Шарин, Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук № 2, 102 (1968).
7. Ж.Н. Иценко, Деформирование и запрессовка труб электровзрывом, Атолл, Николаев (2003).

*О.І. Вовченко, Л.Ю. Демиденко, Н.О. Онацька*

### ВПЛИВ ВЕЛИЧИНИ ПОЧАТКОВОГО КУТА МІЖ ПОВЕРХНЯМИ НА ЯКІСТЬ З'ЄДНАНЬ ПРИ ЗВАРЮВАННІ ВИСОКОШВИДКІСНИМ ЗІТКНЕННЯМ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОВИБУХУ ПРОВІДНИКА

На прикладі зварювання високошвидкісним ударом різнорідних металів «сталь 20 + медь М1» показано вплив початкового кута  $\alpha_0$  між зварюваними поверхнями на якість отриманих з'єднань. Встановлено, що залежно від величини  $\alpha_0$  змінюється як форма лінії з'єднання, так і розміри хвилеутворення. Показано, що під час зварювання високошвидкісним ударом, обумовленим електричним вибухом провідника при енергії  $W = 12.5$  кДж, в діапазоні змін від 6 до 12° забезпечується утворення сварного з'єднання без несуцільностей уздовж всієї лінії з'єднання. Проте тільки

при  $\alpha_0 = 9^\circ$  практично вся лінія з'єднання має характерне хвилеутворення, яке збільшує поверхню зіткнення і цим забезпечує додаткове механічне зчеплення металів, що сполучаються.

**Ключові слова:** різномірні метали, початковий кут між зварюваними поверхнями, високошвидкісний удар, електричний вибух провідника, лінія з'єднання, хвилеутворення, несучільності

*A.I. Vovchenko, L.Yu. Demidenko, N.A. Onatskaya*

### INFLUENCE OF THE INITIAL CORNER MAGNITUDE BETWEEN THE SURFACES ON THE QUALITY OF JOINTS AT WELDING BY HIGH-SPEED IMPACT WITH USE OF CONDUCTOR ELECTROEXPLOSION

By an example of welding by high-speed impact of heterogeneous metals «steel 20 + copper M1», the effect of the initial angle  $\alpha_0$  between the welded surfaces on the quality of the gained joints is shown. It is determined that depending on the magnitude  $\alpha_0$ , both the shape of the joint line and wave formation dimensions are changed. It is demonstrated that at welding by the high-speed impact caused by an electrical explosion of a conductor at power  $W = 12.5$  kJ within the range of  $\alpha_0$  from 6 to  $12^\circ$ , the formation of a weld joint is ensured without discontinuities along the whole joint line. However, only at  $\alpha_0 = 9^\circ$ , almost the whole joint line has characteristic wave formation which increments the interface and thus provides additional mechanical adhesion of the joinable metals.

**Keywords:** heterogeneous metals, initial angle between welded surfaces, high-speed impact, electrical explosion of a conductor, joint line, wave formation, discontinuities

**Fig. 1.** Scheme of EH welding of pipes with pipe grids: 1 – electroexplosive patron of single action, 2 – pipe grid, 3 – pipe,  $l_r$  – depth of a conical cutting,  $l_s$  – thickness of a pipe grid

**Fig. 2.** Assembly for welding by high-speed impact: 1 – dielectric plate, 2 – frame for fastening of weldable samples, 3 – rotating frame, 4 – electroexplosive patron, 5 – high-voltage electrode, 6 – bush, 7, 8 – flyer and immobile sample, respectively, 9 – goniometric liner, 10 – load

**Fig. 3.** Characteristic sections of a welded joint domain gained at the initial angles  $\alpha_0$ , deg: a – 0, b – 3, e – 6, z – 9, d – 12, e – 15; ( $\times 400$ )

**Fig. 4.** Bar graphs of discontinuity distribution depending on the initial angle  $\alpha_0$  between the welded surfaces, grad: a – 0, b – 3, e – 15

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов,  
Г.А. Троицкий, А.В. Вишняков

## СИСТЕМА УГОЛЬ–МЕТАН В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ГАЗОВЫХ ДАВЛЕНИЙ

Институт физики горных процессов НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: an\_mol@list.ru

*Представлены данные исследований содержания метана в различных фазовых состояниях в угольном образце, выполненных методом ЯМР. Установлено, что в условиях равновесия в интервале давлений 100–200 bar метан в основном находится в свободном состоянии. Сорбированная составляющая  $CH_4$  в этом случае не превышает 10%. При более низких давлениях ее содержание увеличивается почти в три раза.*

**Ключевые слова:** ископаемый уголь, ЯМР, пористость, метан, сорбция, фазовое состояние

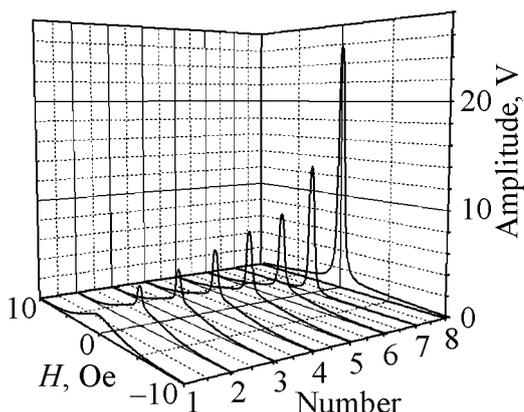
В естественных условиях залегания угольного пласта угольное вещество содержит в своем составе метан. Часть метана в свободном состоянии заполняет пористую структуру угля. Кроме того, известно [1], что значительное количество метана находится в адсорбированном состоянии и растворено в угле по типу твердого раствора. Фазовый состав метана в угле и количественное соотношение его компонент во многом зависят от давления, действующего на систему уголь–газ. При отторжении угля от угольного пласта начинается процесс десорбции метана из угля, сопровождающийся распадом углеметанового раствора и перераспределением количества метана между фазовыми состояниями. Скорость и объем газовой выделения зависят как от общего количества метана в угле, так и от соотношения количества свободного и сорбированного метана. Определение этих характеристик, необходимых для организации безопасного проведения горных работ, является целью нашего исследования.

Для выяснения закономерностей поглощения метана углем при различных давлениях насыщения и перераспределения количества свободного и связанного метана в угольном веществе в зависимости от давления нами проведены исследования системы уголь–метан методом ЯМР  $^1H$  широких линий в условиях высоких газовых давлений. В камере высокого давления

(КВД) уголь насыщали метаном до максимального давления 200 bar. Размещение резонансного контура автодинного ЯМР-спектрометра непосредственно внутри КВД позволило проводить запись линий резонансного поглощения протонов  $\text{CH}_4$  и водородсодержащей компоненты угольного вещества при последовательном снижении давления от максимального до атмосферного с заданным шагом.

Известно [2], что спектр ЯМР  $^1\text{H}$  метанонасыщенного угля состоит из двух основных компонент – линии, формируемой органической массой угля (шириной  $\sim 6$  Oe), и протонами внедренного в угольное вещество метана (шириной до 1 Oe). Линия флюида, в свою очередь, разделяется на компоненты, формируемые протонами свободного газа в трещинах и открытых порах большого размера, а также протонами метана, закрепленного в структуре угольного вещества (сорбированного и находящегося в углеметановом растворе). В работе [2] представлены механизмы формирования полного спектра ЯМР и методы выделения его компонент. Основываясь на описанной методике, в данной работе проводили разделение узкой линии поглощения на две компоненты, соответствующие свободному и сорбированному метану. Площади линий нормировали на площадь широкой линии поглощения, характеризующей количество резонирующих ядер водорода, входящих в состав угольного вещества.

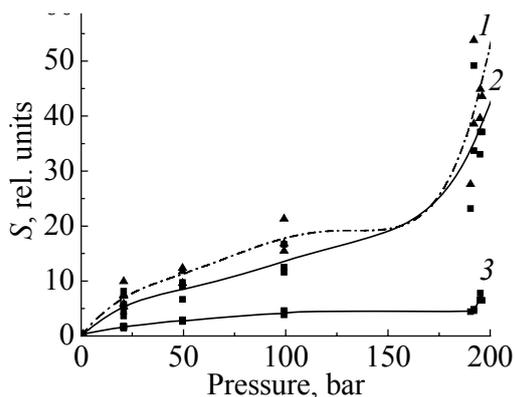
На рис. 1 показано изменение узкой линии полного спектра ЯМР антрацита, записанного на автодинном спектрометре, в зависимости от давления насыщения метаном. На фоне растущей компоненты, соответствующей свободному метану, явно выделяется компонента, формируемая связанным метаном. Тут же на рисунке представлена линия чистого свободного метана, полученная при давлении 80 bar, которая существенно уже, чем линия метана в угольном веществе при том же давлении. Действительно, уширение узкой



**Рис. 1.** Изменение спектра ЯМР  $^1\text{H}$  в метанонасыщенном угле в зависимости от давления метана  $P$ , bar: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 11, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 43, 7 – 80 (метан без угля); 8 – 190

линии происходит в результате уменьшения подвижности молекул метана при их взаимодействии с угольным веществом. Определив, таким образом, параметры компонент полного спектра ЯМР газонасыщенного угля, можно получить соотношение содержания метана в различных фазовых состояниях в исследуемом угле.

Такой подход позволил построить зависимость количества поглощенного углем метана (пропорционального площадям резонансных линий) от давления для антрацита шахты «2-2 бис» ГП «Шахтерскантрацит» (рис. 2). Подобные зависимости характерны для микропористых сорбентов [3].



**Рис. 2.** Содержание метана в угольном веществе согласно  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии: 1 – общее; 2, 3 – соответственно в свободном и сорбированном состояниях

Содержание сорбированного метана в равновесном состоянии увеличивалось до 22%. Приведенные значения следует рассматривать в качестве нижней границы содержания сорбированного метана на поверхности пор угольного образца.

Результаты измерений спектров  $\text{CH}_4$ , полученные с помощью непрерывного метода ЯМР, дают представление о содержании сорбированного метана в антраците при давлениях до 200 bar и подтверждают теоретические рассуждения [4], указывающие на преимущественное содержание метана в свободном состоянии в системе пор антрацита.

Содержание компоненты, соответствующей метану, сорбированному на поверхности пор и в объеме угольной матрицы, сохранялось при снижении давления в КВД от максимального значения 200 bar вплоть до 100 bar. Основной вклад в узкую линию поглощения вносил свободный метан. Так, при давлении 200 bar соотношение свободный/сорбированный метан близко к 12, что соответствует содержанию сорбированного метана 7.7%. При более низких давлениях отношение свободный/сорбированный метан снижалось до 3.6, а содержа-

1. A.D. Alexeev, V.V. Pudak, V.E. Zaidenvarg, V.V. Sinolitskiy, E.V. Ul'yanova, T.A. Vasilenko, ФТВД 3, № 2, 3 (1993).
2. А.Д. Алексеев, Г.Е. Шаталова, Е.В. Ульянова, А.Н. Молчанов, Н.Е. Письменова, Г.Г. Левченко, ФТВД 13, № 4, 100 (2003).
3. С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, Мир, Москва (1984).
4. Т.А. Василенко, в сб. научн. трудов «Физико-технические проблемы горного производства», Ин-т физики горных процессов НАН- Украины, Донецк (2006), вып. 9, с. 89.

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кірілов, О.М. Молчанов, Г.А. Троїцький, А.В. Вишняков

## СИСТЕМА ВУГІЛЛЯ–МЕТАН В УМОВАХ ВИСОКИХ ГАЗОВИХ ТИСКІВ

Представлено дані досліджень вмісту метану в різних фазових станах у вугільному зразку, виконані методом ЯМР. Встановлено, що в умовах рівноваги в інтервалі тисків 100–200 bar метан в основному знаходиться у вільному стані. Сорбована

складова  $\text{CH}_4$  в цьому випадку не перевищує 10%. При більш низьких тисках її складова збільшується майже в три рази.

**Ключові слова:** викопне вугілля, ЯМР, поруватість, метан, сорбція, фазовий стан

*A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitsky, A.V. Vyshnyakov*

## COAL–METHANE SYSTEM UNDER HIGH GAS PRESSURE

The data of NMR measurements of methane content in different phase states are presented. It is established that methane is mainly in a free state in a coal sample at equilibrium within the pressure range of 100–200 bar. The sorbed component of  $\text{CH}_4$  does not exceed 10%. Its content increases by a factor of three under lower pressure.

**Keywords:** fossil coal, NMR, porosity, methane, sorption, phase state

**Fig. 1.** Change of  $^1\text{H}$  NMR spectra for coal, saturated by methane, with methane pressure  $P$ , bar: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 11, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 43, 7 – 80 (methane without coal); 8 – 190

**Fig. 2.** Methane content in coal substance according to  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy: 1 – total content, 2, 3 – the content in the free and adsorbed state, respectively

PACS: 81.30.-t

В.А. Гейкин, О.И. Самойлов, И.А. Бурлаков, Ф.Е. Артемов

## МЕТОД СНИЖЕНИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ЗАГОТОВОК ИЗ ГРАНУЛЬНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

НИИД ФГУП ММП «Салют»  
пр. Буденного, 16, г. Москва, 105118, Россия  
E-mail: burlakov@salut.ru

*Получены неразъемные соединения методом жидкофазного спекания в вакуумной печи с нагревом электросопротивлением и с нагревом электронным лучом. Результаты положены в основу разрабатываемой промышленной технологии изготовления дисков газотурбинных двигателей (ГТД) из жаропрочных гранульных сплавов.*

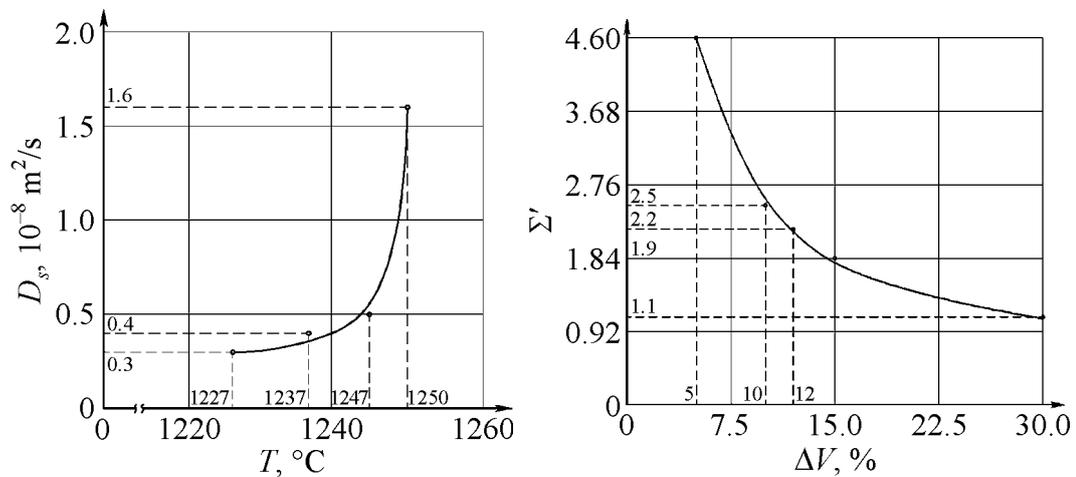
**Ключевые слова:** гранульные сплавы, жидкофазное спекание, газотурбинный двигатель, изостатическое прессование, неразъемное соединение

Для снижения массы газотурбинного двигателя и улучшения его тактико-технических характеристик необходима замена болтового соединения гранульных дисков барабана компрессора высокого давления ГТД неразъемным. С целью повышения свариваемости гранульных материалов нами был предложен метод получения неразъемных соединений с применением жидкофазного спекания под давлением. При этом был учтен многолетний опыт США и России в изготовлении гранульных заготовок дисков ГТД, указывающий на то, что заготовки после горячего изостатического прессования (ГИП) необходимо подвергать пластической деформации с целью получения высоких прочностных свойств соединения заготовок [1]. С учетом прочностных свойств сплавов типа ЭП741НП для деформации требуется давление на уровне 1600 МПа. Ввиду того, что температурный интервал такой деформации составляет 1150–1170°C, возникает необходимость создания специальной штамповой оснастки, масса которой может достигать 0.5 t и выше. Высокая стоимость материала формообразующей оснастки приводит к тому, что расходы на технологическую подготовку производства превышают эффект от экономии жаропрочного материала и увеличения ресурса диска.

Для получения необходимой деформации заготовки нами была использована свободная осадка материала без бокового подпора. Предыдущий опыт показал, что свободная осадка материала, имеющего гранульную структуру, уже при степени деформации 4–5% приводит к разрушению материала [2].

Технология жидкофазного спекания жаропрочных сплавов типа ВЖ136, ЭП741П, ЭП741НП, ВЖ122, ЭП97 была разработана еще в 80-е годы в НИИД [3]. При жидкофазном спекании, благодаря большей подвижности системы, более наглядно проявляется действие основных движущих сил объемного уплотнения (капиллярного стягивания), более активны процессы перегруппировки элементов структуры и локализации уплотнения. Интенсивно протекают процессы гетеродиффузии, растворения и осаждения, что приводит к ускорению сплавообразования и объемного уплотнения.

Для правильного выбора режимов жидкофазного спекания важным является определение коэффициента диффузии (рис. 1) и объема жидкой фазы (рис. 2).



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента диффузии никеля  $D_s$  от температуры при твердофазном спекании гранул сплава ЭП741НП

**Рис. 2.** Зависимость коэффициента перестройки порядка частиц  $\Sigma'$  от объема жидкой фазы  $\Delta V$  при жидкофазном спекании свободно засыпанных в керамическую форму гранул ЭП741НП

Вследствие реализации описанного процесса изменяется структура обрабатываемого материала, и деформация осуществляется (как нами было установлено) в результате проскальзывания не только между частицами, но и по кристаллографическим плоскостям. Отработку технологического процесса получения неразъемных соединений осуществляли методами жидкофазного спекания в вакуумной печи с нагревом: 1) электросопротивлением, 2) электронным лучом.

### Получение неразъемного соединения с помощью метода жидкофазного спекания в вакуумной печи с нагревом электросопротивлением

Для этого эксперимента с учетом результатов, полученных путем анализа рассмотренной выше модели жидкофазного спекания, были изготовлены два образца прямоугольного сечения из сплава ЭП741НП [4]. Поверхности об-

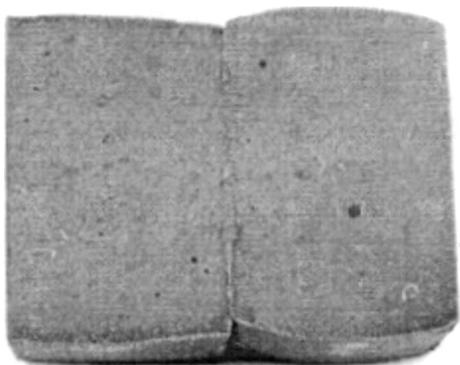


Рис. 3. Образец, полученный методом жидкофазного спекания

разцов были отшлифованы на наждачном круге, после чего «обезжирены» этиловым спиртом. Для лучшего примыкания поверхностей образцы между собой были зафиксированы нихромовой проволокой и помещены в вакуумную печь с глубиной вакуума  $10^{-4}$  mm Hg. Температура нагрева составляла 1230–1300°C, время выдержки образцов в печи достигало 20 min (рис. 3). Контроль температуры осуществляли с помощью термовизора.

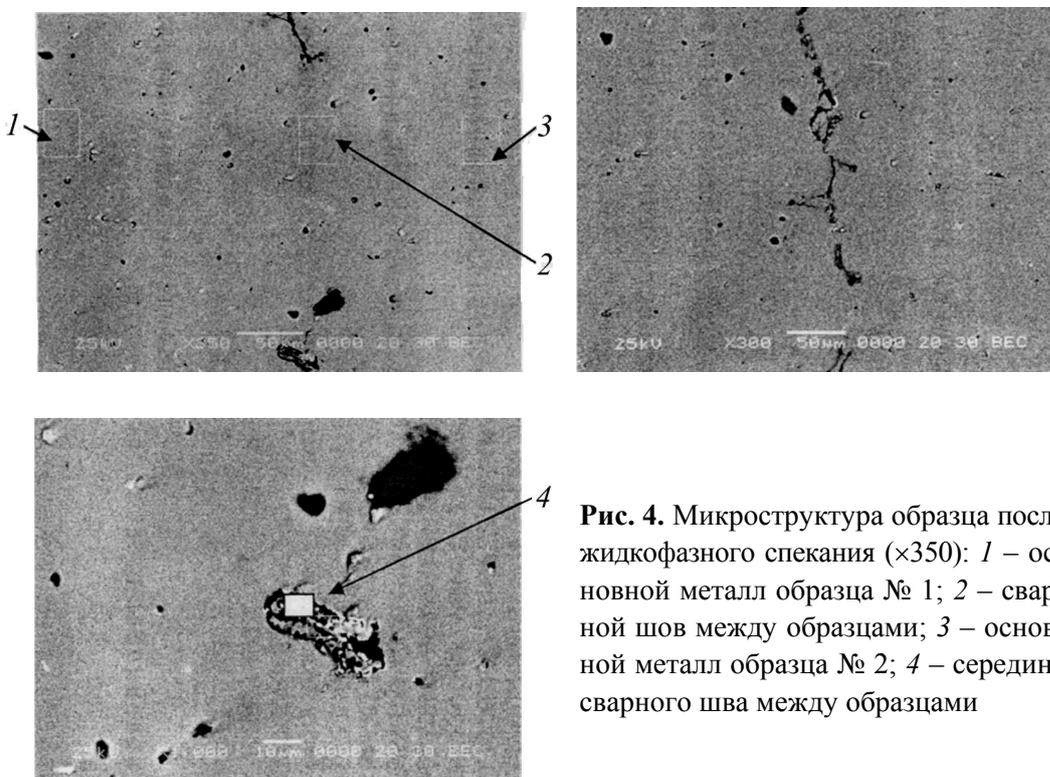
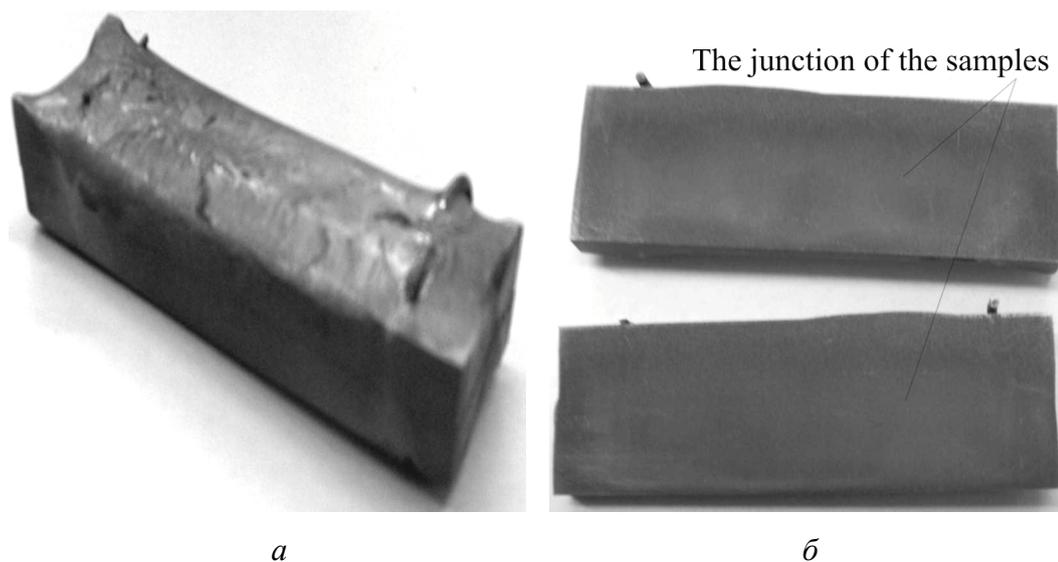


Рис. 4. Микроструктура образца после жидкофазного спекания ( $\times 350$ ): 1 – основной металл образца № 1; 2 – сварной шов между образцами; 3 – основной металл образца № 2; 4 – середина сварного шва между образцами

Исследование полученных образцов показало, что на их отдельных участках соединения наблюдается диффузия материала (рис. 4). В месте соединения образцов в материале имеются отдельные поры размером 10–30  $\mu\text{m}$ . В середине соединения образцов выявлены окисные включения, микроструктура материала сварных соединений образцов без оплавлений границ.

#### Получение неразъемного соединения с помощью метода жидкофазного спекания в вакуумной печи с нагревом электронным лучом

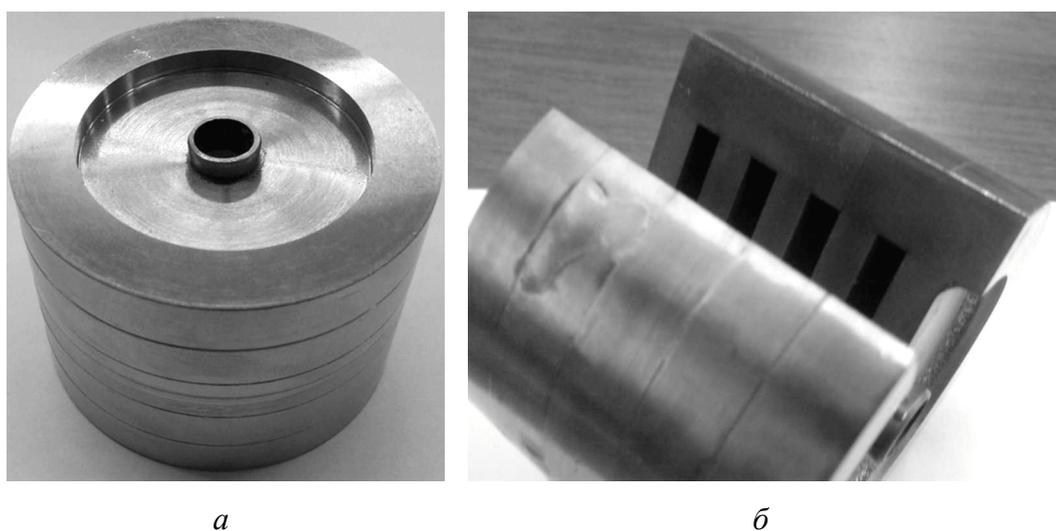
Для эксперимента также изготовлены два образца прямоугольного сечения из гранульного сплава ЭП741НП (рис. 5) по описанной выше методике.



**Рис. 5.** Образец после жидкофазного спекания в вакуумной печи с нагревом электронным лучом (*a*) и после электроэрозионной резки (*б*)

Изучение микро- и макроструктуры, механических свойств образцов в области соединения показало удовлетворительные результаты. С учетом полученных данных методом жидкофазного спекания был изготовлен модельный барабан (рис. 6). Заготовку в виде цилиндра диаметром 200 mm, массой 70 kg после ГИП подвергали жидкофазному спеканию, после чего осаживали до диаметра 570 mm (рис. 7).

В процессе осадки формировалась мелкозернистая структура с размером зерна до 15  $\mu\text{m}$ , благодаря чему напряжение течения материала плавно снижалось, достигая 70% от исходного.



**Рис. 6.** Образец модельного барабана после жидкофазного соединения (*a*) и после резки (*б*)



**Рис. 7.** Заготовки барабана ГТД диаметром 570 mm из сплава ЭП741НП после жидкофазного спекания

спеканию без пластической деформации и после пластической деформации методом горячей изотермической раскатки.

Пластичность материала готовой детали достигала 20–21.4% (при норме  $\geq 13\%$ ), а временное сопротивление разрыву – 1500 МПа. При испытании на разрыв перед разрушением исследуемых образцов в зоне соединения наблюдалось образование пор, что подтверждает наличие механизма разрушения пластичных сплошных металлов.

Полученные результаты положены в основу разрабатываемой промышленной технологии изготовления дисков ГТД из жаропрочных гранульных сплавов. Планируется изготовление барабанов из заготовок, подвергнутых жидкофазному

### Выводы

1. Показана принципиальная возможность изготовления барабанов ГТД путем безболтового соединения дисков из сплава ЭП741НП спеканием жидкой фазой под давлением в вакуумной печи с нагревом как электросопротивлением, так и электронным лучом.

2. Выполненные исследования механических свойств неразъемных соединений дисков из сплава ЭП741НП методом жидкофазного спекания под давлением показали перспективность данного метода.

3. Образование пор перед разрушением исследуемых образцов в зоне соединения при испытании на разрыв подтверждает наличие механизма разрушения пластичных сплошных металлов.

4. Показано, что жидкофазное спекание позволяет существенно снизить давление при формообразовании гранульных заготовок и создании неразъемных соединений.

1. *А.Г. Братухин*, Современные авиационные материалы, Авиатехинформ XXI в., Москва (2001).
2. *М.З. Ерманок, Ю.П. Соболев, Л.С. Буславский*, КШП № 12, 21 (1977).
3. *О.И. Самойлов*, Дисс. ... д-ра техн. наук, Москва (1991).
4. *О.И. Самойлов, В.А. Гейкин, И.А. Бурлаков, В.А. Поклад*, Заготовительные производства в машиностроении № 7, 12 (2010).

*В.А. Гейкін, О.І. Самойлов, І.А. Бурлаков, Ф.Є. Артемов*

## МЕТОД ЗНИЖЕННЯ ВИСОКОГО ТИСКУ ПРИ ДЕФОРМУВАННІ ЗАГОТОВОК ІЗ ГРАНУЛЬНИХ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ

Отримано нерознімні з'єднання методом рідкофазного спікання у вакуумній печі з нагрівом електроопором і з нагрівом електронним променем. Результати покладено в основу розробленої промислової технології виготовлення дисків газотурбінних двигунів (ГТД) із жароміцних гранульних сплавів.

**Ключові слова:** гранульні сплави, рідкофазне спікання, газотурбінний двигун, ізо-статичне пресування, нерознімні з'єднання

*V.A. Gejkin, O.I. Samoilov, I.A. Burlakov, F.E. Artyomov*

## METHOD OF HIGH-PRESSURE REDUCTION AT DEFORMATION OF BILLETS MADE OF GRANULAR HEAT-RESISTANT ALLOYS

Permanent connections have been obtained by the method of liquid-phase sintering in a vacuum furnace using resistance heating and heating with electronic beam. The results formed the basis of developed industrial technology of gas turbine engines (GTE) disks made of heat-resistant granular alloys.

**Keywords:** granular alloys, liquid-phase sintering, gas turbine engine, isostatic pressing, permanent connection

**Fig. 1.** Temperature dependence of nickel diffusion coefficient  $D_s$  at solid phase sintering of granules of EP741NP alloy

**Fig. 2.** The coefficient of order reorganization of  $\Sigma'$  particles as a function of the liquid phase volume  $\Delta V$  at liquid-phase sintering of EP741 granules freely filled up into a ceramic form

**Fig. 3.** A sample obtained by liquid-phase sintering

**Fig. 4.** The microstructure of the sample after liquid-phase sintering ( $\times 350$ ): 1 – base metal of sample № 1; 2 – weld seam between the samples; 3 – base metal of sample № 2; 4 – the center of the weld seam between the samples

**Fig. 5.** The sample after the liquid-phase sintering in a vacuum furnace with electronic beam (a) and after the wire edming (b)

**Fig. 6.** A sample of model drum after the liquid-phase connection (a) and after the cutting (b)

**Fig. 7.** GTE drum billets of 570 mm in diameter made of EP741NP alloy after the liquid-phase heating

### Правила оформления рукописей для авторов журнала «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 97-й версии шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете, компакт-диске либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

#### Комплектность рукописи

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

**1. Текст статьи.** На первой странице указываются:

– классификационный индекс по системе PACS;

– инициалы и фамилии авторов (на русском, украинском и английском языках);

– название статьи;

– полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название (предоставляется на русском, украинском и английском языках) статьи должно быть кратким, но информативным. Не допустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

**2. Таблицы** должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

**3. Формулы** желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «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 ва-

рианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw (до 12-й версии), Corel PhotoPaint. 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 реферировается 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 |
|        |                |           |            |             |            |