

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



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 23  
2 2013

## Содержание

<i>ЖИХАРЕВ И.В., ГОРБЕНКО Е.Е., ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО Вал.В., ПИЛИПЕНКО Е.А.</i> Упругие свойства легких кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов .....	5
<i>ВЕЛИХАНОВ А.Р.</i> Пластичность монокристаллов Si <i>n</i> - и <i>p</i> -типов в тепловых и электрических полях .....	17
<i>ВАЛЬКОВ В.И., ГОЛОВЧАН А.В., ВАРЮХИН Д.В., СИВАЧЕНКО Т.С.</i> Изменения электронной структуры при одноосном сжатии сплавов системы $Fe_{a-x}Mn_xAs$ .....	24
<u><i>БОГАТЫРЕВА Г.П.</i></u> , <i>ИЛЬНИЦКАЯ Г.Д.</i> Физико-химические свойства углеродных нанотрубок .....	34
<i>КИРИЛЬЧУК В.В., НОСЕНКО В.К., КОЧКУБЕЙ А.П., БАЛАН В.З.</i> Магнитомягкие аморфные сплавы на основе кобальта с высокой линейностью петли гистерезиса и высокой индукцией насыщения .....	40

<i>КИСЛЯК И.Ф., КУТНИЙ К.В., ТИХОНОВСКИЙ М.А., ПИКАЛОВ А.И., РУДЫЧЕВА Т.Ю., АНДРИЕВСКАЯ Н.Ф., ВАСИЛЕНКО Р.Л.</i> Влияние термообработки на структуру и механические свойства высококочистого ИПД-титана .....	53
<i>МИЛЯВСКИЙ В.В., АКОПОВ Ф.А., ВАЛЬЯНО Г.Е., ЛУКИН Е.С., ПОПОВА Н.А., БОРОДИНА Т.И., ВАЛУЕВ А.В., АНАНЬЕВ С.Ю., БОРОВКОВА Л.Б., ЗИБОРОВ В.С.</i> Разрушение керамики на основе $ZrO_2$ при механическом воздействии .....	68
<i>ОЛЬШАНЕЦКИЙ В.Е., СНЕЖНОЙ Г.В.</i> О формировании двух типов мартенситных фаз при пластической деформации аустенитной хромоникелевой стали .....	78
<i>СИДОРОВ С.Л., ДЬЯЧЕНКО А.И., ТАРЕНКОВ В.Ю., ЗАВОДОВСКИЙ В.Ф.</i> Проявление сверхпроводящих флуктуаций в характеристиках андреевских контактов $Bi_{2223}-Ag$ при $T > T_c$ .....	88
<i>СОКОЛЕНКО В.И., МАЦ А.В., МАЦ В.А.</i> Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов .....	96
<i>КАЛИНОВСКИЙ В.В., ЧИРКИНА Л.А., ЛАЗАРЕВА М.Б., ОКОВИТ В.С., СОКОЛЕНКО В.И., ХАЙМОВИЧ П.А., МАЦ А.В.</i> Влияние деформации в условиях всестороннего сжатия на физико-механические свойства титана в области температур 77–800 К .....	103
<i>ТОКІЙ В.В., САВІНА Д.Л., ТОКІЙ Н.В.</i> Вплив тиску на міграцію кисню поблизу кремнієвої поверхні (100) SiC .....	114

# Contents

<i>ZHIKHAREV I.V., GORBENKO IE.IE., TROITSKAYA E.P., CHABANENKO Val.V., PYLYPENKO K.O.</i> Elastic properties of light rare-gas crystals under pressure in the model of deformable atoms .....	5
<i>VELIKHANOV A.R.</i> Plasticity of the Si single crystals of <i>n</i> - and <i>p</i> -types in thermal and electrical fields .....	17
<i>VALKOV V.I., GOLOVCHAN A.V., VARYUKHIN D.V., SIVACHENKO T.S.</i> Changes in the electronic structure of the $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ system alloys under uniaxial compression .....	24
<u><i>BOGATYREVA G.P.</i></u> , <i>ILNITSKAYA G.D.</i> Physical and chemical properties of carbon nanotubes .....	34
<i>KYRYLCHUK V.V., NOSENKO V.K., KOCHKUBEI O.P., BALAN V.Z.</i> Soft magnetic Co-based amorphous alloys with high hysteresis loop linearity and high saturation induction .....	40

<i>KISLYAK I.F., KUTNIY K.V., TIKHONOVSKY M.A., PIKALOV A.I., RUDYCHEVA T.YU., ANDRIEVSKAYA N.F., VASILENKO R.L.</i> Heat treatment effect on structure and mechanical properties of SPD high purity titanium .....	53
<i>MILYAVSKIY V.V., AKOPOV F.A., VAL'YANO G.E., LUKIN E.S., POPOVA N.A., BORODINA T.I., VALUEV A.V., ANANEV S.Yu., BOROVKOVA L.B., ZIBOROV V.S.</i> Destruction of ceramics based on ZrO <sub>2</sub> under mechanical impact .....	68
<i>OL'SHANETSKIY V.E., SNEZHNOI G.V.</i> About the formation of two types of martensite phases in the course of plastic deformation of austenitic chromium-nickel steel .....	78
<i>SIDOROV S.L., DYACHENKO A.I., TARENKOV V.YU., ZAVODOV-SKII V.F.</i> Demonstration of superconducting fluctuations in characteristics of Andreev contacts in Bi2223–Ag at $T > T_c$ .....	88
<i>SOKOLENKO V.I., MATS A.V., MATS V.A.</i> Mechanical characteristics of the nanostructured zirconium and zirconium-niobium alloys .....	96
<i>KALINOVSKY V.V., CHIRKINA L.A., LAZAREVA M.B., OKOVIT V.S., SOKOLENKO V.I., HAYMOVICH P.A., MATS A.V.</i> Effect of strain under conditions of uniform compression on the physical and mechanical properties of titanium in the temperature range of 77–800 K .....	103
<i>TOKIY N.V., SAVINA D.L., TOKIY V.V.</i> Pressure effect on oxygen migration near the (100) silicon surface of SiC .....	114

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

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

## УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКИХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ

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

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

Статья поступила в редакцию 18 сентября 2012 года

*Количественный анализ в рамках модели остова и деформируемой оболочки на основе неэмпирической версии модели К.Б. Толпыго позволил обосновать модель и приближение для расчета многочастичного взаимодействия при описании упругих свойств в области металлизации Ne и Ar. Трехчастичное взаимодействие уточняется за счет учета вкладов всех интегралов перекрытия внешних p-орбиталей в параметры. Проведено исследование поведения вкладов трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в модули упругости Бирча и в отклонение от соотношения Коши  $\delta$  в широком интервале давлений. В случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное значение отклонения от соотношения Коши, абсолютная величина которого увеличивается с ростом давления. Вклады от многочастичного и квадрупольного взаимодействий в Ne с хорошей точностью компенсируются, что обеспечивает для  $\delta$  положительную величину, слабо зависящую от давления. Согласие с экспериментом рассчитанных модулей упругости и отклонения от соотношения Коши хорошее.*

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

*Кількісний аналіз у рамках моделі остову й оболонки, яка деформується, на основі неемпіричної версії моделі К.Б. Толпыго дозволив обґрунтувати модель і наближення для обчислення багаточасткової взаємодії при опису пружних властивостей в області металізації Ne й Ar. Трьохчасткова взаємодія уточнюється за рахунок урахування внесків від інтегралів перекриття зовнішніх p-орбіталей у параметри. Проведено дослідження поведінки внесків трьохчасткової та квадрупольної взаємодій у модулі пружності Бірча та у відхилення від співвідношення Коші  $\delta$  в широкому інтервалі тисків. У випадку Ar переважає багаточасткова взаємодія, стиснений Ar має від'ємне значення відхилення від співвідношення Коші, величина якого зростає зі збільшенням тиску. Внески від багаточасткової та квадрупольної*

*взаємодій у Ne з хорошою точністю компенсуються, що забезпечує для  $\delta$  додатну величину, яка слабо залежить від тиску. Узгодження з експериментом обчислених модулів пружності й відхилення від співвідношення Коші добре.*

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

## Введение

Кристаллы инертных газов (КИГ) считаются простейшими веществами в природе, поскольку состоят из атомов с замкнутыми электронными оболочками и имеют один атом в элементарной ячейке. Твердые КИГ представляют фундаментальный интерес как передаточная среда в экспериментах с использованием метода ячеек алмазных наковален (diamond-anvil cell – DAC) [1,2], а также как компоненты горных пород и атмосферы планетарных тел [3]. Структурная простота делает легкие КИГ незаменимыми объектами при тестировании теории [4,5].

При нормальном давлении легкие КИГ имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, стабильную до 100 GPa [6]. Кристаллический Ne сохраняет ГЦК-структуру вплоть до давления 530 GPa, при котором осуществляется переход Ne в металлическое состояние (см. работы [7,8] и ссылки в них). Используя метод DAC, Ag сжимали при комнатной температуре до 80 GPa без изменения в структуре [1,9]. Металлизация ГПУ-Ag теоретически предсказана вблизи 510 GPa [10].

Несмотря на схожесть электронной конфигурации и сравнительно небольшое число электронов, Ne и Ag имеют характерное отличие в барических зависимостях их модулей упругости. В экспериментальных работах [11–13] для Ag получено отрицательное значение отклонения от соотношения Коши (СК)  $\delta$ , которое растет по абсолютной величине с повышением давления, в то время как в Ne [13,14] барическая зависимость  $\delta$  – почти константа.

В предыдущей работе [15] было установлено, что зависимость отклонения от соотношения Коши от давления есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного [16,17] и квадрупольного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер.

Настоящая публикация продолжает цикл работ [15,18], посвященных построению неэмпирической версии модели К.Б. Толпыго с деформируемыми атомами для исследования упругих свойств сжатых КИГ. В [15] на примере Ne были обоснованы приближения для расчета параметров квадрупольной деформации электронных оболочек.

Основная идея данной работы заключается в том, чтобы обосновать используемую модель остова и деформируемой оболочки для расчета многочастичного взаимодействия при описании упругих свойств в области металлизации. Конкретные расчеты проделаны для Ne и Ag.

### 1. Короткодействующие силы в приближении Хартри–Фока

Короткодействующий потенциал рассчитывается из первых принципов в приближении Хартри–Фока в базисе точно ортогонализированных атомных орбиталей. Неортогональность волновых функций соседних атомов кристалла приводит к появлению слагаемых в потенциальной энергии, зависящих от координат трех, четырех и т.д. ближайших атомов. Его общая форма имеет вид (расчет и обозначения см. в работах [16,19,20]):

$$W_3 = -2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} (I - S)_{s's}^{\Pi'} \propto_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \left\langle \mathbf{l}s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle -$$

$$- 2 \sum_{\Pi' \mathbf{m}} \sum_{ss' tt'} P_{ss'}^{\Pi'} P_{tt'}^{\mathbf{l} \mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m} t' | v_C | \mathbf{l} s \mathbf{l} t \rangle, \quad (1)$$

где  $V_0^{\mathbf{m}}$  – потенциал нейтрального изолированного атома;  $V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}$  – потенциал обменного межатомного взаимодействия, построенный на атомных орбиталях  $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = |\mathbf{l}s\rangle$ , центрированных на узле  $\mathbf{l}$  решетки кристалла в состоянии с номером  $s$  ( $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{m}$  пробегают все  $N$  узлов);

$$\langle \mathbf{l}s' \mathbf{m} t' | v_C | \mathbf{l} s \mathbf{l} t \rangle = \int \varphi_{s'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}') \varphi_{t'}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{l}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

$$v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Здесь и далее по тексту штрих у знака суммы означает  $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$ .

Для упрощения выражения (1) введем модель остова и деформируемой оболочки, поскольку все короткодействующие силы связаны с перекрытием электронных оболочек атомов. В каждой оболочке имеет смысл рассматривать только самые внешние электроны, например  $2p$  для Ne и  $3p$  для Ag, считая, что все внутренние образуют недеформируемый остов, экранирующий заряд ядра до  $Z = 6$  [19].

Разложение элементов матрицы  $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$  по степеням матрицы интегралов перекрытия  $\mathbf{S}$  имеет вид

$$P_{ss'}^{\Pi'} = S_{ss'}^{\Pi'} + O(S^2), \quad P_{ss'}^{\mathbf{l} \mathbf{m}} = -(S^2)_{ss'}^{\mathbf{l} \mathbf{m}} + O(S^3). \quad (2)$$

Подставляя разложение (2) в выражение (1), получаем поправку третьей степени по  $S$ , содержащую трехцентровые интегралы, в виде

$$W_3 = \frac{1}{2} \sum_{\Pi' \mathbf{l} \mathbf{l}''} \sum_{\alpha \beta \gamma} \left[ S_{\alpha \beta}^{\Pi'} S_{\alpha \gamma}^{\mathbf{l} \mathbf{l}''} S_{\beta \gamma}^{\mathbf{l} \mathbf{l}''} \left( \varepsilon_{\gamma} + \frac{8}{|\mathbf{r}^{\mathbf{l} \mathbf{l}''}|} + \frac{2}{\left| \mathbf{r}^{\mathbf{l} \mathbf{l}''} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\mathbf{l} \mathbf{l}''} \right|} \right) + \right.$$

$$\left. + S_{\alpha\beta}^{ll'} S_{\alpha\gamma}^{ll''} \left( -\frac{5}{6} L_{\beta\gamma}^{ll''} - D_{\beta\gamma}^{ll''} \right) - 4 S_{\alpha\beta}^{ll'} \langle l'\beta | V_0^{l''} | l\alpha \rangle \right], \quad (3)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  пробегают значения  $x, y, z$  и нумеруют орбитали (ф-функции)  $p$ -электронов; атомы  $l, l', l''$  образуют равносторонний треугольник (см. [16,21]).

Используя рассчитанные на основе таблиц [22] двухчастичные интегралы  $L_{\beta\gamma}^{ll''}, D_{\beta\gamma}^{ll''}$  (в выражении (3)) и трехчастичный  $\langle l'\beta | V_0^{l''} | l\alpha \rangle$  по приближенной форме [16], можем  $W_3$  привести к виду, полученному в работе [21] с определенной функций  $f(l, l', l'')$ :

$$W_3 = - \sum_{ll''} \left( S(r^{ll''}) \right)^2 f \left( \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right), \quad f \left( \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right) = \frac{S \left( \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right)}{\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right|}, \quad (4)$$

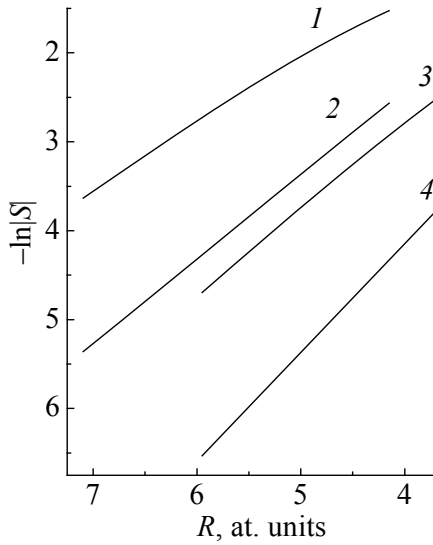
где  $S = S_{zz} + 2S_{xx}$ . Ранее в работах [16,17] мы ограничивались учетом только  $S_{zz}$ .

На рис. 1 показана зависимость интегралов  $S_{zz}, S_{xx} = S_{yy}$  от межатомного расстояния  $R$  для Ne и Ag. Общим свойством  $\ln|S|$  является рост с уменьшением  $R$ . Как видно из рис. 1, величина  $\ln|S_{xx}|$  меньше, но имеет большую скорость роста, чем величина  $\ln|S_{zz}|$ . Поэтому в настоящей работе будем учитывать также интегралы  $S_{xx} = S_{yy}$ .

## 2. Модули упругости Бирча и соотношение Коши в модели деформируемых атомов

В работе [15] были получены модули упругости Бирча  $B_{ij}$ , справедливые при любых давлениях с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек, в виде

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\ B_{11}^t &= K(p)(\delta G + \delta H), \quad B_{11}^q = K(p) \left( -\frac{2}{3} V_q \right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ B_{12}^t &= K(p) \left[ \frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H \right], \quad B_{12}^q = K(p) \left( \frac{1}{3} V_q \right), \\ B_{44}^t &= K(p) \left[ \frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H \right], \quad B_{44}^q = -K(p) 4V_q, \end{aligned} \quad (5)$$



**Рис. 1.** Зависимость от межатомного расстояния  $R$  интегралов перекрытия орбиталей ближайших соседей: 1 –  $2p_z 2p_z$  и 2 –  $2p_x 2p_x$  для Ag; 3 –  $2p_z 2p_z$  и 4 –  $2p_x 2p_x$  для Ne

где  $B_{ij}^0$  – модули упругости Бирча, рассчитанные нами ранее с парным потенциалом в приближении вторых соседей в модели МЗ [23];  $B_{ij}^t$  и  $B_{ij}^q$  – вклады в модули упругости Бирча за счет трехчастичного и квадрупольного взаимодействий соответственно.

Модули упругости  $B_{ij}$  определяются главным образом парным потенциалом. Как видно из выражения (5), основную поправку в  $B_{12}$  будет вносить многочастичное взаимодействие  $B_{12}^t$ , а в  $B_{44}$  – квадрупольное  $B_{44}^q$ .

Трехчастичные поправки  $\delta H$  и  $\delta G$ , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, имеют вид

$$\delta H = \delta H_{zz} + 2\delta H_{xx} = -16 \frac{a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)], \quad (6)$$

$$\delta G = \delta G_{zz} + 2\delta G_{xx} = -16 \frac{a^3}{e^2} [2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1)], \quad (7)$$

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

Параметры трехчастичного взаимодействия  $V_t$  и  $R_t$  имеют следующий вид:

$$V_t = V_{zz}^t + 2V_{xx}^t = 64 \frac{a^3}{e^2} \left[ S(r) \frac{a}{r_0} \frac{dS(r_0)}{dr_0} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[ \frac{a}{R} \frac{df(r_1)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}, \quad (8)$$

$$R_t = R_{zz}^t + 2R_{xx}^t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0. \quad (9)$$

В таблице приведены параметры трехчастичного взаимодействия, рассчитанные с учетом интегралов перекрытия  $S_{zz}, S_{xx}$  для Ne и Ag. Как видно из таблицы, учет интеграла перекрытия  $S_{xx}$  вносит поправку в трехчастичные параметры  $\delta H, \delta G, V_t, R_t$  от  $\sim 5\%$  ( $u = 0$ ) до  $\sim 50\%$  ( $u = 0.8$ ) для Ne и от  $\sim 1\%$  ( $u = 0$ ) до  $\sim 20\%$  ( $u = 0.8$ ) для Ag. Отметим, что трехчастичные параметры

Таблица  
Безразмерные параметры трехчастичного  $\delta H_{zz}$ ,  $\delta G_{zz}$ ,  $V_{zz}^t$ ,  $R_{zz}^t$  взаимодействия, полученные через интегралы перекрытия  $S_{zz}^{II'}$ ,  $S_{xx}^{II'}$  для Ne и Ar в зависимости от сжатия  $u$

$u$	$R$ , at. units	$K(p)$ , GPa	$S_{zz} \cdot 10^2$	$S_{xx} \cdot 10^2$	$\delta H_{zz} \cdot 10^2$	$\delta H_{xx} \cdot 10^2$	$\delta G_{zz} \cdot 10^2$	$\delta G_{xx} \cdot 10^2$	$V_{zz}^t \cdot 10^2$	$V_{xx}^t \cdot 10^2$	$R_{zz}^t \cdot 10^2$	$R_{xx}^t \cdot 10^2$
Ne												
0	5.9520	46.8852	-0.9138	0.1458	-0.0240	0.0012	0.0503	-0.0028	-0.0276	0.0015	0.0102	-0.0005
0.1	5.7466	53.9567	-1.1268	0.1874	-0.0409	0.0024	0.0843	-0.0053	-0.0463	0.0029	0.0177	-0.0009
0.2	5.5254	63.1319	-1.4095	0.2454	-0.0719	0.0049	0.1455	-0.0107	-0.0798	0.0059	0.0320	-0.0019
0.3	5.2848	75.4348	-1.7939	0.3292	-0.1315	0.0106	0.2608	-0.0229	-0.1428	0.0125	0.0601	-0.0043
0.4	5.0201	92.6476	-2.3320	0.4547	-0.2519	0.0248	0.4872	-0.0528	-0.2662	0.0288	0.1188	-0.0104
0.5	4.7241	118.1433	-3.1137	0.6527	-0.5103	0.0640	0.9571	-0.1338	-0.5213	0.0728	0.2496	-0.0276
0.6	4.3855	159.0825	-4.3057	0.9873	-1.1073	0.1886	1.9953	-0.3852	-1.0815	0.2083	0.5666	-0.0845
0.7	3.9845	233.4573	-6.2476	1.6123	-2.6126	0.6720	4.4484	-1.3343	-2.3917	0.7140	1.4168	-0.3150
0.8	3.4808	400.8628	-9.7269	2.9862	-6.7418	3.2527	10.423	-6.2220	-5.5357	3.2621	3.9740	-1.6217
Ar												
0	7.0968	23.1973	-2.6425	0.4714	-0.5026	0.0042	1.0118	-0.0090	-0.5640	0.0051	0.2206	-0.0017
0.1	6.8519	26.6961	-3.2175	0.5927	-0.8234	0.0078	1.6329	-0.0165	-0.9070	0.0093	0.3699	-0.0032
0.2	6.5881	31.2356	-3.9725	0.7598	-1.3837	0.0152	2.6920	-0.0318	-1.4906	0.0178	0.6384	-0.0063
0.3	6.3013	37.3227	-4.9830	0.9974	-2.3852	0.0313	4.5279	-0.0647	-2.4980	0.0362	1.1362	-0.0132
0.4	5.9857	45.8390	-6.3655	1.3479	-4.2257	0.0691	7.7628	-0.1404	-4.2702	0.0782	2.0906	-0.0300
0.5	5.6327	58.4535	-8.3060	1.8896	-7.6802	0.1661	13.490	-0.3305	-7.4017	0.1834	3.9794	-0.0744
0.6	5.2290	78.7089	-11.1113	2.7810	-14.217	0.4466	23.398	-0.8638	-12.819	0.4772	7.8072	-0.2080
0.7	4.7508	115.5071	-15.3018	4.3821	-26.128	1.3998	38.778	-2.6001	-21.254	1.4279	15.501	-0.6858
0.8	4.1502	198.3340	-21.7193	7.6829	-42.916	5.5269	51.391	-9.6477	-28.697	5.2451	28.568	-2.9043

$\delta H_{xx}$ ,  $\delta G_{xx}$ ,  $V_{xx}^t$ ,  $R_{xx}^t$  имеют противоположный знак по сравнению с  $\delta H_{zz}$ ,  $\delta G_{zz}$ ,  $V_{zz}^t$ ,  $R_{zz}^t$ , что приводит к уменьшению абсолютной величины всех трехчастичных параметров.

Приближения для расчета параметров квадрупольного взаимодействия подробно рассмотрены в [15,18], поэтому в данной работе обсуждать их не будем.

Отклонение от СК не содержит параметров парного взаимодействия:

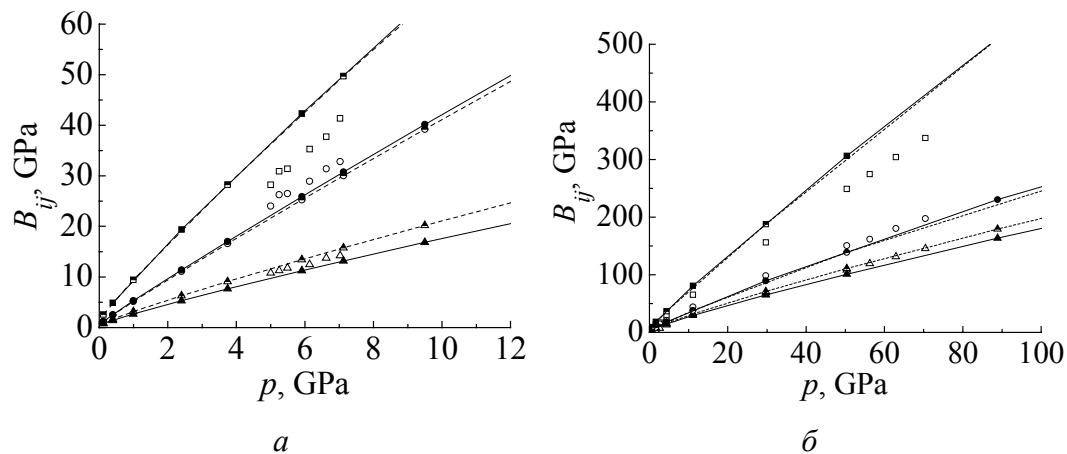
$$\delta = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} \left[ 2\delta H - V_t + \frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q - 4R_t \right],$$

$$\delta_t = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t],$$
(10)

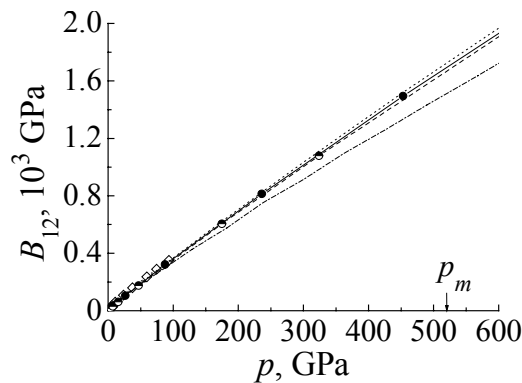
где  $\delta_t$  – отклонение от СК за счет трехчастичного взаимодействия;  $V_q$ ,  $T$  – параметры квадрупольного взаимодействия.

На рис. 2 представлены наши расчеты зависимостей модулей упругости Бирча  $B_{ij}$  от давления и эксперимент [14,12] для Ne и Ar. Видно, что согласие с экспериментом достаточно хорошее и зависит от модели расчета  $B_{ij}^0$  (см. подробнее в [23]). Учет трехчастичного и квадрупольного взаимодействий не вносит изменений в  $B_{11}$ . Вклад этих взаимодействий в модули упругости  $B_{12}$  улучшает согласие с экспериментом [14,12].

На рис. 3 представлен модуль упругости Бирча  $B_{12}$  для ГЦК-Ne при больших давлениях, который довольно хорошо описывается как при  $S = S_{zz} + 2S_{xx}$ , так и в приближении  $S = S_{zz}$ . Видно, что  $B_{12}$ , рассчитанный нами,



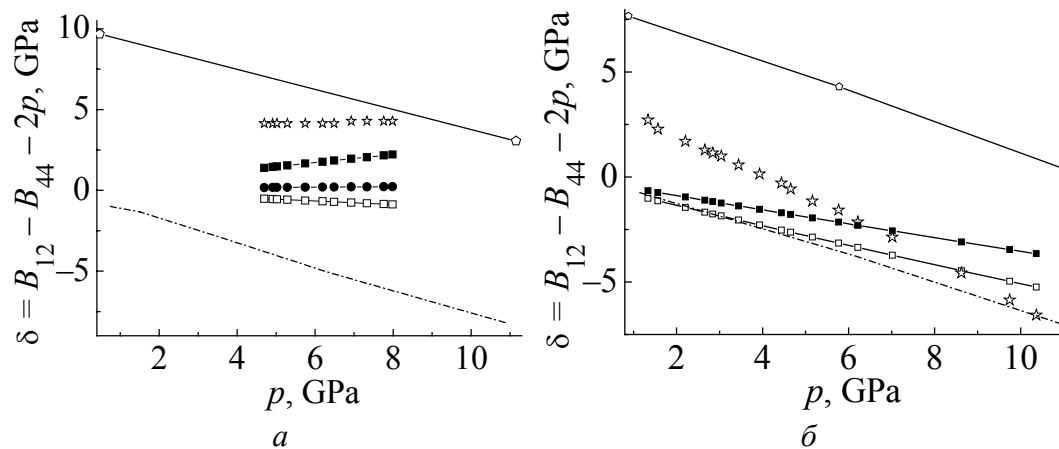
**Рис. 2.** Зависимость модулей упругости Бирча  $B_{ij}$  от давления для Ne (а) и Ar (б): --□-- – наш расчет  $B_{11}^0$ , полученный в работе [23], —■— – настоящий расчет  $B_{11}$  с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий  $B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$ , □ – эксперимент [14,12]; --○--, --●--, ○ и --▲--, --▲--, Δ – то же для  $B_{12}$  и  $B_{44}$  соответственно



**Рис. 3.** Зависимость модуля упругости Бирча  $B_{12}$  от давления для Ne:  $-\circ-$  – расчет  $B_{12}^0$  в модели МЗ [23];  $-\bullet-$  – расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий  $B_{12} = B_{12}^0 + B_{12}^t + B_{12}^q$  при  $S = S_{zz} + S_{xx}$ ;  $\cdots$  – то же при  $S = S_{zz}$ ;  $\cdots\Diamond\cdots$  – расчет в DFT [24];  $-\circ-$  – расчет в многочастичной модели ЕАМ с эмпирическими потенциалами [25]. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации [8]

находится в хорошем согласии с другими расчетами, такими как *ab initio* расчеты в теории функционала плотности (density functional theory – DFT) [24] и в модели встроенного атома (embedded atom method – EAM) на основе эмпирических потенциалов [25].

На рис. 4 представлены наши результаты расчета  $\delta(p)$ , эксперимент и для сравнения – результаты других авторов, таких как *ab initio* расчеты в DFT [24] и эмпирические расчеты в модели ЕАМ [25]. Как видно, настоящие расчеты согласуются с экспериментом [13] наилучшим образом, независимо от варианта модели расчета квадрупольного взаимодействия [15,18].



**Рис. 4.** Зависимость отклонения от соотношения Коши  $\delta$  (10) для Ne (a) и Ar (б) от давления:  $-\blacksquare-$  – настоящий расчет  $\delta = \delta_t + \delta_q$  при  $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$ ,  $A = 0.5$  (для Ne) и  $A = 0.1$  (для Ar) (см. формулу (24) в [18]);  $-\bullet-$  – то же для Ne при  $V_q^0 = |V_t|$ ,  $A = 1$ ;  $-\square-$  – настоящий расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия  $\delta_t$  ( $V_q = T = 0$ );  $-\circ-$  – расчет в DFT [24];  $-\cdots$  – расчет в многочастичной модели ЕАМ с эмпирическими потенциалами [25];  $\star$  – эксперимент [13]

### Заключение

Модели, основанные на эмпирических потенциалах [25–28], можно с уверенностью применять только в той области давления, которая изучена экс-

периментально. Предсказательная ценность таких моделей в количественном плане довольно ограничена. Поэтому в области больших давлений, пока недоступных для эксперимента, предпочтительнее применять *ab initio* расчеты.

В работе [24] представлены *ab initio* расчеты, основанные на DFT и приближении локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала. Эти расчеты описывают модули упругости КИГ в хорошем согласии с экспериментом. Однако они демонстрируют отрицательную бариическую зависимость отклонения от СК для всех КИГ (Ne, Ar, Kr, Xe) с коэффициентом, прямо пропорциональным атомному весу, что противоречит эксперименту [13].

В оболочечной модели, предложенной Диком и Оверхаузером [29,30], атом рассматривался как состоящий из жесткого остова и жесткой оболочки, связанных квазиупругими силами. Это позволило ввести дипольный момент, но в отличие от нашей модели квадрупольная деформация в оболочечной модели в принципе описана быть не может.

Количественный анализ в рамках модели остова и деформируемой оболочки на основе неэмпирической версии модели К.Б. Толпыго позволил обосновать модель и приближение для расчета многочастичного взаимодействия при описании упругих свойств в области металлизации Ne и Ar. При небольших давлениях учет интеграла перекрытия  $S_{xx}$  вносит поправки порядка 10%, с увеличением давления этот вклад становится более значительным. Однако, как видно из рис. 3, учет интегралов  $S_{xx}$  существенно не изменяет модули упругости, поскольку они определяются главным образом парным потенциалом. Поэтому в дальнейших расчетах модулей упругости можно ограничиться учетом интегралов перекрытия в приближении  $S = S_{zz}$ . Отклонение от соотношения Коши не содержит параметры парного взаимодействия, и при больших давлениях учет  $S_{xx}$  в трехчастичных параметрах будет играть более существенную роль.

Как было отмечено ранее [15,16,18], из общего выражения (10) нельзя заранее предсказать величину и бариическую зависимость  $\delta(p)$  для каждого конкретного кристалла. Численный анализ показал, что в случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное значение отклонения от соотношения Коши, абсолютная величина которого растет с повышением давления. Вклады от многочастичного и квадрупольного взаимодействий в Ne с хорошей точностью компенсируются, что обеспечивает для  $\delta(p)$  положительную величину, слабо зависящую от давления.

Таким образом, проведенное исследование упругих свойств легких КИГ в неэмпирической версии модели К.Б. Толпыго позволило описать индивидуальную зависимость отклонения от соотношения Коши от давления для Ne и Ar, наблюдаемую экспериментально.

1. *M. Ross, H.K. Mao, P.M. Ball, and J.A. Xu*, J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
2. *R.J. Hemley and N.W. Ashcroft*, Phys. Today **51**, 26 (1998).
3. *A.P. Jephcoat*, Nature (London) **393**, 355 (1998).
4. *Rare Gas Solids*, J.A. Venables and M.L. Klein (eds.), Academic Press, New York (1976), V. 1 and 2.
5. *R.J. Hemley, H.K. Mao*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 11157 (1998).
6. *D. Young*, Phase diagrams of elements, University of California Press, Berkeley (1991).
7. *N.H. March*, in: Advances in high pressure research. V. 3, R.S. Bradley (ed.), Academic Press, N.Y. (1969), p. 241.
8. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **44**, 1309 (2002).
9. *L.W. Linger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P.M. Bell*, Appl. Lett. **39**, 892 (1981).
10. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier*, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
11. *M. Grimsditch, P. Loubeyre, and A. Polian*, Phys. Rev. **B33**, 7192 (1986).
12. *H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
13. *S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu*, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
14. *H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
15. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **22**, № 2, 37 (2012).
16. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
17. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **20**, № 3, 19 (2010).
18. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **21**, № 4, 7 (2011).
19. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
20. *Е.Е. Горбенко, И.В. Жихарев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Н.В. Кузовой*, ФНТ **37**, 558 (2011).
21. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **16**, 795 (1974).
22. *F. Clementi and C. Roetti*, At. Data Nucl. Data Tables **14**, №3–4, 177 (1974).
23. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
24. *N. Tsuchiya and K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
25. *E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov*, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
26. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. Lett. **58**, 1857 (1987).
27. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. **B37**, 5432 (1988).
28. *M. Aoki and T. Kurokawa*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 236228 (2007).
29. *B.G. Dick, A.W. Overhauser*, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
30. *W. Cochran*, Proc. Roy. Soc. (London) **A253**, 260 (1959).

*I.V. Zhikharev, Ie.Ie. Gorbenko, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, K.O. Pylypenko*

## ELASTIC PROPERTIES OF LIGHT RARE-GAS CRYSTALS UNDER PRESSURE IN THE MODEL OF DEFORMABLE ATOMS

In the experimental study of the elastic properties of the material at high pressure, causing several specific problems that require theory developed specifically for given

conditions. These problems include the many-body and quadrupole interactions in lattice dynamics.

In this work, we construct the nonempirical version of the model of lattice dynamics with deformable atoms, which was developed by K.B. Tolpygo for rare-gas crystals. This model, within a unified approach, allows one to obtain both the short-range three-body interaction and the quadrupole interaction associated with the quadrupole-type deformation of electron shells of the atoms during the displacements of the nuclei.

Low energy of interatomic interaction of closed spherically symmetric shells results in the fact that atoms weakly deform each other. But this effect does not give grounds to ignore this deformation because only it is responsible for the bond of atoms in a crystal as seen by the example of Van der Waals forces.

On the basis of nonempirical version of Tolpygo model the quantitative analysis within the framework of core and deformed shell model allowed to ground a model and approaching for the calculation of many-body interaction at description of elastic properties in area of metallization region of Ne and Ar. Three-body interaction is specified due to the account in parameters of holdings of all overlap integrals of external  $p$ -orbitals. Research of conduct of holdings of three-body and quadrupole interactions in the Birch elastic moduli and deviation from Cauchy relation  $\delta$  are conducted in the wide pressure range. Many-body interaction prevails in the case of Ar, and for compressed Ar deviation from Cauchy relation is negative, the value of which is increase with growth of pressure. Contributions from many-body and quadrupole interactions in Ne with good exactness are compensated, that provides for  $\delta$  a positive value poorly depending on pressure. Agreement with the experiment of the calculated elastic moduli and deviation from Cauchy relation are good.

The present *ab initio* research of the Cauchy relation violation gave us an opportunity to recognize the nature and the correlation of forces which form the elastic properties of crystals under high pressures. The Cauchy relation violation in rare-gas crystals is conditioned with two reasons: firstly – with the three-body forces which are induced by the atom electron shells' overlapping in the crystal; secondly – with the quadrupole interaction related to the atom electron shells' deformation of the quadrupole type at the nuclei displacement.

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

**Fig. 1.** Interatomic distance  $R$  dependence of overlap integrals of the nearest neighbor orbitals:  $1 - 2p_z 2p_z$  and  $2 - 2p_x 2p_x$  for Ar;  $3 - 2p_z 2p_z$  and  $4 - 2p_x 2p_x$  for Ne

**Fig. 2.** Pressure dependence of Birch elastic moduli  $B_{ij}$ :  $a$  – for Ne;  $b$  – for Ar;  $--\blacksquare--$  – the present calculation of  $B_{11}^0$  [23];  $-\blacksquare-$  – the present calculation of  $B_{11}$  allowing for contributions of three-body and quadrupole interactions  $B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$ ;  $\square$  – the experiment [14,12];  $--\bullet--$ ,  $-\bullet-$ ,  $\circ$  and  $--\blacktriangle--$ ,  $-\blacktriangle-$ ,  $\triangle$  – the same for  $B_{12}$  and  $B_{44}$ , respectively

**Fig. 3.** Pressure dependence of Birch elastic modulus  $B_{12}$  for Ne:  $--\bullet--$  –  $B_{12}^0$  calculation in M3-model [23];  $-\blacksquare-$  – calculation taking into account three-body interaction and quadrupole interaction  $B_{12} = B_{12}^0 + B_{12}^t + B_{12}^q$  at  $S = S_{zz} + S_{xx}$ ;  $\cdots$  – the same at  $S = S_{zz}$ ;  $\cdots\blacklozenge\cdots$  – calculation in DFT [24];  $---$  – calculation in many-body model EAM with empiric potentials [25]. The arrow indicates the calculated value of compression metallization [8]

**Fig. 4.** Pressure dependence of deviation from Cauchy relation  $\delta$  (10) for Ne (*a*) and Ar (*b*):  $-\blacksquare-$  – the present calculation  $\delta = \delta_t + \delta_q$  at  $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$ ,  $A = 0.5$  (for Ne) and  $A = 0.1$  (for Ar) (see (24) in [18]);  $-\bullet-$  – the same at  $V_q^0 = |V_t|$ ,  $A = 1$  for Ne;  $-\square-$  – the present calculation taking into account three-body interaction  $\delta_t$  ( $V_q = T = 0$ );  $-$  – calculation in DFT [24];  $---$  – calculation in many-body model with empiric potentials [25];  $\star$  – the experiment [13]

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

А.Р. Велиханов

## ПЛАСТИЧНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ Si *n*- И *p*-ТИПОВ В ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра учреждения РАН  
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия

Статья поступила в редакцию 11 сентября 2012 года

*В монокристаллах кремния *n*- и *p*-типов исследованы особенности поведения деформационных характеристик в условиях как совместного действия электрического тока и теплового поля, так и отдельно электрического тока. Наблюдается небольшое повышение удельного сопротивления Si с ростом приложенного давления. Для образцов *p*-Si при сжатии в условиях совместного действия теплового поля и электрического тока обнаружено увеличение сопротивления деформированию, а при действии только электрического тока выявлен рост пластичности. У образцов *n*-Si обратный эффект: в условиях совместного действия теплового поля и электрического тока при сжатии растет пластичность, а при действии только электрического тока повышаются прочностные свойства. Изучены поверхностные микроструктуры полученных деформированных образцов. Предложены возможные физические объяснения наблюдаемым явлениям.*

**Ключевые слова:** кремний, пластичность, дислокации, тепловое поле, электрическое поле

*У монокристалах кремнію *n*- і *p*-типу досліджено особливості поведінки деформаційних характеристик в умовах як сумісної дії електричного струму й теплового поля, так і окремо електричного струму. Спостерігається невелике підвищення питомого опору Si зі зростанням прикладеного тиску. Для зразків *p*-Si при стисненні в умовах сумісної дії теплового поля й електричного струму виявлено збільшення опору деформуванню, а при дії тільки електричного струму виявлено зростання пластичності. У зразків *n*-Si зворотний ефект: в умовах сумісної дії теплового поля й електричного струму при стисненні зростає пластичність, а при дії тільки електричного струму підвищуються міцнісні властивості. Вивчено поверхневі мікроструктури отриманих деформованих зразків. Запропоновано можливі фізичні пояснення спостережуваних явищ.*

**Ключові слова:** кремній, пластичність, дислокації, теплове поле, електричне поле

### Введение

Создание внутри объемного кристалла наноструктуры преимущественно ориентированных дислокаций – новое направление в первую очередь в об-

ласти разработки экспериментальных методов управления связью структура–состав–свойства [1]. Важным фактором является понимание роли таких вводимых дислокаций и других дефектов на пластические и прочностные свойства полупроводника. Пластичность, близкая к металлической [2], наступала в кремнии при температуре выше  $0.6T_{\text{melt}}$  (горячая пластическая деформация – ГПД), где  $T_{\text{melt}}$  – температура плавления. При новых способах деформирования воздействием теплового поля наряду с прохождением постоянного электрического тока высокой плотности через образец (комбинированная пластическая деформация – КПД) и в отсутствие теплового поля в процессе деформационного сжатия, т.е. когда через образец течет только постоянный ток (электропластическая деформация – ЭПД), появляется возможность проводить испытания при  $0.5T_{\text{melt}}$ . Использование эффекта электропластичности в кристаллах, который уже находит практическое применение [3], позволит управлять пластическими свойствами кремния как особо хрупкого материала. Известно, что во многих устройствах полупроводниковые приборы подвергаются действию больших нагрузок [4]. В этом случае для некоторых приборов пригодны монокристаллы с заданной плотностью и равномерным распределением дислокаций [5]. На основе поверхностных дислокаций, полученных в условиях воздействия давления и тока высокой плотности, можно создавать полупроводниковые приборы, устойчивые к действию нагрузок и кратковременных токов, протекающих в приборе во время действия нагрузки. Целью исследования являлось выяснение в сравнительном плане влияния КПД и ЭПД на прочностные, пластические и электрические свойства кремния *n*- и *p*-типов.

### Методика исследования

В качестве объекта исследования использовали образцы монокристаллов *n*- и *p*-типов, легированных бором, с удельным сопротивлением  $\rho = 30 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$ . Образцы изготавливали в виде параллелепипедов размером  $10 \times 7 \times 4 \text{ мм}$ , ребра которых совпадали с кристаллографическими направлениями [112], [001], [110] соответственно. Использовали камеру, размещенную на установке прессового типа, в которой создавали вакуум и деформировали образец в динамическом режиме. До нагружения образец предварительно прогревали в печи сопротивления до температуры  $425^\circ\text{C}$ . После подачи постоянного напряжения (30 В) с источника на молибденовые электроды, между которыми размещали исследуемый образец, включали постоянный электрический ток. Такое напряжение «зажигания» позволяет резко повысить температуру испытания за счет быстрого снижения удельного сопротивления образца, когда через него начинает проходить постоянный ток высокой плотности.

Для КПД и ЭПД устанавливали температуру деформирования  $760^\circ\text{C}$  за счет уменьшения плотности тока после подачи напряжения 30 В. При КПД эту температуру набирали за счет совместного нагрева образца в печи сопротивления и электрическим током. В случае с ЭПД сначала предваритель-

но отключали печь, которая, как известно, набирала температуру 425°C, и лишь потом с помощью постоянного электрического тока устанавливали температуру 760°C. Температуру испытания 760°C фиксировали, после чего осуществляли механическую нагрузку сжатием.

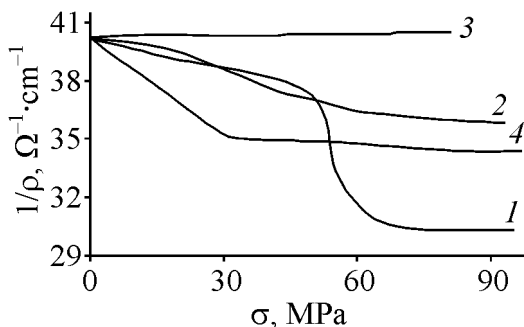
Сжатие образца проводили в течение 25 min вдоль направления [110]. Механическое напряжение  $\sigma$  изменялось от 0 до 100 МПа со скоростью нагружения 6 g/s. Для КПД плотность тока составляла 80 А/см<sup>2</sup>, падение напряжения на образце – 4 В, а для ЭПД – соответственно 120 А/см<sup>2</sup> и 3 В. Датчиком для записи величины механического напряжения служил динамометр давления. Значение фактической величины пластической деформации  $\epsilon$  определяли с помощью механического микрометра, который фиксировал деформацию с точностью  $\pm 1$  мкм. Изменение удельного сопротивления вдоль образца регистрировали по цифровому прибору Ц300, который входил в приборное обеспечение установки.

Для выявления и изучения поверхностной дислокационной структуры образцы деформированных монокристаллов Si подвергали химическому травлению в течение 1–2 min. Травитель SD-1 представлял собой смесь уксусной, азотной и плавиковой кислот, взятых в объемном отношении 1 : 3 : 6. После травления широкую поверхность образца исследовали с помощью металлографического агрегатного микроскопа серии ЕС METAM PB–23.

### Результаты и их обсуждение

На основании полученных кривых 1–2 (рис. 1) зависимости удельной электрической проводимости  $1/\rho$  от приложенного механического напряжения  $\sigma$  выявлена общая тенденция: в условиях как КПД, так и ЭПД с ростом приложенного механического напряжения  $\sigma$  проводимость  $1/\rho$  образцов *p*-Si падает (растет удельное сопротивление  $\rho$ ). Но если кривая 2, полученная в условиях ЭПД, имеет почти плавный ход уменьшения проводимости полупроводника (рис. 1), то в случае же с КПД (кривая 1) наблюдается резкий скачок падения удельной электропроводности в интервале приложенных механических напряжений от 48 до 67 МПа.

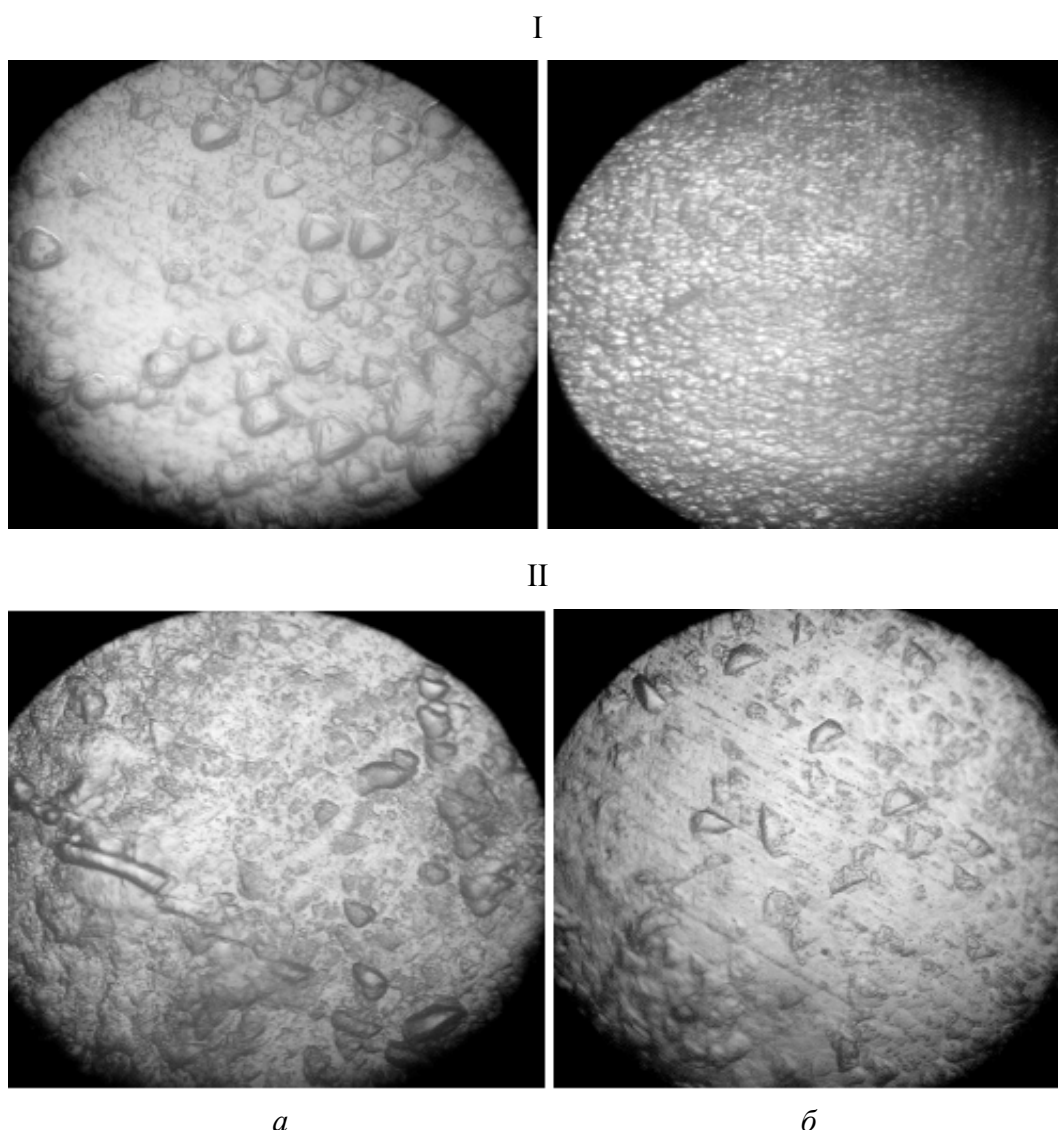
Кривые 3 и 4, приведенные на том же рис. 1, для *n*-Si имеют несколько иной ход. Кривая 4 указывает на аналогичную тенденцию повышения удельного сопротивления *n*-Si с ростом приложенного давления так же, как



**Рис. 1.** Зависимость величины удельной электрической проводимости  $1/\rho$  от величины приложенного механического напряжения  $\sigma$  для *p*-Si (1), *n*-Si (4) в условиях КПД и *p*-Si (2), *n*-Si (3) в условиях ЭПД при  $T = 760^\circ\text{C}$  в течение 25 min

у  $p$ -Si в условиях КПД. А вот кривая 3 свидетельствует об отсутствии изменения удельного сопротивления с ростом приложенного давления в условиях ЭПД. В случае снятия механической нагрузки с образца проводимость вновь начинает расти, как и до сжатия монокристалла. Таким образом, из полученных кривых (рис. 1) следует, что приложенная нагрузка наиболее эффективно влияет на изменение удельного сопротивления  $p$ -Si как при КПД, так и при ЭПД.

Рис. 2 дает информацию о формировании поверхностного рельефа исследуемых образцов. Протяженность дислокаций на рис. 2, I имеет различные размеры. На поверхности образца  $p$ -Si в условиях воздействия КПД наблюдается наличие системы неупорядоченных ямок травления (рис. 2, I, *a*), указывающих на заметную протяженность поверхностных дислокаций.



**Рис. 2.** Фотографии поверхностей монокристаллов Si  $p$ -типа (I) и  $n$ -типа (II), подвергнутых при  $T = 760^\circ\text{C}$  и  $t = 25 \text{ min}$ : *a* – КПД (плотность дислокаций  $\sim 1.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ ), *б* – ЭПД (плотность дислокаций  $\sim 1.0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ); ( $\times 500$ )

Морфология и характер распределения дефектной структуры образца  $p$ -Si в условиях воздействия ЭПД несколько иные. Здесь наблюдаются упорядоченно расположенные дислокации, имеющие малую протяженность и образующие своего рода однородно-ориентированную дислокационную структуру образца (рис. 2, I, б). Для  $n$ -Si в условиях ЭПД (рис. 2, II, а) характерно более равномерное распределение дислокаций на поверхности в отличие от  $n$ -Si, полученного в условиях КПД (рис. 2, II, б). Кроме того, на поверхности  $n$ -Si, полученной в условиях ЭПД, заметны отдельные линии скольжения дислокаций. С дислокационно-кинетической точки зрения все полученные структуры являются результатом процесса самоорганизации дислокаций, протекающего на тех или иных структурных уровнях [6]. Отличия в величинах достигнутых деформаций  $n$ - и  $p$ -Si при ЭПД и КПД можно объяснить, по всей вероятности, следующими факторами:

- отжиг печью сопротивления  $n$ -Si в процессе КПД уменьшает плотность дислокаций. При этом большая концентрация электронов, передавая часть своего импульса дислокациям, увлекает их за собой. Несмотря на движение системы электрон–дислокация против направления приложения постоянного электрического поля, это приводит к эффектам снижения сопротивления монокристалла  $n$ -Si в отличие от  $p$ -Si;

- в случае с ЭПД в  $n$ -Si значительная плотность положительно заряженных дислокаций, играющих роль акцепторов, двигаясь по направлению электрического поля, взаимодействует со встречным потоком электронов, что приводит к замедлению пластического течения в монокристалле. Возникает обратный эффект – уменьшение пластических и рост прочностных свойств  $n$ -Si.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при равных с КПД и ЭПД условиях по нагрузке и температуре добиться заметной величины пластичности в процессе ГПД невозможно. Кроме этого, оба предложенных способа позволяют значительно снизить предел пластического течения как по температуре, так и по приложенному механическому напряжению. Из полученных данных выявлены заметные различия в пластификации образцов  $n$ - и  $p$ -Si, подвергнутых воздействию КПД и ЭПД (таблица). При одинаковой температуре, нагрузке, времени деформирования значительно эффективнее идет деформация у монокристаллов кремния  $p$ -типа в условиях ЭПД, а в случае с КПД наблюдается значительное сопротивление пластическому деформированию образцов. У кремния  $n$ -типа наблюдаются обратные эффекты пластичности в тех же условиях. Установлено также, что важным преимуществом ЭПД перед ГПД и КПД является возможность уменьшения загрязнения образца примесями, выделяемыми элементами конструкций и материалом печи, что важно для технологии получения чистых полупроводниковых материалов. Воздействие КПД и ЭПД на электрические свойства полупроводника  $n$ - и  $p$ -Si приводит в конечном итоге к уменьшению его удельного сопротивления по сравнению с исходным

Таблица

**Изменение физико-механических параметров  $n$ - и  $p$ -Si с исходным  $\rho = 30 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  при  $T = 760^\circ\text{C}$  за  $t = 25 \text{ min}$**

Способ деформации	Величина деформации $\varepsilon$ , %		Удельное сопротивление после деформации $\rho$ , $\Omega \cdot \text{cm}$	
	$p$ -тип	$n$ -тип	$p$ -тип	$n$ -тип
КПД	2.3	2.9	1	20
ЭПД	3.8	2.1	18	29

(недеформированным) образцом, но в случае с КПД удельное сопротивление меняется сильнее, чем при ЭПД. По сравнению с результатами, полученными в работе [7] в условиях ГПД (без нагрева током), наблюдается обратная картина – рост удельного сопротивления Si.

1. *J. Coelho, G. Patriarche, F. Glas, G. Saint-Girons, I. Sagnes*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 7941 (2004).
2. *В.Г. Говорков*, Кристаллография **5**, 789 (1961).
3. *Ю.В. Баранов, О.А. Троицкий, Ю.С. Авраамов, А.Д. Шляпин*, Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы, МГИУ–ИМАШ РАН, Москва (2001).
4. *А.Л. Полякова*, Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов, Энергия, Москва (1979).
5. *Ю.Т. Левицкий*, Макроскопические дефекты кристаллической структуры и свойства материалов, Наука, Москва (1988).
6. *Г.А. Малыгин*, ФТТ **51**, 1709 (2009).
7. *W.C. Ellis, E.S. Greiner*, Phys. Rev. **92**, 1061 (1953).

*A.R. Velikhanov*

## PLASTICITY OF THE SI SINGLE CRYSTALS OF $n$ - AND $p$ -TYPES IN THERMAL AND ELECTRICAL FIELDS

In single crystals of silicon of  $n$ - and  $p$ -type, the peculiarities of deformation characteristics under conditions of both joint action of electrical and thermal fields and electric current only are tested. There is a small increase in specific resistance of Si with increasing pressure applied. For the  $p$ -Si samples under combined action of thermal field and electric current at compression (combined plastic deformation – CPD), an increase in resistance to deformation was found, while under the influence of electric current only (electroplastic deformation – EPD), an increase of plasticity was detected. Samples of  $n$ -Si demonstrated an opposite effect: under combined action of the thermal field and electric current, compression enhances plasticity, while under the influence of the electric current only, an increase of the strength properties occurs. The resistance to deformation dramatically increases in the conditions of hot plastic deformation (HPD); in this case the sample is compressed under the influence of the thermal field only. When compared with efficiency and EPD load and temperature, it is impossible to achieve substantial magni-

tude of plasticity in the process of the HPD. Surface microstructure of the deformed samples were studied. They noticeably differ in morphology and distribution of dislocations on the surface. Impact efficiency and EPD effect on the electrical properties of the *n*- and *p*-Si semiconductors, results in a change in resistivity compared to the original model: *n*-Si demonstrates the growth of the resistivity, and *p*-Si resistivity drops. With an efficiency, the resistivity varies stronger than at EPD. Possible physical explanation of the observed phenomena is suggested.

**Keywords:** silicon, plasticity, dislocations, thermal field, electrical field

**Fig. 1.** Applied mechanical stress  $\sigma$  dependence of the conductivity  $1/\rho$  for *p*-Si (1), *n*-Si (4) in terms of efficiency and *p*-Si (2), *n*-Si (3) under EPD at  $T = 760^\circ\text{C}$  for 25 min

**Fig. 2.** Photos of the surface of the Si single-crystals of *p*-type (I) and *n*-типа (II) subjected to: *a* – CPD (the density of dislocations  $\sim 1.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ ), *б* – EPD (the density of dislocations  $\sim 1.0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) at  $T = 760^\circ\text{C}$  and  $t = 25 \text{ min}$ ; ( $\times 500$ )

PACS: 71.20.Be, 75.50.Ee, 75.50.Gg, 75.10.Lp

В.И. Вальков<sup>1</sup>, А.В. Головчан<sup>1,2</sup>, Д.В. Варюхин<sup>1</sup>, Т.С. Сиваченко<sup>1</sup>

## ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$

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

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

Статья поступила в редакцию 5 октября 2012 года

*В рамках модельного подхода, использующего полученную из  $ab initio$  расчетов информацию о числе  $d$ -электронов и форме плотности их электронных состояний, рассмотрены механизмы стабилизации неколлинеарных магнитоупорядоченных фаз, наблюдаемых в системе  $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$  внутри интервала  $1.19 \leq x \leq 1.365$ . На примере стехиометрического ( $a = 2.0$ ) сплава с  $x = 1.31$  показано, что барические особенности индуцированных магнитным полем переходов порядок–порядок связаны с характером перенормировок электронной структуры под давлением.*

**Ключевые слова:** антиферромагнетики, ферромагнетики, электронная структура, плотность электронных состояний

*У рамках модельного підходу, що застосовує отриману з  $ab initio$  розрахунків інформацію про кількість  $d$ -електронів і форму густини їхніх електронних станів, розглянуто механізми стабілізації неколінеарних магнітоупорядкованих фаз, які спостерігаються в системі  $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$  усередині інтервалу  $1.19 \leq x \leq 1.365$ . На прикладі стехіометричного ( $a = 2.0$ ) сплаву з  $x = 1.31$  показано, що баричні особливості індукованих магнітним полем переходів порядок–порядок пов'язані з характером перенормувань електронної структури під тиском.*

**Ключові слова:** антиферромагнетики, ферромагнетики, електронна структура, густина електронних станів

### Введение

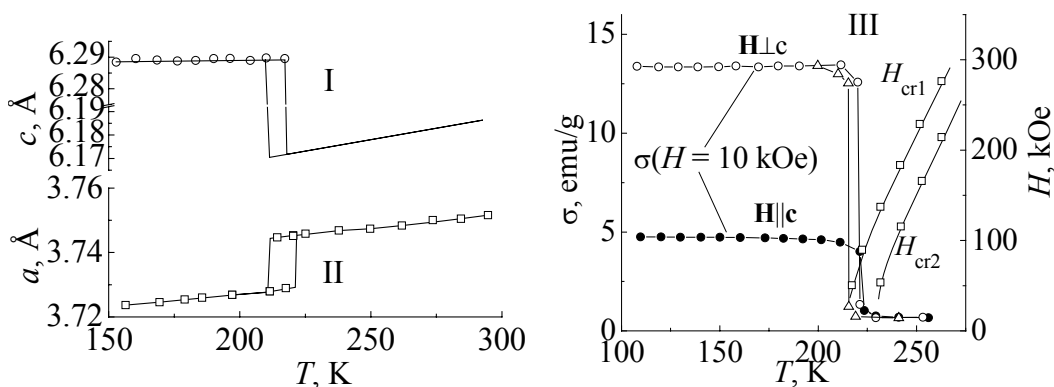
Использование особенностей намагничивания материалов для технических приложений наиболее эффективно при наличии в них спонтанных магнитных фазовых переходов первого рода. В этом случае усиленные суперпозицией внутренних и внешних факторов магнитокалорические, магниторезистивные и магнитоэлектрические эффекты, сопровождающие

намагничивание, называют гигантскими [1]. При всем разнообразии этих материалов от редкоземельных металлов [2], манганитов [3] до проводящих пниктидов 3-*d*-переходных элементов [4] можно выделить важнейшее для реализации гигантских эффектов общее свойство – сильное взаимодействие между спин-поляризованной электронной и фононной системами. Такое взаимодействие ответственно за магнитострикцию, которая осуществляет связь между спиновым состоянием электронной системы и кристаллической решеткой. При этом магнитострикция становится причиной не только изменения симметрии кристаллической структуры и рода магнитного превращения порядок–беспорядок от типичного второго к первому [5,6], но и необратимых процессов – гистерезисных явлений, сопровождающих такие переходы по температуре, давлению и магнитному полю [7].

В прикладном использовании это приводит к дополнительным энергетическим потерям и снижению КПД работающих устройств. Поэтому важной является возможность управления формированием магнитострикции, что в многокомпонентных пниктидах 3-*d*-переходных элементов достигается за счет перераспределения электронной спиновой плотности путем изменения соотношения между компонентами [8]. Исследованию такого перераспределения, возникающего при одноосном сжатии в системе  $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$  с тетрагональной кристаллической решеткой *C*38 (группа симметрии *P*4/*nmm*), посвящена данная работа.

### Результаты

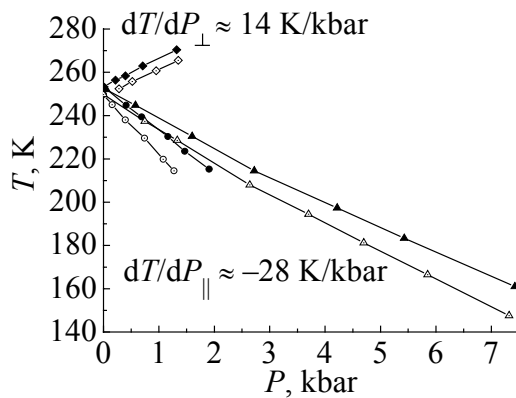
Температурно-индуцированные магнитные фазовые переходы слабый неколлинеарный ферримагнетизм–антиферромагнетизм (LFI–AF), обнаруженные в сплавах системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  при  $1.95 \leq a \leq 2.35$ ,  $1.29 \leq x \leq 1.52$ , сопровождаются резким изменением намагниченности и анизотропной магнитострикцией (рис. 1).



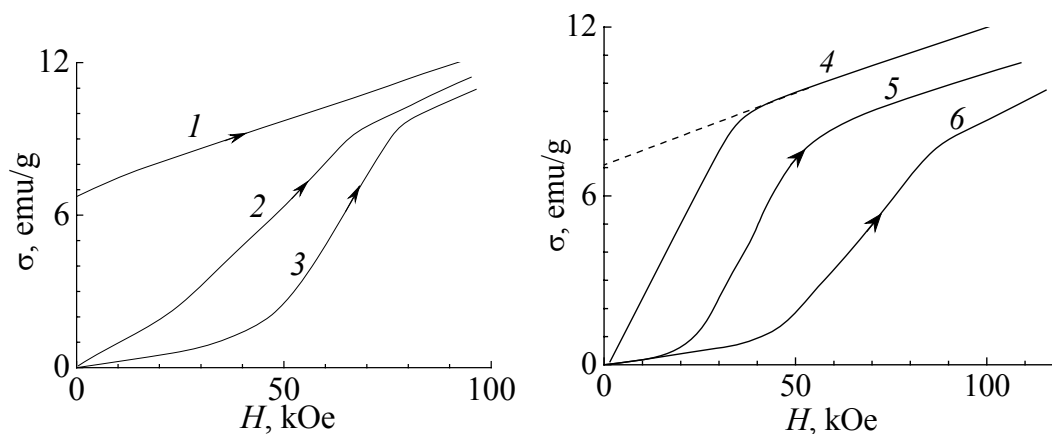
**Рис. 1.** Температурные зависимости параметров решетки *a* (I), *c* (II), намагниченности  $\sigma$  и критических полей  $H_{cr1}$ ,  $H_{cr2}$  (III) для монокристаллического образца  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{As}$  [9]

Как видно из рисунка, значительное уменьшение параметра  $c$  ( $\Delta c/c_{AF} = -1.8\%$ ) сопровождается увеличением параметра  $a$  ( $\Delta a/a_{AF} = 0.43\%$ ) и уменьшением объема ( $\Delta V/V_{AF} = -0.94\%$ ), поэтому одноосное сжатие вдоль этих осей должно по-разному влиять на стабильность магнитоупорядоченных состояний и электронную структуру  $d$ -состояний. Экспериментальные исследования барических воздействий на магнитокалорическую систему  $Fe_{a-x}Mn_xAs$  ( $1.95 \leq a \leq 2.35$ ,  $1.29 \leq x \leq 1.52$ ) подтвердили это и показали различную зависимость спонтанных магнитных фазовых переходов (LFI–AF) от различных видов гидростатического и одноосного давлений [9] (рис. 2). Индуцированные магнитным полем переходы AF–LFI, которые согласно рис. 1 можно наблюдать при температурах выше температуры исчезновения слабоферри-магнитной фазы ( $T_{s2}$ ), также по-разному смещаются в поле (рис. 3).

При интерпретации экспериментальных результатов мы предполагали, что само существование неколлинеарной ферримагнитной фазы LFI<sub>1</sub> и ее устойчивость по отношению к внешним воздействиям определяются характером изменений плотности электронных состояний и электронного заполнения  $d$ -зоны.



**Рис. 2.** Зависимости температуры возникновения (исчезновения)  $T_{s1}(T_{s2})$  ферри-магнитной (LFI) фазы  $Fe_{0.935}Mn_{1.215}As$  ( $a = 2.15$ ) от различных типов сжатия образца:  $P = P_g$  – гидростатическое,  $P \parallel c$  – одноосное вдоль тетрагональной оси  $c$ ;  $P \perp c$  – одноосное перпендикулярно этой оси;  $\circ - T_{s1}$ ,  $\bullet - T_{s2}$  ( $P \parallel c$ );  $\triangle - T_{s1}$ ,  $\blacktriangle - T_{s2}$  ( $P = P_g$ );  $\diamond - T_{s1}$ ,  $\blacklozenge - T_{s2}$  ( $P \perp c$ )



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагничивания монокристаллического образца  $Fe_{0.786}Mn_{1.414}As$  ( $a = 2.2$ ) перпендикулярно ( $a$ ) и вдоль ( $b$ ) тетрагональной оси ( $C \parallel Z$ ) при воздействии одноосного давления ( $P$ , kbar: 1, 3, 4, 5 – 0.001; 2 – 0.52; 6 – 0.48) и температуры ( $T$ , К: 1 – 321; 2, 3 – 343; 4 – 313; 5, 6 – 331 [7]); 1, 4 – исходное слабоферримагнитное состояние; 2, 3, 5, 6 – антиферромагнитное состояние

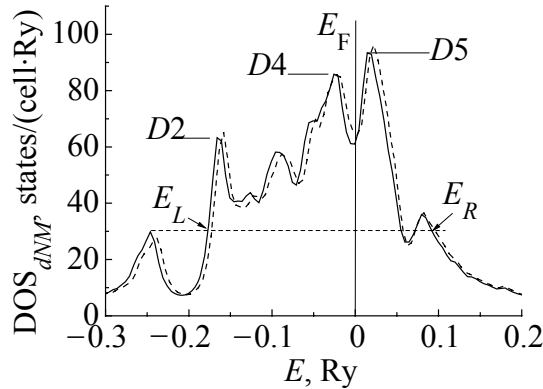
Для исследования этих характеристик были проведены *ab initio* расчеты, для чего использовался полностью релятивистский метод Корринги–Кона–Ростокера (пакет программ SPRKKR [10]). В этом пакете расчет электронной структуры проводили в приближении когерентного потенциала для модели неупорядоченного сплава: предполагалось, что атомы Fe<sub>I</sub> и Mn<sub>I</sub> распределены хаотически по тетраэдрическим позициям. Постоянные кристаллической решетки для системы Fe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>As взяты из работы [11].

Из результатов предыдущих *ab initio* расчетов электронной структуры коллинеарных магнитоупорядоченных состояний, проведенных в [12], следует, что, например, для  $x = 1.29$  наименьшей энергией обладает антиферромагнитное состояние AF1-1 ( $E(\text{AF1-1}) - E(\text{FM}) = -0.00309 \text{ Ry}$ ). Ближайшее по энергии состояние со спонтанной намагниченностью (ферромагнитное типа FIM-I) находится значительно выше по энергии ( $E(\text{FIM-I}) - E(\text{FM}) = -0.0006 \text{ Ry}$ ). Таким образом, возникновение спонтанной намагниченности в системе Fe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>As, вероятнее всего, обусловлено стабилизацией неколлинеарного (скошенного) ферромагнитного состояния. В скошенной или неколлинеарной ферромагнитной фазе LFi<sub>1</sub> в узком интервале содержания Mn ( $1.19 \leq x \leq 1.365$ ) сосуществуют антиферромагнитные и ферромагнитные характеристики этого соединения. К антиферромагнитным характеристикам можно отнести изменение направления суммарного магнитного момента кристаллографической ячейки на противоположное при смещении вдоль тетрагональной оси на период  $c$ . Можно полагать, что эти свойства сохраняются от исходных антиферромагнитных соединений Fe<sub>2</sub>As, MnFeAs, Mn<sub>2</sub>As с удвоенным периодом магнитной ячейки. Существование некомпенсированного макроскопического магнитного момента вдоль выделенного направления можно отнести к ферромагнитным характеристикам, приобретенным в результате конкуренции  $d$ -состояний Fe<sub>I</sub> и Mn<sub>I</sub>, хаотически распределенных по тетраэдрическим позициям в соединениях с  $x > 1$ .

Предполагается, что выигрыш в энергии слабоферромагнитного состояния LFi<sub>1</sub> по сравнению с AF1-1 возникает в результате конкуренции кинетической и обменной энергий  $d$ -электронов, которые по-разному зависят от формы плотности электронных состояний и степени заполнения магнитоактивной зоны.

На рис. 4 приведены плотности  $d$ -электронных состояний как функции энергии для немагнитной фазы DOS <sub>$d_{NM}$</sub> ( $E$ ) в интервале  $1.15 \leq x \leq 1.45$ . Эти зависимости рассчитаны при условии  $M(\text{Fe}_I) = M(\text{Mn}_I) = M(\text{Mn}_{II}) = M(\text{As}) = 0$  ( $M(A)$  – магнитный момент  $A$ -го атома) и дают общее представление о форме функций DOS <sub>$d_{NM}$</sub> ( $E$ ).

*Ab initio* расчеты электронной структуры Fe<sub>0.69</sub>Mn<sub>1.31</sub>As для различных вариантов сжатия элементарной ячейки [8,12] позволяют построить зависимости параметров электронной структуры в немагнитной фазе как функции относительных объемных деформаций  $\omega = (V - V_0)/V_0$  (см. рис. 6).

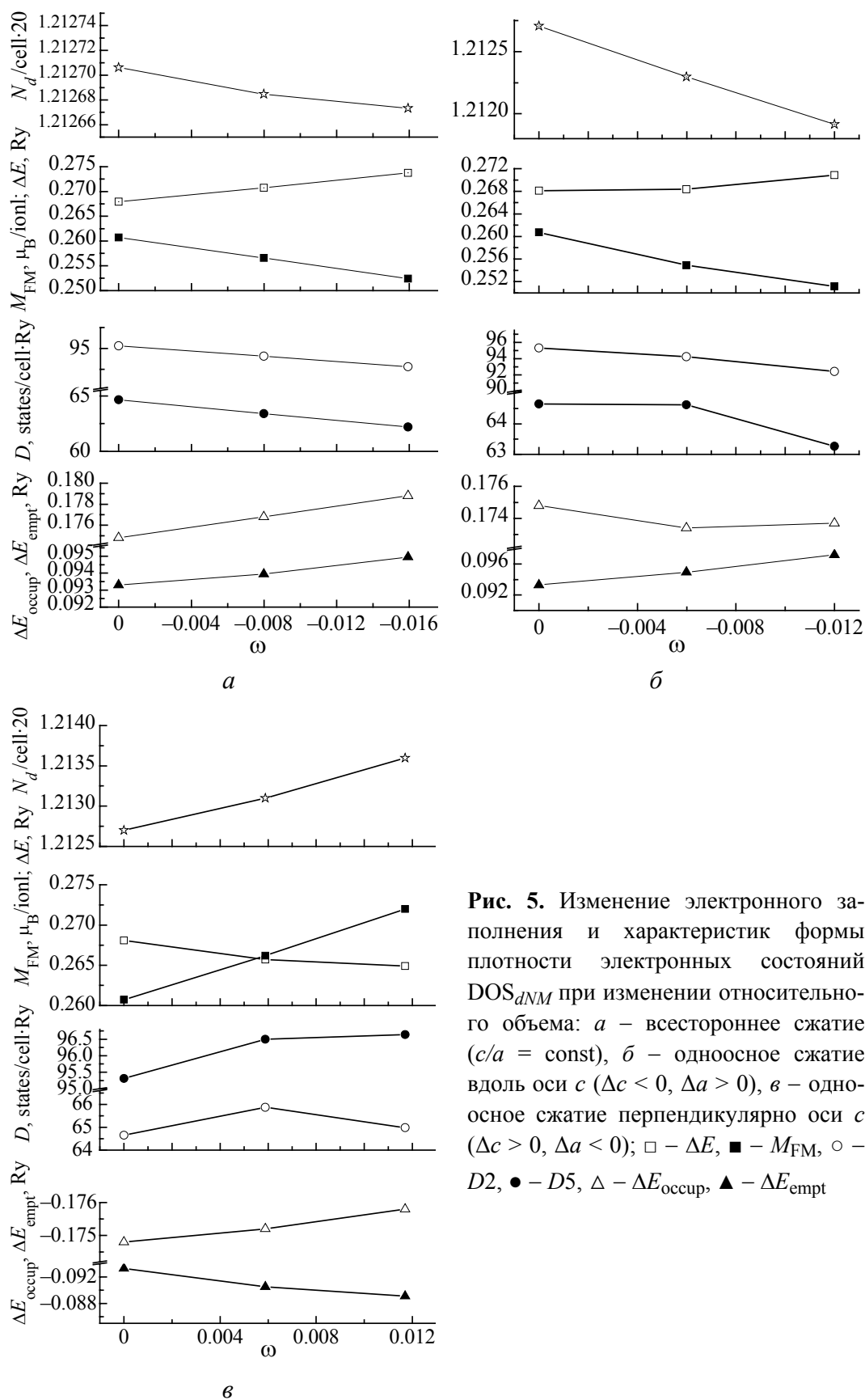


**Рис. 4.** Плотности  $d$ -электронных состояний некоторых соединений системы  $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$  в немагнитной фазе, приведенные к единому уровню Ферми: — —  $x = 1.15$ , --- —  $x = 1.45$ . Символами  $E_i$ ,  $D_j$  отмечены характерные величины зависимости  $\text{DOS}(E)$

При этом предполагается, что всестороннему сжатию соответствует пропорциональное уменьшение параметров ячейки; сжатие вдоль тетрагональной оси ( $P \parallel c$ ) моделировалось так, чтобы уменьшение параметра  $c$  сопровождалось увеличением параметра  $a$  при результирующем уменьшении объема; одноосное давление в базисной плоскости ( $P \perp c$ ) моделировалось как равномерное уменьшение параметра  $a$  при увеличении параметра  $c$  и общем увеличении объема ячейки.

В этом случае можно выделить наиболее общие закономерности изменения структуры немагнитной плотности электронных состояний и степени электронного заполнения как реакции на соответствующие типы деформации. Однородное или гидростатическое сжатия ( $c/a = \text{const}$ ,  $\omega < 0$ ) приводят к слабому уменьшению заселенности  $d$ -зоны  $N_d$ , увеличению параметров  $\Delta E_{\text{occup}}$ ,  $\Delta E_{\text{empt}}$ , эффективной ширины  $d$ -зоны ( $\Delta E$ ) и уменьшению высоты пиков  $D2$ ,  $D5$  (рис. 5,а). Сжатие вдоль оси  $c$  сильнее уменьшает заселенность  $d$ -зоны, сужает область заполненных ( $d\Delta E_{\text{occup}}/d|\omega| < 0$ ) и расширяет область пустых ( $d\Delta E_{\text{empt}}/d|\omega| > 0$ ) состояний при общем увеличении ширины зоны  $\Delta E$  (рис. 5,б). Одноосная деформация ( $P \perp c$ ), которая приводит к увеличению объема ячейки ( $\omega > 0$ ), сужает область пустых ( $d\Delta E_{\text{empt}}/d\omega < 0$ ) при увеличении ширины области занятых ( $d\Delta E_{\text{occup}}/d\omega > 0$ ) состояний таким образом, что эффективная ширина  $d$ -зоны сужается ( $d\Delta E/d\omega < 0$ ). Это сопровождается также увеличением высот пиков  $D2$ ,  $D5$  и заселенности  $d$ -зоны  $N_d$  (рис. 5,в).

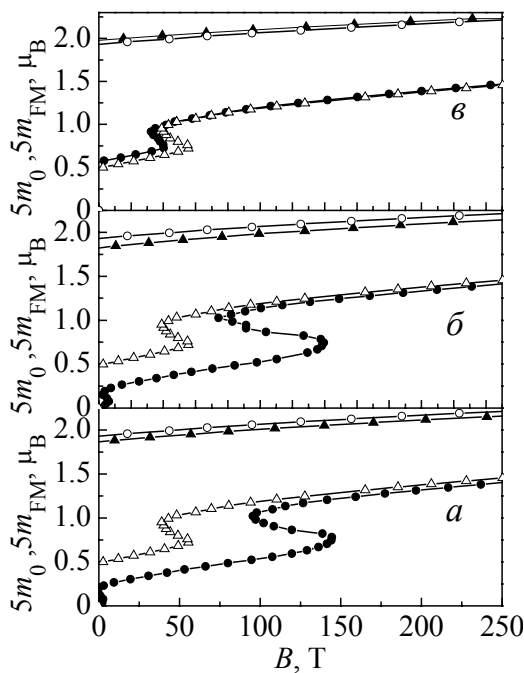
Таким образом, изменения выделенных параметров электронной системы вследствие вариации химического состава или межатомных расстояний могут лежать в основе механизма изменения стабильности магнитоупорядоченных фаз. Особенности проявления каждого из двух факторов (формы плотности электронных состояний и числа  $d$ -электронов) удобно анализировать на качественной модели. В качестве такой модели использовали двухузельную модель коллективизированных электронов [8], где в качестве параметров использовали величину внутриатомного обменного взаимодействия  $J$  и число  $d$ -электронов на состояние  $n(x, \omega) = N_{dNM}(x, \omega)/20$ , которые вычисляли непосредственно по данным *ab initio* расчетов электронной структуры системы  $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$  для различных типов сжатия элементарной ячейки  $\omega$ .



**Рис. 5.** Изменение электронного заполнения и характеристик формы плотности электронных состояний  $DOS_{dNM}$  при изменении относительно объема: *а* – всестороннее сжатие ( $c/a = \text{const}$ ), *б* – одноосное сжатие вдоль оси  $c$  ( $\Delta c < 0, \Delta a > 0$ ), *в* – одноосное сжатие перпендикулярно оси  $c$  ( $\Delta c > 0, \Delta a < 0$ );  $\square$  –  $\Delta E$ ,  $\blacksquare$  –  $M_{FM}$ ,  $\circ$  –  $D2$ ,  $\bullet$  –  $D5$ ,  $\triangle$  –  $\Delta E_{\text{occup}}$ ,  $\blacktriangle$  –  $\Delta E_{\text{empt}}$

При модельном описании барических эффектов рассчитывали кривые намагничивания при использовании модельной плотности электронных состояний в немагнитной фазе  $G_{NM}(E)$ , которая по форме была идентична функции  $DOS_{dNM}(E)$  (см. рис. 4). При заданном числе  $n$  ( $x = 1.31$ ,  $\omega$ ) этого достигали подбором модельных параметров  $\varepsilon_L$ ,  $\varepsilon_R$ ,  $g_2$ ,  $g_4$ ,  $g_5$ , сопоставляемых с величинами  $E_{occip}$ ,  $E_{empt}$ ,  $D_2$ ,  $D_5$ , для относительных объемных деформаций  $\omega$  различного типа (см. рис. 5). В качестве дополнительного контрольного результата сопоставляли модельные зависимости  $m_{FM}(\omega)$  с зависимостями  $M_{FM}(\omega)$ , рассчитанными из первых принципов в [8] для соединения  $Fe_{0.69}Mn_{1.31}As$  в ферромагнитной фазе FM.

Результаты расчетов приведены на рис. 6. Как видно из рисунка, модельные кривые качественно воспроизводят результаты воздействия как всестороннего, так и одноосных сжатий. В полном согласии с экспериментальными данными всестороннее сжатие и сжатие вдоль тетрагональной оси  $c$  оказывают дестабилизирующее воздействие на  $LFm_1$ ,  $LFm_2$  и  $Fm$  [9]. Количественное различие между воздействием одноосного ( $P||c$ ) и всестороннего сжатий проявляется в большем (при равных относительных деформациях)



**Рис. 6.** Модельные кривые намагничивания в нормальном ( $\Delta - m_{FM}$ ,  $\omega = 0$ ;  $\circ - m_0$ ,  $\omega = 0$ ) и деформированном ( $\bullet - m_0$ ,  $|\omega| > 0$ ;  $\blacktriangle - m_{FM}$ ,  $|\omega| > 0$ ) состояниях при  $n = 1.2128$  ( $x = 1.31$ ):  $a$  – сжатие  $\perp c$ ,  $\omega = +0.588\%$ ;  $б$  – сжатие  $\parallel c$ ,  $\omega = -0.6\%$ ;  $в$  – всестороннее сжатие,  $\omega = -0.8\%$ ;  $б, в$  сопоставляются с кривыми  $б, 2$  на рис. 3

смещении спонтанных и индуцированных магнитным полем переходов  $AF-LFm_1-LFm_2$  в область больших полей и более значительным изменением магнитного момента FM-фазы [8]. Согласно модельным представлениям эти различия обусловлены разными факторами. При всестороннем сжатии ( $\omega = -0.8\%$ , рис. 6,  $в$ ), которое моделируется увеличением параметров  $\varepsilon_R$ ,  $|\varepsilon_L|$  и уменьшением  $g_2$ ,  $g_4$ ,  $g_5$ ,  $n$ , стабилизирующее уширение области пустых состояний  $\Delta E_{empt}$ , частично компенсируется стабилизирующим расширением области занятых состояний  $\Delta E_{occip}$  (рис. 5,  $а$ ). Сжатие вдоль тетрагональной оси ( $\omega = -0.6\%$ , рис. 6,  $б$ ) моделируется более значительным увеличением  $\varepsilon_R$  при одновременном уменьшении параметров  $n$ ,  $|\varepsilon_L|$  и  $g_4$  в соответствии с рис. 5,  $б$ . Это приводит к более существенным смещениям всех состояний в область больших напряженностей магнитного

поля. Значения величин  $m_{FM}(B)$  при этом в полном соответствии с расчетами из первых принципов [8] находятся существенно ниже аналогичных величин для  $\omega = 0$ . Кривые  $m_0(B)$  сопоставляются с экспериментальными зависимостями на рис. 3,б, где воздействие одноосного давления вдоль тетрагональной оси  $c$  приводит к смещению слабоферромагнитной фазы  $LFi_1$  в область больших магнитных полей.

В отличие от двух предыдущих случаев сжатие в перпендикулярном к тетрагональной оси направлении приводит к стабилизации состояний  $LFm_1$ ,  $LFm_2$ ,  $Fm$  и проявляется в увеличении спонтанных магнитных моментов  $m_{10}$ ,  $m_{Fm0}$  состояний  $LFm_1$ ,  $Fm$  и смещении индуцированных переходов  $LFm_1-LFm_2$  в область меньших магнитных полей (рис. 6,в). Подобное поведение, согласующееся с рассчитанными из первых принципов зависимостями  $M_{FM}(\omega)$  [8] и экспериментальными результатами (см. рис. 3,а), моделируется уменьшением  $\epsilon_R$  и увеличением  $n$ ,  $g^4$  и  $|\epsilon_L|$  при уменьшении их суммы  $\Delta\epsilon = |\epsilon_L| + \epsilon_R$  в соответствии с рис. 5,в.

Таким образом, особенности поведения спонтанных и индуцированных магнитным полем переходов порядок–порядок под давлением связаны с характером барических перенормировок электронной заселенности  $d$ -зон и параметров формы плотности электронных состояний. Согласно этому выводу управление магнитными свойствами исследуемой системы можно осуществлять изменением электронной заселенности  $d$ -зоны и вариацией характеристик плотности электронных состояний путем подбора соответствующих легирующих элементов.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ДФФДУ-БРФФД № Ф41.1/038, Ф54.1/003. Расчеты электронной структуры выполнены при поддержке академической грид-программы НАН Украины, проект № 232.

1. A. de Campos, D.L. Rocco, A.M.G. Carvalho, L. Caron, A.A. Coelho, S. Gama, L.M. da Silva, F.C.G. Gandra, A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, P.J. von Ranke, and N.A. de Oliveira, *Nature Materials* **5**, 802 (2006).
2. К. Тејлор, М. Дарби, *Физика редкоземельных соединений*, Мир, Москва (1974).
3. Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
4. A. Koumina, M. Bacmann, D. Fruchart et al., *Moroccan Journal of Condensed Matter* **5**, 117 (2004).
5. C.P. Bean, D.S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).
6. В.И. Вальков, Э.А. Завадский, Е.Г. Галкина, *ФТТ* **20**, 949 (1978).
7. С.К. Асадов, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Е.Р. Stefanovskii, А.Л. Сукстанский, Б.М. Тодрис, *ФТТ* **42**, 1649 (2000).
8. В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.П. Дьяконов, H. Szymczak, *ФНТ* **37**, 397 (2011).
9. С.А. Бужинский, В.И. Вальков, Н.А. Романова, *ФТТ* **33**, 1936 (1991).
10. The Munich SPR-KKR package, version 3.6, H. Ebert et al, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>; H. Ebert, in: *Electronic Structure and Physical*

- Properties of Solids, H. Dreyse (ed.), Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin (2000), vol. 535, p. 191.
11. L. Hollan, Ann. Chim. **1**, 437 (1966).
12. В.И. Вальков, А.В. Головчан, ФНТ **34**, 53 (2008).

V.I. Valkov, A.V. Golovchan, D.V. Varyukhin, T.S. Sivachenko

## CHANGES IN THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$ SYSTEM ALLOYS UNDER UNIAXIAL COMPRESSION

On the basis of *ab initio* calculations using a fully relativistic KKR method to study changes in the control panel, electronic density of states is considered, arising under uniaxial compression of alloys of the  $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$  system with P4/nmm symmetry group, where spontaneous and magnetic field induced transitions of AF to the non-collinear LFi<sub>1</sub>, LFi<sub>2</sub> phases are observed. From the results of *ab initio* calculations, the most general regularities of changes in the structure of non-magnetic density of electronic states and the degree of electron filling of  $N_d$  as a reaction to the corresponding types of deformation were singled out. The uniform or hydrostatic compression ( $c/a = \text{const}$ ,  $\omega < 0$ ) result in a slight decrease in the population of the  $d$ -band  $N_d$ , an increase in the effective width of the filled and empty part of the  $d$ -band  $\Delta E = \Delta E_{\text{filled}} + \Delta E_{\text{empty}}$ . Compression ( $P \parallel c$ ) along the tetragonal axis stronger reduces the population of the  $d$ -band, narrows the region of the filled states and expands the area of the empty states in a general increase in the band width  $\Delta E$ . Uniaxial deformation ( $P \perp c$ ), resulting in an increase in the relative volume of the cell ( $\omega > 0$ ), narrows the field of the empty states while increasing the width of the occupied states in such a way that the effective width of the  $d$ -band narrows with increasing population of the  $d$ -band. The features of the effect of each of two factors (the form of the density of electronic states and the number of  $d$ -electrons) on the stability of magnetically ordered states was analyzed in the framework of a two-site model of itinerant electrons. The parameters used in the model were the value of the intra-exchange interaction  $J$  and the number of  $d$ -electrons per a state that were directly evaluated according to *ab initio* calculations of the electronic structure of  $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$  for different types of compression of an elementary cell  $\omega$ . In full agreement with the experimental data, it was demonstrated that hydrostatic compression and compression along the tetragonal axis have a destabilizing effect on the angular phases LFi<sub>1</sub>, LFi<sub>2</sub>, and compression in the direction perpendicular to the tetragonal axis direction results in stabilization of LFi<sub>1</sub>, LFi<sub>2</sub> states in the course of spontaneous and magnetic field induced transitions of AF–LFi<sub>1</sub>–LFi<sub>2</sub>.

**Keywords:** antiferromagnetics, ferrimagnetics, electronic structure, density of electronic states

**Fig. 1.** Temperature dependences of lattice parameters  $a$ ,  $c$ , magnetization  $\sigma$  and critical fields  $H_{\text{cr1}}$ ,  $H_{\text{cr2}}$  for the single-crystal  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{As}$  sample [9]

**Fig. 2.** Onset temperature  $T_{s1}(T_{s2})$  of ferrimagnetic (LFi) phase of the  $\text{Fe}_{0.935}\text{Mn}_{1.215}\text{As}$  sample ( $a = 2.15$ ) at different types of compression:  $P = P_g$  – hydrostatic compression,  $P \parallel c$  – uniaxial compression along the tetragonal axis  $c$ ;  $P \perp c$  – uniaxial compression perpendicular to this axis;  $\circ$  –  $T_{s1}$ ,  $\bullet$  –  $T_{s2}$  ( $P \parallel c$ );  $\triangle$  –  $T_{s1}$ ,  $\blacktriangle$  –  $T_{s2}$  ( $P = P_g$ );  $\diamond$  –  $T_{s1}$ ,  $\blacklozenge$  –  $T_{s2}$  ( $P \perp c$ )

**Fig. 3.** Field dependences of magnetization of the single-crystal  $\text{Fe}_{0.786}\text{Mn}_{1.414}\text{As}$  sample ( $a = 2.2$ ) perpendicular to the tetragonal axis ( $C||Z$ ) ( $a$ ) and along the axis ( $b$ ) under uniaxial compression ( $P$ , kbar: 1, 3, 4, 5 – 0.001; 2 – 0.52; 6 – 0.48) and at the temperature ( $T$ , K: 1 – 321; 2, 3 – 343; 4 – 313; 5, 6 – 331 [7]); 1, 4 – the initial weakly ferrimagnetic state; 2, 3, 5, 6 – antiferromagnetic state

**Fig. 4.** Densities of the  $d$ -electron states of some compounds of the  $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$  system in the non-magnetic phase, reduced to the single Fermi level: — –  $x = 1.15$ , --- –  $x = 1.45$ . Symbols  $E_i$ ,  $D_j$  mark the characteristic values of  $\text{DOS}(E)$

**Fig. 5.** Relative volume dependence of electron filling and characteristics of the form of the density of electron states  $\text{DOS}_{dNM}$ :  $a$  – uniform compression ( $c/a = \text{const}$ );  $b$  – uniaxial compression along  $c$  axis ( $\Delta c < 0$ ,  $\Delta a > 0$ );  $c$  – uniaxial compression perpendicular to  $c$  axis ( $\Delta c > 0$ ,  $\Delta a < 0$ );  $\square$  –  $\Delta E$ ,  $\blacksquare$  –  $M_{\text{FM}}$ ,  $\circ$  –  $D2$ ,  $\bullet$  –  $D5$ ,  $\blacktriangle$  –  $\Delta E_{\text{occup}}$ ,  $\triangle$  –  $\Delta E_{\text{empty}}$

**Fig. 6.** Model curves of magnetization in the normal state ( $\triangle - m_{\text{FM}}$ ,  $\omega = 0$ ;  $\circ - m_0$ ,  $\omega = 0$ ) and in the deformed state ( $\bullet - m_0$ ,  $|\omega| > 0$ ;  $\blacktriangle - m_{\text{FM}}$ ,  $|\omega| > 0$ ) at  $n = 1.2128$  ( $x = 1.31$ ):  $a$  – compression  $\perp c$ ,  $\omega = +0.588\%$ ;  $b$  – compression  $\parallel c$ ,  $\omega = -0.6\%$ ;  $c$  – uniform compression,  $\omega = -0.8\%$ ;  $b$ ,  $c$  are related to curves 6, 2 in Fig. 3

PACS: 81.20.Ev

Г.П. Богатырева, Г.Д. Ильницкая

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

Статья поступила в редакцию 28 августа 2012 года

*Представлены результаты изучения влияния различных видов химической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок (УНТ), полученных методом газофазного каталитического осаждения углеводородов на Ni–Mg-катализаторе. Химическая очистка необходима для удаления остатков катализатора и окисления аморфного углерода. Физико-химические свойства исходных и обработанных УНТ были изучены методами рентгеноструктурного, адсорбционного, термодесорбционного, термографического, магнитного и электрохимического анализа. Установлено, что все виды примененной химической обработки исходных и обработанных УНТ увеличивают удельную поверхность, общую пористость и изменяют адсорбционную активность, влияют на термостойкость УНТ. Сформулированы основные отличительные характеристики качества порошков многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), разработана технология получения трех марок: МУНТ-А, МУНТ-В и МУНТ-С.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, удельная поверхность, пористость, адсорбционная активность, термостойкость

*Представлено результати вивчення впливу різних видів хімічної обробки на фізико-хімічні властивості вуглецевих нанотрубок (ВНТ), які отримані методом газофазного каталітичного осадження вуглеводнів на Ni–Mg-каталізаторі. Хімічне очищення необхідне для видалення залишків каталізатора й окислення аморфного вуглецю. Фізико-хімічні властивості вихідних та оброблених ВНТ були вивчені методами рентгеноструктурного, адсорбційного, термодесорбційного, термографічного, магнітного й електрохімічного аналізу. Встановлено, що всі види застосованої хімічної обробки вихідних та оброблених ВНТ збільшують питому поверхню, загальну пористість і змінюють адсорбційну активність, впливають на термостійкість ВНТ. Сформульовано основні відмінні характеристики якості порошків багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ), розроблено технологію одержання трьох марок: БВНТ-А, БВНТ-В і БВНТ-С.*

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, питома поверхня, пористість, адсорбційна активність, термостійкість

## Введение

В последнее время в материаловедении интенсивно развивается новое научное направление, связанное с созданием УНТ. Углеродные нанотрубки – это каркасные структуры из больших молекул, состоящие исключительно из атомов углерода. Известно, что при синтезе УНТ образуются много- и одно-слойные нитевидные структуры цилиндрической формы с диаметром 0.8–5.0 nm и длиной до нескольких сотен микрометров. Внутри и на внешней поверхности трубок могут содержаться примеси металлов-катализаторов, применяемых в синтезе УНТ, а также примеси аморфного углерода в виде сажи и графитизированных включений, фуллеренов и других наночастиц [1,2].

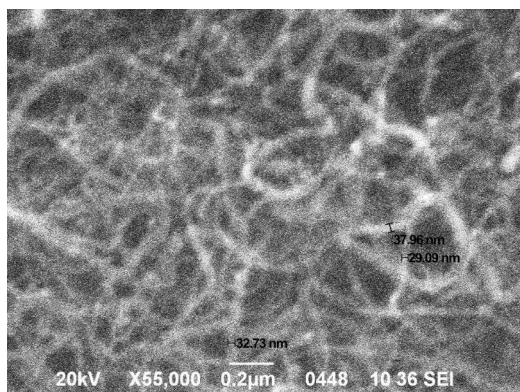
Целью данной работы было исследование физико-химических свойств образцов УНТ, синтезированных фирмой «Алит» методом CVD.

## Методика эксперимента

Исследования проводили на УНТ, полученных фирмой «Алит» методом газофазного каталитического осаждения углеводородов на никель-магниевом катализаторе. Массовую долю примесей, удельную магнитную восприимчивость, удельное электросопротивление, пикнометрическую плотность определяли прибором «AutoPycnometer-1320» по методикам, приведенным в [3]. Природу примесей изучали методом рентгеноспектрального анализа. Адсорбционно-структурные исследования проводили с помощью газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 («Quantachrome», USA) [4]. Массо- и термодесорбционные спектры снимали с использованием масс-спектрометра МИ 1201 в интервале температур 20–600°C со скоростью нагрева 30 deg/min при вакууме  $10^{-6}$  Pa [5].

## Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлена микрофотография образца УНТ, синтезированного фирмой «Алит», полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа.



**Рис. 1.** СЭМ-микрофотография образца УНТ

На снимке видны УНТ в большинстве диаметром 38.0–25.0 nm, отдельные волокна с остатками катализатора и сажи, графитизированные включения. Некоторое количество аморфного углерода располагается на поверхности самих трубок.

Для проведения исследований после разных химических обработок были изготовлены образцы УНТ: раствором соляной кислоты – образец УНТ1; смесью концентрированных соляной и азотной кислот –

УНТ2; смесью концентрированных серной и азотной кислот – УНТ3. Дополнительной обработкой образца УНТ2 смесью хромовой и серной кислот получили УНТ4.

Для оценки природы примесей проведен рентгеноспектральный анализ элементного состава образцов УНТ, прошедших различную химическую обработку. Выполненный анализ показал, что основными примесями являются никель, кислород, кальций и хлор. Содержание никеля при переходе от образца УНТ1 к образцу УНТ4 уменьшается от 1.49 до 0.17%.

В табл. 1 приведены основные физико-химические показатели образцов УНТ, подвергнутых различным химическим обработкам. Из таблицы следует, что пикнометрическая плотность для всех образцов остается постоянной. Суммарное количество примесей уменьшается от 1.8% для образца УНТ1 до 0.5% для образца УНТ3. Удельное электросопротивление образцов после различных химических обработок увеличивается в 3 раза. При этом максимальная электропроводность присуща образцу УНТ1 и осуществляется в основном за счет аморфного углерода.

Таблица 1

**Физико-химические показатели образцов УНТ**

Показатель	УНТ1	УНТ2	УНТ3	УНТ4
Пикнометрическая плотность, $\text{g/cm}^3$	2.27	2.27	2.27	2.27
Массовая доля примесей в виде несгораемого остатка, %	1.80	1.00	0.50	0.77
Удельная магнитная восприимчивость $\chi$ , $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$	103.7	19.6	3.9	8.8
Удельное электросопротивление, $\Omega\cdot\text{m}$	0.000574	0.001858	0.001677	0.002360

О присутствии аморфного углерода в образцах свидетельствуют и результаты рентгенографического анализа. Максимум наличия аморфного углерода обнаружен для образца УНТ1. Минимальная высота пика характерна для УНТ4, для получения которого применяли двухстадийную обработку: 1) смесью концентрированных азотной и соляной кислот, 2) смесью серной и хромовой кислот.

Особый интерес представляют поверхностные свойства УНТ. В табл. 2 приведены адсорбционно-структурные параметры образцов УНТ, полученных после различных химических обработок. Так, вследствие химической обработки удельная площадь поверхности, общая пористость и средний диаметр частиц образцов УНТ2 и УНТ3 повышаются. Величина энергии адсорбции этих образцов в 1.7 раза ниже, чем исходного образца УНТ1, что связано, по-видимому, с уменьшением количества активных адсорбционных центров аморфного углерода. Для УНТ1 характерна как микро-, так и мезопористость. После химической обработки объем микропор образца УНТ3 в 2.5 раза выше, чем у образца УНТ1. Из таблицы следует, что удельная площадь поверхности, общий объем пор, поверхностная энергия и средний диаметр частиц возрастают при переходе от образца УНТ1 к образцу УНТ4.

Таблица 2

Адсорбционно-структурные параметры образцов УНТ после различных химических обработок

Наименование показателя	УНТ1	УНТ2	УНТ3	УНТ4
Удельная площадь поверхности, $\text{m}^2/\text{g}$	113.6	138.6	136.0	153.8
Совокупная десорбционная площадь поверхности, $\text{m}^2/\text{g}$	114.8	110.3	110.0	111.0
Совокупный десорбционный объем пор, $\text{ml/g}$	0.363	0.477	0.550	0.457
Объем микропор, $\text{ml/g}$	0.0367	0.046	0.0465	0.053
Средний радиус пор, $\text{\AA}$	84.0	97.6	87.0	85.0
Энергия адсорбции, $\text{kJ/mol}$	15.76	9.58	13.9	9.16
Электрокинетический потенциал, $\text{mV}$	-0.817	—	—	—
Величина свободной энергии насыщения поверхности парами воды, $\text{J/g}\cdot\text{mol}\cdot\text{g}$	40.5	51.4	52.4	—

Были исследованы термодесорбционные спектры поверхности образцов УНТ с помощью масс-спектрометрии. Основными продуктами термодесорбции, фиксируемыми на поверхности частиц УНТ, были пары воды, моноксид (CO) и двуоксид ( $\text{CO}_2$ ) углерода. В незначительных количествах присутствовал атомарный и молекулярный кислород.

На рис. 2 сопоставлены термодесорбционные спектры паров воды для исследуемых образцов. Пары воды для всех образцов имеют максимум при температуре  $50^\circ\text{C}$ , что соответствует физической десорбции адсорбированной воды на образце.

Установлено, что максимумы физической адсорбции паров воды для образцов УНТ располагаются в следующем порядке: УНТ4 > УНТ2 > УНТ3 > УНТ1.

На образце УНТ3 при температуре  $250^\circ\text{C}$  наблюдается максимум десорбции химически связанной воды.

В табл. 3 приведены экзо- и эндотермические эффекты для исходных и химически обработанных образцов УНТ. Из таблицы следует, что экзотермические процессы наблюдаются при температурах  $120\text{--}200^\circ\text{C}$ , что, по-видимому, связано с десорбцией паров воды. Это подтверждают и термодесорбционные спектры паров воды на этих образцах.

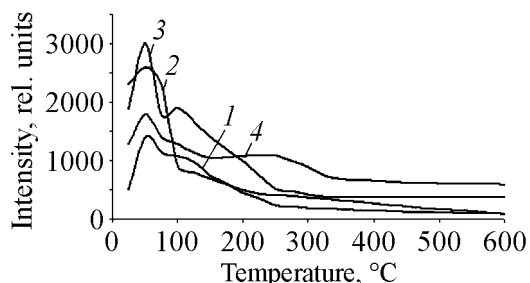


Рис. 2. Термодесорбционные спектры паров воды, полученные на образцах УНТ1 (кривая 1), УНТ2 (2), УНТ4 (3), УНТ3 (4)

Таким образом, в связи с тем, что УНТ состоят как минимум из двух углеродных составляющих, процесс окисления УНТ протекает в два этапа: на первом окисляется более активная углеродная фаза ( $450\text{--}550^\circ\text{C}$ ), а на втором происходит окисление непосредственно самих углеродных нанотрубок ( $700^\circ\text{C}$  и выше). Основными продуктами окисления углеродных нанотрубок являются CO и  $\text{CO}_2$ .

Таблица 3

Экзо- и эндотермические эффекты для исходных и химически обработанных образцов УНТ

Наименование материала	Температура максимума, °С	
	экзоэффекта	эндоэффекта
УНТ1	200, 670	50, 350, 760
УНТ2	250, 650	50, 400, 800
УНТ3	220, 700	50, 510, 770
УНТ4	270, 600	50, 470, 850

Проведенные исследования позволили сформулировать основные отличительные характеристики качества порошков многостенных УНТ трех марок: МУНТ-А, МУНТ-В и МУНТ-С, у которых массовая доля примесей от 1.5 до 0.4%, в том числе растворимых – от 0.70 до 0.05%, примеси аморфного углерода – от 0.5 до 0.0%; величина удельного электрического сопротивления – от  $6 \cdot 10^{-4}$  до  $12 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ ; величина магнитной восприимчивости – от  $10^{-6}$  до  $7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ .

### Выводы

Изучены химические, физико-химические, структурные и структурно-механические свойства УНТ, полученных методом пиролиза метана с применением Ni–Mg-катализатора.

Установлено, что химические обработки порошков УНТ увеличивают удельную поверхность, общую пористость и изменяют адсорбционную активность, связанную с количеством активных центров, влияют на термостойкость УНТ. Основными продуктами десорбции являются пары воды, монооксид (CO) и двуоксид (CO<sub>2</sub>) углерода.

Показано, что кислотные обработки (HCl, HNO<sub>3</sub> и их смеси) способствуют снижению содержания Ni в продукте с 1.5 до 0.5%, но не удаляют аморфный углерод. Для удаления последнего наиболее эффективно дополнительное применение смеси хромовой и серной кислот или смеси серной и азотной кислот.

1. Ю.И. Головин, Введение в нанотехнику, Машиностроение, Москва (2007).
2. Э.Г. Раков, Успехи химии **69**, 41 (2000).
3. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств сверхтвердых материалов, Г.П. Богатырева (ред.), ИСМ НАН Украины, Киев (1992).
4. Н.В. Сыч, В.В. Стрелко, Н.Н. Цыба, А.М. Пузий, Доп. НАН України № 7, 144 (2009).
5. Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Е.В. Ищенко, В.Л. Гвяздовская, Г.А. Базалий, Сверхтвердые материалы № 6, 10 (2002).

*G.P. Bogatyreva, G.D. Ilitskaya*

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES

Synthesis of carbon nanotubes (CNT) results in formation of both multilayer and single-layer filamentary tubular structures about 0.8–5.0 nm in diameter and up to hundreds microns in length. The impurities of metals used as catalysts in the course of CNT synthesis as well as impurities in the form of amorphous carbon (carbon-black) and graphitized inclusions, fullerenes and other nanoparticles can be contained on the external and internal surfaces of the tubes.

The aim of the present work is the study of effect of different kinds of chemical treatment on physical and chemical properties of CNT produced by gas-phase catalytic deposition of hydrocarbons on the Ni–Mg catalyst (produced by Alit Co.). Chemical treatment is necessary to remove the residue of the catalyst and to oxidize amorphous carbon.

Physical and chemical properties of untreated and treated CNT have been studied by X-ray diffraction analysis, adsorption analysis, thermal desorption spectrometry, thermographic analysis, magnetic and electrochemical analysis.

It is ascertained that each kind of the applied acidizing of the untreated and treated CNT results in an increase in the specific surface, total porosity; adsorption activity correlated with the amount of active centers and thermal stability are also changed. Acidizing treatment of the initial CNT by HCl, HNO<sub>3</sub> and acid mixtures decreases Ni content in the material by 3 times, from 1.5 to 0.5%. But this treatment does not remove amorphous carbon. To remove amorphous carbon, extra treatment by mixtures of H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> is especially effective.

As a result of the studies, principal distinctive characteristics of the quality of powder of multilayer carbon nanotubes (MCNT) have been defined, production technology of three grades of MCNT (MCNT-A, MCNT-B and MCNT-C) has been developed.

**Keywords:** carbon nanotubes, specific surface, porosity, adsorption activity, thermal stability

**Fig. 1.** SEM image of CNT sample

**Fig. 2.** Thermodesorption spectra of water vapour from CNT1 (curve 1), CNT2 (2), CNT4 (3), CNT3 (4)

PACS: 75.50.Kj, 75.80.+q, 85.70.-w

В.В. Кирильчук, В.К. Носенко, А.П. Кочкубей, В.З. Балан

## МАГНИТОМЯГКИЕ АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА С ВЫСОКОЙ ЛИНЕЙНОСТЬЮ ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА И ВЫСОКОЙ ИНДУКЦИЕЙ НАСЫЩЕНИЯ

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины  
бульв. Акад. Вернадского, 36, г. Киев-142, ГСП, 03680, Украина

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2012 года

*Изучены температурная стабильность и магнитные характеристики тороидальных магнитопроводов из новых аморфных металлических сплавов (АМС) двух систем:  $Co_{72.5-73.0}(Fe, Ni, Mn, Mo)_{4.8-5.8}(Si_{0.21-0.24}B_{0.79-0.76})_{21-22}$  и  $Co_{55.7-58.3}(Fe, Ni, Mn)_{21.6-24.2}(Si_{0.2}B_{0.8})_{20.1}$  с высокой индукцией насыщения ( $B_s = 0.9-1.1$  Т). Показано, что температура начала первичной кристаллизации  $T_{ons1}$  зависит от химического состава сплава и уменьшается от 709 до 665 К при увеличении суммарного содержания никеля, железа и марганца в сплаве. Проанализировано влияние химического состава сплавов и термомагнитной обработки (ТМО) на линейность петли перемagnetизирования и величину эффективной магнитной проницаемости ленточных магнитопроводов. Установлено, что после ТМО в поперечном поле существенно возрастает линейность петли гистерезиса, новые сплавы характеризуются меньшей эффективной магнитной проницаемостью и большей ее полевой стабильностью в сочетании с низкой коэрцитивной силой  $H_c$  (1–3 А/т, 1 кГц). Наведение поперечной магнитной анизотропии в процессе ТМО облегчается при комплексном легировании сплавов добавками Ni, Mn и Mo.*

**Ключевые слова:** аморфный сплав, температура кристаллизации, температура Кюри, термомагнитная обработка, магнитная проницаемость, коэрцитивная сила, индукция насыщения

*Вивчено температурну стабільність і магнітні характеристики тороїдальних магнітопроводів з нових аморфних металевих сплавів (ДМС) двох систем:  $Co_{72.5-73.0}(Fe, Ni, Mn, Mo)_{4.8-5.8}(Si_{0.21-0.24}B_{0.79-0.76})_{21-22}$  і  $Co_{55.7-58.3}(Fe, Ni, Mn)_{21.6-24.2}(Si_{0.2}B_{0.8})_{20.1}$  з високою індукцією насичення ( $B_s = 0.9-1.1$  Т). Показано, що температура початку первинної кристалізації  $T_{ons1}$  залежить від хімічного складу сплаву і зменшується від 709 до 665 К при збільшенні сумарного вмісту нікелю, заліза та марганцю в сплаві. Проаналізовано вплив хімічного складу сплавів і термомагнітної обробки (ТМО) на лінійність петлі перемagnetизування й величину ефективної магнітної проникності стрічкових магнітопроводів. Встановлено, що, після ТМО в поперечному полі суттєво зростає лінійність петлі гістерезису, нові сплави характеризуються меншою ефективною магнітною про-*

никністю й більшою її польовою стабільністю в поєднанні з низькою коерцитивною силою  $H_c$  (1–3 A/m, 1 kHz). Наведення поперечної магнітної анізотронії в процесі ТМО полегшується при комплексному легуванні сплавів добавками Ni, Mn і Mo.

**Ключові слова:** аморфний сплав, температура кристалізації, температура Кюрі, термомагнітна обробка, магнітна проникність, коерцитивна сила, індукція насичення

## 1. Введение

Известно, что программы разработки магнитомягких материалов, в том числе АМС, направлены на реализацию петель гистерезиса разного типа с необходимыми свойствами за счет выбора химического состава сплава, вида обработки (термической, термомагнитной, термомеханической), геометрии (I, U, O-типов, с немагнитными зазорами и без них) сердечников. Так, линейные петли, которые характеризуются большой стабильностью эффективной магнитной проницаемости  $\mu_e$  во всем диапазоне действующих полей возбуждения (токов) и достигают технического насыщения в довольно больших полях (иногда больших, чем 1000 A/m), получают тремя различными способами: разрезают сердечники, создавая немагнитный зазор, который и затрудняет процесс намагничивания (вдоль сердечника); подвергают ленту термомеханической (растяжение + термообработка) или термомагнитной обработке для формирования в ней анизотропии, перпендикулярной оси ленты (т.е. поперечной анизотропии в плоскости ленты) [1]. Наилучший результат дает ТМО в поперечном поле, которая создает наведенную магнитную анизотропию вдоль направления действия внешнего поля [1–3]. Кроме низких значений  $\mu_e \sim 1000$ –1300, в промышленных масштабах удастся получать чрезвычайно низкую коэрцитивную силу  $H_c$ , малые потери в сердечнике, которые не удастся достичь в сердечниках с немагнитным зазором и сердечниках после термомеханической обработки.

Полная физическая картина макроскопической анизотропии магнитных свойств АМС пока не получена. Эксперименты свидетельствуют, что основной вклад в магнитную анизотропию аморфных ферромагнетиков вносят магнитоупругая анизотропия и анизотропия упорядоченных по ориентации атомных пар (так называемое направленное упорядочение). Магнитная анизотропия будет наводиться отжигом в магнитном поле тем проще, чем меньшей магнитострикцией характеризуется сплав. Поэтому именно быстрозакаленные сплавы на основе Со, имеющие почти нулевую магнитострикцию  $\lambda_s$  [4], являются подходящими материалами для магнитопроводов, которые работают на высоких частотах. Магнитомягкие материалы, обладающие высокой магнитной индукцией, регулируемой и, главное, стабильной (независимой от поля) проницаемостью, весьма необходимы для практического использования в электронных компонентах, таких как согласующие широкополосные трансформаторы, высокочастотные импульсные (сигнальные) трансформаторы и дроссели высокочастотных фильтров, которые ра-

ботают в условиях постоянного влияния подмагничивания постоянным током.

Известно, что непосредственно после получения АМС, как правило, демонстрируют низкую проницаемость, величина которой существенно зависит от величины внешнего намагничивающего поля. Хорошо изучено влияние термообработки при температурах  $T_a$  выше температуры Кюри  $T_C$  и ниже температуры начала кристаллизации  $T_{\text{ons}}$  на снятие закалочных напряжений, уменьшение коэрцитивной силы  $H_c$  и увеличение начальной проницаемости  $\mu_i$  [5]. В случае, когда сплавы характеризуются  $T_C > T_{\text{ons}}$ , методика обычного отжига без поля при  $T_a < T_C$  не приводит к росту проницаемости (чаще  $\mu_i$  уменьшается), поскольку наводится локальная магнитная анизотропия [6].

Точные составы сплавов с  $\lambda_s = 0$  известны для систем  $(\text{FeCoNi})_{80}\text{B}_{20}$  [7] и  $(\text{FeCoNi})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$  [8]. Для этих и для более простой системы сплавов  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  показано, что  $\lambda_s = 0$ , а  $H_c$  имеет острый минимум при  $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Fe}) = 0.94$ . Онума и Масумото сообщали [9], что линия нулевой магнитострикции сдвигается с изменением суммарного содержания металлоидов. В [10] систематически изучены составы с нулевой магнитострикцией, магнитные свойства и температуры начала кристаллизации в системе  $(\text{Fe}_a\text{Co}_{1-a-b}\text{Ni}_b)_{100-y}(\text{Si}_{0.4}\text{B}_{0.6})_y$  как функции содержания Ni ( $0 < b < 0.6$ ) и металлоидов ( $20 < y < 30$ ). Концентрация железа в композициях с нулевой магнитострикцией в этой системе повышается с уменьшением содержания металлоидов  $y$ , увеличением концентрации Ni ( $b \leq 0.4$ ), а также с уменьшением соотношения Si/(Si + B). Зависимость содержания железа от содержания металлоидов для обеспечения  $\lambda_s \approx 0$  в сплавах этой системы становится более чувствительной при увеличении концентрации Ni.

Х. Сакакима и др. [11] показали, что в сплавах Co–Mn–B влияние Mn на намагниченность насыщения зависит от содержания B. Присутствие Mn смещает соотношение Co/Fe, необходимое для обеспечения  $\lambda_s \approx 0$ , к более высокому значению [12]. В этой работе установлено, что добавка соответствующего количества Mn расширяет интервал  $T_{\text{ons}}-T_C$  для аморфных сплавов без уменьшения индукции насыщения.

Главным недостатком АМС приведенных выше систем (сплавов с высокой индукцией насыщения ( $B_s = 0.8-1.1$  Т) является то, что температура Кюри  $T_C$  у них, как правило, выше температуры начала кристаллизации  $T_{\text{ons}}$ , что существенно осложняет влияние ТМО на форму петли гистерезиса при температурах ниже  $T_{\text{ons}}$ . Эффективное воздействие на доменную структуру ленты в этом случае может обеспечить ТМО в очень сильном (насыщающем) поле, особенно если речь идет о формировании поперечной магнитной анизотропии [3,13].

Наведенная ТМО анизотропия является одноосной [5]. Энергия такой магнитной анизотропии  $E_u(0) = -K_u \cos^2 \theta$  определяется константой наведен-

ной анизотропии  $K_u$  и углом  $\theta$  между вектором намагниченности и осью легкого намагничивания. При этом  $K_u$  определяется составом сплава, атомной топологией (уровнем концентрационных градиентов) и качеством ленты (скорость охлаждения, шероховатость поверхности, разнотолщинность). Атомная структура АМС (соответственно  $K_u$ ) зависит от температуры  $T_a$  и времени ТМО. Возникновение магнитной анизотропии в условиях ТМО при температурах ниже  $T_C$  связано с термически активируемыми процессами. Причина этого явления – диффузия магнитных атомов. Даже при незначительном изменении межатомных расстояний во время медленного отжига в магнитном поле происходит минимизация суммы псевдодипольного взаимодействия относительно направления спонтанной намагниченности (перпендикулярно поверхности ленты), в результате возникает наведенная одноосная магнитная анизотропия в плоскости ленты.

Как и для кристаллических материалов, для АМС константа  $K_u$  растет для сплавов, легированных другими магнитными компонентами. Соответственно, измеряя  $\mu_e$  и  $B_s$ , можно рассчитать  $K_u$  для различных сплавов, используя известное выражение  $\mu_e = J_s^2 / (2\mu_0 K_u)$ , где  $J_s$  – намагниченность насыщения,  $\mu_0$  – магнитная постоянная.

Основной целью настоящей работы было исследование влияния ТМО в насыщающем поперечном поле на магнитные свойства АМС на основе Со с различным характером их комплексного легирования, а также определение наиболее перспективных композиций сплавов, для которых ТМО позволяет получить минимальные значения коэффициента прямоугольности и эффективной магнитной проницаемости  $\mu_e$  при максимальном росте ее полевой стабильности.

## 2. Методика эксперимента

Объектами исследования были аморфные сплавы системы CoFeSiB, легированные добавками Ni, Mn и Mo (табл. 1). Исходные сплавы готовили в индукционной печи в инертной атмосфере He или Ar сплавлением чистых (не хуже 99.95 mass%) компонентов.

Таблица 1

Характерные температуры фазовых превращений исследованных сплавов

№ сплава	Состав сплава	(Co + Ni)/ /(Co + Ni + + Fe + Mn)	$T_{\text{ons}}$	$T_{\text{max}}(\mu/\mu_{20})$	$T_l$	$T_{\text{ons1}}/T$
			K			
0	Co <sub>73,2</sub> Fe <sub>4,3</sub> Mn <sub>0,5</sub> (Si <sub>0,24</sub> B <sub>0,76</sub> ) <sub>22,0</sub>	0.938	709	718	1372	0.517
1	Co <sub>72,5</sub> (Fe,Ni,Mo,Mn) <sub>5,8</sub> (Si <sub>0,23</sub> B <sub>0,77</sub> ) <sub>21,7</sub>	0.930	704	706	1345	0.523
2	Co <sub>73,0</sub> (Fe,Ni,Mo,Mn) <sub>5,7</sub> (Si <sub>0,21</sub> B <sub>0,79</sub> ) <sub>21,3</sub>	0.929	702	696	1347	0.534
3	Co <sub>73,3</sub> (Fe,Ni,Mo,Mn) <sub>5,7</sub> (Si <sub>0,21</sub> B <sub>0,79</sub> ) <sub>21,0</sub>	0.929	688	698	1346	0.525
4	Co <sub>58,3</sub> (Fe,Ni,Mn) <sub>21,6</sub> (Si <sub>0,2</sub> B <sub>0,8</sub> ) <sub>20,1</sub>	0.917	669	643	1352	0.507
5	Co <sub>55,7</sub> (Fe,Ni,Mn) <sub>24,2</sub> (Si <sub>0,2</sub> B <sub>0,8</sub> ) <sub>20,1</sub>	0.910	665	671	1359	0.501

Предложенные композиции сплавов обеспечивали близость к нулю  $\lambda_s$  аморфных лент после их ТМО при температурах ниже температуры начала кристаллизации. Химический состав сплавов можно описать общей формулой  $(\text{Co}_{1-a-b-c-d}\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Mo}_d)_{(100-y)}(\text{Si}_{0.2-0.24}\text{B}_{0.8-0.76})_y$ , где  $1.4 < a < 6.0$ ;  $0.05 < b < 18.0$ ;  $0.5 < c < 4.1$ ;  $0 < d < 0.2$  и  $20 < y < 22$ . При этом фактически их можно разделить на две группы: сплавы с низким содержанием Ni ( $0.05 < b < 0.2$ ) и Fe и высоким ( $4 < c < 4.1$ ) содержанием Mn (№ 1, 2, 3); сплавы с высоким содержанием Ni ( $14 < b < 18.0$ ) и низким содержанием Mn (№ 4, 5). Сплав  $\text{Co}_{73.2}\text{Fe}_{4.3}\text{Mn}_{0.5}(\text{Si}_{0.24}\text{B}_{0.76})_{22.0}$  (№ 0) с небольшим содержанием Mn и без добавок Mo и Ni выбран в качестве базового с соотношением  $\text{Co}(\text{Co} + \text{Fe}) = 0.938$ , близким к оптимальному, для обеспечения нулевой  $\lambda_s$ .

Аморфные ленты получены спиннингованием расплава по методу литья плоской струи на закалочной установке открытого типа [14]. Измерение температуры и ее изменение в процессе разлики осуществляли системой цифровой компьютерной регистрации на базе скоростного пирометра «ИМРАС» (4–6 измерений в секунду). Химический состав сплавов, а также приготовленных аморфных лент контролировали методом флуоресцентного рентгеновского анализа.

Структуру образцов изучали методами рентгеноструктурного анализа. Исследования аморфных лент проводили на автоматизированном стандартном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $\text{Mo } K_\alpha$ -излучения (монохроматор – монокристалл LiF на первичном пучке) с шагом сканирования  $0.1^\circ$  в области главного максимума и  $0.5^\circ$  – на других углах рассеяния [15].

Термическую устойчивость АМС и процессы их кристаллизации изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 404F1 Pegasus Netzsch (ДСК) в защитной атмосфере гелия. Исследования проводили в интервале температур от комнатной до 1573 К в условиях непрерывного нагрева со скоростями 5 и 10 К/мин при исследовании кристаллизации АМС и при определении температур ликвидус исходных сплавов соответственно. Погрешность определения температур начала и максимума тепловыделения на термограммах ДСК составляла  $\pm 1$  и  $\pm 0.3$  К соответственно.

Термомагнитную обработку сердечников проводили в очень сильном поперечном магнитном постоянном поле соленоида напряженностью 46 кА/м в защитной атмосфере Ar при температурах 550–680 К в течение 1 ч.

Для изучения магнитных свойств тороидальных ленточных сердечников, подвергнутых ТМО, использовали стандартный индукционно-непрерывный метод измерения. Измерительная система одновременно с осциллографированием динамической петли перемагничивания позволяла измерять показатели напряженности магнитного поля и магнитной индукции с точностью  $\pm 0.002$  А/м и  $\pm 0.01$  Т соответственно. В процессе исследования измеряли максимальное значение магнитной индукции  $B_{1300}$  при напряженности магнитного поля 1300 А/м; эффективную магнитную проницаемость  $\mu_e$ ; полу-

ширину динамической петли перемагничивания (динамическую коэрцитивную силу  $H_c$ ) в поле  $H = 750$  A/m (при  $f = 1$  kHz) и  $H = 190$  A/m (при  $f = 10$  kHz); коэффициент прямоугольности  $K_{sq} = B_r/B_s$ , по которому оценивали степень линейности динамических петель гистерезиса сплавов, а также относительное изменение эффективной магнитной проницаемости  $\mu/\mu_{20}$  в процессе непрерывного нагрева с постоянной скоростью 5.7 K/min, где  $\mu$  – значение эффективной магнитной проницаемости при температуре измерения,  $\mu_{20}$  – при комнатной температуре в поле напряженностью 1 A/m, частотой 10 kHz.

Для определения температур Кюри сплавов и характера температурных зависимостей эффективной магнитной проницаемости была использована установка, которая позволяла в процессе непрерывного нагрева с постоянной скоростью измерять падение напряжения (пропорциональное индуктивности) на концах обмотки (намотанной непосредственно на сердечник массой приблизительно 12–15 g) из 5 изолированных в керамическую соломку витков. Ток через обмотку частотой 10 kHz поддерживали постоянным и выбирали из расчета обеспечения минимальной напряженности создаваемого ею магнитного поля  $H = 1$  A/m. Величина индуктивности катушки была прямо пропорциональна эффективной магнитной проницаемости сердечника. Температуру  $T_C$  для исследованных сплавов определяли из минимумов экспериментальных температурных зависимостей  $\mu/\mu_{20}$  при непрерывном нагреве с постоянной скоростью 5.7 K/min.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

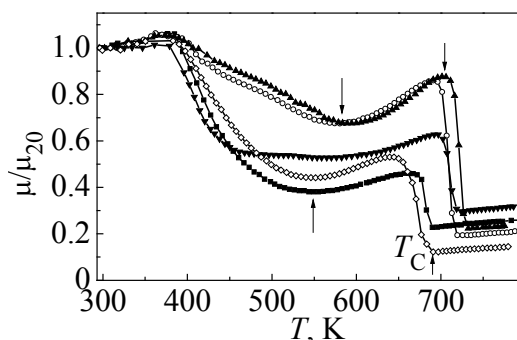
При получении аморфных лент толщиной 20–30  $\mu\text{m}$ , шириной  $\sim 10$  mm из сплавов на основе Co различного химического состава (табл. 1) установлено, что их литейные свойства существенно зависят от содержания никеля и марганца: сплавы с большим содержанием никеля (№ 4) и меньшим – марганца (№ 5) характеризуются более высокой технологичностью (возможностью воспроизводимого получения качественных лент заданной толщины в полностью аморфном состоянии при варьировании технологических параметров процесса скоростной закалки расплава).

ДСК-исследования, а также приведенные ниже термомагнитные кривые позволили определить совокупность характерных точек и интервалов фазовых превращений ( $T_{\text{ons}}$ ,  $T_C$ ,  $\mu/\mu_{20}(T)$ ) исследованных АМС (табл. 1). Видно, что комплексное легирование базового сплава довольно существенно уменьшает  $T_{\text{ons}}$ , при этом максимальной термической стабильностью обладают сплавы № 1–3 с высоким ( $\sim 4$  at.%) содержанием Mn ( $T_{\text{ons}}/T_l = 0.523\text{--}0.534$ ).

Попытки получить заметный эффект ТМО в насыщающем постоянном поле для всех исследованных композиций сплавов показали, что это возможно лишь при толщине ленты, меньшей 25  $\mu\text{m}$ . По-видимому, это связано с недостаточной скоростью охлаждения, что стимулирует развитие процес-

сов упорядочения атомной структуры в лентах относительно большой толщины, и с образованием в них стабильной плоскостной анизотропии, которая частично или полностью сохраняется даже после ТМО таких лент. Поэтому для исследований выбирали ленты толщиной 20–25  $\mu\text{m}$ .

Температурные зависимости эффективной магнитной проницаемости для исходных образцов лент (рис. 1) подобны полученным в работе [16]. Их вид характерен для систем, в которых при нагревании происходят процессы стабилизации и дестабилизации доменных границ (ДГ). В каждом случае, за исключением небольшой температурной области (до 330–390 К), величина  $\mu/\mu_{20}$  сначала уменьшается с повышением температуры (стабилизация ДГ), а затем, пройдя минимум, растет (дестабилизация ДГ). Вблизи  $T_C$  для всех сплавов наблюдается максимум типа Гопкинсона [17]. Стабилизация ДГ согласно [6] происходит в результате атомного композиционного направленного упорядочения, стимулированного выигрышем магнитной составляющей свободной энергии. Рост  $\mu/\mu_{20}$  при нагреве выше 540–580 К может быть связан со структурной релаксацией, которая сопровождается выходом свободного объема [6].



**Рис. 1.** Температурная зависимость относительной эффективной магнитной проницаемости для сплавов в исходном состоянии: ▲ – сплав № 1, ○ – 2, ▼ – 3, ◇ – 4, ■ – 5;  $f = 10 \text{ kHz}$ ,  $H = 1 \text{ A/m}$ ,  $V_{\text{heat}} = 5.7 \text{ K/min}$

Несмотря на одинаковый характер кривых  $\mu/\mu_{20}$ , очевидны следующие различия: при росте температуры от 370–390 до 570–590 К спад магнитной проницаемости меньше, а температура минимума больше для сплавов с увеличенным содержанием Mn (№ 1) и низким содержанием Ni (№ 2), что может свидетельствовать об относительной трудности композиционного упорядочения при нагреве данных сплавов. Это подтверждается рентгеноструктурными исследованиями, в ходе которых установлено, что после отжига в указанном интервале температур для лент этих сплавов не удается обнаружить изменения картины рассеяния рентгеновских лучей – все диффузные максимумы остаются на своих положениях при неизменной их высоте. Показано, что отжиг при 580 К в течение 30 min практически не изменяет параметров атомной структуры сплавов, содержащих около 4 at.% марганца (№ 1–3), а в базовом сплаве происходят лишь незначительные ее изменения (высота первого максимума структурного фактора  $i(s_1)$  увеличивается на 5%). Также незначительно после термообработки изменяется структура высоколегированных сплавов (№ 4, 5) – получасовой отжиг при относительно

низкой температуре 550 К приводит к 4%-ному росту  $i(s_1)$  для ленты сплава № 5 и к почти 7%-ному росту площади под первым максимумом структурного фактора для ленты сплава № 4.

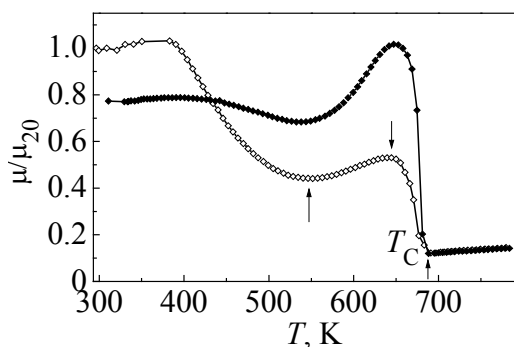
После достижения максимума происходит резкий спад зависимости  $\mu/\mu_{20}$ , что свидетельствует о приближении к парамагнитному состоянию системы (достижению температуры Кюри). Такое резкое падение относительной магнитной проницаемости, как это раньше отмечалось авторами [18] для намагниченности насыщения сплава  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_4\text{B}_{16}$  с  $T_C > T_{\text{ons}}$ , может быть связано с развитием процессов первичной кристаллизации. Сопоставление значений  $T_{\text{ons}}$  и положений максимумов на кривых  $\mu/\mu_{20}$ , полученных различными методами (ДСК и магнитометрией соответственно), свидетельствует о том, что для всех сплавов (за исключением сплавов № 2 и 4)  $T_{\text{ons}}$  заметно меньше температуры максимума термомагнитной зависимости. При этом температура первого максимума ДСК  $T_{\text{peak}}$  для всех АМС превышает  $T_{\text{max}(\mu/\mu_{20})}$  на 5–40 К. Это позволяет с уверенностью утверждать, что падение магнитной проницаемости в исследованных сплавах определяется в том числе протеканием первичной кристаллизации.

Следует отметить, что кристаллизация изученных систем сплавов происходит в две стадии: на первой образуются кристаллы твердого раствора на основе Со, на второй – бориды  $\text{Co}_2\text{B}$  и  $\text{Co}_3\text{B}$ .

Установление температурных интервалов кристаллизации и температур Кюри, а также хода температурных зависимостей  $\mu/\mu_{20}$  позволяет выбрать температуры обработок сплавов разных химических составов для обеспечения максимальной эффективности ТМО. Для каждого сплава оптимальными для проведения ТМО были температуры, при которых начиналось увеличение отношения  $\mu/\mu_{20}$  после прохождения его минимума, т.е. при температурах, когда начинается дестабилизация ДГ.

Термическая обработка сердечников в поперечном магнитном постоянном поле в условиях начала дестабилизации ДГ способна привести к относительно простому наведению одноосной магнитной анизотропии вдоль силовых линий внешнего магнитного поля, т.е. поперечно оси ленты.

Из полученных результатов исследования термической стабильности и температурной зависимости  $\mu/\mu_{20}$  можно было ожидать самого легкого наведения поперечной магнитной анизотропии (минимизации  $\mu_e$ ) именно для сплавов № 1, 2 и 4 с высоким содержанием марганца, которые характеризуются более высокими значениями  $T_{\text{ons}}$  и  $T_C$  и термообработка которых возможна при более высоких температурах (при более высокой подвижности атомов) без образования первичных кристаллов. Однако эксперименты показали, что легче поперечная анизотропия наводится в сплавах № 4 и 5 с высоким содержанием никеля и железа, что, вероятно, связано с более сложными процессами перераспределения компонентов в ленте, которые определяются химическим взаимодействием атомов, обменной энергией и электронной структурой сплавов.



**Рис. 2.** Температурная зависимость относительной эффективной магнитной проницаемости для сплава № 4 в исходном состоянии ( $\diamond$ ) и после предварительной ТМО при 600 К 1 h ( $\blacklozenge$ );  $f = 10$  kHz,  $H = 1$  A/m,  $V_{\text{heat}} = 5.7$  K/min

На рис. 2 приведены температурные зависимости  $\mu/\mu_{20}$  для ленточных сердечников сплава № 4 в исходном состоянии и после ТМО при 600 К. Видно, что в исходном состоянии спад относительной магнитной проницаемости более крутой, чем у отожженного в магнитном поле образца, а глубина «провала» зависимостей для этих образцов отличается почти в шесть раз. Резкий рост  $\mu/\mu_{20}$  для сердечника (после ТМО) при нагревании выше 550 К, очевидно, связан с процессами разрушения наведенной магнитной анизотропии (опять же с дестабилизацией ДГ). Магнитная проницаемость в результате такого разупорядочения магнитной и соответственно атомной структур при температуре максимума повышается до значения, характерного для исходной (без ТМО) ленты. Следует отметить, что для большинства комплексно легированных сплавов  $T_C$  не изменяется в результате ТМО. При исследовании сердечников, которые прошли ТМО в поперечном поле, обнаружено, что для всех исследованных сплавов характерны уменьшение эффективной магнитной проницаемости и ее практически постоянный температурный ход до 430–450 К.

При этом установлено, что при нагревании и кратких выдержках при  $T_a = 473$ –493 К (до точки минимума зависимости  $\mu/\mu_{20}$  (рис. 2)) магнитная проницаемость сердечников, прошедших ТМО, характеризуется абсолютной обратимостью, т.е. гистерезис  $\mu_e$  не наблюдается.

Эти результаты коррелируют с полученными ранее данными [11,19] по зависимости временного спада начальной проницаемости от термических и термомагнитных обработок. Было показано, что ТМО аморфных лент в поперечном поле уменьшает как магнитную проницаемость, так и ее временной спад.

В результате изучения влияния ТМО было установлено, что основные магнитные свойства сердечников существенно зависят от химического состава сплава и температуры ТМО. В табл. 2 представлены основные результаты исследований магнитных характеристик сердечников после проведения их оптимальных ТМО (для каждого сплава подбирали свою оптимальную температуру отжига в области 573–613 К).

Из определенных для каждого сплава значений  $\mu_e$ ,  $K_{sq}$  и  $H_c$  можно сделать следующие выводы: магнитные характеристики улучшаются в результате ТМО тем больше, чем значительно уменьшается  $T_C$  сплава при легировании

Таблица 2

**Основные магнитные характеристики аморфных сплавов после оптимальной термомагнитной обработки**

№ сплава	$\mu_e$	$B_{1300}$ , Т	Поле постоянной $\mu_e$ , А/м	$K_{sq}$	$H_c$ , А/м		$T_c$ , К
					$f = 1$ kHz	$f = 10$ kHz	
0	$2500 \pm 500$	1.000	$< 100$	0.09–0.11	$> 16,6$	$> 32,6$	731
1	$1700 \pm 400$	0.930	450	0.03–0.06	10–16.5	23–32.2	732
2	$1300 \pm 80$	1.066	550	0.01–0.06	3.4–12.8	9.8–22.1	720
3	$1000 \pm 40$	0.965	650	0.01–0.043	1.3–9.8	6.1–17.7	723
4	$670 \pm 30$	0.940	1100	0.003–0.02	1.3–6.4	5.7–10.4	690
5	$550 \pm 20$	0.840	1300	0.002–0.02	1.0–12.6	4.5–17.7	690

(например, с ростом содержания никеля), что свидетельствует об облегчении процесса наведения поперечной анизотропии; линейность петли перемагничивания монотонно растет, как и стойкость  $\mu_e$  к подмагничиванию, с увеличением количества легирующих компонентов в сплаве. Установлено, что повышение содержания железа в сплавах не приводит к желаемому увеличению индукции насыщения  $B_s$  – она остается на уровне 0.9–1.0 Т (соответственно  $B_{1300} = 0.84–0.94$  Т).

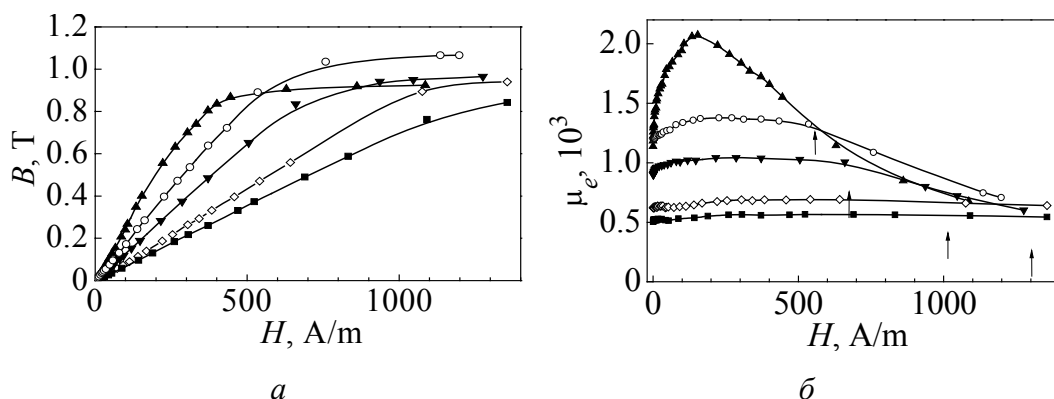
При этом, как видно из табл. 1 и 2, рост магнитной анизотропии наблюдается для сплавов при уменьшении концентрационного параметра  $(Co + Ni)/(Co + Ni + Fe + Mn)$  от 0.938 до 0.910, термической стабильности  $T_{ons}$  от 709 К (для базового сплава) до 665 К (для сплава № 5) и температуры  $T_{max(\mu/\mu_{20})}$  от 718 К (для сплава № 0) до 643 К (для сплава № 4).

Наиболее линейные петли (рис. 3,а) получены после оптимальных ТМО для высоколегированных сплавов Ni (№ 4, 5). Эти сплавы характеризуются рекордно низкими значениями  $K_{sq}$  и  $H_c$ . В то же время для низколегированного базового сплава практически не удастся получить более-менее стабильную полевую зависимость  $\mu_e$ .

С точки зрения практического использования сплавы № 2 и 3 с магнитной проницаемостью после ТМО соответственно 1300 и 1000 также имеют хорошие перспективы. Именно такие композиции сплавов могут успешно конкурировать с разрезными магнитопроводами с высокой полевой стабильностью  $\mu_e$  в измерительных трансформаторах тока электронных счетчиков электроэнергии.

Из полученных результатов следует, что полевая стабильность сильно зависит от химического состава и величины эффективной магнитной проницаемости  $\mu_e$  (табл. 2) и возрастает с уменьшением значения ее средней величины (рис. 3,б).

Магнитопроводы из сплавов № 4 и 5 с самой низкой эффективной магнитной проницаемостью (670 и 550 соответственно) и  $0.002 < K_{sq} < 0.02$  превосходят известные сплавы VC 6200 F и VC 6125 F [20,21] и с успехом могут использоваться как в дросселях фильтров силовых импульсных блоков питания,



**Рис. 3.** Зависимость индукции (а) и эффективной магнитной проницаемости (б) от напряженности магнитного поля после оптимальной термообработки сплавов: ▲ – сплав № 1, ○ – 2, ▼ – 3, ◇ – 4, ■ – 5;  $f = 1$  kHz

так и в согласующих минитрансформаторах телекоммуникационных систем, которые должны обеспечивать высокую эффективность и точность передачи сигналов, в том числе импульсов высокой частоты при наличии постоянного подмагничивания.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований были определены наиболее перспективные композиции сложнолегированных сплавов на основе кобальта с близкой к нулю магнестрикцией, для которых процесс формирования наведенной магнитной анизотропии осуществляется наиболее легко, а эффективная магнитная проницаемость остается постоянной в широком диапазоне полей подмагничивания.

### Выводы

1. Установлено, что температура начала кристаллизации  $T_{\text{ons}}$  зависит от химического состава аморфных лент и уменьшается от 709 до 665 К для сплавов с повышенным суммарным содержанием никеля, железа и марганца.
2. Показано, что процесс наведения магнитной анизотропии при отжиге образцов в сильном постоянном поперечном поле облегчается при комплексном легировании базового сплава Ni, Mn и Mo, которое сопровождается также заметным уменьшением температуры Кюри.
3. Обнаружено, что при увеличении содержания никеля в сплавах величина эффективной магнитной проницаемости магнитопроводов после ТМО уменьшается от 2000–3000 (для базового сплава) до 550 и соответственно остается постоянной в более широком (до 1300 А/м) диапазоне напряженности магнитного поля. Коэффициент прямоугольности ленточных магнитопроводов уменьшается от  $\sim 0.1$  (для базового сплава) до 0.002–0.02 (для новых композиций сплавов). При этом уменьшение количества металлоидов и увеличение содержания железа в сплавах не приводит к желаемому повышению индукции насыщения (она остается на уровне  $B_s = 0.9\text{--}1.0$  Т).

4. При измерении температурной зависимости магнитной проницаемости магнитопроводов после их ТМО показано, что разрушение наведенной поперечным полем магнитной анизотропии и соответственно рост магнитной проницаемости начинаются при температурах 520–530 К, которые фактически и определяют уровень термической стабильности этих перспективных АМС.

1. *C. Miguel, A. Zhukov, J.J. del Val, J. Gonzalez*, J. Magn. Magn. Mater. **294**, 245 (2005).
2. *C. Appino, C. Beatrice, E. Ferrara, F. Fiorillo*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **6**, 511 (2004).
3. *F. Johnson, C.Y. Um, M.E. McHenry, H. Garmestani*, J. Magn. Magn. Mater. **297**, 93 (2006).
4. *O. Kohmoto, K. Ohya, N. Yamaguchi, H. Fujishima, T. Ojima*, J. Appl. Phys. **50**, 5054 (1979).
5. Физическое материаловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами, И.Б. Кекало, Б.А. Самарин (ред.), Металлургия, Москва (1989).
6. И.Б. Кекало, В.Ю. Цветков, ФММ **59**, 490 (1985).
7. Магнетизм аморфных систем, Р. Леви, Р. Хасегава (ред.), Металлургия, Москва (1981).
8. Аморфные металлические сплавы, Ф.Е. Люборский (ред.), Металлургия, Москва (1987).
9. *S. Ohnuma, K. Watanabe, T. Masumoto*, Phys. Status Solidi **A44**, K151 (1977).
10. *O. Kohmoto, K. Ohya, N. Yamaguchi, H. Fujishima, T. Ojima*, J. Appl. Phys. **51**, 4342 (1980).
11. *H. Sakakima, H. Senno, Y. Yanagiuchi, E. Hirota*, J. Appl. Phys. **52**, 2480 (1981).
12. *V.R.V. Ramanan*, J. Appl. Phys. **53**, 7822 (1982).
13. *C. Beatrice, C. Appino, E. Ferrara, F. Fiorillo*, J. Magn. Magn. Mater. **160**, 302 (1996).
14. А.П. Шпак, В.В. Маслов, В.К. Носенко, Наука та інновації **1**, № 3, 92 (2005).
15. Аморфные металлические сплавы, В.В. Немошкаленко (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
16. И.Б. Кекало, В.Л. Столяров, В.Ю. Цветков, ФММ **55**, 235 (1983).
17. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения, С. Тикадзуми (ред.), Мир, Москва (1987).
18. *Y. Makino, K. Aso, S. Uedaira, M. Hayakawa, Y. Ochiai, H. Hotai*, J. Appl. Phys. **52**, 2477 (1981).
19. *P.R. Ohodnicki, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, V. Keylin, J. Huth*, J. Appl. Phys. **105**, 07A322 (2009).
20. *J. Petzold*, J. Magn. Magn. Mater. **242–245**, 84 (2002).
21. *G. Herzer*, Acta Mater. **61**, 718 (2013).

*V.V. Kyrylchuk, V.K. Nosenko, O.P. Kochkubei, V.Z. Balan*

## SOFT MAGNETIC CO-BASED AMORPHOUS ALLOYS WITH HIGH HYSTERESIS LOOP LINEARITY AND HIGH SATURATION INDUCTION

Amorphous alloys of two systems of  $\text{Co}_{72.5-73.0}(\text{Fe,Ni,Mn,Mo})_{4.8-5.8}(\text{Si}_{0.21-0.24}\text{B}_{0.79-0.76})_{21-22}$  and  $\text{Co}_{55.7-58.3}(\text{Fe,Ni,Mn})_{21.6-24.2}(\text{Si}_{0.2}\text{B}_{0.8})_{20.1}$  with high saturation induction ( $B_s \geq 0.9$  T) were developed. When studying thermal stability and magnetic characteristics of toroidal magnetic cores made of these alloys, it was found that onset temperature of primary crystallization  $T_{\text{ons1}}$  depends on the chemical composition of the alloy and decreases when total nickel, iron and manganese content in the alloy increases.

Induction of transverse magnetic anisotropy in the course of heat-magnetic treatment (HMT) becomes easier at complex Ni, Mn and Mo doping of alloys that is accompanied by noticeable Curie temperature decrease and results in reduction of the effective magnetic permeability and higher field stability combined with low coercive force  $H_c$ .

Thermal stability levels of promising amorphous metal alloys (AMA) corresponding to onset of destruction of magnetic anisotropy induced by transverse field were established.

For the most promising alloy compositions, the value of effective magnetic permeability decreases compared to known alloys down to 550–670 units and remains constant in the wide magnetic field strength range of 1100–1300 A/m. The maximum remagnetization loop linearity is achieved after the optimum HMT in AMAs with high Ni content, which are characterized by low squareness ratio values  $K_{\text{sq}} = 0.002-0.02$  and  $H_c = 1.0$  A/m.

**Keywords:** amorphous alloy, crystallization temperature, Curie temperature, thermo-magnetic treatment, magnetic permeability, coercive force, saturation induction

**Fig. 1.** Temperature dependence of reduced effective magnetic permeability for as-cast alloys:  $\blacktriangle$  – alloy № 1,  $\circ$  – 2,  $\blacktriangledown$  – 3,  $\diamond$  – 4,  $\blacksquare$  – 5;  $f = 10$  kHz,  $H = 1$  A/m,  $V_{\text{heat}} = 5.7$  K/min

**Fig. 2.** Temperature dependence of reduced effective magnetic permeability for alloy № 4 in as-cast state ( $\diamond$ ) and after preliminary heat-magnetic treatment at 600 K for 1 h ( $\blacklozenge$ );  $f = 10$  kHz,  $H = 1$  A/m,  $V_{\text{heat}} = 5.7$  K/min

**Fig. 3.** Magnetic field dependence of induction ( $a$ ) and effective magnetic permeability ( $\bar{\mu}$ ) after optimum heat treatment of the alloys:  $\blacktriangle$  – alloy № 1,  $\circ$  – 2,  $\blacktriangledown$  – 3,  $\diamond$  – 4,  $\blacksquare$  – 5;  $f = 1$  kHz

PACS: 62.20.Fe, 81.40.-z

И.Ф. Кисляк, К.В. Кутний, М.А. Тихоновский, А.И. Пикалов,  
Т.Ю. Рудычева, Н.Ф. Андриевская, Р.Л. Василенко

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО ИПД-ТИТАНА

ННЦ «ХФТИ» НАНУ  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2012 года

*Исследовано влияние температуры изохронных отжигов на эволюцию структуры и механические свойства йодидного титана, подвергнутого интенсивной пластической деформации (ИПД) по схеме осадка–выдавливание–волочение. Показано, что наиболее резкие изменения структуры и свойств материала наблюдаются в довольно узком интервале температур вблизи 350 °С.*

**Ключевые слова:** йодидный титан, интенсивная пластическая деформация, отжиг, структура, механические свойства

*Вивчено вплив температури ізохронних відпалів на еволюцію структури та механічні властивості йодидного титану, що пройшов інтенсивну пластичну деформацію (ІПД) за схемою осадка–видавлювання–волочіння. Показано, що найбільш різкі зміни структури й властивостей матеріалу спостерігаються у досить вузькому інтервалі температур поблизу 350 °С.*

**Ключові слова:** йодидний титан, інтенсивна пластична деформація, відпал, структура, механічні властивості

### Введение

Титан и его сплавы широко применяются в различных областях техники и медицины. Многочисленные клинические исследования медицинских изделий, изготовленных из технически чистого титана, в травматологии, ортопедии и стоматологии показывают его высокую биосовместимость в сравнении с другими металлами и сплавами, в том числе сплавами на основе титана [1]. Однако прочностные характеристики технически чистого титана не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам имплантатов. Поэтому большой интерес в последние годы вызывает новый подход к повышению свойств титана, связанный с созданием в нем субмикроструктурной (размер зерен 0.1–0.5  $\mu\text{m}$ ) или нанокристаллической (менее 100 nm) структуры методами ИПД [2].

Недавние исследования убедительно показали, что наноструктурирование титана методами ИПД может обеспечить значительное повышение его прочностных свойств [1–4]. Вместе с тем стало ясно, что при одинаковой степени деформации и даже одинаковом размере зерен (субзерен) уровень прочностных характеристик зависит как от чистоты исходного титана, так и от использованного метода ИПД. При этом удлинение до разрушения для титана, имеющего высокую (от 800 до 1200 МПа и более) прочность, по разным данным, составляет от нескольких процентов до 10–12%, что связано, по-видимому, с особенностями субзеренной структуры, полученной тем или иным методом ИПД.

В связи с этим возникает вопрос о возможности повышения пластических характеристик, в особенности при их низком начальном значении, путем отжига при сравнительно невысоких температурах, который не приводит к существенному укрупнению зерен и снижению прочности. Литературные данные по этому вопросу немногочисленны [5–9], зачастую противоречивы и выполнены в основном на титане технической чистоты (BT-1-0, BT-1-00, Grade 2). Поэтому цель настоящего исследования состояла в изучении влияния температуры изохронных отжигов на микроструктуру, прочностные и пластические свойства титана повышенной чистоты, подвергнутого ИПД по простой технологической схеме осадка–выдавливании–волочение.

## 2. Материал и методика

Для исследований был использован йодидный титан, содержание примесей в котором согласно сертификату было следующим (wt%): O – 0.01, N – 0.01, C – 0.01, Si – 0.009, Fe – 0.005, Ni – 0.005, Mg – 0.004, Mn – 0.004, Al – 0.005, Cr – 0.005. После двукратной электронно-лучевой переплавки в высоком ( $1.3 \cdot 10^{-4}$  Pa) вакууме полученный слиток имел твердость HB  $\approx$  1.13 GPa (при нагрузке 9800 N). Для проведения ИПД была выбрана комбинированная схема деформации осадка–выдавливании–волочение, простая в техническом отношении и эффективно измельчающая зерно в металлах с ГПУ-решеткой [10,11]. При этом вначале слиток осаживали с  $\varnothing$  43 mm на  $\varnothing$  48.5 mm при температуре  $T = 20^\circ\text{C}$  (истинная деформация  $\varepsilon_1 = 0.24$ ). Затем полученный образец помещали в разогретую муфельную печь, нагревали до температуры  $T = 600^\circ\text{C}$  (процесс нагрева происходил в течение 20–25 min) и переносили в контейнер для выдавливания, нагретый до  $250^\circ\text{C}$  ( $\varepsilon_2 = 1.10$ ). Повторное выдавливание на  $\varnothing$  10 mm ( $\varepsilon_3 = 2.20$ ) выполняли так же, как и первое, с той лишь разницей, что образец нагревали до  $550^\circ\text{C}$ . Ввиду того, что температура контейнера была существенно ниже температуры образца, происходило некоторое остывание последнего. В результате температура в очаге деформации была, по нашим оценкам, на  $120\text{--}160^\circ\text{C}$  ниже температуры предварительного нагрева. Полученный пруток волочили с  $\varnothing$  10 mm до  $\varnothing$  5 mm при комнатной температуре ( $\varepsilon_4 = 1.39$ ). Общая деформация  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 = 4.93$ , при этом теплая деформация составила 3.3.

Из полученного прутка  $\varnothing 5$  mm изготавливали образцы-«гантели» для механических испытаний на растяжение. Диаметр и длина рабочей части образцов составляли 2 и 17 mm соответственно. Исследования на растяжение выполняли на установке 1231У-10 при относительной скорости деформации  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Исследовали образцы как в исходном ИПД-состоянии (в дальнейшем – исходные образцы), так и после предварительного отжига в вакууме  $1.3 \cdot 10^{-1}$  Pa в течение 1 h при температурах 150, 250, 300, 350, 450, 550°C. В каждом состоянии испытывали по три образца и проводили усреднение определяемых характеристик прочности и пластичности. На поперечных сечениях испытанных образцов в головке (т.е. в недеформированном участке) и в шейке вблизи места разрыва (т.е. вблизи максимально деформированного участка) измеряли микротвердость с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 0.49 N.

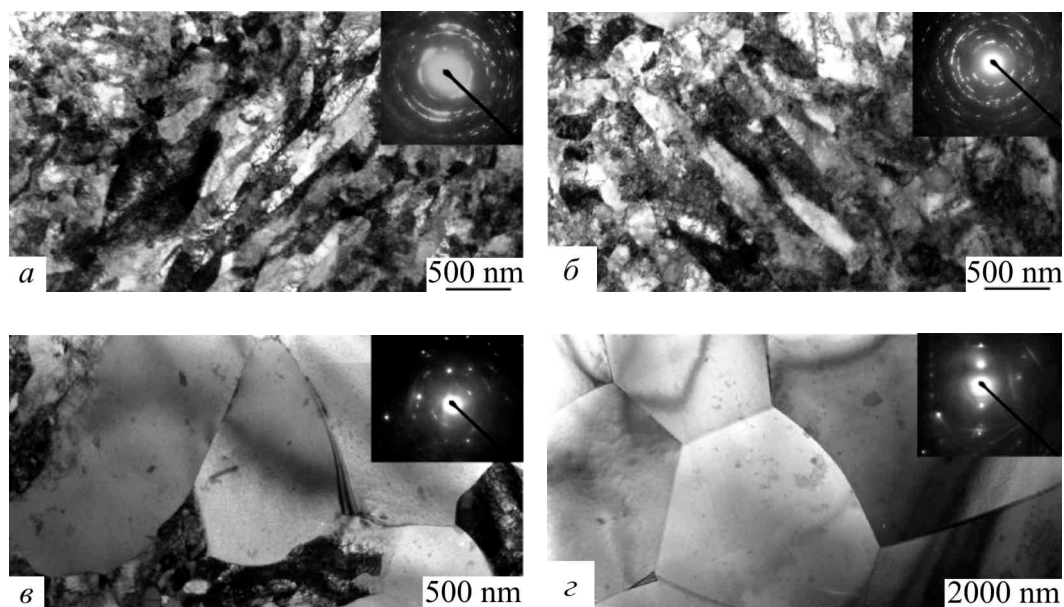
Структуру образцов в исходном состоянии и после отжига при различных температурах исследовали методами металлографии (оптический микроскоп ММР-4) и просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM-100 CX). Исследования проводили на поперечных сечениях образцов; выборочно изучали также продольные сечения. Фольги для исследования готовили струйной электрополировкой раствором, содержащим 27 ml хлорной кислоты, 400 ml этилового спирта и 27 ml глицерина, при напряжении 100 V и температуре 20°C. Поверхности разрушения изучали в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LV.

### 3. Результаты

#### 3.1. Микроструктура

Металлографические исследования поперечных шлифов деформированных прутков показали, что их микроструктура в радиальном направлении неоднородна, на что указывают различный характер (глубина) ямок травления и неодинаковая их плотность в центральной и периферийной частях прутков. Это свидетельствует о том, что центр и периферия прутков деформированы по-разному. Последнее обстоятельство проявляется, в частности, в неоднородном распределении микротвердости по сечению прутков [12]. Поскольку рабочая часть образцов для механических испытаний представляет собой центральную часть прутка, достаточно однородную по структуре, в дальнейшем методом электронной микроскопии изучали именно этот участок образцов. Здесь же проводили измерения микротвердости.

Электронно-микроскопические исследования поперечных сечений деформированных прутков показали (рис. 1,а), что использованная схема деформации приводит к образованию субмикрокристаллического состояния, характеризуемого средним размером зерна (субзерна) около 150 nm (при этом процесс тепловой деформации измельчил зерно до 225 nm, остальное измельчение обусловлено волочением при комнатной температуре). Зерна в



**Рис. 1.** Структура образцов титана в исходном ИПД-состоянии (*а*) и после отжигов в течение 1 h при температурах 300 (*б*), 350 (*в*) и 550°C (*з*) (просвечивающая электронная микроскопия)

поперечном сечении имеют неравноосную форму, и между ними преобладает малоугловая разориентация. В продольном сечении прутка зерна сильно вытянуты в направлении волочения, и их средний размер в 2–3 раза выше, чем в поперечном сечении. В теле зерен наблюдается довольно высокая плотность дислокаций.

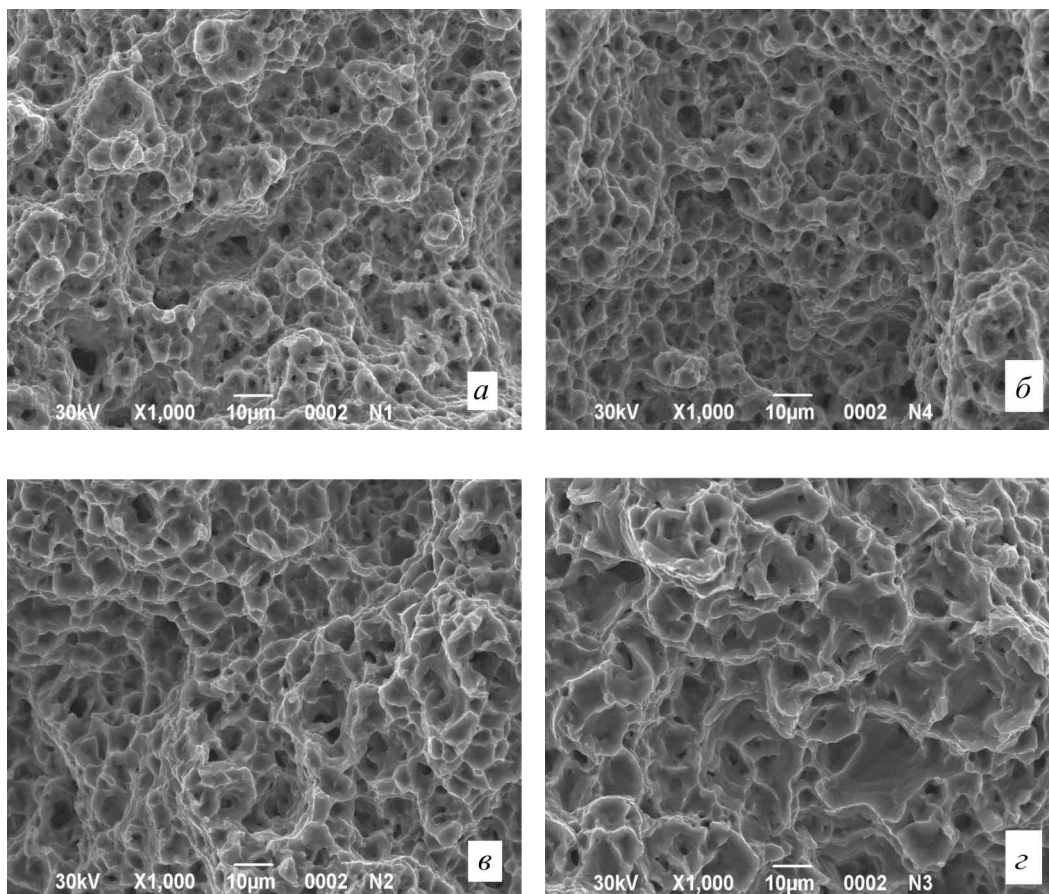
Отжиг при температурах 250 и 300°C приводит к формированию более четких границ зерен, плотность дислокаций в них снижается (рис. 1, *б*). При этом сохраняется преимущественно малоугловая разориентация зерен. Повышение температуры отжига до 350°C приводит к началу процесса рекристаллизации и образованию бимодальной структуры со средними размерами зерен 150 nm и 0.6  $\mu\text{m}$  (рис. 1, *в*). Дальнейший отжиг при 450 и 550°C приводит к рекристаллизации: выросшие зерна с большой разориентацией и четкими тонкими границами имеют средний размер в этих образцах 4 и 9  $\mu\text{m}$  соответственно.

Исследования поверхности разрушения показали, что все образцы разрушились пластически с образованием шейки с изломом типа «чашечка–конус». На поверхности разрыва наблюдается равномерная ямочная структура, которая характерна для вязкого разрушения (рис. 2).

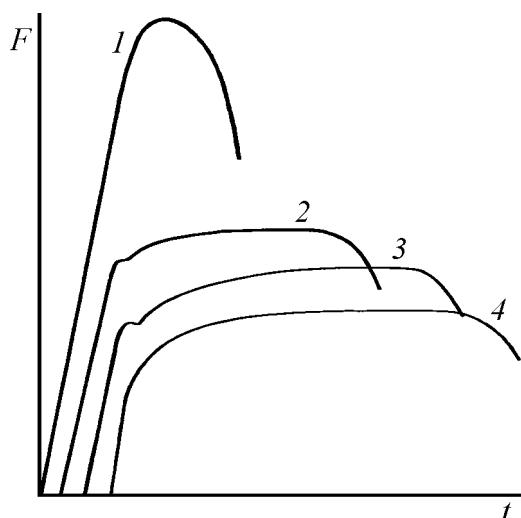
### 3.2. Механические свойства

#### 3.2.1. Испытания на растяжение

Типичные экспериментальные нагрузочные кривые внешняя нагрузка–время ( $F-t$ ) исследованных образцов изображены на рис. 3. Как видно, кривые 2 и 3, в отличие от кривых 1 и 4, характеризуются наличием достаточно четко выраженной площадки (зуба) текучести.



**Рис. 2.** Поверхности разрушения исходных образцов (*а*) и образцов, отожженных при температурах 350 (*б*), 450 (*в*) и 550°C (*г*)



**Рис. 3.** Характер экспериментальных нагрузочных кривых образцов ИПД-титана, отожженных при различных температурах  $T_{\text{анн}}$ , °C: 2 – 350, 3 – 450, 4 – 550; кривая 1 соответствует образцам в исходном, т.е. деформированном состоянии; ей подобны кривые образцов, отожженных при 150, 250 и 300°C

Выше отмечалось, что все образцы разрушаются с образованием четко выраженной шейки, что проявляется в падении нагрузки после прохождения точки максимума  $F_{\text{max}}$  на кривой  $F(t)$ . Температура отжига  $T_{\text{анн}}$  сказывается наиболее отчетливо на стадии однородного пластического течения. Вначале

с повышением  $T_{\text{ann}}$  продолжительность этой стадии слабо растет, но при  $T_{\text{ann}} \geq 350^\circ\text{C}$  рост резко усиливается. Стадия падающей внешней нагрузки менее чувствительна к температуре отжига – по мере ее роста продолжительность самой стадии и относительное падение нагрузки на ней немного увеличиваются.

По экспериментальным нагрузочным кривым растяжения (рис. 3) определяли следующие характеристики образцов: условный предел текучести  $\sigma_{0.2}$ , предел прочности  $\sigma_b = F_{\text{max}}/S_0$ , «истинный» предел прочности  $\sigma_p = F_p/S_n$ , однородное равномерное удлинение  $\delta_p$ , относительное удлинение после разрыва  $\delta$ , относительное сужение после разрыва  $\psi$ . Здесь  $F_p$  обозначает нагрузку в момент разрушения образца,  $S_0$  – площадь поперечного сечения исходного образца,  $S_n$  – площадь поперечного сечения шейки образца в месте разрыва.

На рис. 4 представлены прочностные характеристики образцов  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$ ,  $\sigma_p$  как функции температуры отжига. Зависимости характеристик пластичности  $\delta_p$ ,  $\delta$ ,  $\psi$  от температуры отжига приведены на рис. 5.

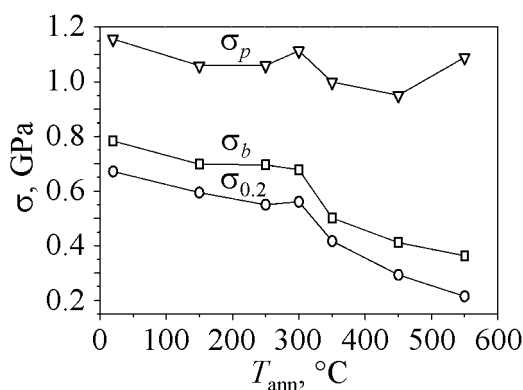


Рис. 4. Зависимости прочностных параметров образцов от температуры отжига

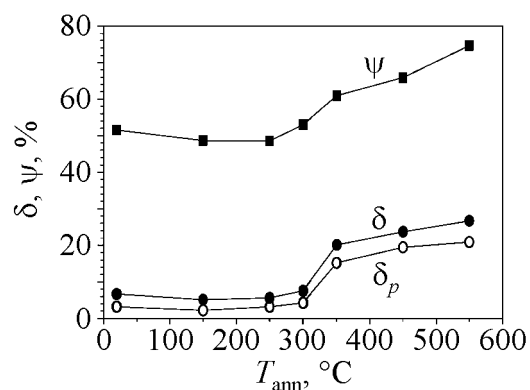
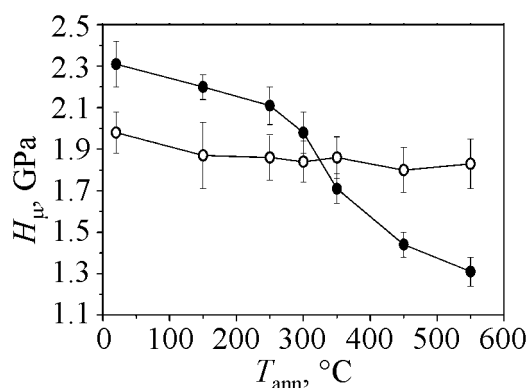


Рис. 5. Зависимости характеристик пластичности образцов от температуры отжига

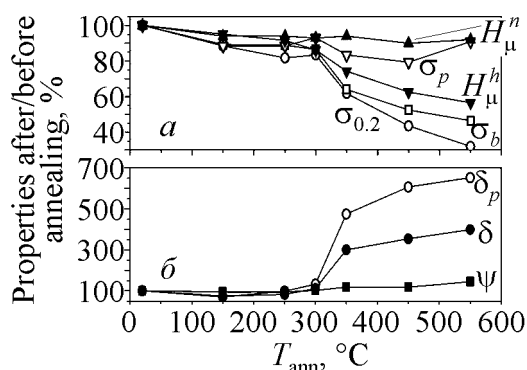
### 3.2.2. Микротвердость

На рис. 6 представлены зависимости микротвердости в головке  $H_\mu^h$  и шейке  $H_\mu^n$  образцов от температуры отжига после испытаний на растяжение.

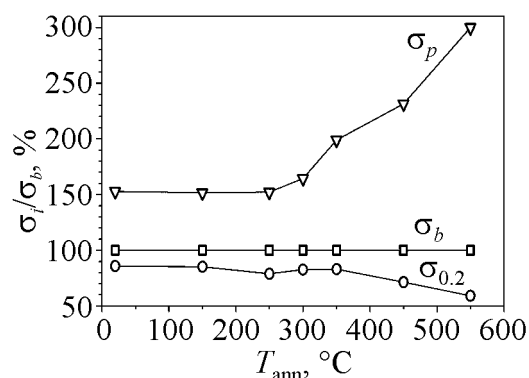
Следующие рисунки дают представление об относительных изменениях характеристик образцов по мере роста температуры отжига. На рис. 7 изображены такие зависимости для характеристик прочности ( $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$ ,  $\sigma_p$ ,  $H_\mu^h$ ,  $H_\mu^n$ ) и пластичности ( $\delta$ ,  $\delta_p$ ,  $\psi$ ) образцов. Каждая из характеристик нормирована на свое значение в исходном состоянии образца. Рис. 8 показывает, как температура отжига влияет на соотношения характеристик  $\sigma_{0.2}-\sigma_b$  и  $\sigma_p-\sigma_b$ . Для наглядности на рисунке представлен и сам «уровень сравнения», т.е. прямая  $\sigma_b$ , соответствующая, естественно, 100%.



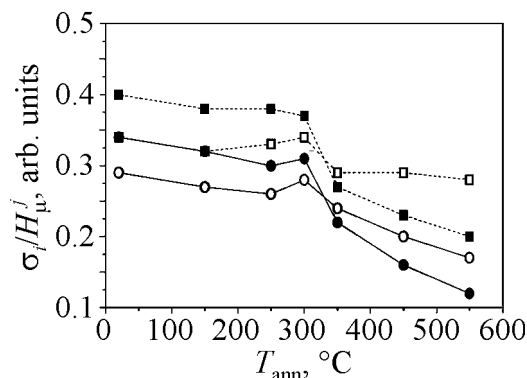
**Рис. 6.** Зависимости микротвердости образцов в головке (●) и шейке (○) от температуры отжига



**Рис. 7.** Относительные изменения характеристик прочности (а) и пластичности (б) образцов в зависимости от температуры отжига



**Рис. 8.** Изменения (после отжига)  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_p$  относительно  $\sigma_b$  в зависимости от температуры отжига



**Рис. 9.** Отношения  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_b$  к  $H_\mu^n$  и  $H_\mu^h$  как функции температуры отжига: ● —  $\sigma_{0.2}/H_\mu^n$ , ○ —  $\sigma_{0.2}/H_\mu^h$ , ■ —  $\sigma_b/H_\mu^n$ , □ —  $\sigma_b/H_\mu^h$

На рис. 9 представлены зависимости от температуры отжига отношений каждой из двух характеристик нагрузочных кривых  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_b$  к каждой из двух характеристик микротвердости  $H_\mu^h$  и  $H_\mu^n$ .

## 4. Обсуждение

### 4.1. Микроструктура

Электронно-микроскопические исследования подтвердили, что в чистом титане, как и в чистом цирконии [10], выбранная схема ИПД приводит к эффективному измельчению зерна (см. рис. 1). При использованных степенях деформации выдавливанием и волочением микроструктура характеризуется значительной неравноосностью зерен в продольном и поперечном сечениях. Отметим, что дальнейшее увеличение степени деформации волочением при-

водит к созданию равноосной зеренной структуры [13]. Этот процесс может осуществляться путем поворота границ зерен, ориентированных вдоль направления волочения [14].

В целом характер изменения микроструктуры при отжиге согласуется с существующими литературными данными [6–9], однако имеются как количественные, так и качественные отличия.

К качественному отличию можно отнести обнаруженную нами бимодальную зеренную микроструктуру после отжига при 350°C. Ранее такую микроструктуру наблюдали при отжиге ряда ИПД-металлов и связывали с так называемым «аномальным» ростом зерен [9], но сведения о формировании бимодальной структуры в титане нам неизвестны. Возможно, ее образование обусловлено повышенной чистотой титана, используемого нами, или происходит в узком температурно-временном интервале, зависящем к тому же от чистоты материала.

В количественном отношении необходимо отметить различие в скорости укрупнения зерен в изученном нами титане и титане промышленных марок. Так, в нашем случае после отжига при 450 и 550°C размер зерен составляет 4 и 9  $\mu\text{m}$  соответственно. В то же время, по литературным данным, отжиг в течение 1 h ИПД-титана марки BT1-0, имеющего близкий к нашему исходный размер зерен, при 450 и 500°C приводит к росту размера зерен до 0.3 [15] и 1.4  $\mu\text{m}$  [8] соответственно. Отжиг титана BT1-00 при 500 и 550°C дает соответственно размер зерен 1.3 и 2.2  $\mu\text{m}$  [9]. Таким образом, в исследованном нами высокочистом ИПД-титане зерна при отжиге растут существенно (в несколько раз) быстрее, чем в ИПД-титане промышленных марок. В определенной степени на рост зерен может влиять схема ИПД, однако решающее значение имеет, на наш взгляд, чистота исследуемого титана. Примесные атомы в значительной степени аккумулируются на границах зерен и существенно замедляют скорость их перемещения в процессе рекристаллизации.

Изучение микроструктуры поверхностей разрушения (см. рис. 2) показывает, что размер ямок в определенной степени коррелирует с размером зерен, которые образовались в исследуемом титане в ходе ИПД и последующих отжигов. Однако размер ямок значительно больше размеров зерен. Отжики при температурах 150, 250 и 300°C практически не влияют на вид ямочной структуры в сравнении с исходным состоянием. При температурах отжига 450°C и тем более 550°C, когда происходит собирательная рекристаллизация, размер чашевидных ямок в изломе этих образцов заметно увеличивается. Отжиг при температуре 350°C, дающий бимодальную структуру, приводит к промежуточной структуре поверхности разрушения. Корреляция размера ямок с размером зерен объясняется известными механизмами вязкого разрушения, связанными с формированием микротрещин на границах зерен или в тройных стыках и последующим их слиянием [14].

#### 4.2. Механические свойства

Первый экспериментальный факт, который обращает на себя внимание при анализе механических свойств ИПД-титана, – наличие на нагрузочных кривых образцов, отожженных при 350 и 450°C, зуба и площадки текучести (см. соответственно кривые 2 и 3 на рис. 3). Ранее такое явление наблюдали в отожженном субмикроструктурном титане BT1-00 со средним размером зерен 0.4–0.6  $\mu\text{m}$  [16]. Существуют различные объяснения этих особенностей на нагрузочной кривой, но все они основаны на резком увеличении плотности мобильных дислокаций при достижении некоторого критического напряжения. В [16] наличие площадки текучести интерпретировали как один из признаков дислокационного механизма деформации в титане с размером зерен 0.4–0.6  $\mu\text{m}$ . Отметим, что в наших образцах при температуре отжига  $T_{\text{ann}} \leq 300^\circ\text{C}$  и размере зерна около 150 nm зуб и площадка текучести отсутствуют и появляются они только при  $T_{\text{ann}} = 350^\circ\text{C}$ , когда формируется относительно высокая объемная доля зерен размером около 0.6  $\mu\text{m}$ . При этом в высокочистом ИПД-титане, отожженном при 550°C, мы не наблюдали зуб или площадку текучести, тогда как они четко проявляются в титане BT1-0, отожженном по аналогичному режиму [17]. Это может свидетельствовать о примесной природе блокирования дислокаций в процессе отжига. Возможно, в высокочистом титане напряжение отрыва дислокаций от облаков примесных атомов после такого отжига становится выше напряжения запуска источников новых дислокаций.

Полученные экспериментальные результаты (рис. 4–9) показывают, что по степени чувствительности к температуре отжига изученные механические характеристики можно разделить на две группы: слабочувствительные ( $\sigma_p$ ,  $H_\mu^n$ ), изменение которых не превосходит  $\sim 20\%$ , и сильночувствительные (остальные), которые изменяются на 40% и более. Среди последних свойств, в свою очередь, выделяются характеристики пластичности  $\delta$  и  $\delta_p$ , которые изменяются на сотни процентов (см. рис. 7). При этом в исследованной области  $T_{\text{ann}}$  выделяется довольно узкий интервал температур вблизи 350°C, где наблюдаются наиболее резкие изменения свойств образцов. Вне этого интервала изменения носят не столь резкий характер. Отметим, что для технического титана BT1-0 существенные изменения механических свойств и размера зерна наблюдались, начиная с  $T_{\text{ann}} \geq 450^\circ\text{C}$  [15], т.е. приблизительно на 100°C выше.

Интересно, что в работе [5], где исследовался ИПД-титан марки BT1-0, наблюдались максимумы прочностных параметров  $H_\mu$ ,  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$  при температуре отжига 300°C. В нашем случае на зависимостях прочностных характеристик от температуры отжига при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  видны «локальные» максимумы (см. рис. 4), однако значения прочностных характеристик при этом заметно ниже, чем в исходном состоянии. На наш взгляд, явление упрочнения при отжиге может быть связано с процессом старения, который в нано-

структурных материалах протекает при относительно низких температурах. При этом величина упрочнения зависит, естественно, от количества примесей в материале.

Как видно на рис. 4, истинная прочность  $\sigma_p$  во всех изученных образцах превосходит по величине инженерную прочность  $\sigma_b$ , причем по мере повышения  $T_{\text{анн}}$  отношение  $\sigma_p/\sigma_b$  существенно растет. Если в исходном образце  $\sigma_p \approx 1200$  МПа составляло 150% от  $\sigma_b$ , то после отжига при 550°C  $\sigma_p$  превосходит  $\sigma_b$  в три раза (рис. 8). Отсюда можно, в частности, заключить, что даже в исходных, неотожженных, образцах исследуемый высокочистый субмикрокристаллический титан еще не достиг предельного состояния предразрушения и способен к значительному деформационному упрочнению. Этот вывод противоречит, на первый взгляд, данным по соотношению величин микротвердости в шейке и головке разорванных образцов (рис. 6). Действительно, в исходных образцах микротвердость в шейке оказывается существенно ниже, чем в головке образцов. Иными словами, вблизи поверхности разрушения материал разупрочняется. Такое соотношение величин микротвердости качественно сохраняется в образцах, отожженных при температурах вплоть до 300°C, т.е. в образцах с субмикрокристаллической структурой. При более высоких температурах отжига, ведущих к укрупнению зерен, отношение  $H_\mu^n/H_\mu^h$  изменяется на обратное, вполне ожидаемое.

Укажем несколько возможных причин, приводящих к описанному противоречию.

Во-первых, отметим, что истинная прочность  $\sigma_p$  и микротвердость в шейке  $H_\mu^n$  характеризуют различные стадии процесса деформации образца. Величина  $\sigma_p$  характеризует прочность материала в момент разрыва образца (т.е. усилие, прилагаемое непосредственно для создания поверхностей разрушения),  $H_\mu^n$  – свойство материала на некотором расстоянии от поверхностей разрушения (т.е. стадию предразрушения). А.М. Глезер [18] сформулировал концепцию чередования этапов упрочнения и разупрочнения при деформации наноструктурных (субмикрокристаллических) металлов, обусловленного процессами динамического возврата или динамической рекристаллизации. Для субмикрокристаллического титана эта концепция подтверждается измерениями микротвердости на различных стадиях волочения [11]. Можно предположить, что в наноструктурных материалах момент разрушения всегда совпадает с этапом упрочнения, которому на стадии предразрушения предшествует этап разупрочнения.

Другое объяснение может быть связано с особенностями структуры сильнодеформированных металлов, для которых характерно наличие большого количества нанопор [19]. На начальных стадиях формирования шейки может происходить увеличение их количества и размеров, что приводит к падению микротвердости. Однако непосредственно перед разрушением микропоры в

шейке могут залечиваться (например, в результате развития значительных гидростатических напряжений) и, таким образом, практически не влиять на сопротивление разрыву.

Еще одной причиной падения микротвердости в шейке субмикrokристаллического титана может быть изменение металлографической текстуры. Как отмечалось выше, зерна в исходных образцах сильно вытянуты вдоль оси деформации. В шейке могут происходить разворот зерен и изменение (увеличение) эффективной длины линий скольжения, что уменьшает величину микротвердости. Определенный вклад в уменьшение микротвердости может дать и изменение кристаллографической текстуры в шейке. Возможны и другие механизмы снижения микротвердости в шейке субмикrokристаллического металла. Для установления истинных причин этого явления необходимы дальнейшие исследования.

Отметим еще один интересный факт, касающийся  $H_{\mu}^n$  и  $\sigma_p$ . Как видно из рис. 4 и 6, обе эти величины довольно слабо зависят от структурного состояния материала. Для объяснения рассмотренных особенностей поведения  $H_{\mu}^n$  и  $\sigma_p$  необходимо тщательно изучить микроструктуру в шейке образцов, которые перед испытаниями находятся в различном структурном состоянии.

Рассмотрим количественные соотношения между характеристиками прочности и микротвердости. Известно [20,21], что обычно между твердостью HV и условным пределом текучести металлов и сплавов  $\sigma_{0.2}$  наблюдается соотношение  $HV \approx 3\sigma_{0.2}$ . В ряде случаев наблюдалась также линейная пропорциональность между твердостью и пределом прочности  $\sigma_b$ . По аналогии нами были построены «температурные» зависимости отношений  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_b$  к двум измеренным в наших образцах характеристикам микротвердости –  $H_{\mu}^h$  и  $H_{\mu}^n$ . Эти зависимости изображены на рис. 9. Как видно, отжиг до 300°C практически не влияет на величину этих отношений. В интервале температур отжига 20–300°C средние значения отношений параметров таковы:  $\sigma_{0.2}/H_{\mu}^n \approx 0.32$ ;  $\sigma_{0.2}/H_{\mu}^h \approx 0.28$ ;  $\sigma_b/H_{\mu}^n \approx 0.38$ ;  $\sigma_b/H_{\mu}^h \approx 0.33$ . Отжиг при 350°C и выше существенно меняет картину. При этом наиболее стабильным остается отношение  $\sigma_b/H_{\mu}^h$ , хотя его значение в интервале температур отжига 350–550°C уменьшается до  $\sigma_b/H_{\mu}^h \approx 0.29$  вместо  $\sigma_b/H_{\mu}^h \approx 0.33$ , характерного для температур отжига 20–300°C. Ранее в работе [22] при рассмотрении свойств наноструктурного титана уже отмечалось, что необходимо осторожно подходить к использованию соотношения  $HV \approx 3\sigma_{0.2}$  при оценке свойств материалов с различной микроструктурой. Там же обсуждаются возможные причины невыполнения этого эмпирического правила.

Подводя общий итог работы, можно сделать следующее заключение.

Сопоставление структурных данных с результатами измерения механических свойств подтверждает, на наш взгляд, действенность создания широко-

го распределения зерен по размерам или бимодальных структур [23,24] как одного из путей достижения оптимального сочетания свойств прочность–пластичность в субмикро- и нанокристаллических металлах. В таблице представлены значения основных механических характеристик материала в исходном состоянии, а также после отжига при температурах 300 и 350°C.

Таблица

**Механические свойства титана в различных состояниях**

Состояние	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_b$	$\sigma_p$	$\delta_p$	$\delta$	$\psi$	$H_\mu^h$	$H_\mu^n$
	МПа			%			МПа	
Исходное (ИПД)	672	783	1197	3.2	6.7	51.6	2310	1980
Отжиг при $T_{\text{анн}}$ , °C								
300	561	678	1114	4.2	7.5	53.0	1980	1840
350	416	502	999	15.2	20.1	60.9	1710	1860

Как видно, исходные образцы при достаточно высокой прочности  $\sigma_b = 783$  МПа обладают низкой пластичностью:  $\delta_p = 3.2\%$ ,  $\delta = 6.7\%$ . Отжиг при 300°C, несколько понижая  $\sigma_b$ , незначительно повышает пластичность. А отжиг при 350°C уже существенно снижает прочность при еще более значительном росте пластичности. Очевидно, оптимум свойств лежит в промежутке  $T_{\text{анн}} = 300\text{--}350^\circ\text{C}$ , причем, кроме температуры, необходимо варьировать и время отжига.

Следует также отметить, что представленные прочностные характеристики йодидного титана далеки от предельных. Высокие значения прочности ( $\sigma_b \sim 1200$  МПа) ряда марок технического титана после ИПД-обработки методами равноканального углового прессования и его модификаций [4,25] или сочетанием многократного одноосного прессования со сменой оси и глубокой прокатки [26] достижимы и в йодидном титане, обработанном по схеме осадка–выдавливание–волочение, составленной из простых технологических приемов. По нашим данным, йодидный титан, прошедший подобную обработку с криогенным этапом волочения [13], обладает инженерной прочностью  $\sigma_b = 1230$  МПа. Это делает реальным достижение удельной прочности  $\sigma_b/\rho = 270$  Н·м/г, что оценивалось в работе [4], и подтверждает, в частности, возможность использования высокочистого титана для изготовления медицинских имплантатов.

### Выводы

1. Используемая схема ИПД, представляющая собой сочетание простых операций осадка–выдавливание–волочение, эффективно измельчает зерно в высокочистом титане и дает возможность получить субмикрокристаллическое состояние с размером зерна 150 nm.

2. Отжиг в течение 1 h при температурах до 300°C практически не изменяет размер зерна. Повышение температуры отжига до 350°C вызывает об-

разование бимодальной структуры (размеры зерен составляют примерно 150 nm и 0.6  $\mu\text{m}$ ). Отжиг при 550°C приводит к полной рекристаллизации (средний размер зерен составляет 9  $\mu\text{m}$ ). По сравнению с субмикрорекристаллическим титаном технических марок скорость роста зерен в высокочистом субмикрорекристаллическом титане значительно выше.

3. Механические свойства ИПД-титана по степени чувствительности к температуре отжига могут быть разделены на две группы: слабочувствительные ( $\sigma_p$ ,  $H_\mu^n$ ), изменение которых не превосходит  $\sim 20\%$ , и сильночувствительные ( $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$ ,  $H_\mu^h$ ,  $\delta$ ,  $\delta_p$ ,  $\psi$ ), которые изменяются на 40% и более.

4. В субмикрорекристаллическом титане, т.е. в ИПД-образцах и образцах, прошедших отжиг при температурах до 300°C, микротвердость в шейке разорванных образцов вблизи места разрыва  $H_\mu^n$  ниже, чем микротвердость в головке  $H_\mu^h$ , т.е. перед разрушением происходит разупрочнение материала.

5. Требуемое сочетание прочностных и пластических свойств в высокочистом ИПД-титане может быть достигнуто при оптимизации температуры отжига в области 300–350°C и варьировании времени отжига.

1. И.П. Семенова, В.В. Латыш, А.В. Щербаков, Е.Б. Якушина, Российские нанотехнологии **3**, № 9–10, 106 (2008).
2. Р.З. Валиев, Российские нанотехнологии **1**, № 1–2, 208 (2006).
3. Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, А.Д. Братчиков, Е.В. Легостаева, В.И. Данилов, В.А. Кукаренко, Нанотехника № 3(11), 81 (2007).
4. M. Greger, M. Widomská, L. Kander, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **40**, № 1, 33 (2010).
5. R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee, Scripta Mater. **49**, 669 (2003).
6. Г.Х. Садикова, В.В. Латыш, И.П. Семенова, Р.З. Валиев, МТМ № 11, 31 (2005).
7. А.А. Попов, Р.З. Валиев, И.Ю. Пышминцев, С.Л. Демаков, А.Г. Илларионов, ФММ **83**, № 5, 127 (1997).
8. И.А. Курзина, И.А. Божко, А.Ю. Ерошенко, Ю.П. Шаркеев, Материаловедение № 5, 48 (2010).
9. А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев, Е.С. Смирнова, О.Э. Пирожникова, Н.В. Мелехин, Ю.Г. Лопатин, А.В. Щавлева, В.И. Копылов, Механические свойства нано- и микрорекристаллических металлов, Изд-во ННГУ, Нижний Новгород (2007).
10. В.М. Ажажа, И.М. Неклюдов, М.А. Тихоновский и др., Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Алушта, Украина (2008), с. 146.
11. М.А. Тихоновский, И.Ф. Кисляк, О.И. Волчок, Т.Ю. Рудычева, В.Г. Яровой, А.В. Кузьмин, Н.В. Камышанченко, И.С. Никулин, ФТВД **18**, № 4, 96 (2008).
12. О.И. Волчок, И.Ф. Кисляк, К.В. Кутний и др., Тезисы докладов Международной конференции «Высокочистые материалы: получение, применение, свойства», Харьков, Украина (2011), с. 37.

13. K.V. Kutniy, O.I. Volchok, I.F. Kislyak, M.A. Tikhonovsky, G.E. Storozhilov, Materials Science and Engineering Technology (Materialwissenschaft und Werkstofftechnik) **42**, № 2, 114 (2011).
14. M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Prog. Mater. Sci. **51**, 427 (2006).
15. С.П. Малышева, Г.А. Салищев, Р.М. Галеев, В.Н. Даниленко, М.М. Мышляев, А.А. Попов, ФММ **95**, № 4, 98 (2003).
16. М.М. Мышляев, С.Ю. Миронов, ФТТ **44**, 711 (2002).
17. Н.В. Камышанченко, И.С. Никулин, И.М. Неклюдов, О.И. Волчок, Перспективные материалы № 6, 30 (2009).
18. А.М. Глезер, Изв. РАН **71**, 1767 (2007).
19. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
20. D. Tabor, Rev. Phys. Technol. **1**, 145 (1970).
21. V.Yu. Milman, Acta Mater. **42**, 1349 (1994).
22. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
23. Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, Nature **419**, 912 (2002).
24. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, УФН **179**, 337 (2009).
25. И.П. Семенова, А.И. Кориунов, Г.Х. Салимгареева, В.В. Латыш, Е.Б. Якушина, Р.З. Валиев, ФММ **106**, 216 (2008).
26. Ю.П. Шаркеев, А.Д. Братчиков, Ю.Р. Колобов, А.Ю. Ерошенко, Е.В. Легостаева, Физическая мезомеханика **7**, спец. вып., 107 (2004).

*I.F. Kislyak, K.V. Kutniy, M.A. Tikhonovsky, A.I. Pikalov, T.Yu. Rudycheva, N.F. Andrievskaya, R.L. Vasilenko*

## HEAT TREATMENT EFFECT ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF SPD HIGH PURITY TITANIUM

Titanium and its alloys are widely used in engineering. Pure titanium possesses high biologic compatibility, and provided its strength is increased, it holds much promise for medical implants. Its properties can be optimized by forming ultra-fine grain structure through severe plastic deformation (SPD) combined with programmed heat treatment.

The present investigation was aimed at studying of the effect of isochronous annealing temperature on microstructure evolution and mechanical properties of pure titanium that had been subjected SPD by the upsetting–extrusion–drawing route. Iodine titanium was used for the research. After SPD-treatment, the titanium samples were studied in uniaxial tension in both initial and annealed ( $T_{\text{ann}} = 150\text{--}550^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{ h}$ ) states. Optical and electron microscopy were applied to study the structure of the samples. Microhardness  $H_\mu$  of all the samples was measured.

The sample state effects on stress-strain curves and their parameters,  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$ ,  $\sigma_p$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta$ ,  $\psi$ , as well as  $H_\mu$ , were investigated. Correlation between the parameters and the microstructure features was traced. It was shown that the applied SPD route, being a combination of simple processes, i.e. upsetting, extrusion, drawing, efficiently refines grains in the high purity titanium and permits the microstructure state of 150 nm in the mean grain size to be obtained. A required combination of strength and plastic properties of SPD high purity titanium can be realized by optimizing annealing temperature near  $350^\circ\text{C}$  and varying the heat treatment time.

**Keywords:** iodine titanium, severe plastic deformation, annealing, structure, mechanical properties

**Fig. 1.** Titanium sample structure in the initial SPD-state (*a*) and after annealing for 1 h at 300 (*b*), 350 (*c*), and 550°C (*d*) (transmission electron microscopy)

**Fig. 2.** Fracture surfaces of the initial sample (*a*) and samples annealed at 300 (*b*), 350 (*c*), and 550°C (*d*)

**Fig. 3.** Experimental loading curves of SPD titanium samples, annealed at various temperatures  $T_{\text{ann}}$ , °C: 2 – 350, 3 – 450, 4 – 550; curve 1 corresponds to the samples in the initial (i.e. deformed) state; the curves of the samples annealed at 150, 250 and 300°C are similar

**Fig. 4.** Annealing temperature dependences of strength parameters of the samples

**Fig. 5.** Annealing temperature dependences of plasticity parameters of the samples

**Fig. 6.** Annealing temperature dependences of the head (●) and neck (○) microhardness of the samples

**Fig. 7.** Relative changes of the strength (*a*) and plasticity (*b*) parameters of the samples vs annealing temperature

**Fig. 8.**  $\sigma_{0.2}$  and  $\sigma_p$  changes (after annealing) relative to  $\sigma_b$  vs annealing temperature

**Fig. 9.**  $\sigma_{0.2}$  and  $\sigma_b$  ratio to  $H_{\mu}^h$  and  $H_{\mu}^n$  vs annealing temperature: ● –  $\sigma_{0.2} / H_{\mu}^n$ , ○ –  $\sigma_{0.2} / H_{\mu}^h$ , ■ –  $\sigma_b / H_{\mu}^n$ , □ –  $\sigma_b / H_{\mu}^h$

PACS: 62.20.-x

В.В. Милявский<sup>1</sup>, Ф.А. Акопов<sup>1</sup>, Г.Е. Вальяно<sup>1</sup>, Е.С. Лукин<sup>2</sup>,  
Н.А. Попова<sup>2</sup>, Т.И. Бородин<sup>1</sup>, А.В. Валуев<sup>1</sup>, С.Ю. Ананьев<sup>1</sup>,  
Л.Б. Боровкова<sup>1</sup>, В.С. Зиборов<sup>1</sup>

## РАЗРУШЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук  
Объединенный институт высоких температур РАН  
ул. Ижорская, 13/19, г. Москва, 127412, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., 5/2, г. Москва, 125480, Россия

Статья поступила в редакцию 18 марта 2013 года

*Изготовлена керамика состава 97 mol.%  $ZrO_2$  + 3 mol.%  $Y_2O_3$  с тетрагональной структурой (95–98 wt% t- $ZrO_2$ ) плотностью 6.01 g/cm<sup>3</sup>. Установлено, что механическое воздействие на керамику активизирует преобразование тетрагональной фазы в моноклинную вблизи поверхности разрушения: при абразивной резке или при разрушении ударом молотка увеличивается содержание моноклинной фазы. Та же самая тенденция наблюдается в образцах, сохраненных после ударно-волнового нагружения до давлений 36 и 52 GPa. Микроструктуры поверхностей излома были изучены методами электронной микроскопии. Найдено, что ударно-волновое сжатие не приводит непосредственно к трансформации тетрагональной фазы в моноклинную, и данное фазовое превращение происходит на стадии разгрузки при разрушении образца. Сохраненные образцы не имели также никаких следов фазового превращения с уменьшением удельного объема, которое наблюдалось Mashimo и др. [12] при давлении 30–35 GPa.*

**Ключевые слова:** ударное сжатие, частично стабилизированный диоксид циркония, оксид иттрия, рентгенофазовый анализ, атомная силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия

*Виготовлено кераміку складу 97 mol.%  $ZrO_2$  + 3 mol.%  $Y_2O_3$  з тетрагональною структурою (95–98 wt% t- $ZrO_2$ ), густиною 6.01 g/cm<sup>3</sup>. Встановлено, що механічна дія на кераміку активізує перетворення тетрагональної фази в моноклінну поблизу поверхні руйнування: при абразивному різанні або при руйнуванні ударом молотка збільшується кількість моноклінної фази. Та ж сама тенденція спостерігається у зразках, збережених після ударно-хвильового навантаження до тисків 36 і 52 GPa. Мікроструктури поверхонь зламу було вивчено методами електронної мікроскопії. Виявлено, що ударно-хвильове стиснення не призводить безпосередньо до трансформації тетрагональної фази в моноклінну, і це фазове перетворення відбува-*

ється на стадії розвантаження при руйнуванні зразка. Збережені зразки не мали також ніяких слідів фазового перетворення зі зменшенням питомого об'єму, яке спостерігалось Mashimo та ін. [12] при тиску 30–35 GPa.

**Ключові слова:** ударне стиснення, частково стабілізований діоксид цирконію, оксид ітрію, рентгенофазовий аналіз, атомна силова мікроскопія, сканувальна електронна мікроскопія

## 1. Введение

Керамика на основе диоксида циркония является перспективным с точки зрения различных промышленных приложений материалом, имеющим высокую химическую инертность, огнеупорность выше 2900 К, исключительную прочность, трещино- и износостойкость [1,2]. Исследования в области разработки технологии производства и изучения свойств данной керамики выполняются в Украине, России, Японии, США и других странах [3–8].

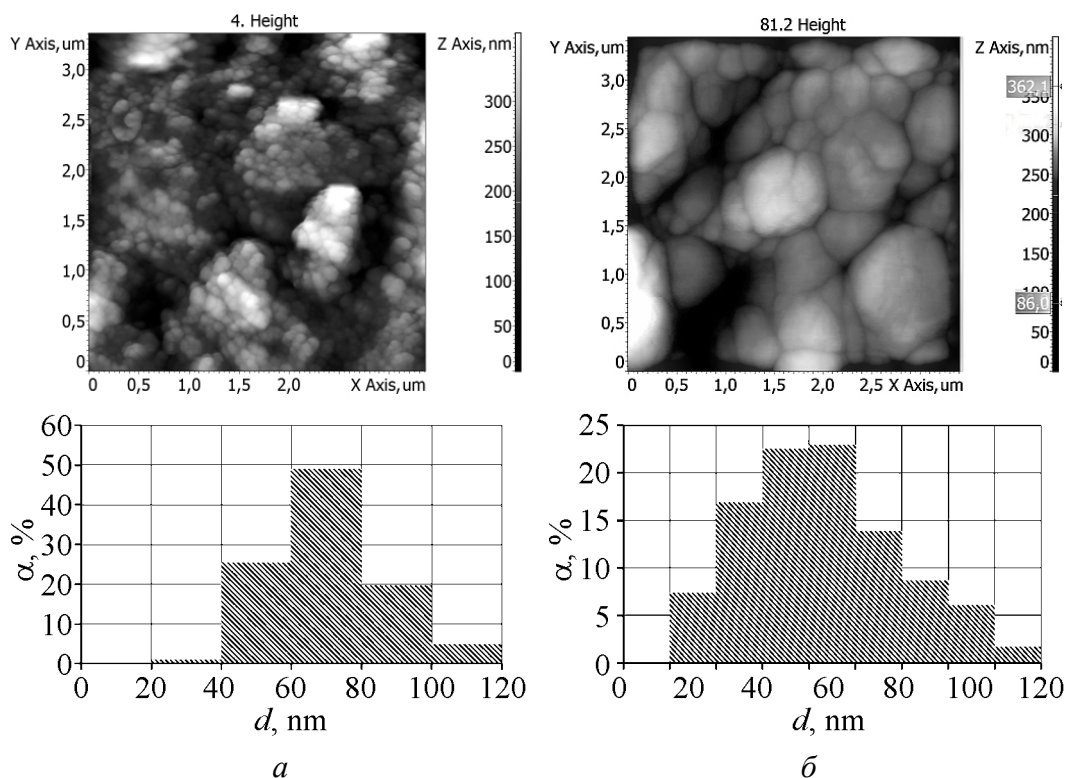
Ранее [7,8] нами описано изготовление по оригинальной технологии керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония (PSZ) и изучен ряд ее статических и динамических характеристик. Образцы керамики на основе частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония состава 97 mol.%  $ZrO_2$  + 3 mol.%  $Y_2O_3$  изготавливали из порошков высокой дисперсности (размер агрегатов сферической формы составлял менее 1  $\mu m$ ) с равномерным по объему химическим составом. После обжига была получена керамика с плотностью 5.79 g/cm<sup>3</sup> при пористости 6.3%. Такая керамика имела трещиностойкость  $K_{Ic} = 8 \text{ MPa}\cdot m^{1/2}$ , микротвердость  $HV = 15 \text{ GPa}$ , твердость по Роквеллу  $HRC = 89$  единиц. Согласно данным рентгенофазового анализа (ХФА) керамика имела преимущественно тетрагональную структуру (> 93 wt%).

Цель данной работы состояла в разработке технологии изготовления, которая позволяла бы уменьшить пористость керамики, и в исследовании особенностей разрушения керамики в условиях ударно-волнового нагружения и механического воздействия. Также были изучены механические свойства изготовленной керамики и ее стабильность при низких температурах.

## 2. Технология изготовления образцов и свойства обожженной керамики

Образцы керамики на основе PSZ состава 97 mol.%  $ZrO_2$  + 3 mol.%  $Y_2O_3$  изготавливали из порошка частично стабилизированного диоксида циркония производства КНР. Количество оксида иттрия в нем составляло 3.0–3.1 mol.%, а примесей  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $SiO_2$  – менее 0.01%.

Фракционный состав исходного материала исследовали на атомном силовом микроскопе Solver P47-PRO полуконтактным методом в режиме «высота». Полученное изображение и столбчатая гистограмма распределения частиц порошка по размерам приведены на рис. 1 (на гистограммах на рис. 1 и далее  $\alpha$  – отношение числа зерен, линейный размер которых варьируется



**Рис. 1.** Микроструктуры исходного порошка PSZ (а) и базовой поверхности спеченной из него таблетки (б) и характеризующие их гистограммы: а –  $\langle d \rangle = 71$  nm, б –  $\langle d \rangle = 422$  nm

в пределах, задаваемых шириной данного столбца гистограммы, к общему числу зерен на исследуемом участке поверхности). Линейные размеры округлых в плане частиц, слагающих исходный порошок  $ZrO_2$ , лежат преимущественно в диапазоне 40–100 nm, их средний размер  $\langle d \rangle$  составляет  $\sim 70$  nm. Частицы объединены в плотные агрегаты диаметром около 0.5–3  $\mu m$ , которые, в свою очередь, входят в состав рыхлых гранул диаметром  $\sim 100$   $\mu m$ .

Рентгенофазовый (Cu  $K_\alpha$ ) анализ исходного порошка показал наличие в нем трех фаз – кубического (обогащенного  $Y_2O_3$ , 42 wt%), тетрагонального (26 wt%) и моноклинного (обедненного  $Y_2O_3$ , 32 wt%) твердых растворов на основе диоксида циркония. Параметр кристаллической решетки кубического твердого раствора  $a = 0.5129$  nm, что соответствует 5 mol.%  $Y_2O_3$ . Величины областей когерентного рассеяния (CSR) для кубической, тетрагональной и моноклинной фаз составили соответственно 65, 45 и 40 nm.

В порошок вводили временную технологическую связку и прессовали образцы при давлении 0.2 GPa. Обжиг проводили при температуре 1450°C в воздушной атмосфере с выдержкой 2 h при конечной температуре. Линейная усадка материала составила 26%.

По данным ХРА обожженных образцов, в процессе спекания произошло перераспределение стабилизатора по объему керамики между исходными кубическим и моноклинным твердыми растворами (глубина проникновения

рентгеновского излучения в образец около 10  $\mu\text{m}$ ). В результате этого значительно (до 2–5%) уменьшилось содержание моноклинной фазы, кубическая фаза полностью исчезла из обожженного материала, а взамен образовался тетрагональный твердый раствор, размер CSR ( $\geq 100 \text{ nm}$ ) которого заметно превосходит значения, зафиксированные для исходных кубической и тетрагональной фаз. Такой же CSR наблюдается для моноклинной фазы. Рентгеновская плотность керамики составляла  $\sim 6.20 \text{ g/cm}^3$ , а плотность, определенная методом гидростатического взвешивания, –  $6.01 \text{ g/cm}^3$ , что соответствует пористости  $\sim 3\%$ .

Структура базовой поверхности спеченной таблетки (рис. 1) наследует структуру исходного порошка: на ней наблюдаются области, по размеру сопоставимые с рыхлыми гранулами в исходном порошке, отделенные друг от друга хорошо выраженными границами. Области состоят из частиц, линейные размеры которых существенно выше, чем в исходном порошке, и находятся в интервале 200–600 nm ( $\langle d \rangle = 422 \text{ nm}$ ), что не противоречит данным ХРА по размеру CSR. Частицы агрегированы, а между агрегатами наблюдаются хорошо выраженные границы. Размеры данных агрегатов соизмеримы с агрегатами, составляющими исходный порошок. Отсутствие видимых полостей какого-либо другого типа позволяет сделать вывод, что пористость материала связана в основном с внутренними границами между упомянутыми выше областями и агрегатами.

По стандартным методикам был определен ряд механических свойств керамики. Трещиностойкость  $K_{Ic}$  составила  $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , микротвердость HV – 15.5 GPa, твердость по Роквеллу HRC – 89 единиц. Предел прочности при статическом изгибе  $\sigma_b$  керамики составил  $1500 \pm 200 \text{ MPa}$ . Следует отметить, что для керамики с плотностью  $5.79 \text{ g/cm}^3$  значение  $\sigma_b$  было почти в два раза меньше [7]. Величины продольной  $C_l$  и поперечной  $C_t$  фазовых скоростей звука, определенные на частоте 5 MHz, составляли  $6.81 \pm 0.03$  и  $3.60 \pm 0.03 \text{ km/s}$  соответственно. Значения модуля сдвига, модуля всестороннего сжатия, модуля Юнга и коэффициента Пуассона были рассчитаны на основании данных ультразвуковых измерений и составляли соответственно:  $G = 78 \text{ GPa}$ ,  $K = 175 \text{ GPa}$ ,  $E = 203 \text{ GPa}$ ,  $\nu = 0.31$ . Исследование методами ХРА образцов керамики после выдержки в течение четверти часа в жидком азоте (77.4 K) и жидком гелии (4.2 K) не выявило сколько-нибудь значимых изменений в фазовом составе, а также параметрах кристаллических решеток и размерах CSR тетрагонального и моноклинного твердых растворов.

### 3. Механическое разрушение

Керамика была подвергнута резке алмазным инструментом, механическому ударному нагружению (разрушению с помощью молотка и зубила по надрезу) и разрушению при испытании на прочность при статическом изгибе.

Также образцы керамики были подвергнуты ударно-волновому нагружению в стальных ампулах сохранения плоской геометрии по методике, под-

робно описанной в работах [9–11]. Максимальное напряжение ударного сжатия составляло 36 и 52 GPa и достигалось в течение нескольких циркуляций волн в образце (ступенчатое одноосное ударно-волновое сжатие). После экспериментов цилиндрические ампулы сохранения, внутри которых находились испытуемые образцы, деформировались: толщина ампул уменьшилась на ~ 10%, а их наружный диаметр увеличился на ~ 8% по отношению к исходным значениям. Ампулы вскрывали на токарном станке. Так как в процессе эксперимента образцы керамики подвергали не только одноосному ударному сжатию, но и последующему воздействию взаимодействующих между собой волн разгрузки, монолитность извлеченного из ампулы испытуемого образца была нарушена сеткой радиальных и кольцевых трещин.

После всех видов механических воздействий, как и в работе [7], наблюдается увеличение содержания моноклинной фазы на поверхностях разрушения образца. Содержание моноклинной фазы на срезе возросло до ~ 7–15 wt% и на изломах – до ~ 21–33 wt%. Размер CSR тетрагонального твердого раствора на срезах и изломах меньше, чем на поверхности основания, и составляет 20–80 nm. Это свидетельствует об увеличении дефектности структуры керамики в зоне разрушения.

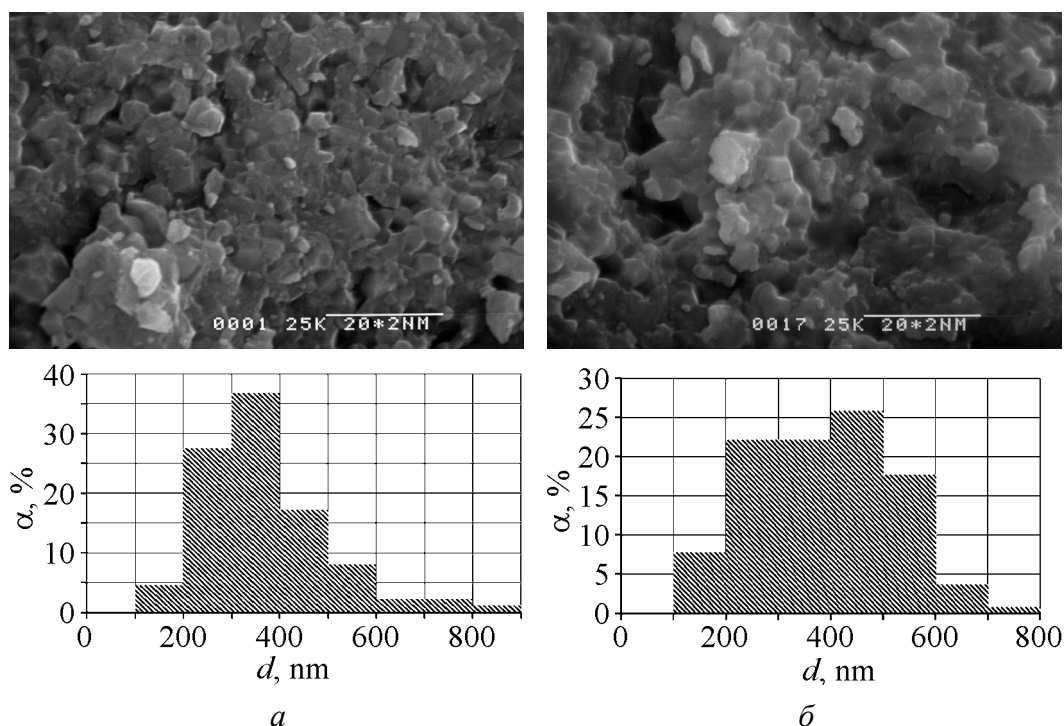
После ударно-волнового нагружения до 36 GPa содержание моноклинной фазы на поверхностях основания возросло до 12–16 wt%, а в трещинах – до 27 wt%. Размер CSR тетрагонального твердого раствора на всех исследованных поверхностях уменьшился по сравнению с исходным и составлял 43–45 nm. После ударно-волнового нагружения до 52 GPa содержание моноклинной фазы на поверхностях основания возросло до 14–19 wt%, а в вертикальных и горизонтальных трещинах – до 33 wt%. Размер CSR тетрагональной фазы на поверхностях основания уменьшился до 43 nm, а в трещинах – до 28 nm. Увеличенное содержание моноклинной фазы на поверхностях основания после экспериментов по ударно-волновому нагружению связано с тем, что исследуемые поверхности были покрыты сеткой трещин.

Необходимо отметить, что в результате ударно-волновых нагружений произошло именно растрескивание, а не полное разрушение образца, как это имело бы место в случае его объемной перекристаллизации. Это свидетельствует о том, что в процессе ударно-волнового сжатия в исследованном диапазоне давлений никаких фазовых превращений (как обратимых, так и необратимых), сопровождающихся изменением удельного объема, в образце не происходило. Наблюдающееся же на поверхностях трещин фазовое превращение тетрагонального твердого раствора в моноклинный осуществлялось на стадии разрушения образца взаимодействующими волнами разгрузки. Таким образом, данные работ [6,12] о возможном фазовом превращении с уменьшением удельного объема, имеющем место в PSZ при напряжении ударного сжатия 30–35 GPa, нуждаются в дополнительном анализе.

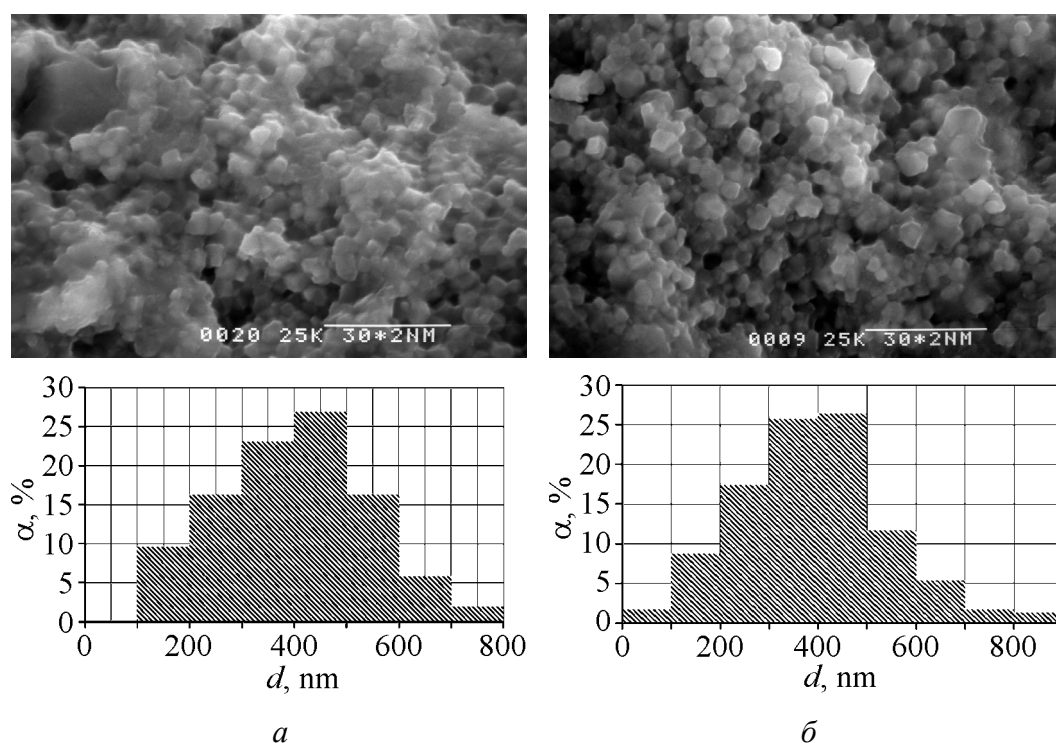
Исследование микроструктуры изломов проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi S 405A по стандартной методике. Поверхности изломов, полученные методами механического ударного нагружения и трех-

точечного изгиба балочки, похожи и имеют многоуровневую структуру, наследуемую от структуры агрегатов исходного порошка. Обе поверхности имеют террасовидный рельеф с протяженностью ступеней  $\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$  в поперечнике. На ступенях хорошо различимы агрегаты  $\sim 8 \text{ }\mu\text{m}$  в поперечнике, сгруппированные из полиэдрических частиц размерами в основном  $\sim 0.2\text{--}0.8 \text{ }\mu\text{m}$  (рис. 2). Области с хорошо выраженными границами чередуются с областями, где огранка зерен слабо выражена. Это свидетельствует о том, что в обоих случаях имело место смешанное, меж- и транскристаллитное разрушение материала. Средний размер зерна для излома изгибом составляет  $\sim 366 \text{ nm}$ , а для излома механическим ударным нагружением  $\sim 387 \text{ nm}$ .

Поверхности раскрытых трещин образца, сохраненного после ударно-волнового нагружения до давления 36 GPa, также имеют террасовидный рельеф с длинными (в несколько сотен микрометров) ступенями и отдельными микротрещинами. При более детальном анализе (рис. 3) обнаруживается, что прошедшие трещины обнажили на поверхности разрушения группы полиэдрических частиц с линейными размерами в основном  $\sim 0.2\text{--}0.6 \text{ }\mu\text{m}$  и единичные, довольно редко расположенные включения с размерами  $1\text{--}2 \text{ }\mu\text{m}$ . Средний размер зерна на исследованном участке поверхности излома составляет  $401 \text{ nm}$  (без учета данных включений  $399 \text{ nm}$ ). Поверхности раскрытых трещин образца, сохраненного после ударно-волнового нагружения до давления 52 GPa, в основном аналогичны описанному выше (рис. 3). Средний размер зерна на исследованном участке поверхности излома составляет  $389 \text{ nm}$ .



**Рис. 2.** Поверхности изломов образцов посредством изгиба (а) и механического ударного разрушения (б) и характеризующие их гистограммы: а –  $\langle d \rangle = 366 \text{ nm}$ , б –  $\langle d \rangle = 387 \text{ nm}$



**Рис. 3.** Поверхности раскрытых трещин образцов, сохраненных после ударно-волнового нагружения до 36 GPa (а) и до 52 GPa (б), и характеризующие их гистограммы: а –  $\langle d \rangle = 399 \text{ nm}$ , б –  $\langle d \rangle = 389 \text{ nm}$

Сравнивая между собой микроструктуры изломов, полученных различными методами, можно сделать вывод, что они практически одинаковы. Значения  $\langle d \rangle$  на всех исследованных поверхностях изломов различаются не более чем на 10%. Это свидетельствует о сходстве процесса разрушения при ударно-волновом и механическом нагружениях, а также о высокой однородности спеченной керамики.

В работе [7] отмечалось, что ударный излом проходит по наиболее ослабленным областям PSZ, нестабильным по отношению к трансформации в моноклинную фазу. Такими областями являются области с более крупным размером кристаллов (зерен). В условиях же испытаний на прочность при статическом изгибе направление развития трещины определяется заранее заданным полем напряжений. Это объясняет, почему наименьший размер зерна ( $\langle d \rangle = 366 \text{ nm}$ ) зафиксирован именно на поверхности излома, полученного при трехточечном изгибе.

Средний размер зерна на поверхности образцов ( $\langle d \rangle = 422 \text{ nm}$ ) несколько выше, чем внутри материала. Это объясняется тем, что внешняя поверхность образцов является мощным стоком вакансий и микропор [13], а поры тормозят перемещение границ зерен при спекании и рекристаллизации [14,15], уменьшение их концентрации у внешней поверхности приводит к интенсификации процессов роста зерен в приповерхностных областях.

У керамики с плотностью  $5.79 \text{ g/cm}^3$  из работы [7] средний размер зерна на поверхности  $\langle d \rangle \sim 600 \text{ nm}$ , что в 1.5 раза больше, чем у образцов керамики из данной работы. Необходимо отметить, что на поверхности ударного излома в [7] отмечалось не снижение, а существенное возрастание размера зерна ( $\langle d \rangle \sim 1100 \text{ nm}$ ) по отношению к внешней поверхности. Это свидетельствует о высокой структурной неоднородности керамики [7] и наличии в ее объеме большого числа крупных ( $1 \text{ }\mu\text{m}$  и более) зерен, являющихся нестабильными по отношению к переходу в моноклинную фазу. Видимо, этим и объясняется ее относительно низкий предел прочности при статическом изгибе ( $800 \text{ MPa}$  по сравнению с  $1500 \text{ MPa}$  у керамики, являющейся предметом исследований в данной работе). В то же время микротвердость нашей керамики возросла по сравнению с керамикой [7] всего на  $\sim 3\%$ .

### Заключение

Изготовлена керамика состава  $97 \text{ mol.}\% \text{ ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  с тетрагональной структурой, плотностью  $6.01 \text{ g/cm}^3$ , пористостью  $\sim 3\%$ , высокой ( $1500 \text{ MPa}$ ) прочностью на изгиб и микротвердостью  $15.5 \text{ GPa}$ .

Эксперименты, выполненные в данной работе, показывают, что в процессе ударно-волнового сжатия керамики PSZ в диапазоне давлений до  $52 \text{ GPa}$  фазовых превращений, сопровождающихся изменением удельного объема, не зафиксировано (таким образом, данные работ [6,12] о возможном фазовом превращении с уменьшением удельного объема, имеющем место в PSZ при напряжении ударного сжатия  $30\text{--}35 \text{ GPa}$ , нуждаются в дополнительном анализе).

Наблюдающееся на поверхностях трещин в сохранных после ударно-волнового нагружения образцах фазовое превращение тетрагонального твердого раствора в моноклинный происходило при разрушении образца на стадии разгрузки. Изломы, полученные при ударно-волновых нагружениях, схожи с изломами, полученными при механическом разрушении керамики другими методами.

Керамика PSZ стабильна по отношению к действию низких температур вплоть до  $4.2 \text{ K}$ .

Предел прочности при статическом изгибе керамики PSZ существенно возрастает с уменьшением размера зерна и увеличением структурной однородности керамики, тогда как микротвердость не столь чувствительна к изменению этих параметров.

Работа выполнена при поддержке Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» (ГК № Н.4х.44.90.13.1111 от 16.05.2013 г.).

1. Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер, А.Д. Неуймин, Ю.М. Полежаев, Высокоогнеупорные материалы из двуокиси циркония, Металлургия, Москва (1985).
2. В.Я. Шевченко, С.М. Баринев, Техническая керамика, Наука, Москва (1993).

3. С.Ю. Саенко, Н.Н. Белаиш, Н.Н. Геворкян, Т.Е. Константинова, А.Е. Сурков, В.А. Чижикала, И.А. Даниленко, Ф.В. Белкин, ФТВД **18**, № 1, 47 (2008).
4. С.Ю. Плинер, Д.С. Рутман, Д.А. Дабижа, Ю.И. Камоликов, Огнеупоры № 9, 19 (1986).
5. Е.С. Лукин, Огнеупоры и техническая керамика № 9, 2 (1996).
6. D.E. Grady, T. Mashimo, J. Appl. Phys. **71**, 4868 (1992).
7. V.V. Milyavskii, A.S. Savinykh, F.A. Akopov, L.B. Borovkova, T.I. Borodina, G.E. Val'vano, V.S. Ziborov, E.S. Lukin, and N.A. Popova, High Temperature **49**, 685 (2011).
8. F.A. Akopov, E.S. Lukin, V.V. Milyavskii, A.S. Savinykh, L.B. Borovkova, T.I. Borodina, G.E. Val'vano, V.S. Ziborov, and N.A. Popova, Refractories and Industrial Ceramics **52**, 349 (2012).
9. L.V. Sazonova, V.V. Milyavskii, T.I. Borodina, S.N. Sokolov, and A.Z. Zhuk, Izvestiya, Physics of the Solid Earth **43**, 707 (2007).
10. V.V. Milyavskiy, T.I. Borodina, S.N. Sokolov, A.Z. Zhuk, Diamond and Related Materials **14**, 1924 (2005).
11. V.V. Milyavskiy, K.V. Khishchenko, T.I. Borodina, Carbon **49**, 2345 (2011).
12. T. Mashimo, A. Nakamura, M. Nishida, S. Matsuzaki, K. Kusaba, K. Fukuoka, Y. Syono, J. Appl. Phys. **77**, 5069 (1995).
13. Я.Е. Гегузи, Физика спекания, Наука, Москва (1984).
14. Тонкая техническая керамика, Х. Янагида (ред), Металлургия, Москва (1986).
15. Кинетика высокотемпературных процессов, В.Д. Кинджери (ред), Металлургия, Москва (1965).

V.V. Milyavskiy, F.A. Akopov, G.E. Val'vano, E.S. Lukin, N.A. Popova, T.I. Borodina, A.V. Valuev, S.Yu. Anan'ev, L.B. Borovkova, V.S. Ziborov

## DESTRUCTION OF CERAMICS BASED ON $ZrO_2$ UNDER MECHANICAL IMPACT

The article considers the technology of manufacturing of ceramic samples based on zirconia partially stabilized with yttrium oxide. Specimens of the ceramics based on zirconia partially stabilized by yttrium oxide of the composition of 97 mol.%  $ZrO_2$  + 3 mol.%  $Y_2O_3$  were prepared. The ceramics mainly have the tetragonal structure (95–98 wt% of  $t-ZrO_2$ ). The densities of the specimens were 6.01 g/cm<sup>3</sup>. Mechanical impact on the ceramics activates transformation of the tetragonal phase into the monoclinic one near the fracture surfaces: at the abrasive cutting or at the fracture by hammer shock, the content of the monoclinic phase increases. The same trend was observed in the specimens recovered after shock compression up to 36 and 52 GPa. Microstructure of the fracture surfaces was studied by means of scanning electron microscopy. The crystal structure was studied by means of X-ray phase analysis. Fractional composition of the starting powder was examined by atomic force microscopy. The recovered specimens did not reveal any traces of the phase change accompanying the reduction of specific volume, which was reported by Mashimo et al. under the pressures of 30–35 GPa. The samples were immersed in liquid nitrogen (15 min) in liquid helium (15 min). Phase composition of the samples did not change.

The article discusses the results of research of the phase transition of the tetragonal phase into the monoclinic one near the fracture surfaces under the influence of shock

compression of up to 36 and 52 GPa as well as initiated by other types of mechanical fracture of the sample.

**Keywords:** shock compression, partially stabilized zirconia, yttrium oxide, X-ray phase analysis, atomic force microscopy, scanning electron microscopy

**Fig. 1.** Microstructures of the initial PSZ powder (*a*) and the base surface of the sintered tablet (*б*) and the characterizing bar graphs:  $a - \langle d \rangle = 71 \text{ nm}$ ,  $\bar{b} - \langle d \rangle = 422 \text{ nm}$

**Fig. 2.** Surfaces of breaks of the samples fractured by means of the bend (*a*) and mechanical impact fracture (*б*) and the characterizing bar graphs:  $a - \langle d \rangle = 366 \text{ nm}$ ,  $\bar{b} - \langle d \rangle = 387 \text{ nm}$

**Fig. 3.** Surfaces of the opened cracks of the samples recovered after shock-wave loading up to 36 GPa (*a*) and 52 GPa (*б*) and the characterizing bar graphs:  $a - \langle d \rangle = 399 \text{ nm}$ ,  $\bar{b} - \langle d \rangle = 389 \text{ nm}$

PACS: 81.30.Kf, 81.40.-z

В.Е. Ольшанецкий, Г.В. Снежной

## О ФОРМИРОВАНИИ ДВУХ ТИПОВ МАРТЕНСИТНЫХ ФАЗ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ

Запорожский национальный технический университет  
ул. Жуковского, 64, г. Запорожье, 69063, Украина

Статья поступила в редакцию 12 февраля 2013 года

*С использованием термодинамического анализа рассмотрена физическая природа формирования  $\varepsilon$ - и  $\alpha'$ -мартенситов при деформации аустенита одноосным сжатием. Предложена схема зависимости удельных энергий аустенита и промежуточных мартенситных фаз  $\varepsilon$  и  $\alpha'$  от величины внешнего давления. Показано, что склонность аустенита к возникновению фазовой смеси  $\varepsilon$ - и  $\alpha'$ -мартенситов зависит от содержания Ni. На основании чувствительного магнитометрического метода определены начальные стадии превращения аустенита в  $\varepsilon$ - и  $\alpha'$ -мартенситы деформации.*

**Ключевые слова:** хромоникелевая сталь, аустенит,  $\varepsilon$ -мартенсит,  $\alpha'$ -мартенсит, магнитная восприимчивость

*З використанням термодинамічного аналізу розглянуто фізичну природу формування  $\varepsilon$ - і  $\alpha'$ -мартенситів при деформації аустеніту одноосовим стисненням. Запропоновано схему залежності питомих енергій аустеніту й проміжних мартенситних фаз  $\varepsilon$  і  $\alpha'$  від величини зовнішнього тиску. Показано, що схильність аустеніту до виникнення фазової суміші  $\varepsilon$ - і  $\alpha'$ -мартенситу залежить від вмісту Ni. На основі чутливого магнітометричного методу визначені початкові стадії перетворення аустеніту в  $\varepsilon$ - і  $\alpha'$ -мартенсити деформації.*

**Ключові слова:** хромонікелева сталь, аустеніт,  $\varepsilon$ -мартенсит,  $\alpha'$ -мартенсит, магнітна сприйнятливність

### Введение

Аустенитные нержавеющие стали, содержащие марганец или более дорогостоящий никель, используются в качестве материалов, работающих в условиях высоких давлений. При этом стали различного химического состава имеют разную степень устойчивости аустенита в отношении развития мартенситного превращения (формирования  $\varepsilon$ - и  $\alpha'$ -мартенситных фаз) при деформации. Важно отметить и то обстоятельство, что образование и морфо-

логия  $\varepsilon$ -мартенсита наиболее полно изучены в марганцовистых сталях и сплавах. С увеличением концентрации марганца количество  $\varepsilon$ -фазы уменьшается и при достижении 26 mass%  $\varepsilon$ -мартенсит вообще экспериментально не фиксируется [1]. В хромоникелевых же сталях  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -превращение имеет свои специфические особенности. Так, например, если в марганцовистых сталях образовавшийся  $\varepsilon$ -мартенсит на диаграмме состояний занимает достаточно большую область (по концентрации марганца), то в хромоникелевых сталях она является сравнительно малой [1,2]. При этом формирование  $\varepsilon$ -мартенсита в хромоникелевых сталях изучено явно недостаточно, поскольку наблюдаемые количества этой фазы не превышают 15% (в то время как в марганцовистых сталях и сплавах при закалке образуется около 60–80%, а при деформации – почти 100% мартенсита [1]).

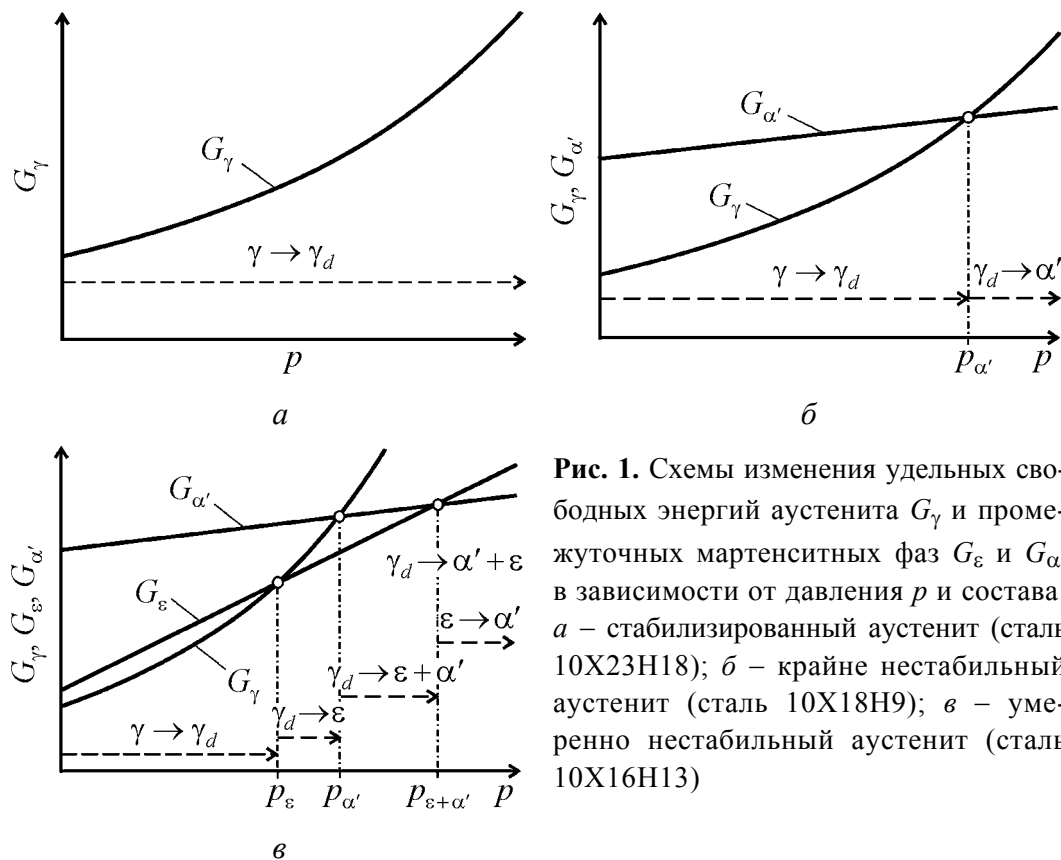
Кроме того, неясно, как скажется на возможности образования  $\varepsilon$ -мартенсита повышенное содержание никеля в сплавах. Отметим, что только в первоисточнике [2] представлена диаграмма, касающаяся влияния 15–25% Cr и 8–15% Ni на возможность появления  $\varepsilon$ -фазы при деформационной обработке.

Как отмечается в этой же работе, начиная с содержания легирующих элементов (15% Cr и 9% Ni), превращение типа  $\gamma \rightarrow \alpha'$  однозначно сменяется превращением  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$  [2], что обуславливает обязательное формирование  $\varepsilon$ -мартенсита в качестве промежуточной фазы, которая со временем, а также при последующей деформации переходит в обычный  $\alpha'$ -мартенсит. После критического содержания элементов приводит к изменению физических свойств и выявляет четкую зависимость между устойчивостью аустенита и типом превращения, с одной стороны, и механическими свойствами – с другой [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования по обнаружению первых порций  $\varepsilon$ - и  $\alpha'$ -мартенсита при пластической деформации аустенита, находящегося в стабилизированном, умеренно нестабильном и крайне нестабильном состояниях в различных по содержанию Ni сталях.

Сведения о превращении нестабильного аустенита в промежуточные фазы ( $\varepsilon$ - и  $\alpha'$ -мартенсит) при закалке и пластической деформации зачастую носят общий характер [3]. Компонентный и примесный составы сталей оказывают существенное влияние на энергию дефектов упаковки (источников зарождения  $\varepsilon$ -мартенсита). Прежде всего это касается влияния никеля на энергию дефектов упаковки, образующихся при расщеплении элементарных дислокаций [4].

Если следовать принципам классической термодинамики, то структурные изменения при деформации аустенита хромоникелевых сталей в зависимости от содержания никеля должны удовлетворять схемам, представленным на рис. 1. Графики на этом рисунке отражают тенденции изменения энергетических характеристик фаз сплавов согласно уравнениям термодинамики [5,6] с учетом состава и давления. Согласно рис. 1,а для стали со структурой стабилизированного аустенита при давлениях  $p_d < p_{\alpha'}$  (где  $p_{\alpha'}$  – истинная деформационная мартенситная точка [7]) и при сохранении кривизны  $G_\gamma$  ( $d^2 G_\gamma / dp^2 > 0$ ) аустенит деформируется без каких-либо признаков локальных фазовых изменений.



**Рис. 1.** Схемы изменения удельных свободных энергий аустенита  $G_\gamma$  и промежуточных мартенситных фаз  $G_\epsilon$  и  $G_{\alpha'}$  в зависимости от давления  $p$  и состава: а – стабилизированный аустенит (сталь 10X23H18); б – крайне нестабильный аустенит (сталь 10X18H9); в – умеренно нестабильный аустенит (сталь 10X16H13)

Схема на рис. 1,б отражает переход (с повышением давления  $p_d > p_{\alpha'}$ ) из крайне нестабильного аустенита в состояние, предрасположенное к появлению зародышей мартенситной фазы с последующим зарождением  $\alpha'$ -мартенсита:  $d^2G_\gamma/dp^2 > 0$  и  $d^2G_{\alpha'}/dp^2 \approx 0$ .

В соответствии со схемой рис. 1,в при повышении давления (одноосное сжатие) для образцов стали с умеренно нестабильным аустенитом первым (на стадии пластической деформации) из него начинает образовываться  $\epsilon$ -мартенсит (при этом  $p_d > p_\epsilon$ ,  $p_\epsilon < p_{\alpha'}$ ). Для зависимостей термодинамических потенциалов от давления сохраняется характер кривизны, которая описывается неравенством типа  $d^2G_{\gamma,\epsilon,\alpha'}/dp^2 > 0$ .

Важно отметить, что кривизна всех кривых, приведенных на рис. 1, по знаку противоположна случаям влияния температурного фактора, поскольку в главном тождестве, вытекающем из основного уравнения термодинамики, член, содержащий дифференциал давления, имеет положительный знак, т.е. во всех рассматриваемых случаях справедливо выражение полного дифференциала в виде:  $dG = -SdT + Vdp$  (при  $dT = 0$  и  $dp > 0$  всегда  $dG > 0$ ).

То, что схемы, приведенные на рис. 1, фактически отражают описанный характер структурных изменений, полностью подтверждается, как будет показано ниже, нашими экспериментами по высокоточному установлению деформационных точек зарождающихся мартенситных фаз.

*Материалы и методика исследования*

Для исследований выбраны хромоникелевые стали 10X23H18 и 10X16H13 с химическим составом, указанным в табл. 1. При анализе результатов использованы магнитометрические исследования стали 10X18H9, приведенные в [8]. Такая подборка марок сталей обусловлена содержанием хрома и никеля, что позволяет классифицировать состояние стабильности аустенита следующим образом: стабилизированный аустенит (10X23H18), умеренно нестабильный аустенит (10X16H13) и крайне нестабильный аустенит (10X18H9).

Таблица 1

**Химический состав исследуемых аустенитных материалов**

Марка стали	Элемент, mass%									
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	W	Mo	Cu
10X23H18	0.10	0.94	0.44	0.01	0.02	22.6	18.70	—	—	—
10X16H13	0.13	1.37	1.07	0.01	0.03	15.83	13.70	0.04	0.14	0.24
10X18H9	0.07	1.60	0.30	0.22	0.03	17.26	9.20	0.06	0.32	0.29

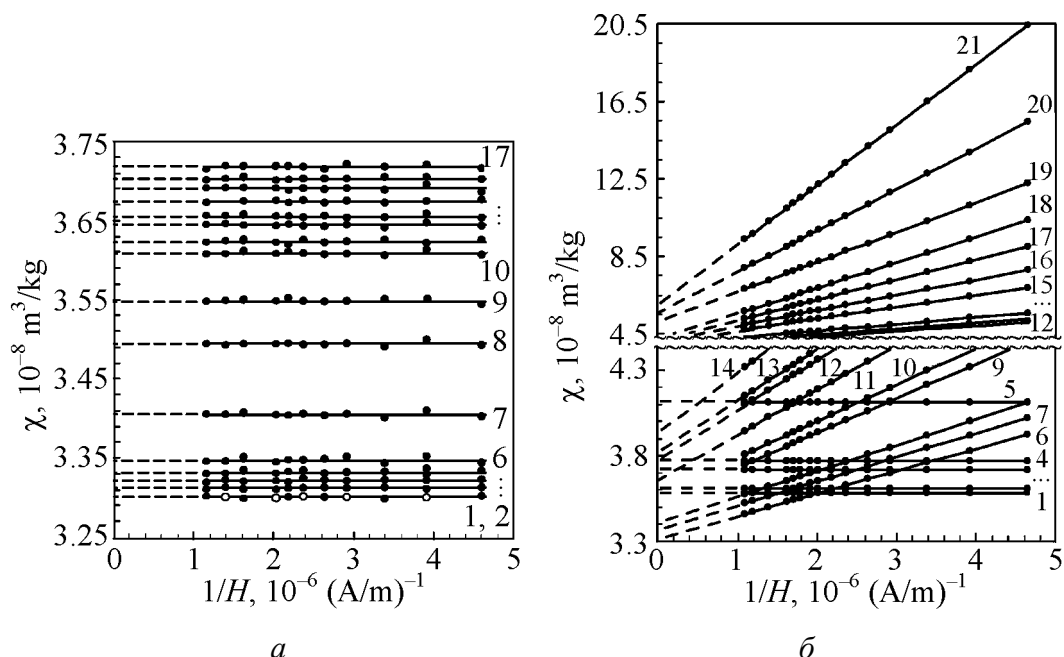
Для устранения возможных ферромагнитных включений, которые могли бы повлиять на чистоту эксперимента, по аналогии с [8], проводили аустенизацию сталей 10X23H18 и 10X16H13 при 1050°C (выдержка 30 min) с последующей закалкой в воду. Из середины закаленных слитков холодным механическим способом вырезали образцы (в виде прямоугольных параллелепипедов размером  $3 \times 3 \times 3$  mm), поверхности которых подвергали электрополировке.

Весьма низкое содержание мартенсита деформации  $P_{\alpha'}$  (в объемных процентах) определяли чувствительным магнитометрическим методом, учитывая намагниченность парамагнитной аустенитной матрицы [9].

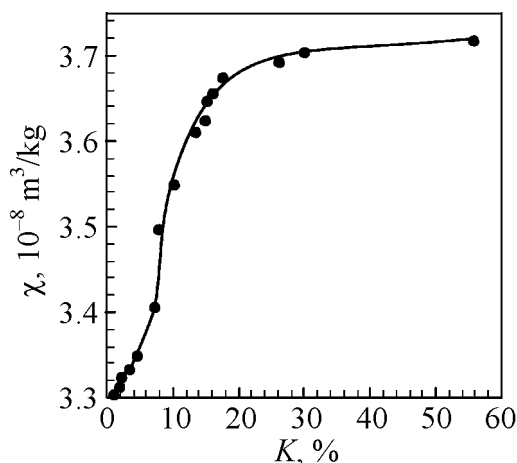
Зависимости удельной магнитной восприимчивости  $\chi$  от обратной величины магнитного поля  $H$  были получены с использованием специально разработанной автоматизированной установки [10]. Медленную холодную пластическую одноосную деформацию на сжатие (усадку) осуществляли на лабораторной установке. Степень остаточной деформации  $K$  рассчитывали с учетом толщин образцов до ( $d_0$ ) и после ( $d$ ) деформации:  $K = (d_0 - d)/d_0 \cdot 100\%$ .

Сталь 10X23H18 до пластической одноосной деформации на сжатие была действительно полностью аустенизирована, что подтверждается горизонтальной линией  $\chi(1/H)$  (рис. 2,а, прямая 1). При этом исходное значение парамагнитной восприимчивости  $\chi_{\gamma}$  аустенита составляло  $3.30 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ .

Деформации до 55.90% (рис. 2,а, прямая 17) приводили к росту парамагнитной восприимчивости  $\chi$  аустенита до значения  $3.72 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . В этом интервале деформаций  $P_{\alpha'} = 0$ , т.е. не было зафиксировано появление мартенсита деформации (отсутствует наклон  $\chi(1/H)$ ). Объяснением смещения горизонтальных линий на рис. 2,а может предположительно служить изменение характеристик  $k$ -пространства и формы распределения Ферми в кристаллической решетке аустенита при структурном переходе ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК через промежуточное состояние, отвечающее плотноупакованной гексагональной структуре.



**Рис. 2.** Зависимость  $\chi(1/H)$  при различных значениях деформации сталей 10X23H18 (а) и 10X16H13 (б), %: а: 1 – 0, 2 – 1.17, 3 – 1.98, 4 – 2.34, 5 – 3.69, 6 – 4.59, 7 – 7.29, 8 – 8.10, 9 – 10.44, 10 – 13.59, 11 – 14.94, 12 – 15.48, 13 – 16.20, 14 – 17.64, 15 – 26.19, 16 – 30.24, 17 – 55.90; б: 1 – 0, 2 – 4.16, 3 – 8.85, 4 – 14.90, 5 – 22.69, 6 – 23.98, 7 – 24.74, 8 – 25.49, 9 – 27.76, 10 – 29.27, 11 – 30.86, 12 – 31.92, 13 – 33.06, 14 – 35.70, 15 – 40.24, 16 – 44.23, 17 – 47.66, 18 – 50.45, 19 – 54.69, 20 – 59.38, 21 – 67.7



**Рис. 3.** Зависимость удельной магнитной восприимчивости  $\chi$  ( $H = 2.55 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ ) от относительной деформации сжатия  $K$  стали 10X23H18

В результате этого меняется соотношение вкладов локализованных и коллективизированных электронов атомной структуры аустенита (появление своеобразной «магнитной» составляющей энергии дефектов упаковки [11]), приводящее к изменению положения горизонтальных линий на рис. 2,а при повышении давления  $p$ .

На рис. 3 представлена тенденция роста парамагнитной восприимчивости аустенита с увеличением степени деформации. Интервал деформаций до 20% характеризуется линейным ростом  $\chi(K)$ , а затем наблюдается эффект насыщения (стабилизации).

На основании этих данных можно сделать вывод о высокой стабильности стали 10X23H18 к мартенситному превращению при деформации сжатием.

Сталь 10X16H13 до пластической одноосной деформации на сжатие также была полностью аустенизирована, что опять-таки подтверждается гори-

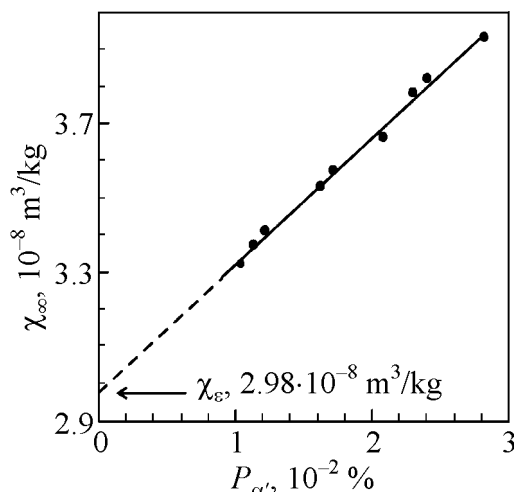
горизонтальной линией  $\chi(1/H)$  (рис. 2,б, прямая 1). При этом исходное значение парамагнитной восприимчивости  $\chi_\gamma$  аустенита составило  $3.58 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Деформация до 22.69% (рис. 2,б, прямая 5) для этой стали привела к росту парамагнитной восприимчивости  $\chi_\gamma$  до значения  $4.11 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Наблюдаемый эффект роста парамагнитной восприимчивости аустенита с увеличением степени деформации до появления первых порций мартенсита аналогичен измерениям  $\chi$  в стали 12X18H10T [12]. При дальнейшем увеличении деформации появляется наклон прямых  $\chi(1/H)$ , что свидетельствует о возникновении ферромагнитного  $\alpha'$ -мартенсита деформации, поскольку величина  $\chi$  зависит от соотношения фаз, т.е. аустенита и мартенсита. Так, при деформациях 23.98, 24.74 и 25.49% были зафиксированы порции возникающего  $\alpha'$ -мартенсита деформации в количестве  $(1.05, 1.13 \text{ и } 1.22) \cdot 10^{-2} \%$  (рис. 2,б, прямые 6–8). Следует обратить внимание на то, что эти прямые, а также прямые 9–15 пересекли начальные горизонтальные прямые 1–5. При экстраполяции вышеуказанных прямых на ось  $\chi$  ( $H \rightarrow \infty$ ) для них получены значения результирующей удельной магнитной восприимчивости  $\chi_\infty$  (табл. 2),

Таблица 2

**Значения магнитной восприимчивости и количества феррофазы  
в зависимости от степени пластической одноосной деформации сжатия  
стали 10X16H13**

№ п/п	K, %	$\chi, 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ ( $H = 2.55 \cdot 10^5 \text{ А/м}$ )	$\chi_\infty, 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$	$P_{\alpha'}, 10^{-2} \%$	Фаза
1	0.00	3.58	3.58	0.00	$\gamma$
2	4.16	3.61	3.61	0.00	$\gamma$
3	8.85	3.72	3.72	0.00	$\gamma$
4	14.90	3.77	3.77	0.00	$\gamma$
5	22.69	4.11	4.11	0.00	$\gamma$
6	23.98	3.83	3.32	1.05	$\gamma + \epsilon + \alpha$
7	24.74	3.92	3.37	1.13	$\gamma + \epsilon + \alpha$
8	25.49	4.00	3.41	1.22	$\gamma + \epsilon + \alpha$
9	27.76	4.32	3.53	1.62	$\gamma + \epsilon + \alpha$
10	29.27	4.41	3.57	1.72	$\gamma + \epsilon + \alpha$
11	30.86	4.68	3.66	2.09	$\gamma + \epsilon + \alpha$
12	31.92	4.90	3.78	2.30	$\gamma + \epsilon + \alpha$
13	33.06	4.99	3.82	2.40	$\gamma + \epsilon + \alpha$
14	35.70	5.30	3.93	2.82	$\gamma + \epsilon + \alpha$
15	40.24	6.44	4.05	4.91	$\gamma + \epsilon + \alpha$
16	44.23	7.21	4.11	6.35	$\gamma + \alpha$
17	47.66	8.23	4.15	8.36	$\gamma + \alpha$
18	50.45	9.40	4.16	10.76	$\gamma + \alpha$
19	54.69	11.15	5.11	12.38	$\gamma + \alpha$
20	59.38	13.89	5.54	17.13	$\gamma + \alpha$
21	67.70	18.16	5.92	25.09	$\gamma + \alpha$



**Рис. 4.** Зависимость результирующей удельной магнитной восприимчивости  $\chi_{\infty}$  (аустенита и парапроцесса) стали 10X16H13 от количества мартенсита деформации  $P_{\alpha'}$

которые лежат ниже максимального значения парамагнитной восприимчивости аустенита  $\chi_{\gamma}^{\max} = 4.11 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ .

Таким образом, в интервале деформаций от 23.98 до 40.24% помимо ферромагнитной фазы  $\alpha'$ -мартенсита присутствует новая парамагнитная фаза с меньшим, по сравнению с аустенитом, значением парамагнитной восприимчивости.

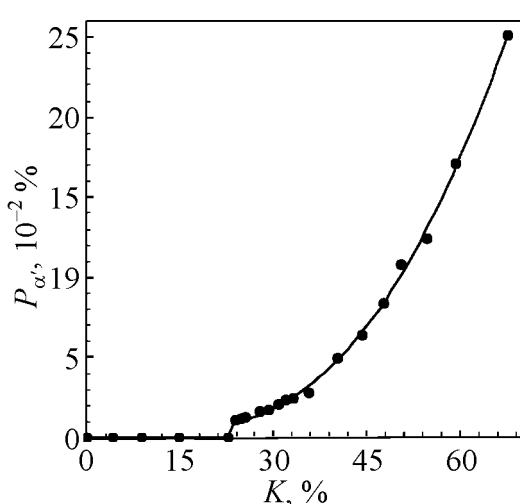
Методом экстраполяции [13] из графической зависимости  $\chi_{\infty}$  от  $P_{\alpha'}$  (для интервала деформаций от 23.98 до 35.70%, рис. 4) определили значение удельной парамагнитной восприимчивости новой фазы:  $\chi_{\varepsilon} = 2.98 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Это значение оказалось меньше найденного нами значения парамагнитной восприимчивости  $\chi_{\gamma}$  недеформированного аустенита

( $\chi_{\gamma} = 3.58 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ). По данным авторов [14],  $\varepsilon$ -мартенсит является парамагнитной фазой с парамагнитной восприимчивостью меньше, чем у аустенита, что хорошо совпадает с полученными нами значениями:  $\chi_{\varepsilon} < \chi_{\gamma}$ . Согласно [1,2] количество никеля и хрома в данной стали также способствует появлению  $\varepsilon$ -мартенсита. Следовательно, возникшая новая парамагнитная фаза является ничем иным как  $\varepsilon$ -мартенситом деформации, что согласуется с [3].

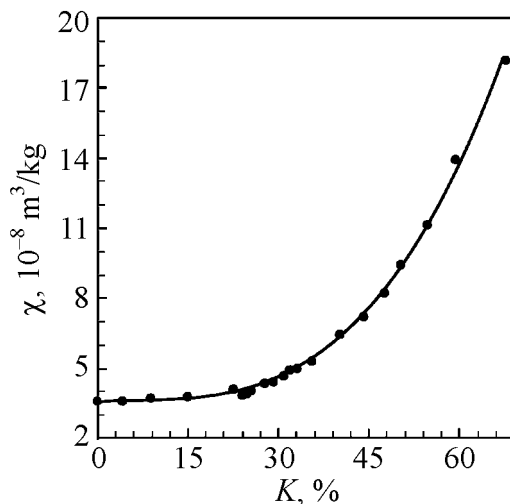
При деформации 44.23% результирующая удельная магнитная восприимчивость  $\chi_{\infty}$  достигла уровня  $4.11 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ , что совпадает с максимальным значением парамагнитной восприимчивости деформированного аустенита ( $\chi_{\gamma'} = 4.11 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ). Это позволяет высказать предположение, что при таком силовом воздействии  $\varepsilon$ -фаза уже полностью трансформировалась в  $\alpha'$ -мартенсит в результате превращения «на месте». Дальнейшая деформация до 67.70% сопровождается только превращением  $\gamma \rightarrow \alpha'$  (линии  $\chi(1/H)$  не пересекают горизонтальные прямые). Однако не стоит исключать возможность и превращения  $\gamma \rightarrow \varepsilon + \alpha'$  при условии, что время жизни  $\varepsilon$ -фазы стремится к 0 (т.е.  $\varepsilon$ -фаза возникает и переходит в  $\alpha'$ -фазу уже в процессе самой деформации).

Зависимость возникновения количества  $\alpha'$ -мартенсита от степени деформации стали 10X16H13 представлена на рис. 5. Тенденция роста парамагнитной восприимчивости аустенита с увеличением степени деформации показана на рис. 6.

Как следует из рис. 3 и 6, характер зависимостей  $\chi(K)$  для сталей соответственно 10X16H13 и 10X23H18 качественно отличается.



**Рис. 5.** Зависимость количества возникающего мартенсита деформации  $P_{\alpha'}$  от относительной деформации сжатия  $K$  стали 10X16H13



**Рис. 6.** Зависимость удельной магнитной восприимчивости  $\chi$  ( $H = 2.55 \cdot 10^5$  А/м) от относительной деформации сжатия  $K$  стали 10X16H13

Магнитометрические исследования стали 10X18H9 [8] выявили возникновение первой порции  $\alpha'$ -мартенсита при степени деформации 3.19%. А при деформации 14.79% количество  $\alpha'$ -мартенсита составляло уже  $P_{\alpha'} = 67.4 \cdot 10^{-2} \%$ . При этом не были зафиксированы зависимости  $\chi(1/H)$ , свидетельствующие о наличии  $\varepsilon$ -фазы (т.е. все наклонные линии не пересекали горизонтальные). Таким образом, при деформации этой стали имело место только превращение  $\gamma \rightarrow \alpha'$ . Возникновение  $\alpha'$ -фазы уже при малых деформациях подтверждает, что данная сталь после закалки имеет крайне нестабильный аустенит.

### Выводы

1. Согласно полученным результатам в хромоникелевых сталях при определенных давлениях аустенит может преобразовываться как в обычный  $\alpha'$ -мартенсит, так и в предшествующий его появлению промежуточный  $\varepsilon$ -мартенсит, имеющий в соответствии с литературными данными плотноупакованную гексагональную структуру. Последний образуется скорее всего на дефектах упаковки с аналогичной решеткой в результате легкого расщепления элементарных дислокаций с вектором Бюргерса  $\mathbf{b} = \frac{a}{2} \langle 011 \rangle$  в плоскостях скольжения  $\{111\}$  вследствие того, что такого рода дефекты (как и в случае с марганцовистыми сталями [6]) имеют низкую свободную энергию.

2. При малых содержаниях никеля общая энергия дефекта упаковки может оказаться более значительной, чем в случае «широкого» расщепления дислокаций [6], при котором площадь дефекта упаковки совпадает с площадью соответствующего сечения аустенитного зерна. Полученные экспери-

ментальные данные подтверждают установленный ранее факт [15], что в сталях с относительно высокой магнитной составляющей энергии дефектов упаковки в аустените мартенсит деформации образуется по схеме  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , а в сплавах с низкой энергией дефектов упаковки – по схеме  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ .

3. При одноосном сжатии полностью аустенизированных образцов наблюдается рост парамагнитной восприимчивости аустенита, что связано, скорее всего, с изменением характера электронной структуры атомов под воздействием силовых факторов.

1. Л.И. Лысак, Б.И. Николин, Физические основы термической обработки стали, Техника, Киев (1975).
2. V. Hans-Joepen, Neue Hutte **15**, 234 (1970).
3. В.И. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В.Г. Пушкин, ФММ **111**, 169 (2011).
4. М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер, Специальные стали, Металлургия, Москва (1985).
5. В.Е. Ольшанецкий, Г.В. Снежной, Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении № 1, 15 (2012).
6. В.Е. Ольшанецкий, Г.В. Снежной, В.Н. Сажнев, Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении № 2, 8 (2012).
7. Г.В. Снежной, ФММ **111**, 599 (2011).
8. Г.В. Снежной, Фізика і хімія твердого тіла **12**, 748 (2011).
9. Г.В. Снежной, В.Г. Мищенко, В.Л. Снежной, Литье и металлургия № 3(52), 241 (2009).
10. Г.В. Снежной, Є.Л. Жавжаров, Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія – Радіотехніка. Радіоапаратобудування № 49, 136 (2012).
11. Я.Д. Вишняков, Г.С. Файнштейн, Превращения в металлах с разной энергией дефектов упаковки, Металлургия, Москва (1981).
12. G.V. Snizhnoi, M.S. Rasshchupkyна, Journal of Iron and Steel Research, International **19**, № 6, 42 (2012).
13. G.V. Snizhnoi, Materials Science **47**, 363 (2011).
14. И.Я. Дехтяр, Л.И. Лысак, Б.И. Николин, Р.Г. Федченко, ФММ **24**, 79 (1967).
15. В.М. Нетесов, П.А. Березняк, Л.С. Ожигов, В.В. Хандак, Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение № 6, 24 (2003).

V.E. Ol'shanetskiy, G.V. Snezhnoi

#### ABOUT THE FORMATION OF TWO TYPES OF MARTENSITE PHASES IN THE COURSE OF PLASTIC DEFORMATION OF AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STEEL

Austenitic steels are used as materials that operate at high pressures. Steels of different chemical composition have different degrees of stability of the austenite to martensite

transformation in the course of deformation. Using a sensitive magnetometer method accounting for magnetization of paramagnetic austenite, very low content of martensite deformation in volume percent were identified.

Studies on detection of the first portions of the martensite during plastic deformation of austenite allowed classification of the state of austenite in sample steels as follows: stabilized austenite (X10CrNi23-18), moderately unstable austenite (X10CrNi16-13) and highly unstable austenite (X10CrNi18-9). The schemes of pressure dependences of the specific free energy of austenite and intermediate martensite phases ( $\varepsilon$ - and  $\alpha'$ -martensite) were offered. It was shown experimentally that austenite can be converted both to  $\alpha'$ -martensite, and to intermediate  $\varepsilon$ -martensite which precedes the appearance of the  $\varepsilon$ -martensite shown experimentally.

The experimental data confirmed that in steels with a high stacking fault energy, deformation martensite is formed according to the scheme of  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , and in alloys with low stacking fault energy, the scheme  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$  is realized. The increase of the paramagnetic susceptibility of austenite is observed under uniaxial compression of totally austenized samples. This phenomenon is associated with changing of the electronic structure of atoms under pressure.

**Keywords:** stainless steel, austenite,  $\varepsilon$ -martensite,  $\alpha'$ -martensite, magnetic susceptibility

**Fig. 1.** Schemes of changes of the specific free energy of austenite  $G_\gamma$  and intermediate martensitic phases  $G_\varepsilon$  and  $G_{\alpha'}$  depending on the pressure  $p$  and the composition:  $a$  – stabilized austenite (steel X10CrNi23-18);  $\delta$  – highly unstable austenite (steel X10CrNi18-9);  $\varepsilon$  – moderately unstable austenite (steel X10CrNi16-13)

**Fig. 2.** Dependence of  $\chi(1/H)$  for different deformation of X10CrNi23-18 steel ( $a$ ) and X10CrNi16-13 steel ( $\delta$ ), %:  $a$ : 1 – 0, 2 – 1.17, 3 – 1.98, 4 – 2.34, 5 – 3.69, 6 – 4.59, 7 – 7.29, 8 – 8.10, 9 – 10.44, 10 – 13.59, 11 – 14.94, 12 – 15.48, 13 – 16.20, 14 – 17.64, 15 – 26.19, 16 – 30.24, 17 – 55.90;  $\delta$ : 1 – 0, 2 – 4.16, 3 – 8.85, 4 – 14.90, 5 – 22.69, 6 – 23.98, 7 – 24.74, 8 – 25.49, 9 – 27.76, 10 – 29.27, 11 – 30.86, 12 – 31.92, 13 – 33.06, 14 – 35.70, 15 – 40.24, 16 – 44.23, 17 – 47.66, 18 – 50.45, 19 – 54.69, 20 – 59.38, 21 – 67.7

**Fig. 3.** The specific magnetic susceptibility  $\chi$  ( $H = 2.55 \cdot 10^5$  A/m) vs the relative deformation of compression  $K$  of X10CrNi23-18 steel

**Fig. 4.** The resultant specific magnetic susceptibility  $\chi_\infty$  (austenite and paraprocess) of X10CrNi16-13 steel vs the amount of martensite of deformation  $P_{\alpha'}$

**Fig. 5.** The amount of martensite of deformation  $P_{\alpha'}$  vs the relative deformation of compression  $K$  of X10CrNi16-13 steel

**Fig. 6.** The magnetic susceptibility  $\chi$  ( $H = 2.55 \cdot 10^5$  A/m) vs the relative deformation of compression  $K$  of X10CrNi16-13 steel

PACS: 74.40.+n, 74.45.+c, 72.10.-d

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

ПРОЯВЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ФЛУКТУАЦИЙ  
В ХАРАКТЕРИСТИКАХ АНДРЕЕВСКИХ КОНТАКТОВ Bi2223–Ag  
ПРИ  $T > T_c$

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

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2012 года

*Проведены спектроскопические исследования андреевских контактов для высокотемпературного сверхпроводника Bi2223 с критической температурой  $T_c = 110$  К. Контакты NS-типа Bi2223–Ag демонстрировали энергетическую щель  $\Delta$  в районе  $V = 50$  мВ. Обнаружено существование избыточного тока  $I_{exc}$  в широком температурном интервале  $T > T_c$ . Наличие избыточного тока в этом температурном интервале означает присутствие некогерентных куперовских пар с энергией связи соответствующей псевдощели, которая наблюдается в спектрах фотоэмиссии.*

**Ключевые слова:** андреевская спектроскопия, энергетическая щель, избыточный ток

*Проведено спектроскопічні дослідження андріївських контактів для високотемпературного надпровідника Bi2223 з критичною температурою  $T_c = 110$  К. Контакти NS-типу Bi2223–Ag демонстрували енергетичну щілину  $\Delta$  в районі  $V = 50$  мВ. Виявлено існування надлишкового струму  $I_{exc}$  в широкому температурному інтервалі  $T > T_c$ . Наявність надлишкового струму в цьому температурному інтервалі означає присутність некогерентних куперовських пар з енергією зв'язку відповідної псевдощілини, яка спостерігається у спектрах фотоемісії.*

**Ключові слова:** андріївське відбиття, енергетична щілина, надлишковий ток

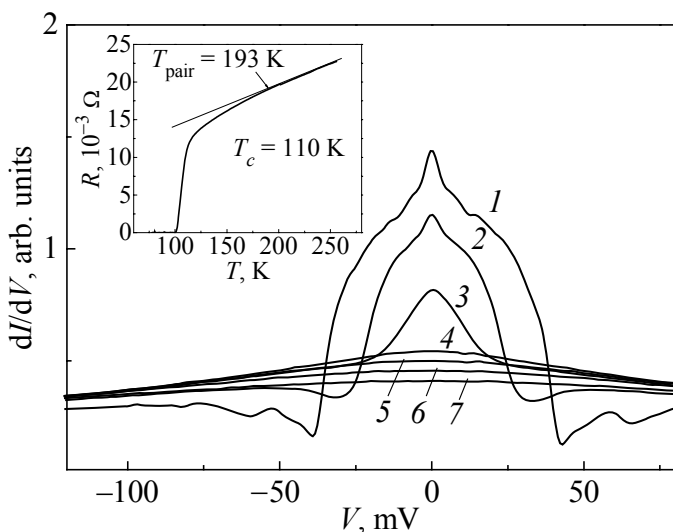
### Введение

Наиболее проблемным вопросом для физики высокотемпературной сверхпроводимости является природа псевдощели  $\Delta_{PG}$  в электронном спектре купратов [1–4,8]. Псевдощель проявляется как подавление в окрестности уровня Ферми плотности электронных состояний с энергией  $|\epsilon| \leq \Delta_{PG}$  при температуре  $T < T^*$  и может быть как «предшественником» сверхпроводящей энергетической щели [5–7], так и следствием сильных электронных корреляций [8–10]. «Нормальная» псевдощель в электронном спектре ква-

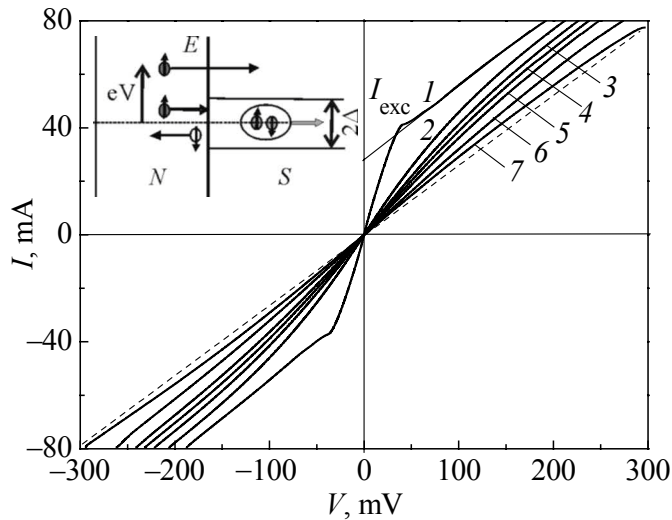
зичастиц может также возникать при образовании в  $\text{CuO}_2$ -плоскостях страйпов (полосок) [11–14], волн спиновой или зарядовой плотности [15–19] и других недавно обнаруженных пространственно-неоднородных структур типа нематика и смектика [15,20–25]. В зоне Бриллюэна купрата псевдощель  $\Delta_{\text{PG}}(\mathbf{k})$  локализуется в окрестности точек  $\mathbf{k} = (0, \pm\pi/a_0)$ ,  $(\pm\pi/a_0, 0)$ , где  $a_0$  – постоянная решетки в плоскости  $\text{CuO}_2$ . В этой же области достигает максимума энергетическая щель  $\Delta(\mathbf{k})$  куперовских пар [1–3,15,20,24,26–28]. В результате между двумя параметрами порядка может возникнуть внутренняя связь, которая не сводится просто к конкуренции за одни участки поверхности Ферми [15]. Для разрешения этой проблемы необходимы эксперименты, чувствительные к фазе параметра порядка сверхпроводника.

Таким методом, непосредственно обусловленным существованием куперовских пар, является андреевское отражение в контактах нормальный металл–сверхпроводник [29–32]. При андреевском отражении электрон, инжектируемый из N-металла в сверхпроводник S, образует в окрестности NS-границы куперовскую пару, которая уходит в конденсат, при этом в нормальный металл отражается дырка. Противоток дырок приводит к увеличению тока через контакт над током в нормальном состоянии (избыточный ток), а особенность в проводимости  $dI/dV$  контакта при  $V \approx \Delta(T)/e$  позволяет определить величину и симметрию энергетической щели  $\Delta(\mathbf{k})$  [30–32].

В настоящей работе показано, что в андреевских контактах  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}-\text{Ag}$  ( $\text{Bi2223}-\text{Ag}$ ) избыточные проводимость (рис. 1) и ток (рис. 2) наблюдаются при температурах  $T < T_{\text{pair}}$ , где температура  $T_{\text{pair}} \approx 200$  K больше температуры появления эффекта Нернста  $T_N \sim 140\text{--}150$  K [33] и существенно превышает температуру сверхпроводящего перехода  $T_c = 110$  K. Этот результат согласуется с наблюдением диамагнитного отклика и эффекта Нернста при  $T > T_c$  [34] и не противоречит недавним результатам фотоэмиссионной спектроскопии с высоким угловым разрешением (ARPES) для купрата  $\text{Bi2223}$  [35].



**Рис. 1.** Проводимость андреевского контакта  $\text{Bi2223}-\text{Ag}$  ( $T_c = 110$  K) при температурах  $T$ , K: 1 – 78, 2 – 95, 3 – 101, 4 – 104, 5 – 110, 6 – 122, 7 – 146. На вставке –  $R(T)$ -зависимость для  $\text{Bi2223}$

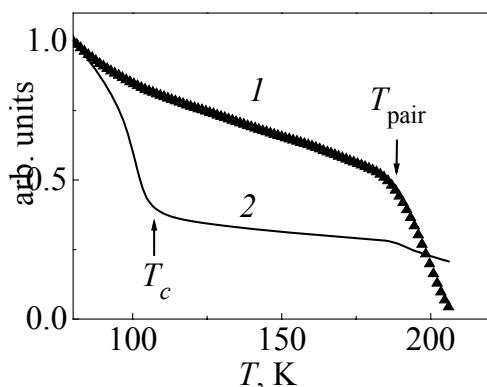


**Рис. 2.** Вольт-амперная характеристика контактов Bi2223–Ag ( $T_c = 110$  К) при температурах  $T$ , К: 1 – 77, 2 – 101, 3 – 110, 4 – 122, 5 – 146, 6 – 170, 7 – 182. На вставке – схема процесса андреевского отражения электронов (зачерненные овалы) с образованием куперовской пары и дырки (светлый овал)

### Эксперимент

Исходный керамический порошок  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}$  (Bi2223) приготавливали по стандартной керамической технологии методом термофазной диффузии. Из полученного порошка под давлением 30–60 kbar прессовали пластинки размерами  $0.5 \times 4 \times 15$  mm. Их отжигали при температуре  $T = 855^\circ\text{C}$  в течение 24 h, а далее выдерживали при  $T = 830^\circ\text{C}$  в течение 8 h. В результате пластинки приобретали крупнозернистую структуру с размерами микрокристаллов Bi2223  $d = 10\text{--}15$   $\mu\text{m}$ , ориентированных преимущественно в плоскости  $ab$ . Вклад межзеренных границ в сопротивление пластинки был пренебрежимо мал, о чем свидетельствует отсутствие размытия «хвоста»  $R(T)$ -перехода пластинки при  $T \approx T_c$  (вставка на рис. 1). Для измерения  $R(T)$ -зависимости пластинок использовали стандартную четырехзондовую схему, переходное сопротивление контактных площадок составляло  $10^{-3}$   $\Omega$ , что на два порядка меньше, чем сопротивление пластинок. Критическую температуру  $T_c$  определяли посередине  $R(T)$ -зависимости сверхпроводящего перехода купрата. Она составляла 110 К, что соответствует критической температуре Bi2223 при оптимальной концентрации добавленных носителей [35].

Контакты Шарвина создавали по методу «мягкого контакта» [32] регулируемым касанием острия Ag поверхности микрокристалла Bi2223. Радиус закругления острия Ag был  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ , что намного меньше размеров микрокристаллов в пластинках ( $\sim 10$   $\mu\text{m}$ ). Отбирали микроконтакты с малым параметром  $Z \ll 1$  теории [38], что, как показано в обзоре [30], возможно в контактах с металлооксидами (см. [32,36]). Отсутствие эффектов перегрева контактов показывает сравнение температурной зависимости проводимости контакта, измеренной при смещении  $V = 0.01$  mV, с зависимостью избыточного тока  $I_{\text{exc}}(T)$ , найденной при смещении  $V = 200$  mV (рис. 3). При измерении проводимости при предельно малых токах выделением мощности на контакте можно пренебречь. Тем не менее резкое падение избыточного тока



**Рис. 3.** Температурная зависимость избыточного тока  $I_{\text{ex}}$  при  $V \sim 200$  mV (кривая 1) и проводимости контакта  $dI/dV$  при  $V = 0.01$  V (кривая 2)

наблюдается в том же температурном интервале  $T \approx 180\text{--}200$  K, где уменьшается проводимость контакта, что и доказывает незначительное влияние тепловых эффектов на исследуемые характеристики контактов.

### Обсуждение

Для андреевских контактов с купратом Bi2223 баллистического режима удалось добиться использованием «мягкого касания» [32]. Характер динамической проводимости  $dI/dV$  андреевского контакта (см. рис. 1) хорошо согласуется с  $d$ -волновой симметрией параметра порядка [37] при инжекции носителей в направлении [100] плоскости  $\text{CuO}_2$  и параметре  $\Delta(0) \approx 40\text{--}50$  meV, причем температурная зависимость  $\Delta(T)$  соответствует формуле БКШ. Особенности спектра при  $eV = 40\text{--}50$  meV (рис. 1), по данным ARPES [35], соответствуют энергетической щели «внешних» плоскостей  $\text{CuO}_2$  Bi2223. В андреевском спектре наблюдается также особенность (пик вниз) при  $60\text{--}65$  meV, что согласно [35] может соответствовать энергетической щели для «внутренней» плоскости  $\text{CuO}_2$ .

Отметим, что в работах [36] и [38] для контактов Bi2223–Au согласование формы проводимости контакта с теорией достигалось для комбинированного  $(s+d)$ -параметра порядка. В нашем случае проводимость контактов Bi2223–Ag (см. рис. 1) соответствует  $d$ -волновой симметрии параметра порядка Bi2223. Согласно [39] возможно сохранение избыточной проводимости андреевских контактов при  $T > T_c$ , если псевдощель обусловлена некогерентными по фазе куперовскими парами. Такие изменения наблюдались ранее, но только в малой окрестности  $T_c$  на точечных контактах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{--Au}$  [40] и на контактах Джозефсона [41]. Однако оба эффекта [40,41] удалось объяснить в рамках модели гауссовских флуктуаций [42]. Реализация баллистического режима в контактах, приготовленных по технологии «мягкого касания» [32], позволила показать существование сверхпроводящих корреляций (реальных куперовских пар) в существенно более широком температурном интервале  $T_c < T < (T_{\text{pair}} \approx 200 \text{ K})$ .

Отметим, что в работе [26] температура раскрытия «малой» псевдощели, найденная методом ядерного магнитного резонанса на меди, для оптимально допированного купрата  $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6(\text{F}_{0.6}\text{O}_{0.4})_2$  (2223) оказалась порядка 170 K

(при  $T_c = 120$  К), что близко к значению  $T_{\text{pair}} = 180\text{--}200$  К, полученному из температурной зависимости избыточного тока (рис. 3). Тогда при такой концентрации носителей псевдощель, определяемая по  $^{63}\text{Cu}$ -спектру ЯМР, непосредственно связана с образованием куперовских пар. Значительное расхождение между  $T_c^{\text{max}}$  и действительной температурой сверхпроводящего перехода  $T_c$  в купратах может быть следствием существования конкурирующего параметра порядка, который генерирует «нормальную» псевдощель в антидиагональных направлениях (см. работы по ARPES [35,28], СТМ [27] и рассеянию нейтронов [43]).

### Заключение

Таким образом, обнаружение избыточного тока вольт-амперных характеристик андреевских контактов (рис. 3)  $\text{Bi2223-Ag}$  при температуре  $T \leq 200$  К, значительно превышающей  $T_c$ , показывает, что в купрате  $\text{Bi2223}$  существуют куперовские пары с некоррелированными фазами параметра порядка, что препятствует возникновению конденсата пар [39]. Поэтому температуру ( $T_{\text{pair}} \sim 200$  К)  $= T_c^{\text{max}}$  можно считать «предельной» для возможной реализации сверхпроводящего состояния в купратах. Близкая оценка температуры  $T_c^{\text{max}}$  получена из оптических измерений для YBCO ( $T_c^{\text{max}} \sim 180$  К, [7]), данных ARPES для  $\text{Bi2212}$  ( $T_c^{\text{max}} \sim 150\text{--}180$  К, [27]), а также из  $\mu$ -мезонной спектроскопии  $\text{Bi2212}$  [44,45].

1. M.R. Norman, D. Pines, C. Kallin, Adv. Phys. **54**, 715 (2005).
2. A. Damascelli, Z. Hussain, Z.-X. Shen, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
3. S. Hüfner, M.A. Hossain, A. Damascelli, G.A. Sawatzky, Rep. Prog. Phys. **71**, 062501 (2008).
4. Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, and C. Renner, Rev. Mod. Phys. **79**, 353 (2007).
5. V.J. Emery, S.A. Kivelson, Nature **374**, 434 (1995).
6. T. Senthil and Patrick A. Lee, Phys. Rev. **B79**, 245116 (2009).
7. A. Dubroka, M. Rössle, K.W. Kim, V.K. Malik, D. Munzar, D.N. Basov, A. Schafgans, S.J. Moon, C.T. Lin, D. Haug, V. Hinkov, B. Keimer, Th. Wolf, J.G. Storey, J.L. Tallon, and C. Bernhard, Phys. Rev. Lett. **106**, 047006 (2011).
8. P.A. Lee, N. Nagaosa, and X.G. Wen, Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006).
9. Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов, Электронная структура соединений с сильными корреляциями, Ижевский институт компьютерных исследований, Москва–Ижевск (2008).
10. A.S. Alexandrov, A.F. Andreev, Europhys. Lett. **54**, 373 (2001).
11. I. Martin, C. Panagopoulos, Europhys. Lett. **91**, 67001 (2010).
12. M. Vojta, Adv. Phys. **58**, 564 (2009).
13. M. Hücker, M. v. Zimmermann, G.D. Gu, Z.J. Xu, J.S. Wen, Guangyong Xu, H.J. Kang, A. Zheludev, and J.M. Tranquada, Phys. Rev. **B83**, 104506 (2011).

14. S.I. Matveenko, S.I. Mukhin, F.V. Kusmartsev, arXiv: 1111.4139.
15. Rui-Hua He, M. Hashimoto, H. Karapetyan, J.D. Koralek, J.P. Hinton, J.P. Testaud, V. Nathan, Y. Yoshida, Hong Yao, K. Tanaka, W. Meevasana, R.G. Moore, D.H. Lu, S.-K. Mo, M. Ishikado, H. Eisaki, Z. Hussain, T.P. Devereaux, S.A. Kivelson, J. Orenstein, A. Kapitulnik, Z.-X. Shen, *Science* **331**, 1579 (2011).
16. J.-H. Ma, Z.-H. Pan, F.C. Niestemski, M. Neupane, Y.-M. Xu, P. Richard, K. Nakayama, T. Sato, T. Takahashi, H.-Q. Luo, L. Fang, H.-H. Wen, Ziqiang Wang, H. Ding, and V. Madhavan, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 207002 (2008).
17. М.В. Садовский, УФН **171**, 539 (2001).
18. J.A. Rosen, R. Comin, G. Levy, D. Fournier, Z.-H. Zhu, B. Ludbrook, C.N. Veenstra, D. Wong, P. Dosanjh, Y. Yoshida, H. Eisaki, L. Petaccia, and A. Damascelli, arXiv: 1111.2673.
19. E.H. da Silva Neto, Colin V. Parker, Pegor Aynajian, Aakash Pushp, and Ali Yazdani Jinsheng Wen, Zhijun Xu, and Genda Gu, arXiv: 1111.2564.
20. Y. Kohsaka, C. Taylor, P. Wahl, A. Schmidt, Jinhwan Lee, K. Fujita, J.W. Alldredge, K. McElroy, Jinho Lee, H. Eisaki, S. Uchida, D.-H. Lee, J.C. Davis, *Nature* **454**, 1072 (2008).
21. M.J. Lawler, K. Fujita, Jinhwan Lee, A.R. Schmidt, Y. Kohsaka, Chung Koo Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis, J.P. Sethna, and Eun-Ah Kim, *Nature* **466**, 347 (2010).
22. A. Mesaros, K. Fujita, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis, S. Sachdev, J. Zaanen, M.J. Lawler, and Eun-Ah Kim, *Science* **333**, 426 (2011).
23. E. Fradkin, S.A. Kivelson, M.J. Lawler, J.P. Eisenstein, A.P. Mackenzie, *Annual Reviews of Condensed Matter Physics* **1**, 153 (2010).
24. A.R. Schmidt, K. Fujita, E.-A. Kim, M.J. Lawler, H. Eisaki, S. Uchida, D.-H. Lee, and J.C. Davis, *New J. Phys.* **13**, 065014 (2011).
25. I. Zeljkovic, E.J. Main, T.L. Williams, M.C. Boyer, Kamalesh Chatterjee, W.D. Wise, Takeshi Kondo, T. Takeuchi, Hiroshi Ikuta, G.D. Gu, E.W. Hudson, J.E. Hoffman, arXiv: 1104.4342.
26. S. Shimizu, Shinichiro Tabata, Hidekazu Mukuda, Yoshio Kitaoka, Parasharam M. Shirage, Hijiri Kito, and Akira Iyo, *Phys. Rev.* **B83**, 214514 (2011).
27. T. Kondo, Yoichiro Hamaya, Ari D. Palczewski, Tsunehiro Takeuchi, J.S. Wen, Z.J. Xu, Genda Gu, Jörg Schmalian, and Adam Kaminski, *Nature Phys.* **7**, 21 (2011).
28. Y. Okada, T. Kawaguchi, M. Ohkawa, K. Ishizaka, T. Takeuchi, S. Shin, and H. Ikuta, *Phys. Rev.* **B83**, 104502 (2011).
29. А.Ф. Андреев, ЖЭТФ **46**, 1823 (1964) [*Sov. Phys.-JETP* **19**, 1228 (1964)].
30. G. Deutscher, *Nature* **397**, 410 (1999).
31. В.М. Свистунов, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, И. Хатта, Письма в ЖЭТФ **71**, 418 (2000).
32. D. Daghero and R.S. Gonnelli, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 043001 (2010).
33. Y. Wang, L. Li, N.P. Ong, *Phys. Rev.* **B73**, 024510 (2006).
34. Lu Li, Yayu Wang, Seiki Komiyama, Shimpei Ono, Yoichi Ando, G.D. Gu, and N.P. Ong, *Phys. Rev.* **B81**, 054510 (2010).
35. S. Ideta, K. Takashima, M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Anzai, T. Fujita, Y. Nakashima, A. Ino, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Ono, M. Kubota,

- D.H. Lu, Z.-X. Shen, K.M. Kojima, S. Uchida*, Phys. Rev. Lett. **104**, 227001 (2010).
36. *R.S. Gonnelli, A. Calzolari, D. Daghero, L. Natale, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, M. Ferretti*, Eur. Phys. J. **B22**, 411 (2001).
37. *Y. Tanaka, S. Kashiwaya*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3451 (1995).
38. *J.Y.T. Wei, N.-C. Yeh, D.F. Garrigus, M. Strasik*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2542 (1998).
39. *Han-Yong Choi, Yunkyu Bang, and David K. Campbell*, Phys. Rev. **B61**, 9748 (2000).
40. *Hyun-Sik Chang, Hu-Jong Lee, and Migaku Oda*, Phys. Rev. **B64**, 134504 (2001).
41. *N. Bergeal, J. Lesueur, M. Aprili, G. Faini, J.P. Contour, and B. Leridon*, Nature Physics **4**, 608 (2008).
42. *A. Larkin, A. Varlamov*, Theory of Fluctuations in Superconductors, Oxford University Press, Oxford (2005).
43. *D. Haug, V. Hinkov, Y. Sidis, P. Bourges, N.B. Christensen, A. Ivanov, T. Keller, C.T. Lin and B. Keimer*, New J. Phys. **12**, 105006 (2010).
44. *R. Khasanov, Takeshi Kondo, S. Strässle, D.O.G. Heron, A. Kaminski, H. Keller, S.L. Lee, and Tsunehiro Takeuchi*, Phys. Rev. Lett. **101**, 227002 (2008).
45. *J.E. Sonier*, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 203202 (2010).

*S.L. Sidorov, A.I. Dyachenko, V.Yu. Tarenkov, V.F. Zavodovskii*

## DEMONSTRATION OF SUPERCONDUCTING FLUCTUATIONS IN CHARACTERISTICS OF ANDREEV CONTACTS IN Bi2223–Ag AT $T > T_c$

The most problematic issue of the physics of high-temperature superconductivity is the nature of the pseudogap  $\Delta_{PG}$  in electron spectrum of cuprates. In Brillouin zone, the pseudogap  $\Delta_{PG}(\mathbf{k})$  is localized in the neighborhood of the points  $\mathbf{k} = (0, \pm\pi/a_0), (\pm\pi/a_0, 0)$  where  $a_0$  is the lattice constant in the  $\text{CuO}_2$  plane. Within the same area, the energy gap of Cooper pairs  $\Delta(\mathbf{k})$  achieves the maximum. As a result, intrinsic bond can appear between two order parameters. The bond does not reduce to competition for the same areas of the Fermi surface. The solution of this problem requires experiments that are sensitive to the phase of the order parameter of a superconductor. One of these methods is Andreev reflection in normal metal–superconductor contacts, being immediately determined by the existence of Cooper pairs. At Andreev reflection, an electron injected from metal N to superconductor S forms Cooper pair in the neighborhood of NS boundary. The pair goes to condensate and a hole is reflected to the normal metal. Counter-flow of holes results in increase in the current through the contact in comparison to the current in the normal state (excess current). A singularity of conductivity of the contact  $dI/dV$  at  $V \approx \Delta(T)/e$  allows estimation of the value and the symmetry of the energy gap  $\Delta(\mathbf{k})$ . It is demonstrated in the present paper that excess conductivity and current are observed in Andreev contacts  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O–Ag}$  (Bi2223–Ag) at the temperatures  $T < T_{\text{pair}}$  where  $T_{\text{pair}}$  is above  $T_0 \sim 140\text{--}150$  K (that is the temperature of Nernst effect appearance) and substantially exceeds the temperature of superconducting transition  $T_c \approx 110$  K. This result agrees with detection of diamagnetic response and Nernst effect and does not contradict to recent results of photoemission spectroscopy with high angle resolution (ARPES) for Bi2223 cuprate.

**Keywords:** andreev spectroscopy, energy gap, excess current

**Fig. 1.** Conductivity of Andreev contact Bi2223–Ag ( $T_c = 110$  K) at the temperatures  $T$ , K: 1 – 78, 2 – 95, 3 – 101, 4 – 104, 5 – 110, 6 – 122, 7 – 146. On the insertion –  $R(T)$  dependence for Bi2223

**Fig. 2.** Current-voltage characteristic of contacts Bi2223–Ag ( $T_c = 110$  K) at the temperatures  $T$ , K: 1 – 77, 2 – 101, 3 – 110, 4 – 122, 5 – 146, 6 – 170, 7 – 182. On the insertion – a chart of process of Andreev reflection of electrons (filled mugs) with formation of Cooper pair and hole (empty group)

**Fig. 3.** Temperature dependence of excess current  $I_{\text{exc}}$  (at  $V \sim 200$  mV) (curve 1) and conductivity of contact  $dI/dV$  (at  $V = 0.01$  V) (curve 2)

PACS: 61.72.Ff, 61.72.Lk, 62.20.Fe, 81.40.Ef

В.И. Соколенко, А.В. Мац, В.А. Мац

## МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЯ И ЦИРКОНИЙ-НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ

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

Статья поступила в редакцию 18 сентября 2012 года

*В цирконии и его сплавах с ниобием путем холодной прокатки сформировано наноструктурное состояние с оптимальной конфигурацией замкнутых границ и определены механические характеристики исследуемых материалов. Приведены результаты испытаний на растяжение и данные микротвердости образцов из Zr и сплавов Zr–1% Nb и Zr–2.5% Nb в исходном состоянии и после прокатки при 293 K на степень  $\varepsilon = 3.9$ . Полученное наноструктурное состояние в каждом материале обеспечивает наряду с высокой прочностью достаточный запас пластичности. В связи с этим в работе рассматривались не только дислокационно-дисклинационные механизмы формирования наноструктуры, но и особенности пластического течения с эволюцией наноструктуры при растяжении в диапазоне равномерной деформации.*

**Ключевые слова:** цирконий, прокатка, наноструктура, сплав, механические свойства

*У Zr і сплавах Zr–1% Nb і Zr–2.5% Nb шляхом холодної прокатки сформовано наноструктурний стан з оптимальною конфігурацією замкнутих меж і визначено механічні характеристики. Представлено результати випробувань на розтягування й дані мікротвердості зразків у вихідному стані й після прокатки при 293 K на ступінь  $\varepsilon = 3.9$ . Отриманий наноструктурний стан в досліджених матеріалах забезпечує разом з високою міцністю достатній запас пластичності. У роботі розглядалися не лише дислокаційно-дисклінаційні механізми формування наноструктури, але й особливості пластичної течії з еволюцією наноструктури під час розтягування у діапазоні рівномірної деформації.*

**Ключові слова:** цирконій, прокатка, наноструктура, сплав, механічні властивості

В настоящее время разработан ряд эффективных методов получения кристаллических материалов с ультрамелкозернистой структурой, представляющих интерес для лабораторных исследований и промышленных разработок [1–3]. Основу самого распространенного и технологичного метода формирования наноструктурированных материалов составляет интенсивная пластическая деформация (ИПД) [3]. Применение различных тем-

пературно-силовых режимов деформирования с достижением высоких степеней обжатия позволяет создавать широкий спектр наноструктурных конфигураций, обеспечивающих конкретные структурно-чувствительные свойства. В частности, результатом деформации при низких гомологических температурах ( $T < 0.2T_{\text{melt}}$ , где  $T_{\text{melt}}$  – температура плавления) в условиях подавления термически активируемых процессов возврата при применении определенных схем ИПД является высокая концентрация большеугловых границ, представляющих собой, наряду с кристаллической, вторую структурную фазу.

Цель работы – формирование путем холодной прокатки в цирконии и его сплавах с ниобием наноструктурного состояния с максимально замкнутыми границами и определение механических характеристик исследуемых материалов. Исходным материалом для дальнейших обработок, исследований, а также получения сплава Zr–1% Nb служили отливки из Zr чистотой 99.82% (с учетом Hf и O), полученные электронно-лучевой плавкой. Остаточное электросопротивление  $\rho_{295\text{ K}}/\rho_{77\text{ K}} = 80$ . Исходным материалом сплава Zr–2.5% Nb служили заготовки, вырезанные из горячекатаных труб. Исходное состояние этого сплава представляет собой блочную структуру, трансформация которой при выбранной схеме ИПД имеет свои особенности, а конечная наноструктура отличается своими характеристиками.

Прокатку заготовок проводили при комнатной температуре со скоростью 250 mm/s. Предусматривалось охлаждение образцов и валков проточной водой или жидким азотом. Величина обжатия за один проход не превышала 1%. Большая дробность и достаточно высокая скорость прокатки, а также применение на определенных этапах очехловки заготовок обеспечивали условия неразрушения материала вплоть до максимальной ( $\varepsilon = 3.9$ ) степени обжатия.

Испытания на одноосное растяжение проводили при комнатной температуре со скоростью нагружения  $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 g.

### Результаты и их обсуждение

Тестирование структур деформации было проведено с помощью электронно-микроскопических исследований на просвет. Полученные результаты показали, что характер деформационной структуры и сплавов одинаков, поскольку при  $\varepsilon = 3.9$  формируется субмикрозернистая структура, отличающаяся только количественными параметрами (табл. 1). В таблице приведены средние значения размеров субзерен  $d$ , плотности дислокаций в них  $N_d$ , объемной концентрации границ  $s$ .

Учитывая морфологию структуры, масштабный фактор субзерен, высокую концентрацию высокоугловых границ, состояние кристаллической решетки Zr и сплавов можно трактовать как наноструктурированное. Количественные отличия структурных параметров обусловлены введением в Zr

второго элемента и различным исходным состоянием. Если для Zr и Zr–1% Nb исходной структурой является структура литья с хаотично распределенными дислокациями ( $N_d = 10^6\text{--}10^7\text{ см}^{-2}$ ), то структура образцов Zr–2.5% Nb, вырезанных из стенки канальной трубы для сравнительных исследований, носит блочный характер. Блоки неправильной формы со средним поперечным размером  $0.4\text{ }\mu\text{m}$ ,  $N_d$  в отдельных из них достигает  $3\cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}$ .

Таблица 1

Структурные параметры Zr и Zr–Nb-сплавов

Материал	$d, \text{ nm}$	$N_d, \text{ см}^{-2}$	$c, 10^{-2}$
Zr	82	$3.4\cdot 10^{10}$	4.3
Zr–1% Nb	61	$1.5\cdot 10^{11}$	3.4
Zr–2.5% Nb	92	$2.1\cdot 10^{11}$	3.7

Поскольку эволюция дислокационной структуры металлов и сплавов в процессе прокатки изучена достаточно подробно [4], особенности формирования наноструктуры в исследуемых материалах, а также действие и смена предпочтительных механизмов пластического течения рассматриваются согласно представлениям о кооперативных деформационных процессах [5,6]. Так, при последовательной деформации заготовок и литья образованию деформационных зерен предшествует интенсивное накопление дислокаций, резкое усиление их взаимодействия с формированием развитой ячеистой структуры. При достижении критических значений  $N_d$  механизм пластического течения изменяется – путем сбросообразования возникают границы, описываемые в терминах частичных дислокаций [7], и далее – фрагментация. Микрофрагментированная структура со средним размером фрагментов  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  после прокатки на 80% является результатом поворотных мод пластического течения, лимитируемых процессами поляризации дислокаций с образованием скоплений одноименных дислокаций. Формирование наноструктуры – следствие дробления фрагментов, а увеличение их разориентировок – результат сосредоточения основной массы дислокаций в их границах.

Формирование наноструктуры в твердом растворе Zr–1% Nb происходит аналогично чистому цирконию. Однако растворенные атомы Nb и их скопления, затрудняющие скольжение в действующих плоскостях в результате упругого и электрического взаимодействий с дислокациями, инициируют множественное скольжение, что приводит к формированию ячеек при меньших степенях, чем в чистом Zr.

Трансформация блочной структуры сплава Zr–2.5% Nb в процессе прокатки носит качественно иной характер вследствие неустойчивости начальной структуры. Резкая локализация деформации у исходных границ и их стыков, рассыпание последних приводят к образованию мощных дислокационных скоплений, вызывающих развороты соседних микрообластей, за-

рождение дисклинаций, формирование, размножение и ветвление границ. Результатом эволюции мультипольных конфигураций последних является наноструктурированное состояние. Видно, что при отсутствии ячеистой фрагментации начало массовой фрагментации смещено в область более высоких степеней деформации. В результате при  $\varepsilon = 3.9$  фиксируется отличная по параметрам структура. Иными словами, ячеистая структура облегчает прохождение дисклинаций и усиливает турбулентность последующей деформации.

Можно констатировать, что выбранный температурно-силовой режим прокатки обеспечил наиболее благоприятные условия для создания равномерно распределенных субмикронеоднородностей строения с высокой плотностью границ, оптимальной их конфигурацией и наноразмерным масштабом.

Об изменении механических свойств, а также о степени деформационного упрочнения целесообразно судить по данным кратковременных испытаний на растяжение. По значению микротвердости  $N_d$  судят о прочности в конкретном микрообъеме, а разброс  $N_d$  при статистическом наборе измерений свидетельствует о степени неоднородности распределения дефектов в решетке. В табл. 2 приведены средние  $\bar{H}_\mu$ , минимальные  $H_\mu^{\min}$  и максимальные  $H_\mu^{\max}$  значения микротвердости, предел пропорциональности  $\sigma_0$ , условный предел текучести  $\sigma_{0.2}$ , предел прочности  $\sigma_s$ , истинная прочность  $\sigma_d$ , а также равномерное относительное  $\varepsilon$  и общее  $\varepsilon_0$  удлинение.

Таблица 2

Механические характеристики Zr и Zr–Nb-сплавов

Материал и его состояние	$\bar{H}_\mu$	$H_\mu^{\min}$	$H_\mu^{\max}$	$\sigma_0$	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_s$	$\sigma_d$	$\varepsilon$	$\varepsilon_0$
	МПа							%	
Zr Исходное состояние	1110	1080	1140	170	180	255	330	18	22
	Деформация до $\varepsilon = 3.9$	2150	1890	2420	600	650	810	1090	8
Zr–1% Nb Исходное состояние	1370	1220	1510	310	320	380	580	15	22
	Деформация до $\varepsilon = 3.9$	2520	2060	3170	640	670	830	880	7
Zr–2.5% Nb Исходное состояние	1690	1570	1800	320	330	550	870	12	17
	Деформация до $\varepsilon = 3.9$	2520	2300	2710	770	850	1050	1120	7

Видно, что прокатка с формированием наноструктуры приводит к резко-му упрочнению. Увеличение предела текучести может достигать 350%, а микротвердости – 200%. Рост прочностных характеристик и механическое поведение при растяжении обусловлены высокой концентрацией плоских дефектов и их доминирующим вкладом в сопротивление течению. Специфика развития процессов при растяжении наноструктурированных объектов находит отражение в изменении характера кривых растяжения. Для исходных образцов кривые напряжение–деформация описываются зависимостью  $\sigma = A + \exp \sqrt{\epsilon}$  аналогично закону накопления дислокаций при нарастании напряжения [8] ( $A = 1-3$  – постоянная, зависящая от состояния решетки). Для прокатанных образцов  $\sigma = B\epsilon^{1/2}$ , где  $B \geq 10$  и зависит от мощности границ и их чувствительности к внешнему нагружению.

В литературе [3,9] механизмы пластического течения при растяжении наноструктурных материалов связывались с развитием внутризеренного скольжения, зернограничного проскальзывания, миграции границ зерен. Эти процессы являлись ответственными за высокие прочностные характеристики, низкое деформационное упрочнение, высокую, в отдельных случаях, пластичность. Отмечалось, что внутризеренное скольжение дает основной вклад в деформацию. В нашем случае наблюдается резкое упрочнение и отсутствие стадии, связанной с динамическим возвратом. Поэтому аспекты пластичности рассматривались в ориентации на границы как структурные элементы деформации, являющиеся «мягкой» фазой [9] в двухфазном агрегате, которым есть наноструктурный материал. Действительно, при растяжении образцов Zr–1% Nb деформация осуществляется за счет движения дислокаций внутри границ, так как на начальном этапе (до  $\epsilon = 2\%$ ) с большим коэффициентом упрочнения  $N_d$  в теле зерен практически не изменяется.

Дальнейшая деформация с плавно возрастающей нагрузкой сопровождается резко усиливающейся неустойчивостью наносостояния. Рассыпание малоугловых границ, увеличение количества решеточных дислокаций и их поляризация обуславливают интенсивный рост внутризеренных напряжений в локальных микрообъемах. Ограниченная при низких температурах емкость границ как стоков для дислокаций, возрастание мощности дислокационных зарядов приводят к частичному или полному разрушению большеугловых границ. На их месте формируется новая, подстраивающаяся к растягивающим напряжениям, полосчатая структура. Наконец, накопление структурных несоответствий приводит к макролокализации деформации. Небольшое различие между  $\sigma_s$  и  $\sigma_d$  при значительном запасе пластичности свидетельствует о высокой степени однородности исходной наноструктуры.

### Заключение

Проведенные в работе исследования показали возможность создания в промышленных Zr–Nb-сплавах наноструктурного состояния с применением определенных режимов прокатки, не допускающих образования и раскры-

тия трещин и нарушения сплошности материала. Кинетика формирования основной массы границ носит дисклинационный характер, а не является результатом динамической полигонизации и рекристаллизации. Сопротивление пластической деформации определяется количеством, конфигурацией, мощностью и характером деформационных границ. Эффект общего повышения комплекса механических свойств при получении нанозерна, уменьшение склонности к хрупкому разрушению существенны при формировании высокопрочного состояния.

Работа выполнена в рамках проекта № 10-08-12(У), финансируемого по итогам конкурса НАН Украины и РФФИ.

1. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик, Ультрадисперсные металлические среды, Атомиздат, Москва (1977).
2. R.W. Siegel, Ann. Rev. Mater. **21**, 559 (1991).
3. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (1984).
4. И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, В.К. Аксенов, Металлофизика **2**, № 2, 49 (1980).
5. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
6. В.А. Лихачев, В.Е. Панин, Е.Э. Засимчук и др., Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации, Наукова думка, Киев (1989).
7. В.И. Владимиров, А.Е. Романов, Дисклинации в кристаллах, Наука, Ленинград (1986).
8. В.С. Иванова, Л.К. Гордиенко, В.Н. Геманов и др., Роль дислокаций в упрочнении и разрушении металлов, Наука, Москва (1965).
9. Г.А. Малыгин, ФТТ **49**, 961 (2007).

*V.I. Sokolenko, A.V. Mats, V.A. Mats*

## MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE NANOSTRUCTURED ZIRCONIUM AND ZIRCONIUM-NIOBIUM ALLOYS

The work is aimed at formation of a nanostructural state with optimal configuration of contour boundaries in zirconium and Zr–Nb alloys by cold rolling and estimation of mechanical characteristics of the tested materials. The results of the tensile tests and microhardness measurements of the Zr, Zr–1%Nb, Zr–2.5%Nb samples before and after rolling at 293 K to the degree of  $\varepsilon=3.9$  are given. The obtained nanostructural state provides sufficient degree of plasticity combined with high strength in every material. Thus, the work considered not only dislocation and disclination mechanisms of nanostructure formation but peculiarities of plastic flow with nanostructure evolution at tension within the range of uniform deformation.

The tests have demonstrated a possibility of creation of a nanostructural state in industrial Zr–Nb alloys with using a certain mode of rolling that does not allow crack formation and fracture of the material.

The kinetics of formation of the majority of boundaries is mostly of dislocation nature, not the result of dynamic polygonization and recrystallization. The resistance to plastic deformation is determined by amount, energy and nature of deformation boundaries. The effect of the general increase in mechanical characteristics in the course of nanograin formation reduces the level of brittle fracture more than in the case of high-strength state.

**Keywords:** zirconium, rolling, nanostructure, alloy, mechanical properties

PACS: 62.20.Fe

В.В. Калиновский, Л.А. Чиркина, М.Б. Лазарева, В.С. Оковит,  
В.И. Соколенко, П.А. Хаймович, А.В. Мац

## ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ В УСЛОВИЯХ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 77–800 К

ННЦ «ХФТИ», Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий  
ул. Академическая 1, г. Харьков, 61108, Украина

Статья поступила в редакцию 10 октября 2012 года

*Исследовано влияние деформации методом квазигидроэкструзии с противодавлением (КГЭП) (25%) при 77 и 300 К на характеристики макро- и микротекучности титана марки ВТ1-0 в области 77–800 К. Показано, что КГЭП снижает энергию дефекта упаковки и существенно повышает прочностные характеристики титана. Методом измерения амплитудной зависимости внутреннего трения установлено, что после КГЭП резко увеличиваются параметры микротекучности  $\tau_{br}$  и  $\tau_{start}$  по сравнению с исходным состоянием. Температура КГЭП не влияет на степень повышения макро- и микротекучности. Обсуждаются возможные причины особенностей пластического течения титана после деформации в условиях всестороннего сжатия.*

**Ключевые слова:** титан, деформация, всестороннее сжатие, прочность, пластичность, параметры микропластичности, электросопротивление, энергия дефектов упаковки

*Досліджено вплив деформації методом квазігідроекструзії з протитиском (КГЕП) (25%) при 77 і 300 К на характеристики макро- й мікротекучості титану марки ВТ1-0 в області 77–800 К. Показано, що КГЕП знижує енергію дефекту пакування й істотно підвищує міцнісні характеристики титану. Методом вимірювання амплітудної залежності внутрішнього тертя встановлено, що після КГЕП різко збільшуються параметри мікротекучості  $\tau_{br}$  і  $\tau_{start}$  у порівнянні з вихідним станом. Температура КГЕП не впливає на ступінь підвищення макро- й мікротекучості. Обговорюються можливі причини особливостей пластичної течії титану після деформації в умовах всебічного стиснення.*

**Ключові слова:** титан, деформація, всебічне стиснення, міцність, пластичність, параметри мікропластичності, електроопір, енергія дефектів пакування

### Введение

Титан и его сплавы, обладая уникальным сочетанием физико-механических свойств (низкая плотность, высокая прочность и пластичность, коррозионная стойкость во многих агрессивных средах), находят широкое применение как перспективные конструкционные материалы в аэрокосмической технике, химическом машиностроении, медицине и ядерной энергетике [1].

Важной особенностью титана является возможность реализовать пластическое деформирование без нарушения сплошности материала в широкой области температур, включая низкие температуры. Это возможно за счет активного развития как скольжения, так и двойникования [2]. Кроме того, двойникование является одним из способов измельчения структуры титана [2–4].

Для получения титана с высокими физико-механическими свойствами наиболее широко используют разные методы интенсивной пластической деформации, например равноканальное угловое прессование, экструзию с кручением, криомеханическую обработку [5,6], КГЭП или барокриодеформирование [7]. В процессе КГЭП пластическое деформирование осуществляется в области 77–300 К путем создания больших (до ~ 22 kbar) давлений в закрытом объеме и последующего продавливания материала через матрицу посредством промежуточной твердой среды (индия), пластичной при температуре деформирования. Такой способ деформации позволяет добиться максимального диспергирования структуры, что приводит к существенному повышению прочностных свойств материала [8–10].

Целью настоящей работы является исследование физико-механических свойств в области 77–800 К титана марки ВТ1-0 после КГЭП при разных температурах.

### Материал и методика исследования

Исследовали технически чистый титан марки ВТ1-0 в трех структурных состояниях: исходном (состояние поставки – лист) и после КГЭП на 25% при 77 и 300 К. В процессе КГЭП титан деформируется в условиях всестороннего сжатия под давлением 22 kbar при 77 К и 12 kbar при 300 К; противодействие при этом составляет соответственно 5.5 и 4 kbar. Приложение противодействия позволяет проводить деформирование материала при более высоком уровне сил всестороннего сжатия по сравнению с обычным квазигидроэкструдированием, снижать вероятность нарушения сплошности материала в очаге деформации и формировать более однородную по объему структуру.

Электронно-микроскопические исследования титана в исходном состоянии и после КГЭП при 77 и 300 К проводили на электронном микроскопе ЭМВ-100БР. Металлографические исследования осуществляли с помощью веб-камеры, соединенной с оптической системой микротвердомера ПМТ-3.

Контроль физико-механических свойств в области 77–800 К титана в исходном состоянии и после КГЭП при 77 и 300 К осуществляли путем измерения механических свойств, модуля сдвига  $G$ , амплитудной зависимости

внутреннего трения  $\delta(\gamma)$  и относительного удельного электросопротивления  $\rho_{77\text{K}}/\rho_{300\text{K}}$ . Механические характеристики определяли в условиях активного растяжения со скоростью  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Величину  $G$  и зависимость  $\delta(\gamma)$  измеряли на обратном крутильном маятнике [11] на частоте  $\sim 0.4 \text{ Hz}$  в вакууме  $10^{-3} \text{ torr}$ . Модуль сдвига определяли в амплитудно-независимой области. Амплитуда деформации при измерении модуля сдвига составляла  $10^{-5}$ . Измерения зависимости  $\delta(\gamma)$  выполняли в диапазоне амплитуд  $6 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$ , по полученным данным проводили расчет напряжений отрыва дислокаций от точек закрепления  $\tau_{\text{br}}$  и стартовых напряжений работы источников Франка–Рида  $\tau_{\text{start}}$  по формулам [12]:

$$\tau_{\text{br}} = \gamma'_{\text{cr}} G, \quad (1)$$

$$\tau_{\text{start}} = \gamma''_{\text{cr}} G, \quad (2)$$

где  $\gamma'_{\text{cr}}$ ,  $\gamma''_{\text{cr}}$  – амплитуды деформации сдвига соответственно для напряжения отрыва дислокаций от точек закрепления и стартового напряжения работы источников Франка–Рида. Величины  $\gamma'_{\text{cr}}$  и  $\gamma''_{\text{cr}}$  определяли из зависимости  $\delta(\gamma)$ ;  $G$  – модуль сдвига при температуре измерения  $\delta(\gamma)$ .

Относительное удельное электросопротивление  $\rho_{77\text{K}}/\rho_{300\text{K}}$  образцов титана в разных структурных состояниях измеряли при 77 и 300 К потенциометрическим методом.

## Результаты и их обсуждение

### Микроструктура

Изучение микроструктуры ВТ1-0 в исходном состоянии показало, что материал в состоянии поставки представляет собой поликристалл с равноосными зёрнами с большим разбросом по размерам (от 7 до 75  $\mu\text{m}$ ), с максимумом статистического распределения размеров зёрен, соответствующим 22  $\mu\text{m}$  (рис. 1).

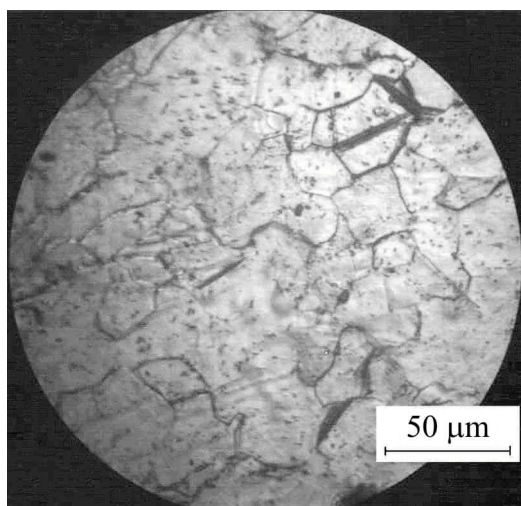


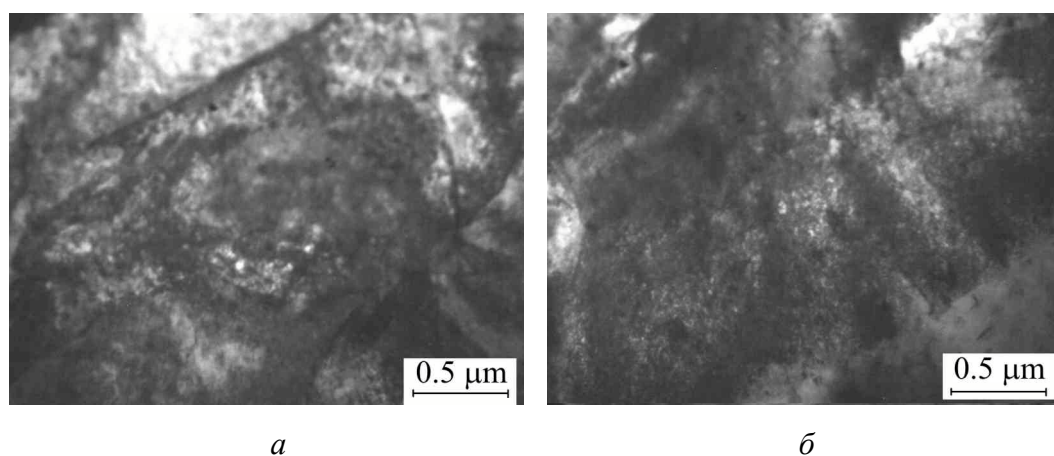
Рис. 1. Структура титана в исходном состоянии

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют, что исходное состояние характеризуется хаотичным распределением дислокаций с редкими скоплениями без признаков термического возврата. Средняя плотность дислокаций  $N_d$  по объёму составляет  $1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

В результате КГЭП при 300 К отмечается высокая степень неоднородности накопления дефектов как

от зерна к зерну, так и в теле одного зерна, т.е. достаточно резкая ориентационная зависимость пластического течения элементов субструктуры по отношению к оси продавливания. Доминирующим типом дефектов являются протяженные скопления дислокаций одного знака со средней плотностью  $3.8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Наблюдаются редкие, в том числе оборванные, границы. Дислокационные скопления различной концентрации распределены в теле зерен неоднородно (рис. 2,а).

Понижение температуры КГЭП до 77 К приводит к более интенсивному накоплению дислокаций и их активной поляризации. Плотность дислокаций в скоплениях достигает  $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . В отдельных зернах образуются двойниковые прослойки, активное двойникование не наблюдается (рис. 2,б).



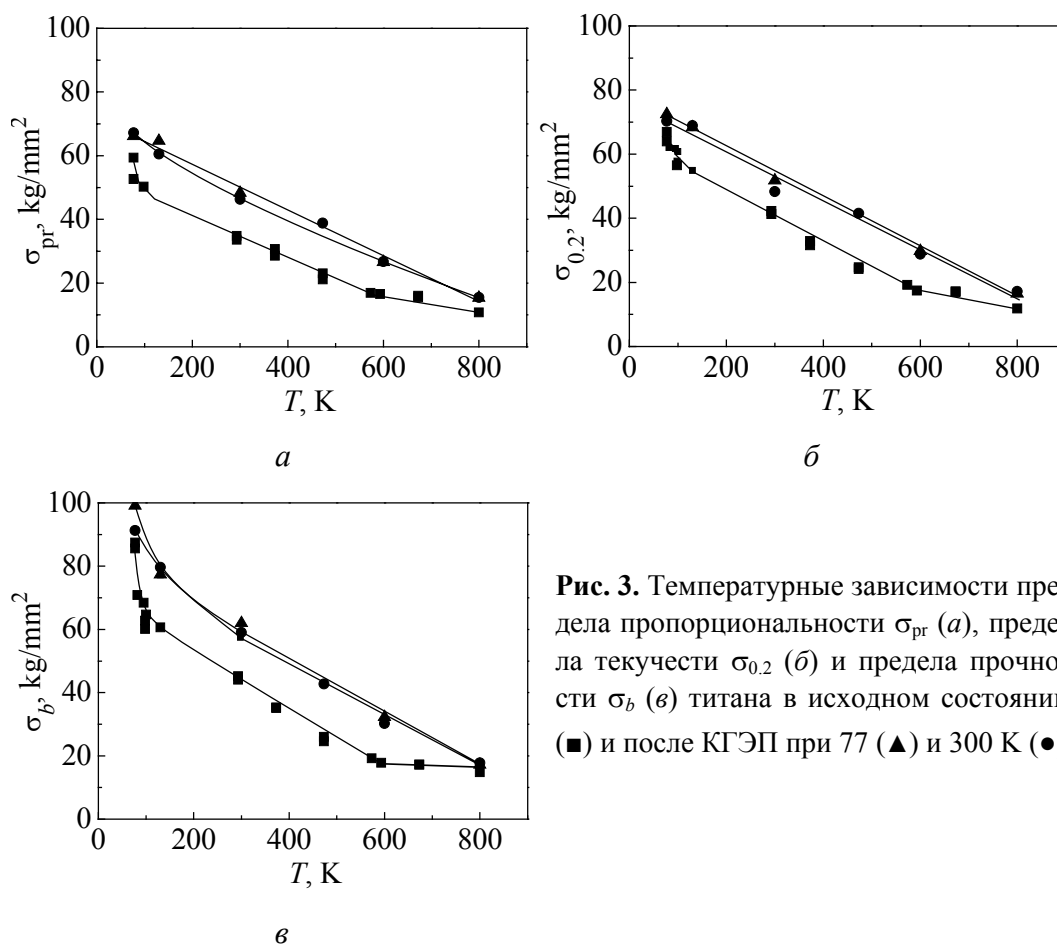
**Рис. 2.** Микроструктура титана после КГЭП при 300 (а) и 77 К (б)

Плотность хаотично расположенных слабовзаимодействующих дислокаций после КГЭП при обоих значениях температуры составляет  $(2.2\text{--}2.5) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Из сопоставления структуры титана после КГЭП при 77 и 300 К следует, что роль температуры деформации проявляется в основном в формировании более мощных дислокационных зарядов и несколько более высокой их концентрации после КГЭП при 77 К. Отсутствие интенсивного двойникования при низкотемпературном деформировании в процессе КГЭП при 77 К не характерно для титана, пластическая деформация которого путем двойникования активизируется при понижении температуры в условиях растяжения или сжатия, т.е. при наличии одноосного нагружения [3,6,13]. Возможно, подавление двойникования в процессе КГЭП обусловлено наличием всестороннего сжатия высокого уровня, которое практически нивелирует роль температуры деформации в развитии двойникования.

### *Механические характеристики*

На рис. 3 приведены температурные зависимости предела пропорциональности  $\sigma_{\text{пр}}$  (рис. 3,а), предела текучести  $\sigma_{0.2}$  (рис. 3,б) и предела прочности  $\sigma_b$  (рис. 3,в) для всех рассматриваемых состояний титана.



**Рис. 3.** Температурные зависимости предела пропорциональности  $\sigma_{\text{пр}}$  (*a*), предела текучести  $\sigma_{0.2}$  (*б*) и предела прочности  $\sigma_b$  (*в*) титана в исходном состоянии (■) и после КГЭП при 77 (▲) и 300 К (●)

Для исходного состояния титана наблюдаются три температурные области (77–130, 130–600 и 600–800 К), в которых характер пластического течения материала различен (рис. 3). В первой области повышение температуры деформирования приводит к резкому понижению всех прочностных характеристик. Для области 130–600 К характерна линейная зависимость, убывающая с ростом температуры. В области 600–800 К наблюдается атермический характер всех прочностных параметров. Температура перехода термоактивируемого пластического течения к атермическому  $T_0$  соответствует 600 К.

Предварительная деформация в условиях всестороннего сжатия при 77 и 300 К привела к существенному росту прочностных характеристик, равному ~ 40% при 300 К по сравнению с исходным состоянием (рис. 3). Кроме того, КГЭП изменяет характер температурных зависимостей  $\sigma_{\text{пр}}$ ,  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_b$  по сравнению с исходным состоянием: в области 77–130 К КГЭП подавляет резкую температурную зависимость  $\sigma_{\text{пр}}$  и  $\sigma_{0.2}$  и заметно уменьшает ее для  $\sigma_b$ ; в интервале 130–800 К после деформации в условиях всестороннего сжатия при 77 и 300 К зависимость всех прочностных характеристик имеет одностадийный линейно-убывающий характер.

Согласно [14] температурно-зависимая часть  $\sigma(T)$  определяется термоактивируемыми процессами движения дислокаций, происходящими путем поперечного скольжения. В области атермической зависимости  $\sigma(T)$  основным механизмом пластической деформации является переползание дислокаций. Наличие одностадийного термоактивируемого характера зависимости  $\sigma(T)$  в области 130–800 К после КГЭП на 25% при 77 и 300 К означает, что для деформированного в условиях всестороннего сжатия титана температура перехода пластического течения от термоактивируемого к атермическому механизму деформации  $T_0$  смещена в сторону высоких температур.

Температура  $T_0$  согласно [14] определяется величиной энергии дефекта упаковки. Смещение температуры  $T_0$  в сторону высоких температур является результатом уменьшения энергии дефекта упаковки, т.е. увеличения ширины расщепления дислокаций [14]. Поэтому сдвиг  $T_0$  в сторону высоких температур для предварительно деформированного методом КГЭП титана по сравнению с исходным состоянием означает, что деформация в условиях всестороннего сжатия при 77 и 300 К уменьшает энергию дефекта упаковки титана.

Повышение прочностных характеристик в результате деформации в условиях всестороннего сжатия может быть следствием как повышения общего уровня дефектности кристаллической решетки, так и увеличения степени расщепления дислокаций по сравнению с исходным состоянием.

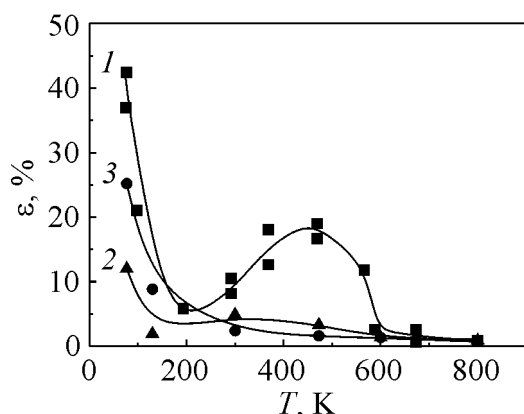
Важно отметить, что степень увеличения  $\sigma_{rg}$ ,  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_b$  деформированных образцов не зависит от температуры КГЭП. Эти данные подтверждаются результатами измерений относительного удельного электросопротивления (таблица).

Таблица

**Значения относительного удельного электросопротивления титана в исходном состоянии и после КГЭП на 25%**

Состояние материала	$\rho_{77}/\rho_{300}$
Исходное	0.186
КГЭП на 25% при:	
77 К	0.215
300 К	0.210

На рис. 4 приведена температурная зависимость относительного удлинения  $\varepsilon(T)$  титана в трех структурных состояниях. Из рисунка видно, что для титана в исходном состоянии температурная зависимость относительного удлинения  $\varepsilon(T)$  в области 77–800 К имеет немонотонный характер: при 77 К наблюдается максимальная пластичность, достигающая 40%; при повышении температуры испытаний до 200 К происходит уменьшение запаса пластичности до 6%; в интервале 300–600 К проявляется высокий пик пластичности с максимумом на уровне 18% при 475 К; в области 600–800 К пластичность практически не меняется и равна  $\sim 1\%$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость относительного удлинения титана в исходном состоянии (■) и после КГЭП при 77 (▲) и 300 К (●)

нению с исходным состоянием на 38%, а после КГЭП при 77 К – в три раза. Важным является тот факт, что в области 300–800 К изменения пластичности (рис. 4), как и прочности (рис. 3), не зависят от температуры КГЭП.

Следует отметить, что верхняя температурная граница пика пластичности (600 К) для титана в исходном состоянии совпадает с температурой  $T_0$  на зависимости  $\sigma(T)$ , характеризующей смену механизма пластической деформации от термоактивируемой к атермической (см. рис. 3). Пик пластичности наблюдается именно в области интенсивной термической активации, облегчающей процессы поперечного скольжения. Высокая пластичность титана в области 300–600 К может быть связана также с тем, что в этой области температур скольжение может развиваться по многим системам [16], что активизирует развитие поперечного скольжения.

Причиной низкого уровня пластичности титана после деформации в условиях всестороннего сжатия методом КГЭП может быть подавление процессов поперечного скольжения из-за уменьшения энергии дефектов упаковки после КГЭП.

### Амплитудная зависимость

Согласно [17] способность к пластической деформации металлов с ГПУ-решеткой определяется легкостью размножения дислокаций и их распространения по плоскостям скольжения. Для определения энергетических параметров дислокационной структуры  $\tau_{br}$  и  $\tau_{start}$  титана в исходном состоянии и после КГЭП при 77 и 300 К были проведены измерения  $\delta(\gamma)$  и  $G$  в области 77–800 К. Однако применить модель Гранато–Люкке [18] при обработке зависимостей  $\delta(\gamma)$  оказалось возможным лишь в области 77–500 К для исходного состояния титана и в области 77–300 К после КГЭП при 77 и 300 К. Это связано с тем, что при  $T > 500$  К для исходного состояния и при  $T > 300$  К для титана после КГЭП с увеличением амплитуды крутильных колебаний  $\gamma$

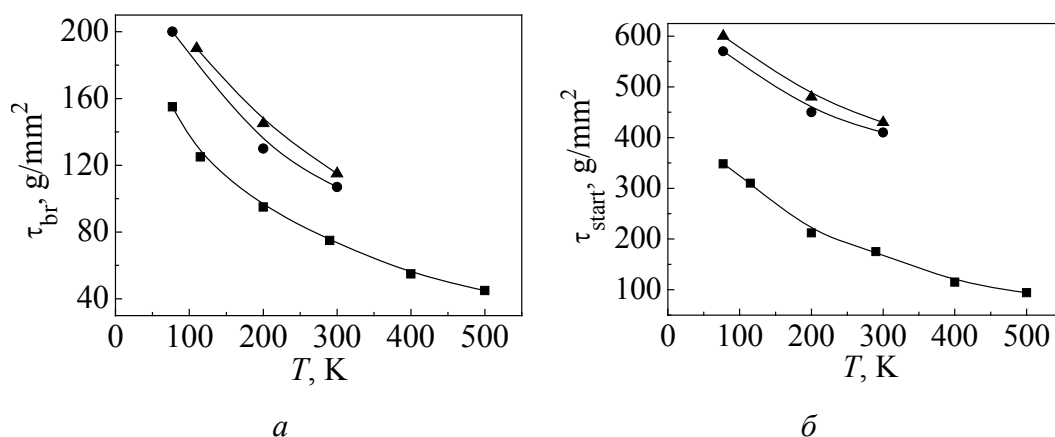
Следует отметить, что для исходного состояния титана в температурном интервале 77–130 К наблюдаются одновременно высокие значения как пластичности, так и прочности (рис. 4, 3), что наблюдалось и в работах [2,13,15].

Деформирование в условиях всестороннего сжатия снижает пластичность титана в области 77–300 К и устраняет пик пластичности в интервале 300–600 К по сравнению с исходным состоянием. Причем при 77 К пластичность титана после КГЭП при 300 К снижается по сравнению с исходным состоянием на 38%, а после КГЭП при 77 К – в три раза.

наблюдался не рост зависимости  $\delta(\gamma)$ , что соответствует теории Гранато–Люкке, а падение или независимость  $\delta(\gamma)$ .

Невозможность применения модели Гранато–Люкке в ряде случаев наблюдали также в [19,20]. Как указывалось в этих работах, модель Гранато–Люкке имеет ограничения при анализе результатов измерения  $\delta(\gamma)$  ввиду изменения характера колебаний дислокационной петли при внешних знакопеременных напряжениях в результате изменения степени подвижности и концентрации вакансий и атомов внедрения или изменения химического состава материала при повышении температуры измерения  $\delta(\gamma)$ .

На рис. 5 приведены температурные зависимости напряжения отрыва дислокаций от точек закрепления  $\tau_{br}$  и напряжения начала работы источников Франка–Рида  $\tau_{start}$  титана в трех структурных состояниях в температурных областях допустимого применения модели Гранато–Люкке: в области 77–500 К для титана в исходном состоянии и в области 77–300 К для титана после КГЭП.



**Рис. 5.** Температурная зависимость напряжения отрыва дислокаций от точек закрепления  $\tau_{br}$  (а) и напряжений начала работы источников Франка–Рида  $\tau_{start}$  (б) в титане в исходном состоянии (■) и после КГЭП при 77 (▲) и 300 К (●)

Как видно из рис. 5, КГЭП приводит к повышению сдвиговых напряжений  $\tau_{br}$  на 50%, а  $\tau_{start}$  на 70% по сравнению с исходным состоянием титана. Температура КГЭП практически не влияет на величины  $\tau_{br}$  и  $\tau_{start}$ , что соответствует результатам измерения прочностных характеристик и относительного удельного сопротивления (см. рис. 3 и таблицу). Рост сдвиговых напряжений  $\tau_{br}$  для титана, прошедшего деформацию в условиях всестороннего сжатия, по сравнению с  $\tau_{br}$  титана в исходном состоянии может быть обусловлен существенным увеличением массопереноса точечных дефектов в упругие поля напряжений вокруг дислокаций [21], т.е. дополнительного закрепления дислокаций из-за роста коэффициента диффузии после КГЭП. Повышение  $\tau_{start}$  после КГЭП может быть связано с уменьшением длины дислокационной петли с «жестким» закреплением за счет увеличения плот-

ности дислокаций разных систем скольжения, что подтверждается результатами электронной микроскопии.

Приведенные данные изменения параметров микротекучести в области 77–500 К для исходного состояния титана и после КГЭП подобны температурным зависимостям макротекучести, что соответствует модели пластической деформации металлов с ГПУ-решеткой.

### Выводы

1. Изучено влияние КГЭП на 25% при 77 и 300 К в условиях всестороннего сжатия на структуру и механические свойства титана марки ВТ1-0 в области 77–800 К.

2. Установлено, что КГЭП при 77 и 300 К снижает энергию дефекта упаковки и существенно повышает прочностные характеристики титана в области 77–700 К. Показано, что температура деформирования в условиях всестороннего сжатия методом КГЭП на 25% не влияет на величину изменения механических свойств титана в области 77–800 К, что свидетельствует о подобии структуры хаотично распределенных дислокаций после КГЭП при 77 и 300 К.

3. Показано, что после КГЭП при 77 и 300 К температурная зависимость прочностных характеристик титана в области 130–800 К имеет только термоактивируемый характер в отличие от двухстадийного характера температурной зависимости механических свойств титана в исходном состоянии.

4. Электронно-микроскопические исследования показали, что всестороннее сжатие при высоких ( $\sim 22$  kbar) давлениях подавляет двойникование в процессе КГЭП при 77 К, характерное для деформации титана при низких температурах в случае одноосного нагружения. Влияние температуры деформации путем КГЭП при 77 и 300 К проявляется в формировании более мощных дислокационных зарядов и более высокой их концентрации после КГЭП при 77 К. Плотность хаотически распределенных дислокаций после КГЭП при 77 и 300 К практически одинакова, что подтверждается результатами измерения  $\delta(\gamma)$ .

5. Методом измерения  $\delta(\gamma)$  показано, что КГЭП при 77 и 300 К существенно увеличивает параметры микротекучести  $\tau_{br}$  и  $\tau_{start}$  по сравнению с исходным состоянием, причем температура КГЭП не влияет на степень повышения  $\tau_{br}$  и  $\tau_{start}$ , что коррелирует с изменениями прочностных характеристик после КГЭП при 77 и 300 К.

6. Установлено, что при изучении энергетических параметров дислокационной структуры в широкой области температур могут быть введены ограничения использования модели Гранато–Люкке, обусловленные развитием различных механизмов микротекучести при внешних знакопеременных напряжениях в широком интервале температур.

Работа частично выполнялась в рамках проекта № 10-08-12 Фонда фундаментальных исследований РАН и НАН Украины.

1. С.Г. Глазунов, В.Н. Моисеев, Конструкционные титановые сплавы, Металлургия, Москва (1974).
2. Б.А. Колачев, Физическое металловедение титана, Металлургия, Москва (1976).
3. И.М. Неклюдов, В.И. Соколенко, Л.А. Чиркина, Г.П. Ковтун, И.Ф. Борисова, В.В. Калиновский, Д.Г. Малыхин, Э.Н. Метоледи, В.С. Оковит, Металлофиз. новейшие технол. **29**, 359 (2007).
4. И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, ФНТ **37**, 1307 (2011).
5. R.Z. Valiev, Yu. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, and Y.T. Zhu, JOM **58**, 33 (2006).
6. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.В. Москаленко, ФНТ **35**, 1160 (2009).
7. P.A. Khaimovich, Russian Phis. J. **50**, 1079 (2007).
8. П.А. Хаймович, Материалы научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций», Оренбург, **1**, 33 (2008).
9. А.В. Мац, П.А. Хаймович, ФТВД **19**, № 1, 69 (2009).
10. Е.В. Черняева, П.А. Хаймович, А.М. Полянский, В.А. Полянский, Д.Л. Мерсон, Е.Г. Замлер, Ю.А. Яковлев, ЖТФ **81**, вып. 4, 131 (2011).
11. И.А. Гиндин, В.И. Коваленко, В.С. Оковит, Я.Д. Стародубов, Л.А. Чиркина, Заводская лаборатория **36**, 1397 (1970).
12. М.А. Криштал, С.А. Головин, С.И. Архангельский, в кн.: Внутреннее трение в металлах и сплавах, Наука, Москва (1966).
13. В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов, Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах, Металлургия, Москва (1975).
14. Р. Бернер, Г. Кронмюллер, Пластическая деформация монокристаллов, Мир, Москва (1969).
15. Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, А.А. Буханова, Механические свойства титана и его сплавов, Металлургия, Москва (1974).
16. И.И. Папиров, Г.Ф. Тихинский, Пластическая деформация бериллия, Атомиздат, Москва (1973).
17. W. Tayson, Acta metall. **15**, 574 (1967).
18. А. Гранато, К. Люкке, в кн.: Ультразвуковые методы исследования дислокаций, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
19. В.А. Степанов, В.А. Челноков, ФТТ **10**, 230 (1968).
20. В.А. Челноков, В.А. Степанов, Н.Л. Кузьмин, ФТТ **12**, 841 (1970).
21. Е.Д. Мартынов, В.И. Трефилов, С.А. Фирстов, ДАН СССР **176**, 1276 (1967).

*V.V. Kalinovsky, L.A. Chirkina, M.B. Lazareva, V.S. Okovit, V.I. Sokolenko,  
P.A. Haymovich, A.V. Mats*

#### EFFECT OF STRAIN UNDER CONDITIONS OF UNIFORM COMPRESSION ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM IN THE TEMPERATURE RANGE OF 77–800 K

The effect of deformation by quasihydroextrusion with counter-pressure (QHEC), creating conditions of hydrostatic compression to 22 kbar at 77 K and 12 kbar at 300 K, on characteristics of macro- and microyielding of titanium VT1-0 was studied.

In the temperature range of 77–800 K, control of physical and mechanical properties of titanium in the initial state and after QHEC to 25% at 77 and 300 K was carried out by measuring the temperature dependences of the mechanical properties, shear modulus, the relative resistivity ( $\rho_{77}/\rho_{300}$ ) and assessment of energy and structural states of the dislocation structure by measuring the amplitude dependence of internal friction  $\delta(\gamma)$  and electron microscopy.

It was shown that VT1-0 in the initial state was characterized by a sharp increase in the strength and ductility in the area of 130–77 K, the presence of thermally activated dependence of the strength within the range of 77–600 K and athermal dependence at 600–800 K. High strength and ductility of VT1-0 in the initial state at 77 K was provided by active development of twinning.

QHEC enhanced strength properties in the range of 100–700 K, suppressed sharp rise at 77 K and held thermally activated nature of the dependence of proportional limit, yield strength and tensile strength in the entire temperature range studied (77–800 K), that indicated a decrease in the stacking fault energy of titanium after QHEC at 77 and 300 K.

It was found that at 300 K, QHEC reduced ductility of titanium by 38% in the case of extension at 77 K compared to the initial state and after QHEC at 77 K, the ductility was reduced threefold, probably due to the suppression of twinning after QHEC.

Electron microscopy studies confirmed that QHEC significantly reduced the tendency to twinning in the subsequent low-temperature deformation.

By measuring  $\delta(\gamma)$  it was found that 25% QHEC at 77 and 300 K increased microyielding parameters (voltage of separation of dislocations from pinning points and start of Frank–Read sources) compared with the initial VT1-0, as well as macroscopic characteristics of strength ( $\sigma_{pr}$ ,  $\sigma_{0.2}$  and  $\sigma_b$ ).

It was found that the model of Granato–Lücke could not be used within a wide temperature range in the course of the analysis of the temperature dependence of internal friction of titanium after deformation under hydrostatic compression.

**Keywords:** titanium, deformation, hydrostatic compression, strength, plasticity, parameters of microplasticity, relative electrical resistance

**Fig. 1.** The structure of the titanium in the initial state

**Fig. 2.** Microstructure of the titanium after QHEC at 300 (a) and 77 K (b)

**Fig. 3.** The temperature dependence of the proportional limit stress  $\sigma_{pr}$  (a), yield strength  $\sigma_{0.2}$  (b) and ultimate strength  $\sigma_b$  (c) of the titanium in the initial state (■) and after QHEC at 77 (▲) and 300 K (●)

**Fig. 4.** The temperature dependence of the relative elongation of the titanium in the initial state (■) and after QHEC at 77 (▲) and 300 K (●)

**Fig. 5.** Temperature dependence of the stress of dislocation breakaway from pinning points  $\tau_{br}$  (a) and of the stress of the start of work of Frank–Read sources  $\tau_{start}$  (b) in the titanium in the initial state (■) and after QHEC at 77 (▲) and 300 K (●)

PACS: 31.15.Es, 61.50.Ks, 62.50.-p, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 73.90.+f, 81.40.Vw

В.В. Токій, Д.Л. Савіна, Н.В. Токій

## ВПЛИВ ТИСКУ НА МІГРАЦІЮ КИСНЮ ПОБЛИЗУ КРЕМНІЄВОЇ ПОВЕРХНІ (100) SiC

Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України  
вул. Р. Люксембург, 72, м. Донецьк, 83114, Україна

Стаття надійшла до редакції 13 грудня 2012 року

*Побудовано атомну модель осередку поверхні карбиду кремнію з дефектами. Застосовано пакет програм ABINIT-інструменту папоHUB з використанням теорії функціонала густини. Встановлено: зі зростанням всебічного тиску найбільшою мірою змінюється внесок локальної електрон-іонної взаємодії у повну енергію осередку; контролюючим механізмом впливу всебічного тиску на міграцію кисню є нелокальна псевдопотенціальна взаємодія валентних електронів з іонним остовом усіх атомів осередку. Передбачено, що збільшення всебічного стиснення призводить: до зміни напрямку процесу оксидизації приповерхневого C-прошарку кремнієвої поверхні карбиду на протилежний – його деоксидизацію; до уповільнення міграції кисню як при оксидизації, так і при деоксидизації приповерхневого C-прошарку кремнієвої поверхні карбиду.*

**Ключові слова:** карбід кремнію, кисень, ABINIT, папоHUB, поверхня, високий тиск, теорія функціонала густини, повна енергія

*Построена атомная модель ячейки поверхности карбида кремния с дефектами. Применен пакет программ ABINIT-инструмента папоHUB с использованием теории функционала плотности. Установлено: наиболее изменяется вклад локального электрон-ионного взаимодействия в полную энергию ячейки с ростом всестороннего давления; контролирующим механизмом влияния всестороннего давления на миграцию кислорода является нелокальное псевдопотенциальное взаимодействие валентных электронов с ионным остовом всех атомов ячейки. Предсказано, что увеличение всестороннего сжатия приводит: к изменению направления процесса оксидизации приповерхностного C-слоя кремниевой поверхности карбида на противоположный – его деоксидизацию; к замедлению миграции кислорода как при оксидизации, так и при деоксидизации приповерхностного C-слоя кремниевой поверхности карбида.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, кислород, ABINIT, папоHUB, поверхность, высокое давление, теория функционала плотности, полная энергия

### Вступ

Придатність карбід-кремнієвих пристроїв для роботи при високих температурах і напругах з більшою ефективністю та зниженням впливу на навколишнє середовище, ніж пристроїв на основі кремнію, робить SiC матеріалом

для електроніки великих потужностей та оптоелектроніки. Ще більш важливо, що SiC може стати шаблоном для виготовлення графена й матеріалом для наступного покоління нанопаівпровідникових приладів. Таким чином, цілком зрозуміло, що SiC-електронні системи будуть домінувати в нових технологіях, енергетиці й транспорті XXI ст. [1].

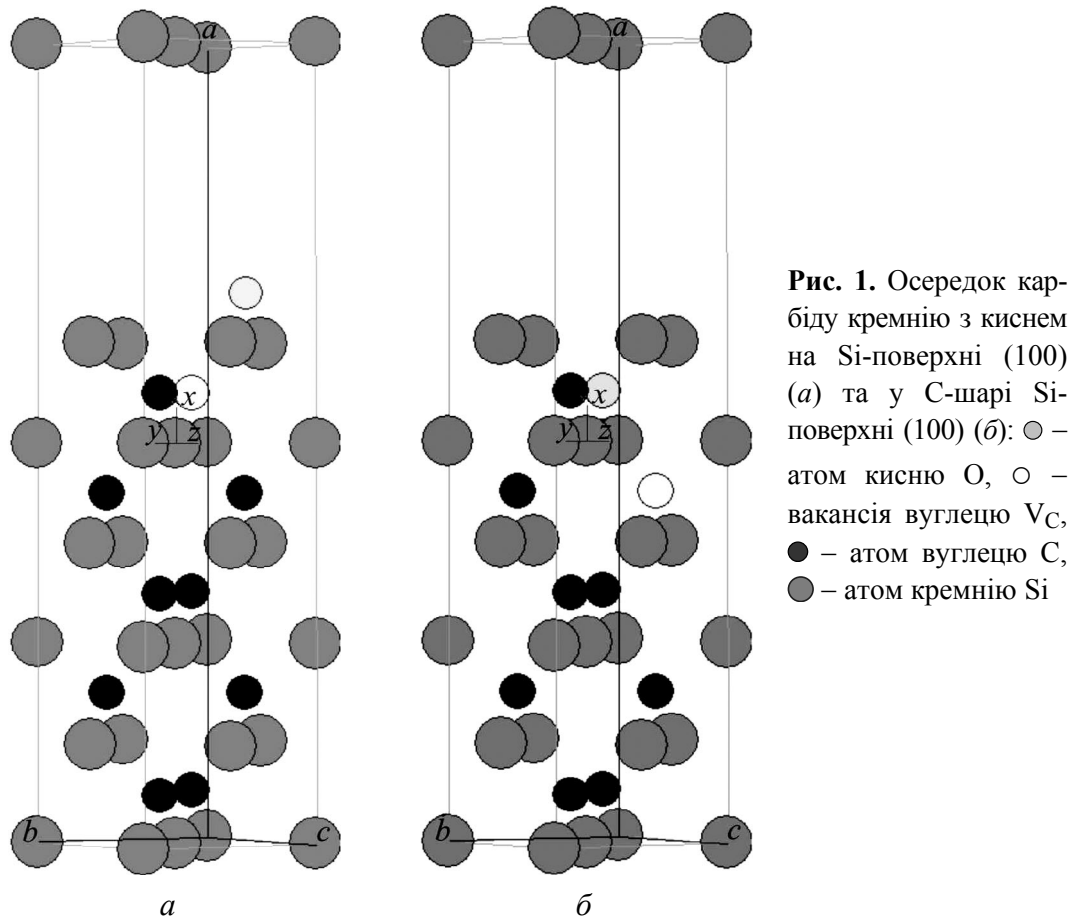
У той же час аналіз попередніх робіт з моделювання електронної структури й властивостей дефектів у карбіді кремнію показав, що механізми утворення кристалічних дефектів, також як і властивості цих дефектів у ковалентних матеріалах на основі вуглецю, на сьогодні не відомі [2–5]. Отже, проблема опису електронних станів кристалічних дефектів і формованих ними функціональних властивостей нових перспективних наноматеріалів на основі карбиду кремнію – одна з найважливіших як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

Метою цієї роботи було з'ясування фізичних причин, що контролюють формування дефектної структури й властивостей нанокристалічних порошків при їх одержанні й подальших процесах обробки та корозії. Для цього потрібно було визначити зміну повної енергії кристала при переміщенні атомів кисню у приповерхневих прошарках кремнієвої поверхні карбиду за вакансійним механізмом при збільшенні всебічного тиску.

Для розгляду достатньо великих систем, таких як наночастинки, найбільш зручним розрахунково-теоретичним підходом для дослідження їхніх мікроскопічних властивостей нами була обрана теорія функціонала густини [6–9]. Для реалізації методів було освоєно пакет програм ABINIT-інструменту nanoHUB [8–13] (один з найбільш популярних і доступних інструментів для розрахунку електронного спектра, просторової структури й макроскопічних властивостей різних систем з використанням теорії функціонала густини).

### Атомна модель осередку кремнієвої поверхні

Для вивчення особливостей міграції кисню на кремнієвій поверхні карбиду за вакансійним механізмом нами була побудована атомна модель осередку поверхні карбиду кремнію з дефектами заміщення вуглецю киснем і вакантним вузлом. Як осередок обрано прямокутний паралелепіпед з ребрами  $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ , довжина яких складає  $a = 32.9536 \text{ Bohr}$ ,  $b = 8.2384 \text{ Bohr}$ ,  $c = 8.2384 \text{ Bohr}$  ( $1 \text{ Bohr} = 0.5291772108 \text{ Angströms}$ ). Для розгляду впливу високого тиску використовувалися осередки з параметрами  $0.95a \times 0.95b \times 0.95c$  та  $0.9a \times 0.9b \times 0.9c$ . Базисний вектор для ядра атому  $s$  в осередку можна записати у вигляді  $\boldsymbol{\tau}_s = \tau_a^s \mathbf{a} + \tau_b^s \mathbf{b} + \tau_c^s \mathbf{c}$ . Для моделювання міграції кисню, що заміщує вуглець, на кремнієвій поверхні карбиду за вакансійним механізмом осередок А (рис. 1,а) складається з 22 атомів (12 Si, 9 C та 1 O), а осередок В (рис. 1,б) – з 21 атома (12 Si, 8 C та 1 O). Координати ядер атомів осередків А і В наведено в таблиці.



### Теорія функціонала густини у програмному пакеті ABINIT

Теорія функціонала густини (альтернативний підхід до теорії електронної структури, в якому головну роль відіграє не багатеелектронна хвильова функція, а розподіл електронної густини  $\rho(r)$ ), була розроблена Хоенбергом і Коном [6] та Коном і Шемом [7]. Хоенберг і Кон довели, що повна енергія, в тому числі обміну й кореляції, електронного газу навіть за наявності зовнішнього статичного потенціалу є унікальним функціоналом електронної густини. Енергія основного стану системи має мінімальне значення повного функціонала енергії. Густина, що дає це мінімальне значення, є точною густиною одночасткового основного стану.

У програмі ABINIT, крім того, використовується метод псевдопотенціалу, що дозволяє замінити частину базисних функцій на деякий ефективний потенціал. Така заміна проводиться автоматично під час розрахунку. Далі ми будемо користуватися псевдопотенціалами Траулера–Мартинса [14].

Майже всі граткові динамічні властивості твердих тіл можуть бути отримані зі знань про повну енергію  $E_{\text{tot}}$  твердих тіл у залежності від атомних позицій. (Термін «повна енергія», використаний тут, відноситься до загальної енергії системи заморожених ядер. Кінетичною енергією ядер нехтуємо.)

Таблиця

Координати ядер атомів осередків А та В

Атом	$\tau_a$		$\tau_b$		$\tau_c$	
	А	В	А	В	А	В
Si	0		0		0	
	1/8		1/2		0	
	2/4		0		0	
	1/4		0		0	
	3/8		1/2		0	
	5/8		1/2		0	
	0		1/2		1/2	
	1/8		0		1/2	
	1/4		1/2		1/2	
	3/8		0		1/2	
	5/8		0		1/2	
	2/4		1/2		1/2	
V <sub>C</sub>	9/16	7/16	1/4	3/4	1/4	
C	7/16		3/4		1/4	
	5/16		1/4		1/4	
	3/16		3/4		1/4	
	1/16		1/4		1/4	
	1/16		3/4		3/4	
	9/16		3/4		3/4	
	3/16		1/4		3/4	
	7/16		1/4		3/4	
	5/16		3/4		3/4	
O	11/16–9/16	9/16–7/16	3/4–1/4	1/4–3/4	1/4	

Для розрахунку  $E_{\text{tot}}$  з перших принципів використовуємо три наближення:

1) адіабатичне (Борна–Оппенгеймера), в якому електрони передбачаються в основному стані по відношенню до миттєвої позиції ядер, а енергія основного стану є ефективним потенціалом для ядерних рухів;

2) наближення локального функціонала густини, в якому електронні обмінно-кореляційні взаємодії апроксимуються локальним функціоналом густини;

3) наближення псевдопотенціалу, в якому взаємодії між валентними електронами й атомним іонним остовом моделюються псевдопотенціалами.

Повна енергія кристала в теорії псевдопотенціалів може бути вираженою таким чином:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{loc}} + E_{\text{nonloc}} + E_{\text{corr-core}} + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{Ew}},$$

де  $E_{\text{kin}} = \sum_l n_l \int d\mathbf{r} R_l^{*PP}(\mathbf{r}) (-\nabla^2) R_l^{PP}(\mathbf{r})$  – кінетична енергія валентних електронів.

Енергію взаємодії валентних електронів з іонним остовом складають:

$$- \text{локальна енергія } E_{\text{loc}} = \sum_s \int d\mathbf{r} \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) V_{s\text{-ion,loc}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s),$$

- нелокальна енергія  $E_{\text{nonloc}} = \sum_{l,s} n_l \int d\mathbf{r} R_l^{*PP}(\mathbf{r}) V_{\text{nonloc},l}^s(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s) R_l^{PP}(\mathbf{r})$ ,
- енергія корекції іонного остову  $E_{\text{corr-core}} = \sum_s \int d\mathbf{r} \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) \left[ V_{xc} \left( \left[ \rho_v^{PP} \right] \mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s \right) - V_{xc} \left( \left[ \rho_v^{PP} + \rho_{s\text{-core}}^{AE} \right] \mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s \right) \right]$ .

Енергію взаємодії валентних електронів між собою складають:

- енергія Хартрі  $E_H \left[ \rho_v^{PP} \right] = \frac{1}{2} \int \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) V_H^{PP}(\rho_v^{PP}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$ ,
- обмінно-кореляційна енергія  $E_{xc} \left[ \rho_v^{PP} \right] = \int \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) V_{xc}(\rho_v^{PP}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$ .

Нарешті, класичну електростатичну кулонівську взаємодію іонних остовів атомів осередку один з одним позначено як енергія Евальда  $E_{\text{Ew}} = \sum_{s,t} \frac{Z_s Z_t}{|\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_t|}$ .

У наведених формулах прийнято такі позначення:  $\boldsymbol{\tau}_s$  – базисний вектор для атома  $s$  в осередку;  $V_{s\text{-ion,loc}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s)$  – локальний псевдопотенціал іонного остову цього атома;  $\rho_v^{PP}(\mathbf{r}) = \sum_l n_l \left| R_l^{PP}(\mathbf{r}) \right|^2$  – валентна псевдогустина;  $n_l$  і  $R_l^{PP}(\mathbf{r})$  – відповідно заповненість і псевдохвильова функція для одноелектронного стану  $l$ ;  $V_{\text{nonloc},l}^s(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s)$  – залежний від кутового моменту  $l$  і нелокальний псевдопотенціал іонного остову атома  $s$  в осередку;  $\rho_{\text{core}}^{AE}$  – всеелектронна густина іонного остову цього атома;  $V_{xc}$  – обмінно-кореляційний псевдопотенціал;  $V_H^{PP}$  – валентний псевдопотенціал Хартрі;  $Z_s$  і  $Z_t$  – електричні заряди іонного остову атомів  $s$  і  $t$  відповідно.

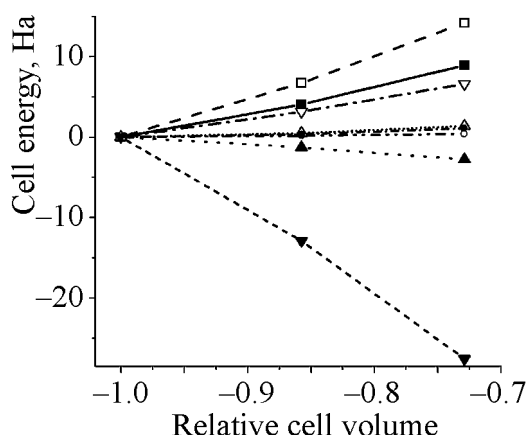
### Аналіз впливу тиску на вклади в повну енергію осередку

Що є контролюючим механізмом впливу всебічного тиску на міграцію кисню поверхнею карбиду? Це потребує аналізу індивідуальних внесків енергій до повної енергії.

На рис. 2 показано зміни різних внесків енергії до повної енергії приповерхневого осередку SiC з киснем в положенні  $\boldsymbol{\tau}_O = \left( \frac{8}{16} \mathbf{a} + \frac{2}{4} \mathbf{b} + \frac{1}{4} \mathbf{c} \right)$  при зменшенні обсягу осередку, викликаному всебічним тиском.

Внесок локальної електрон-іонної взаємодії  $E_{\text{loc}}$  у повну енергію осередку набагато більший, ніж інших взаємодій. Коли обсяг осередку зменшується, локальної енергії стає менше, також зменшується обмінно-кореляційна енергія валентних електронів  $E_{xc}$ .

З іншого боку, при зменшенні об'єму осередку збільшуються електрон-електронна кулонівська енергія Хартрі  $E_H$ , кінетична енергія валентних електронів  $E_{\text{kin}}$ , кулонівська енергія Евальда іонних остовів  $E_{\text{Ew}}$ , нелокальна псевдопотенціальна енергія електрон-іонної взаємодії  $E_{\text{nonloc}}$  та енергія корекції іонного остову усіх атомів осередку  $E_{\text{corr-core}}$ .



**Рис. 2.** Різні внески в повну енергію в SiC: ■ – кінетична енергія  $E_{\text{kin}}$ , ▼ – локальна псевдопотенціальна енергія  $E_{\text{loc}}$ , Δ – нелокальна псевдопотенціальна енергія  $E_{\text{nonloc}}$ , □ – енергія Хартрі  $E_{\text{H}}$ , ▲ – обмінно-кореляційна енергія  $E_{\text{xc}}$ , ▽ – енергія Евальда  $E_{\text{Ew}}$ , ○ – енергія корекції іонного кістяка  $E_{\text{core-core}}$ , ● – повна енергія  $E_{\text{tot}}$

Ми бачимо, що при підвищенні всебічного тиску зменшуючі внески локальної електрон-іонної взаємодії та обмінно-кореляційної енергії валентних електронів компенсуються збільшуваними внесками енергій  $E_{\text{H}}$ ,  $E_{\text{kin}}$ ,  $E_{\text{Ew}}$  і  $E_{\text{core-core}}$ .

Таким чином, контролюючим механізмом впливу всебічного тиску на міграцію кисню поверхнею карбиду та в глиб приповерхневого прошарку є нелокальна псевдопотенціальна взаємодія валентних електронів з іонним остовом усіх атомів осередку.

### Вплив тиску на енергетичний бар'єр міграції кисню

Тепер перейдемо до розгляду змін повної енергії осередку при зміні позиції кисню  $O_p$ , яка в залежності від координат базисного вектору кисню  $\tau_O = \tau_a^O \mathbf{a} + \tau_b^O \mathbf{b} + \tau_c^O \mathbf{c}$  буде позначатися:

в осередку А:

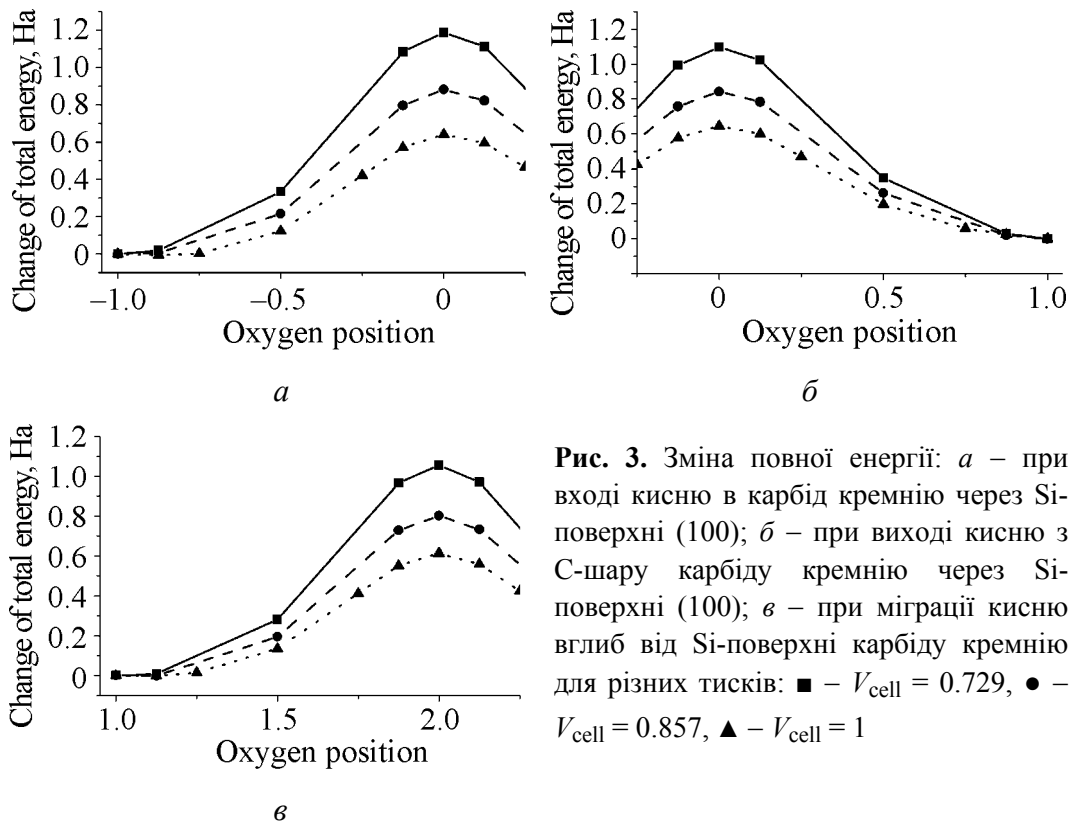
$$O_p = -\sqrt{\left(\tau_a^O - \frac{10}{16}\right)^2 + \left(\tau_b^O - \frac{2}{4}\right)^2} \quad \text{при } \tau_a^O > \frac{10}{16}, \tau_b^O > \frac{2}{4},$$

$$O_p = \sqrt{\left(\tau_a^O - \frac{10}{16}\right)^2 + \left(\tau_b^O - \frac{2}{4}\right)^2} \quad \text{при } \tau_a^O < \frac{10}{16}, \tau_b^O < \frac{2}{4};$$

в осередку В

$$O_p = \sqrt{\left(\tau_a^O - \frac{10}{16}\right)^2 + \left(\tau_b^O - \frac{2}{4}\right)^2} \quad \text{при } \tau_a^O < \frac{10}{16}.$$

На рис. 3 показано зміну повної енергії осередку А при вході кисню з початкового положення  $\tau_O = \left(\frac{11}{16}\mathbf{a} + \frac{3}{4}\mathbf{b} + \frac{1}{4}\mathbf{c}\right)$  у карбід кремнію (а) та при виході кисню з початкового положення  $\tau_O = \left(\frac{9}{16}\mathbf{a} + \frac{1}{4}\mathbf{b} + \frac{1}{4}\mathbf{c}\right)$  із карбиду кремнію (б) через Si-поверхню (100) для різних всебічних тисків.



**Рис. 3.** Зміна повної енергії: *a* – при вході кисню в карбід кремнію через Si-поверхні (100); *б* – при виході кисню з С-шару карбїду кремнію через Si-поверхні (100); *в* – при міграції кисню вглиб від Si-поверхні карбїду кремнію для різних тисків: ■ –  $V_{\text{cell}} = 0.729$ , ● –  $V_{\text{cell}} = 0.857$ , ▲ –  $V_{\text{cell}} = 1$

На рис. 3,в показано зміну повної енергії осередку В при вході кисню з початкового положення  $\tau_O = \left( \frac{9}{16} \mathbf{a} + \frac{1}{4} \mathbf{b} + \frac{1}{4} \mathbf{c} \right)$  у карбід кремнію для різних всебічних тисків.

З ростом всебічного тиску енергетичні бар'єри як входу кисню в приповерхневий прошарок кремнієвої поверхні карбїду, так і виходу з нього в обох напрямках (зворотному на Si-поверхню та в глиб від Si-поверхні) зростають. При цьому в нормальних умовах бар'єр входу менший, ніж бар'єр виходу, тому за таких умов приповерхневий С-прошарок повинен насичуватися киснем, тобто процес взаємодії кисню з Si-поверхнею карбїду має йти в напрямку оксидзації приповерхневого С-прошарку. При розглянутих величинах всебічного тиску співвідношення бар'єрів входу та виходу кисню змінюється на протилежне, тобто процес взаємодії кисню з кремнієвою поверхнею карбїду повинен йти в протилежному напрямку – деоксидзації приповерхневого С-прошарку. З іншого боку, всебічний тиск буде утруднювати як оксидзацію (при відносно малих тисках) приповерхневого С-прошарку кремнієвої поверхні карбїду, так і його деоксидзацію (при збільшенні тиску), уповільнюючи обидва процеси.

### Висновки

Застосування першопринципних розрахунків складових повної енергії осередку приповерхневого прошарку кремнієвої поверхні карбїду SiC дозволило отримати наступні важливі результати:

1. Зі зростанням всебічного тиску найбільшою мірою змінюється внесок локальної електрон-іонної взаємодії у повну енергію осередку.

2. При підвищенні всебічного тиску внески локальної електрон-іонної взаємодії та обмінно-кореляційної енергії валентних електронів зменшують повну енергію осередку, а внески електрон-електронної кулонівської енергії Хартрі, кінетичної енергії валентних електронів, кулонівської енергії Евальда іонних остовів й енергії корекції іонного остову усіх атомів осередку її збільшують.

3. Контролюючим механізмом впливу всебічного тиску на міграцію кисню є нелокальна псевдопотенціальна взаємодія валентних електронів з іонним остовом усіх атомів осередку.

Крім того, можливо передбачити, що збільшення всебічного стиснення карбіду кремнію викликає:

1) зміну напрямку процесу оксидизації приповерхневого С-прошарку кремнієвої поверхні карбіду на протилежний – його деоксидизацію;

2) уповільнення міграції кисню незалежно від напрямку процесу як при оксидизації, так і при деоксидизації приповерхневого С-прошарку кремнієвої поверхні карбіду.

1. *Silicon Carbide Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*, Moumita Mukherjee (ed.), InTech (2011).
2. *F. Gao, E.J. Bylaska, W.J. Weber, and L.R. Corrales*, Phys. Rev. **B64**, 245208 (2001).
3. *F. Gao, G.H. Roger*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B202**, 1 (2003).
4. *J.M. Lento, L. Torpo, T.E.M. Staab, and R.M. Nieminen*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 1053 (2004).
5. *G. Lucas and L. Pizzagalli*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 086208 (2007).
6. *P. Hohenberg, W. Kohn*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
7. *W. Kohn and L.J. Sham*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
8. *N.V. Tokiy, D.L. Savina, V.V. Tokiy*, Тезиси міжнародної конференції «Нано-біофізика: фундаментальні і прикладні аспекти», Київ (2011), с. 157.
9. *N.V. Tokiy, D.L. Savina, V.V. Tokiy*, Materials of Mediterranean-East-Europe Meeting «Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)», Uzhgorod (2011), p. 165–166.
10. <http://www.abinit.org>.
11. *G. Klimeck, M. McLennan, S.P. Brophy, G.B. Adams III, and M.S. Lundstrom*, Computing in Science and Engineering **10**, 17 (2008).
12. *Nanohub tools at* <http://www.nanohub.org>.
13. *A. Palaria, X. Wang, B. Haley, M. Mannino, G. Klimeck*, ABINIT on nanoHUB, Режим доступу: <http://nanohub.org/resources/ABINIT>.
14. *N. Troullier and J.L. Martins*, Phys. Rev. **B43**, 1993 (1991).

*N.V. Tokiy, D.L. Savina, V.V. Tokiy*

## PRESSURE EFFECT ON OXYGEN MIGRATION NEAR THE (100) SILICON SURFACE OF SiC

The study was aimed at ascertainment of physical causes that control defect structure formation and properties of nanocrystalline silicon carbide powders. An atomic model of a cell of silicon carbide surface with defects was built. Software package ABINIT–nanoHUB tool was applied with using density functional theory. The changes in total energy at motion of the oxygen atoms in the surface layers of silicon covering of carbide by the vacancy mechanism with increasing hydrostatic pressure were evaluated.

It was established that:

1. The contribution of the local electron-ion interaction to the total energy of the cell was changed most of all with increasing hydrostatic pressure.

2. The contributions of the local electron-ion interaction and the exchange-correlation energy of the valence electrons reduced the total energy of the cell with increasing hydrostatic pressure. The contributions of the electron-electron Coulomb Hartree energy, the kinetic energy of the valence electrons, Ewald energy and the energy correction of the ion core of all atoms increased it.

3. The controlling mechanism of the influence of hydrostatic pressure on the migration of oxygen was a non-local pseudopotential interaction of valence electrons with the ionic core of all the atoms in a cell.

It was predicted that increase in hydrostatic pressure results in the following:

1) change of the direction of oxidation of the surface layer of the silicon carbide to the opposite one, i.e. deoxidation;

2) retardation of the oxygen migration at oxidation and deoxidation of the C-layer of silicon carbide surface.

**Keywords:** silicon carbide, oxygen, ABINIT, nanoHUB, surface, high pressure, density functional theory, total energy

**Fig. 1.** Cell of silicon carbide with oxygen on Si-surface (100) (*a*) and in the C-layer of Si-surface (100) (*b*): ○ – oxygen atom O, ○ – carbon vacancy  $V_C$ , ○ – carbon atom C, ○ – silicon atom Si

**Fig. 2.** Various contributions to the total energy in SiC: ■ – the kinetic energy  $E_{kin}$ , ▼ – the local pseudopotential energy  $E_{loc}$ , △ – the nonlocal pseudopotential energy  $E_{nonloc}$ , □ – the Hartree energy  $E_H$ , ▲ – the exchange-correlation energy  $E_{xc}$ , ▽ – the Ewald energy  $E_{Ew}$ , ○ – the correction core energy  $E_{corr-core}$ , ● – the total energy  $E_{tot}$

**Fig. 3.** Total energy changes: *a* – at the entrance of oxygen to silicon carbide through Si-surface (100); *b* – at the release of oxygen from the C-layer of silicon carbide through Si-surface (100); *c* – at the downward migration of oxygen from Si-surface of silicon carbide for different pressures: ■ –  $V_{cell} = 0.729$ , ● –  $V_{cell} = 0.857$ , ▲ –  $V_{cell} = 1$

### Правила оформления рукописей для авторов журнала «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

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

#### Комплектность рукописи

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

**1. Текст статьи.** На первой странице указываются:

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

*Название* статьи должно быть кратким, но информативным. Не допускается применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

*Размерности* физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

**2. Таблицы** должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин. Необходимо предоставить перевод таблиц на английский язык.

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

**4. Рисунки (иллюстрации)** требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины стра-

ницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.

**5. Аннотация** (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском и украинском (для граждан Украины) на отдельных страницах.

**6. Ключевые слова** (не более 10 терминов) на русском, украинском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

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

**8. Список литературы** приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

*А.Ф. Иоффе*, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

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

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

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

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

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

*Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.*

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским реферативным журналом «Джерело».

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.

**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ  
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2013 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

Журнал реферируется:

- 1) Украинским реферативным журналом «Джерело»;
- 2) Реферативным журналом Российской Федерации;
- 3) Chemical Abstracts Service (США);
- 4) Научной электронной библиотекой, входит в базу Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

**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.

**Индекс 74528**

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*  
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*  
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*  
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*

Национальная академия наук Украины  
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ДонФТИ НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
Св. № 1908, сер. КВ, 04.12.1995 г.

Изготовитель: ООО «Цифровая типография»  
ул. Челюскинцев, 291а, г. Донецк, Украина  
Св. № 193, сер. ДК, 20.09.2000 г.

Подп. в печать 17.06.2013 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 10.12. Уч.-изд. л. 10.95. Тираж 100 экз. Зак. № 69-06. Цена 20 грн.