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

Физика и Техника Высоких Давлений

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

3–4 том 24 2014

Содержание

ТЕЙТЕЛЬ Е.И. Структурные и фазовые превращения в твердых телах, индуцируемые интенсивной пластической деформацией и другими внешними воздействиями. Явление квазинагрева (критический аналитический обзор) 5

ТРОИЦКАЯ Е.П., ЖИХАРЕВ И.В., ПИЛИПЕНКО Е.А. Упругие свойства сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов 26

ТЕРЕХОВ С.В., САЯПИН В.Н. Универсальность синергетических законов. V. Диаграммы напряжение–деформация 39

БОЙЛО И.В. Тепловой и дробовой шумы в туннельных структурах на основе сверхпроводников с разной симметрией параметра порядка 58

ХАЧАТУРОВА Т.А., ВАСИЛЕНКО А.В. Моделирование работы спинового фильтра, основанного на квантовом размерном эффекте ... 67

© Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, 2014

НИКОЛАЕНКО Ю.М., МЕЗИН Н.И., ЭФРОС Н.Б., КАМЕНЕВ В.И. Сенсор изменений малых величин и направлений постоянного магнитного поля 73

РУСАКОВ В.Ф., ЧАБАНЕНКО В.В. Магнитострикция оксидов и ниобиевых сплавов, обусловленная давлением внешнего магнитного поля 82

ГЛАЗУНОВ Ф.И., ВОЛКОВА Г.К., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., ДАНИЛЕНКО И.А., ГЛАЗУНОВА В.А. Фазовая стабильность керамики на основе нанопорошков ZrO_2–3 mol% Y_2O_3, компактированных в условиях высокого гидростатического давления 100

ЛЮБИМЕНКО Е.Н. Экспериментальное исследование явления водородоупругости на пластине из сплава α-PdH_n 111

ПОДРЕЗОВ Ю.Н., ИВАНОВА О.М. Особенности механического поведения мартенситного сплава Ti_3Sn под давлением 120

ЭФРОС Н.Б., КОРШУНОВ Л.Г., ЭФРОС Б.М., ДМИТРЕНКО В.Ю., ВАРЮХИН В.Н. Износостойкость и структурные изменения поверхностного слоя высокохромистых мартенситных сплавов при абразивном воздействии и трении скольжения 129

Contents

TEYTEL Ye. Structural and phase transformations in solids induced by severe plastic deformation and other external effects. Phenomenon of quasi-heating (critical and analytical review) 5

TROITSKAYA E.P., ZHIKHAREV I.V., PILIPENKO E.A. Elastic properties of compressed rare-gas crystals in the model of deformable atoms 26

TEREKHOV S.V., SAYAPIN V.N. Universality of synergetics laws. V. Stress–strain diagrams 39

BOYLO I.V. Thermal and shot noises in tunnel structures based on superconductors with a different symmetry of the order parameter 58

KHACHATUROVA T.A., VASILENKO A.V. Mathematical modeling of the work of a spin filter based on the quantum size effect 67

NIKOLAENKO Yu.M., MEZIN N.I., EFROS N.B., KAMENEV V.I. Sensor of small variations of a magnetic field magnitude and direction 73

RUSAKOV V.F., CHABANENKO V.V. Magnetostriction of oxides and niobium alloys due to the pressure of the external magnetic field 82

GLAZUNOV F.I., VOLKOV G.K., KONSTANTINOVA T.E., DANILENKO I.A., GLAZUNOVA V.A. Phase stability of the ceramics based on the nanopowders of ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 compacted under high hydrostatic pressure 100

LYUBIMENKO E.N. Experimental investigation of the hydrogen elasticity phenomenon in the α-PdH_n alloy plate 111

PODREZOV Yu.N., IVANOVA O.M. Peculiarities of the mechanical behavior of the Ti_3Sn martensitic alloy under pressure 120

EFROS N.B., KORSHUNOV L.G., EFROS B.M., DMITRENKO V.Yu., VARYUKHIN V.N. Wear resistance and structural modification of the surface layer of high-chromium martensitic alloys under abrasive action and sliding friction 129

PACS: 62.20.Fe, 62.40.+i

Е.И. Тейтель

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ, ИНДУЦИРУЕМЫЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ И ДРУГИМИ ВНЕШНИМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ. ЯВЛЕНИЕ КВАЗИНАГРЕВА (КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

Независимый консультант Ye. Teytel, США, teytely@yahoo.com

Статья поступила в редакцию 7 апреля 2014 года

На основании анализа собственных результатов и литературных данных рассмотрены особенности влияния интенсивных (мегапластических) пластических деформаций и других внешних воздействий (включая радиацию) на диффузию, структурные и фазовые превращения в твердых телах. Основные имеющиеся закономерности для всех воздействий можно объяснить с единой точки зрения, основанной на достижении телом критической внутренней энергии (эквивалентной температуры) за счет высокой плотности взаимодействующих и движущихся дислокаций и точечных дефектов. Это приводит к разного рода превращениям вследствие роста энергии фаз до такой степени, что изменяются термодинамика сплавов и фазовые диаграммы, вплоть до перехода сплавов в состояние, термодинамически соответствующее жидкости, и даже разложения (например, окислов). Для удобства описания этой ситуации введен новый термин – «квазинагрев» (до эквивалентной температуры). Предельно высокая плотность движущихся дефектов обеспечивает громадную скорость диффузии, что способствует быстрым превращениям даже при температуре жидкого азота.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, квазинагрев, аморфизация, низкотемпературная динамическая рекристаллизация, структурные дефекты, фазовые диаграммы

На підставі аналізу власних результатів і літературних даних розглянуто особливості впливу інтенсивних (мегапластичних) пластичних деформацій та інших зовнішніх впливів (включаючи радіацію) на дифузію, структурні й фазові перетворення в твердих тілах. Основні наявні закономірноті для всіх впливів можна пояснити з єдиної точки зору, що ґрунтується на досягненні тілом критичної внутрішньої енергії (еквівалентної температури) за рахунок високої щільності взаємодіючих і рухомих дислокацій та точкових дефектів. Це призводить до різного роду перетворень внаслідок зростання енергії фаз до такої міри, що змінюються термодинаміка сплавів і фазові діаграми, аж до переходу сплавів у стан, термодинамічно відповідний рідині, і навіть розклад (наприклад, окислів). Для зручності опису цієї ситуації введено новий термін – «квазінагрів» (до еквівалентної температури). Гранично висока щільність дефектів, що рухаються,

© Е.И. Тейтель, 2014

забезпечує величезну швидкість дифузії, яка сприяє швидким перетворенням навіть при температурі рідкого азоту.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, квазінагрів, аморфізація, низькотемпературна динамічна рекристалізація, структурні дефекти, фазові діаграми

В работе [1] авторы пишут, что формирующиеся при интенсивной пластической деформации (ИПД) структурные состояния весьма необычны и трудно предсказуемы. Активная дискуссия о механизмах формирования структур при ИПД приведена в [2], где, правда, никакого определенного мнения о механизмах структурообразования при ИПД не было сформировано. Данная статья является продолжением работ [3,4], и здесь мы попытались найти общий подход для объяснения наблюдаемых при ИПД эффектов, добавили существенные новые идеи и результаты и в определенной степени раскрыли природу эффектов ИПД.

В 1990 г. один из авторов статьи [3] (Е.И. Тейтель) высказал предположение, что при ИПД достигается высокая или сверхвысокая плотность дефектов структуры, достаточная для изменения энергии фаз до такой степени, что изменяются термодинамика сплавов и фазовые диаграммы, а именно сплавы «сдвигаются вверх» по температуре на диаграммах состояний. Ранее, в 1984 г., G. Martin [5] высказал подобную идею для облучения, привел соответствующие схемы диаграмм состояния и ввел термин «эффективная температура материала» $T_{эфф}$. Мы, однако, считаем более правильным термин «эквивалентная температура» $T_{экв}$ (см ниже).

Намного позже, в 1995 г., H. Bakker [6], опираясь на теорию Миедемы [7], широко использовал эту концепцию для анализа структурных изменений в сплавах и интерметаллидах при ИПД (а именно – механическом измельчении). К сожалению, эта идея не нашла достойного продолжения в литературе (см., напр., [2], где она даже не упоминается). В то же время мы показываем в данной работе, насколько этот подход плодотворный. В настоящей работе мы ввели новый термин – «квазинагрев» (и соответственно «квазиохлаждение») и предлагаем использовать термин $T_{экв}$ для всех случаев интенсивных внешних воздействий (см. в тексте). В недавно опубликованной статье Б. Страумала и др. [8] проведено детальное рассмотрение фазовых диаграмм и $T_{эфф}$ ($T_{экв}$) по схеме Мартина, а в другой работе [9] этого автора и др. приведены ее оценки для некоторых сплавов. Из табличных данных по TiNi, приведенных в работе, вытекает, что в согласии с нашими гипотезами $T_{экв}$ снижается с повышением температуры ИПД. Следует отметить целесообразность использования фазовых диаграмм, полученных при соответствующем ИПД всестороннем сжатии.

В эти представления вписываются также данные работы [10], а именно при интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) некоторые окислы оказывались в состоянии, когда, по нашему мнению, $T_{экв}$ достигала температуры диссоциации, так что происходило их разложение с выделени-

ем газа, иногда сопровождающееся взрывом. По-видимому, по той же причине при длительном механическом измельчении происходил распад некоторых химических соединений на исходные элементы [11]. Это явление наблюдалось только в материалах, где один из компонентов – легкий элемент (H, C, O, B, Si). Здесь необходимо учесть следующее: во-первых, эти атомы имеют намного больший коэффициент диффузии; во-вторых, некоторые из них могут удаляться из материала в виде соответствующего газа. Мы полагаем, что явление взрыва связано с выведением атомов газообразующего элемента из решетки в «каскадах» потоками вакансий и объединением их в молекулы газа (например, в порах), который создает высокое давление и при достаточно интенсивном развитии может взорвать образец. При механическом измельчении окислов для их разложения, как правило, требуются большие времена из-за их высокой прочности и хрупкости и необходимости достичь высокой степени пластической деформации (показано, что при достаточно малом размере хрупкие вещества становятся пластичными [6] и соответственно способными накапливать большую деформацию). Очевидно, выходу газов из порошков (отсутствию взрывов) способствует их малый размер и большая доля открытой поверхности по сравнению с ИПДК. В обычных сплавах и интерметаллидах при ИПД ограничение роста напряжений (и соответственно энергии сплавов) эффективно осуществляется так называемой низкотемпературной динамической рекристаллизацией (НДР) и аморфизацией, что ограничивает рост энергии, так что их разложение (диссоциация) не наблюдается.

В обзоре [12] приведен довольно большой список сплавов, в которых наблюдалась аморфизация при интенсивном механическом размоле (измельчении). В ряде работ, в частности [3,13,14], аморфизация сплавов была также обнаружена после ИПДК под давлением по методу Бриджмена. В настоящей работе сделан дополнительный анализ обнаруженных ранее фазовых превращений и аморфизации при деформации и проведены сравнения с подобными превращениями при «недеформационных» методах воздействия (радиации и пр.).

В ряде работ (см. обзор [15]) установлено, что при ИПД, как правило, наблюдается образование сверхмелких зерен размером от ~ 10 nm до 1–2 μm, что связывается с протеканием НДР [3,16]. Проведенный в [17] модельный расчет показал, что энергия зарождения межузельных атомов на границе зерна существенно ниже, чем в объеме, и близка к таковой для вакансий. Тогда и концентрация межузельных атомов становится близка к концентрации вакансий. В работе [18] показано (на примере меди), что в этом случае возможно образование в процессе ИПД большеугловых границ. После протекания НДР при дальнейшей деформации ее механизм становится аналогичным таковому при сверхпластичности (признак – мелкие зерна, не содержащие дислокаций) [19], что стабилизирует структуру, и нет оснований для дальнейшего роста энергии сплавов. Такого же типа структуры наблюдались по-

сле равноканального прессования [19,20], обработки порошков в шаровых мельницах и использования некоторых других методов ИПД [22].

В работе [3] обнаружено, что при сравнительно небольшой деформации сплава MnAl–C (ГПУ-фаза) при комнатной температуре сильно разориентированные фрагменты (еще не полностью сформировавшиеся зерна) появлялись в полосах сдвига (которые обычно распространяются со скоростью, близкой к звуковой), что говорит об образовании зерен, т.е. протекании НДР, в процессе движения полос. Известно, что в полосах сдвига деформация носит турбулентный характер, следовательно, действуют, кроме типичных для малых деформаций систем скольжения, также некристаллографические и ротационные. Естественно полагать, что плотность дефектов в полосах сдвига, скорость их движения и соответственно энергия данных участков выше, чем в среднем по объему. Отсюда следует, что НДР в этих объемах протекает с высокой скоростью, т.е. примерно со скоростью распространения полос сдвига (возможно, вблизи фронта полосы сдвига, где интенсивность деформации и плотность дефектов наибольшие). В обзоре С. Коха [21] указывается, что существуют два механизма НДР: прерывистая рекристаллизация (внутри полос сдвига, которые постепенно разрастаются) и непрерывная (равномерно по объему сплава), причем последняя при росте деформации может сменить первую (как в случае MnAl–C). Причина такого поведения сплавов не известна.

Имеется некоторая трудность объяснения, каким образом в случае НДР, так и вообще для динамической рекристаллизации, переводящей сплав в сверхпластический режим деформации [22], рекристаллизация проходит на 100%? Ведь когда зерна занимают большую часть сплава, тогда кажется, что пластическая деформация будет протекать в основном именно в них, поскольку они существенно менее прочны, чем деформированная матрица. Можно, правда, полагать, что это затруднение решается возможностью подрастания зерен.

В работе [3] было обнаружено, что микротвердость сплава MnAl–C после ИПДК при температуре кипения жидкого азота $T_{ж.а}$ существенно выше, чем деформированного при комнатной температуре, включая уровень насыщения, что говорит о большом уровне упрочнения и запасенной внутренней энергии сплава. Там же было установлено, что в условиях ИПДК при $T_{ж.а}$ сплав MnAl–C в состоянии с неупорядоченной высокотемпературной «закаленной» ГПУ-фазой целиком переходил в аморфное состояние (АС) без образования рекристаллизованных зерен (т.е. НДР не протекала). ИПДК при $T_{ж.а}$ упорядоченной по типу L1o фазы в этом сплаве также приводила к его аморфизации. Иными словами, тип исходной фазы не влияет на конечный результат, что естественно ожидать, хотя кинетика процессов должна существенно зависеть от структуры (размера зерна или пластин мартенсита, выделения вторых фаз и т.д.) вследствие разной скорости накопления дефектов.

Кроме того, в работе [3] также было установлено, что повторная ИПДК при комнатной температуре аморфного сплава MnAl–C приводит к переводу его обратно в мелкокристаллическое состояние с тем же размером зерна. Отсюда можно заключить, что существует некая критическая температура деформации $T_{ам}$, ниже которой сплав MnAl–C аморфизуется, а выше – стабильной является мелкозернистая структура (результат протекания НДР). Хотя такие экспериментальные результаты нам не известны, из анализа имеющихся данных вытекает, что ИПД при определенной для каждого материала температуре (в районе комнатной) будет сначала вызывать протекание НДР, а при снижении температуры ИПД зерно будет становиться все меньше и меньше (имеются теоретические модели, [15]), достигая величин порядка 5–10 nm. Затем при температурах ниже $T_{ам}$, поскольку энергия АС станет ниже, чем нанокристаллического, происходит аморфизация (без НДР). Таким образом, НДР и аморфизация в сплаве MnAl–C и, по-видимому, в других материалах являются конкурирующими процессами.

В большинстве известных нам работ [6,23,24 и др.] считается, что идет переход непосредственно из нанокристаллического состояния в аморфное. Например, Ямада и Кох [23] утверждают, что именно энергия границ зерен является фактором, вызывающим переход из кристаллического состояния в аморфное в сплаве TiNi при механическом дроблении. Они установили критический размер зерна перед аморфизацией, равный 5 nm, что соответствует энергии 4.11 kJ/mol, что сравнимо и даже выше энтальпии кристаллизации сплава, измеренной методом дифференциального термического анализа (3.15 kJ/mol). Однако непонятно, какая движущая сила переводит сплав из стабильного при ИПД мелкозернистого состояния, находящегося в режиме сверхпластичности (энергия не растет), в аморфное.

Оценка энергии границ зерен имеет смысл только в плане сравнения ее с энергией остальных дефектов, появившихся в материале до НДР, поскольку ее легче рассчитать. Но нельзя исключить возможности одновременного протекания обоих процессов при ИПД вблизи $T_{ам}$. Кроме того, можно ожидать протекание (в том числе и одновременное) как НДР, так и аморфизации в структурах с двумя или несколькими относительно стабильными фазами до момента полного перемешивания атомов (формирования какой-то одной фазы, наиболее стабильной при ИПД). Более того, очевидно, можно получить переход из наноструктуры в аморфную, если сплав подвергнуть ИПД при температурах чуть выше $T_{ам}$, а затем продолжить при температурах ниже $T_{ам}$. Следует ожидать, что в этом случае для полной аморфизации требуется гораздо меньшая степень деформации, так как из-за высокой плотности границ нанозерен исходная плотность дефектов выше. Аналогичная ситуация должна быть при ИПД закаленных из жидкости материалов (не аморфных).

Следует отметить, что величина $T_{ам}$, вероятно, зависит от структуры сплава и параметров деформации, поскольку она определяется соотношением запасенной энергии материала и энергии структурно-фазового перехода,

а первая зависит не только от температуры, а от многих факторов. Этот вопрос требует экспериментального исследования.

Типичная для такого рода фазовых переходов округлая форма частиц исходной кристаллической фазы (КФ) в растущей аморфной фазе (АФ) [3] свидетельствует об изотропной природе массопереноса и, скорее всего, об обычном (но сильно ускоренном) диффузионном механизме этого перехода. Имеются отдельные данные о влиянии температуры ИПД на размер зерен для некоторых материалов. Например, для меди измельчение в шаровой мельнице при 20°C приводило к формированию зерна размером ~ 26 nm, а при –85°C – размером ~ 17 nm; имеются аналогичные данные для цинка и интерметаллидов TiNi и CoZr [20]. То есть снижение температуры ИПД приводит к уменьшению размера зерен, как для обычной динамической рекристаллизации.

Мы полагаем, что для чистых металлов аморфизация должна происходить в основном при температурах ниже $T_{ж.а}$, а при отогреве до комнатной температуры они, скорее всего, будут кристаллизоваться (возможно, кроме тугоплавких, таких, например, как вольфрам и ниобий, и большинства интерметаллидов и химических соединений).

Поскольку упрочнение, а следовательно, и повышение энергии при деформации аморфных сплавов практически отсутствуют (иногда происходит даже разупрочнение), для обратного перехода при продолжающейся деформации, на первый взгляд, нет термодинамического стимула. Однако для некоторых сплавов, например $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ и $Zr_{67}Ni_{33}$, обнаружен циклический переход аморфной фазы в кристаллическую и обратно [25,26]. В первой работе это связывается с действием двух возможных факторов: влиянием гидростатического давления, которое должно стабилизировать более плотную кристаллическую фазу, и/или локальным разогревом образца. Однако непонятно, почему гидростатическое давление действует периодически. Мы считаем более вероятным второй вариант. Сохранению теплоты в локальном месте и соответственно повышению температуры способствуют малая теплопроводность материала, толщина образца и высокий коэффициент упрочнения, а также важен механизм деформации. В работе [25] это явление объясняется тем, что вслед за НДР или аморфизацией процесс пластической деформации начинается как бы сначала и происходит повторение. Авторы не дают ясного описания, как это происходит. Имеется значительное количество теоретических работ [27 и др.], где предлагаются различные модели данного явления.

Наша трактовка причины наблюдавшейся и описанной выше цикличности аморфизации приведена на рис. 1. Предположим, что исходное состояние – кристаллическое (КС); сплав деформируется и нагревается (в данном случае имеется в виду обычный нагрев); при некоторой деформации e_1 он переходит в аморфное состояние (КС–АС), при этом плотность дефектов резко уменьшается и выделяется тепло. Мы полагаем, что выделяемая

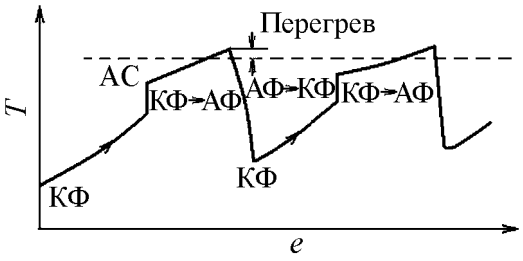


Рис. 1. Схема циклической аморфизации

теплота существенно меньше энтальпии перехода КС–АС, так как дефекты «растворяются» не в кристаллической среде, а в аморфной. Далее при e_2 образец нагревается выше температуры стабильности АС при ИПД и переходит снова в КС (с мелким зерном); при этом его температура существенно снижается за счет поглощения тепла (как обычно, при нагреве сплавов при фазовом переходе). Затем цикл повторяется снова. Кроме того, можно полагать, что при уменьшении скорости деформации этот эффект не будет проявляться из-за большего теплоотвода в наковальни от довольно тонкого образца (начальная толщина обычно 0.1–0.7 mm, конечная – менее 0.1 mm) и соответственно вследствие его меньшего разогрева. Данные, приведенные в работе [26] (тот факт, что эффект исчезает при уменьшении скорости деформирования), свидетельствуют в пользу именно нашего объяснения.

В ряде работ [28–30] установлено, что при ИПДК как аморфного, так и кристаллического сплава NdFeB формируются подобные двухкомпонентные структуры: АФ + нанокристаллическое α-Fe. Наше объяснение: на соответствующей диаграмме состояний вблизи плавления сплава существует область жидкость + железо (дельта и гамма). В процессе деформации сплав квазинагревается, что приводит к формированию небольшого количества мелкодисперсной кристаллической фазы. И наоборот, в сплаве после отжига, приводящего к частичной кристаллизации, деформация вызывает уменьшение количества кристаллической фазы. Как показали работы [32,33], сплав TiNi стехиометрического состава при ИПДК аморфизуется, однако в АФ остаются нанокристаллы B2-фазы. Это соответствует наличию области жидкость + B2-фаза на диаграмме состояний (правда, при несколько смещенной концентрации, что может быть обусловлено рядом факторов, в частности тем, что диаграмма состояния построена для атмосферного давления).

Принято считать, что если коэффициенты диффузии компонентов многокомпонентного сплава сильно отличаются, при деформации должны возникать микронеоднородности химического состава (расслоение), что наблюдалось как при обычной деформации [34], так и при ИПД [35–37]. В случае ИПД исходно аморфного или исходно кристаллического сплава NdFeB расслоение приводит к концентрации атомов железа в нанообластях, где затем происходит спонтанная кристаллизация α-Fe, поскольку температура кристаллизации железа из АС составляет 6 K [38].

На самом деле не понятна природа образования или наличия в сплавах при ИПД после протекания НДР стабильных мощных микростоков точечных дефектов, где может формироваться сильно обогащенная каким-то элементом область или, тем более, высокодисперсная фаза. Согласно теорети-

ческим расчетам спинодальный распад может стимулироваться границами нанозерен [39] или потоками неравновесных вакансий [40], но мы полагаем, скорее всего, не в первом случае – в режиме сверхпластического механизма деформации, когда происходят непрерывное зернограничное проскальзывание и миграция границ зерен. Другое дело, если принять, что во многих случаях неоднородность (в особенности наличие частиц фаз) обусловлена квазинагревом сплавов в двух (или более)-фазную область. Например, в работе [41] магнитными методами обнаружено расслоение твердого раствора в сплавах Cu–Ni в условиях ИПДК при 20°C, причем методами сканирующей TEM и рентгеновским ничего не было найдено. Это говорит о том, что, по-видимому, расслоение произошло согласно диаграмме состояния на две субмикронного размера ГЦК-фазы, близкие по составу, и что это явление, по-видимому, встречается чаще, чем его обнаруживают (в том числе в промышленности).

В более поздней работе в сплавах Cu–Ni [42] авторы обнаружили подобный эффект и реальные фазы и также приписали его расслоению сплава согласно низкотемпературной части диаграммы состояния (200–300°C), оценив $T_{эфф}$ ~ 200–300°C. Видно, что равновесный размер выделений при ИПД весьма мал из-за разрушающего действия самой пластической деформации. По-видимому, должна происходить конкуренция двух противоположных тенденций, а именно растворения и выделения фаз. Так в работе [9] в сплаве Co–Cu после ИПД начальные крупные (несколько микрометров) выделения (в литом сплаве) меди исчезли и появились мелкие (100 nm). Наибольший эффект чисто вакансионно-стимулированной неоднородности можно ожидать в сплавах, где наибольшая разница в скорости диффузии атомов разного сорта.

Величина $T_{экв}$ должна быть в целом тем больше, чем выше напряжения, необходимые для движения дислокаций (в частности, должна повышаться с понижением температуры ИПД) и зависеть также от характера их взаимодействия, энергии образования точечных дефектов и т.д.

Другой аспект этого явления. Если с помощью ИПД требуется получить максимально однородный материал (например, стандартный), во многих случаях требуется пониженная температура деформации (ниже 20°C), такая чтобы за счет квазинагрева сплав попал в однофазную жидкую область и затем возможно проведение отжига в соответствующей твердой однофазной области (гомогенизация), чтобы устранить вакансионно-стимулированную неоднородность. Нам известна только одна работа (патент [43]), в которой авторы случайно или интуитивно использовали эффект расслоения при ИПД для существенного улучшения свойств материала, а именно магнитных свойств аморфного сплава $Fe_{81}B_{13}Si_6$ за счет ИПДК при $T_{ж.а}$ (возрастали коэрцитивная сила и, главное, на 40% индукция магнитного насыщения). В статье [44], в основном тех же авторов, изучалась зависимость магнитных свойств от степени деформации при ИПДК для пяти разных составов аморф-

ных сплавов, включая промышленный сплав «Файнмет» ($Fe_{74}Si_{13}B_9Nb_3Cu_1$), и проводилось рентгеновское исследование. Обнаружено очень сложное поведение этих материалов при деформации, которое авторы не смогли объяснить.

Используя наши представления, можно полагать следующее. Поскольку сплавы многокомпонентные и содержат большое количество неметаллов (B, Si), диаграммы состояний должны быть весьма сложными и, по-видимому, имеют для некоторых диапазонов концентраций, по крайней мере, две разные области типа жидкость + твердая фаза или фазы. В зависимости от того, куда при ИПД попадает сплав при квазинагреве, и формируется соответствующая структура (например, расслоение), что и определяет уровень свойств, в частности магнитных. Можно ожидать, что расслоение будет происходить и в случае, когда НДР протекает при $T_{экв}$, соответствующей области двух или более твердых фаз. Возможно, для некоторых сплавов для достижения оптимальной структуры требуется проводить ИПД при температуре, несколько выше комнатной, чтобы сплав не «перескакивал» в однофазную область жидкости. Очевидно, вопрос расслоения при ИПД требует дальнейшего изучения. Следует отметить аналогию наблюдаемого расслоения при ИПД и при облучении (см. ниже).

Авторы работы [45] не смогли объяснить, каким образом нанокристаллы фаз сохраняют свой размер и форму после колоссальных значений пластической деформации. Эту особенность можно объяснить, исходя из тех же представлений, что при ИПД мы можем иметь в равновесии аморфную и кристаллическую фазы. Известные данные свидетельствуют, что, как правило, образуется фаза, не соответствующая диаграмме состояний, вероятно, вследствие разупорядочивающего действия ИПД и гидростатической компоненты давления (см. соответствующий раздел ниже). Однако в случае, если эта фаза имеет простую решетку (как, например, дельта- и/или гамма-Fe в сплавах Nd–Fe–B), то следует ожидать ее сохранение (или полиморфное превращение). Можно также утверждать, что, снижая температуру деформации, мы увеличиваем степень упрочнения материала, что приведет к интенсификации генерации дефектов, что, в свою очередь, повысит энергию сплавов и соответственно будет выше его положение ($T_{экв}$) на диаграмме состояний (парадокс ИПД). Тогда при некоторой, достаточно низкой, температуре воздействия ($T_{ам}$) должна формироваться 100%-ная АС.

В работе [44] обнаружено присутствие в сплаве после ИПДК двух АФ (без трактовки), что можно объяснить наличием на диаграмме состояний в области состава сплава при определенных температурах двух несмешивающихся жидких растворов разного состава.

Рассмотрим теперь вопрос о том, какие именно дефекты ответственны за превращения при ИПД. На первый взгляд, это дислокации, но оценки показывают, что эта энергия недостаточна. Так, например, в сплаве TiNi, прокатанном на 60%, наблюдали частичную аморфизацию при измеренной плотности дислокаций 10^{13}–10^{14} cm^{-2}. Упругая энергия для последней величины

оценена как 2.2 kJ/mol, что заметно ниже энтальпии кристаллизации в этом сплаве, оцененной как 3.03–3.55 kJ/mol [46].

Поскольку после остановки деформации никакие превращения в материалах с заметной скоростью не происходят, это говорит о том, что важен вклад в поведение материала двигающихся дефектов, в частности дислокаций.

Поскольку основное отличие движущихся дислокаций от неподвижных заключается в генерации ими точечных дефектов, разумно полагать, что в отдельных микрообъемах, где достигается критическая плотность дислокаций скорее всего когда срабатывают ротационные или некристаллографические моды деформации, генерируется громадное количество точечных дефектов. Каждая дополнительная мода деформации, например включение кубического скольжения, в несколько раз увеличивает интенсивность пересечения дислокаций и соответственно генерируемую плотность точечных дефектов, что может приводить к достаточно высокому для разных превращений (включая аморфизацию) уровню энергии в микрообъемах. Из-за неоднородности деформации в реальных образцах этот процесс начинается при определенной степени деформации и далее растет с ее увеличением (подобно изменению степени дальнего порядка при волочении [22]). Возможным методом косвенного доказательства этого могло бы быть обнаружение частичного или полного разрушения текстуры деформации, сформировавшейся до начала действия этих мод деформации.

Очевидно, для начала некристаллографического скольжения требуется достижение достаточно высокого уровня плотности дислокаций (критического уровня упругих внутренних напряжений), и это скольжение происходит скачком в каждом микрообъеме при достижении критического напряжения сдвига (Фирстов и др. в работе [47] также пришли к аналогичному заключению) и из-за неоднородности деформации проявляется как размытый по степени деформации переход для всего образца. Из данных аморфизации пленок при облучении (см. ниже) вытекает, что мощного потока одних точечных дефектов достаточно для аморфизации, поэтому можно полагать, что и при ИПД они играют важную роль. Таким образом, именно только движущиеся дислокации создают участки с резко повышенной плотностью точечных дефектов и, как следствие, происходит, например, аморфизация.

Итак, в целом при ИПД вклад в энергию сплава при квазинагреве дают следующие факторы:

– дислокации и точечные дефекты, как неподвижные, так и двигающиеся;

– границы зерен в случаях, когда нанозернистый образец подвергается ИПД при температурах ниже $T_{\text{ам}}$.

Эквивалентная температура сплава – это фактически его энергия, соотнесенная с энергией фазовых и структурных переходов, а квазинагрев – это процесс достижения такой энергии. Поэтому термин $T_{\text{эфф}}$ нельзя признать достаточно точным. На наш взгляд, точнее было бы назвать ее эквивалентной температурой (квазинагрева). Из приведенных рассуждений можно заключить, что любое введение атомного дефекта в кристалл приводит к по-

вышению его $T_{экв}$, и только изменение температур фазовых переходов показывает аналогию (эквивалентность) этой энергии и стандартной температуры, поскольку для фазовых переходов, очевидно, не имеет значения, каким образом повышена энергия сплава.

В связи с этим мы хотим отметить полезную работу Б. Страумала и др. [9], где проведены расчеты $T_{эфф}$ ($T_{экв}$) для некоторых сплавов с использованием диффузионных параметров. Однако авторы не отмечают, что первопричина явления есть энергия, вносимая дефектами. Поскольку коэффициент диффузии, вероятно, с ней связан, на наш взгляд, это и дало авторам возможность провести расчет.

Теперь рассмотрим аспект движения дефектов. Во-первых, оно повышает энергию твердого тела, во-вторых, увеличивает скорость диффузии (особенно сильно в момент потери устойчивости решетки перед фазовыми переходами). Иными словами, налицо наличие высокой энергии сплава и высокого коэффициента диффузии, что происходит и при обычном нагреве. Можно предположить, что в месте «взрыва» получается хаотическая смесь атомов и дефектов обоих типов, так что материалу почти не надо перестраиваться (т.е. как бы замерзнуть), а энергии хватает.

Возникает вопрос, как происходит полное превращение в АФ, поскольку трудно представить себе, как во всем объеме сплава могут осуществляться подобные процессы. Мы полагаем, что возникшие участки АФ являются эффективными стоками точечных дефектов, генерируемых в матрице; последние создают сильное пересыщение на границе раздела с КФ и это вызывает рост частиц АФ. Возможно, аналогичный процесс протекает и при радиационном воздействии. Этот вопрос требует отдельного исследования.

Таким образом, при ИПД именно быстро движущиеся точечные дефекты до их аннигиляции и дают необходимый вклад (к дислокациям) в энергию для протекания наблюдаемых превращений. Это согласуется с предположением авторов работы [48], что генерация вакансий происходит импульсами и их мгновенная концентрация на несколько порядков выше, чем в среднем по сплаву, и может приводить к расслоению. Подобное же утверждение изложено в [48]: «Накопление высокой концентрации неравновесных вакансий, которые не могут уйти [достаточно быстро – ЕТ] на стоки из-за наличия гидростатической компоненты, позволяет металлу реализовать высокотемпературные механизмы деформации». В работе [49] установлено, что в процессе ИПД прочность сплавов существенно выше, чем после его завершения, т.е. часть накопленной в процессе ИПД энергии быстро теряется в результате их частичной релаксации уже после завершения процесса и, как следует из наших представлений, – это энергия двигающихся точечных дефектов. В [24] приводятся сведения, что при $T_{ж.а}$ вакансии малоподвижны (следовательно, медленно аннигилируют), а межузельные атомы еще двигаются, именно поэтому энергия сплавов растет достаточно высоко (выше, чем при 20°C) за счет накопления вакансий, что и приводит к аморфизации.

Таким образом, из всех имеющихся данных можно заключить, что наблюдаемая зависимость структурных изменений от схемы и температуры ИПД определяется суммарной энергией движущихся и взаимодействующих структурных дефектов, т.е. внутренней энергией материала в целом. Есть основания полагать, что НДР, аморфизация и другие превращения в металлических сплавах протекают очень быстро при достижении в микрообъеме критической для данного перехода плотности дефектов (пример – полосы сдвига в MnAl–C). Скорость диффузии также будет дополнительно повышена вследствие протекания НДР, аморфизации и других превращений, т.е. в результате потери стабильности решетки при ее перестройке.

Возникает вопрос, как переходит КФ в более рыхлую АС при наличии существенной гидростатической компоненты? Можно полагать, что АФ в какой-то степени наследует свободные объемы вакансий, дислокаций и границ зерен исходной КФ. Наличие такого суммарного избыточного свободного объема в структурных дефектах может быть одним из условий аморфизации. По-видимому, обычно данное условие выполняется автоматически. При НДР эти дефекты, очевидно, поглощаются границами зерен. Здесь речь не идет о свободном объеме, который соответствует порам.

Очевидное отличие механизма образования АС сплава в этом случае от закаленного из жидкости состоит в неодновременности перехода всего объема сплава. Сразу после структурного или фазового перехода локальная концентрация точечных дефектов и, в особенности, дислокаций и микрообъемов, вероятно, может снижаться до гораздо меньших значений. В этом случае измеренная концентрация вакансий должна быть существенно ниже пиковых – локальных, т.е. быть заниженной. По-видимому, данная ситуация в целом сходна с таковой при облучении (см. ниже), а также НДР. При обычной динамической рекристаллизации зерна возникают и в местах повышенной плотности дислокаций, однако точечные дефекты, вероятно, играют меньшую роль из-за повышенной температуры (а именно – повышенной скорости диффузии). Можно ожидать, что, с одной стороны, уменьшение скорости ИПД будет способствовать превращениям, поскольку локальный нагрев будет меньше, с другой стороны, интенсивность генерации точечных дефектов будет ниже и это затруднит превращения. Суммарный эффект, видимо, может быть и положительным, и отрицательным.

Итак, когда за счет всплеска концентрации точечных дефектов полная энергия в микробъемах достигает критической величины, они практически мгновенно переходят в состояние, соответствующее этой энергии (например, в аморфное). Полная (суммарная) энергия, например аморфизации, при определенных условиях деформации должна быть близкой к энергии плавления. Отметим любопытный факт: согласно [45] характер пластического течения аморфных сплавов при ИПД присущ их деформации при очень высоких температурах, близких к точке стеклования. Это подтверждает гипотезу о подобном поведении сплавов при ИПД (квазинагреве) и при обычном нагреве до высоких температур.

Равновесная концентрация вакансий в металлах при комнатной температуре составляет около 10^{-18}. Оцененная путем рентгеноструктурного анализа *in situ* концентрация вакансий в металлах в процессе ИПД может достигать 10^{-5} [49], т.е. предплавильных значений, а пиковые концентрации, как говорилось выше, могут быть много больше. Благодаря этому интенсивность диффузии будет чрезвычайно высокой, что является одной из причин высокой скорости структурных и фазовых переходов. В частности, это важно для процессов быстрого расслоения сплавов и нанокристаллизации чистых металлов, входящих в сплав (пример – нанокристаллизация α-Fe в случае ИПДК крупнозернистых и аморфных сплавов RFeB), протекающих даже при комнатной температуре.

Вследствие высокой скорости диффузии НДР в образце сплава MnAl–C при комнатной температуре полностью проходила за 2–3 min (несколько оборотов наковален), а в полосах скольжения – практически мгновенно, т.е. чрезвычайно быстро для этой температуры. Ситуация аналогична для аморфизации в условиях ИПДК при $T_{ж.а}$. Практически такая диффузия дает возможность быстрого компактирования сплавов при обработке методом ИПДК, в том числе при $T_{ж.а}$ [3]. Обычно, если исходный образец состоит из нескольких кусочков или является порошком, после нескольких оборотов наковален получается сплошной материал. В работе [9] расчет коэффициентов диффузии с использованием времени растворения частиц меди в кобальтовой матрице показал, что скорость диффузии меди при ИПД повышена на 22 порядка.

В отличие от обычных типов рекристаллизации, образующиеся при ИПД зерна искажены упругими напряжениями, содержат дислокации [1], а сплавы имеют пониженные характеристики пластичности [50]. После завершения НДР механизм деформации становится подобным таковому при сверхпластичности, т.е. велика доля зернограничного проскальзывания [19], и дальнейшего накопления дислокаций и других дефектов практически не происходит, соответственно энергия материала стабилизируется (предельное, квазиравновесное состояние для данных условий деформации).

Можно ожидать, что при ИПД сплава с зерном, полученным при одной температуре, зерно будет расти до другого значения в условиях деформации при более высокой температуре, и наоборот, т.е. для каждой температуры (и, возможно, скорости деформации) существует определенный равновесный размер зерна (как при обычной динамической рекристаллизации [51]).

Имеется еще один промежуточный (метастабильный) вариант структурно-фазового перехода, вызванного деформацией: он наблюдался при умеренных деформациях [3]. Появление различных фаз (в том числе метастабильных и не найденных при термических обработках) может быть обусловлено меньшей энергией дефектов в них, например, за счет более низких параметров упругости, изменения типа дислокаций (уменьшения векторов Бюргерса при смене типа кристаллической структуры, например из ГПУ в ГЦК, при атомном разупорядочении) и т.д.

Развитый термодинамический подход можно применить к объяснению поведения материалов и при других типах воздействия и обнаруженных эффектов, в частности таких, как:

– **Деформационное разупорядочение упорядоченных сплавов и интерметаллидов** (рассмотрено в работе [3] и находится в полном согласии со сказанным выше).

– **Растворение частиц вторых фаз при деформации.** В литературе это явление объяснялось разными механизмами, например тем, что дислокации перерезают частицы, растворяя их в матрице; «вытаскивают» легкие атомы из решетки (атмосферы Коттрелла); частицы растворяются в поле напряжения движущихся дислокаций, и в то же время отмечается, что точечные дефекты способствуют процессу растворения. Наблюдается усиление интенсивности растворения с понижением температуры деформации до $T_{ж.а}$ (!) [34], а также в областях некристаллографического сдвига, где действуют ротационные моды деформации, т.е. в областях с повышенной энергией. Мы полагаем, что возможное объяснение этих эффектов то же, что изложено ранее: квазинагрев сплавов выше температуры растворения частиц. Перерезание частиц дислокациями, вынос атомов дислокациями и другие предложенные механизмы являются второстепенными и только ускоряют протекание этого процесса, вероятно, особенно интенсивно при малых размерах частиц исходной фазы, когда вся частица может перерезаться потоком дислокаций.

– **Процессы при механическом легировании.** Механическое легирование может осуществляться разными методами ИПД, но основной метод, имеющий промышленное значение, – это механическое дробление. Здесь объектом деформации является смесь порошков (обычно чистых элементов). Физика процессов в общем та же, что и для вышеописанных случаев, но есть один существенный момент, который следует отметить. Дело в том, что при ИПД смеси металлов имеют место два конкурирующих процесса: один – это понижение энергии смеси за счет образования сплава; второй – увеличение его энергии за счет дефектов, появляющихся при деформации, что, вообще говоря, может препятствовать легированию, хотя обычно в сплавах релаксация напряжений эффективно осуществляется механизмами, описанными выше (в основном НДР и аморфизацией), что ограничивает рост энергии.

Как правило, с помощью ИПД вблизи комнатной температуры удается увеличить растворимость элементов при механическом легировании только ограниченно, а понижение температуры ИПД ведет к повышению $T_{экв}$, что, в свою очередь, сдвигает материал вверх на диаграмме состояний и за счет этого должна повышаться скорость образования сплава из компонентов (желательно проверить экспериментально). Интересный вопрос: как будет меняться растворимость в системах с полностью нерастворимыми в твердом состоянии элементами? Это, например, пары Fe–Ag, Ni–Ag, Nb–Ag, Cu–W, Co–Bi, Cu–Cr, Cr–Ag, V–Mg, TiAl–Ag. Согласно диаграммам состояний все

рассмотренные пары, кроме TiAl–Ag и Ag–Ni, не смешиваются и в жидком состоянии до очень высоких температур: Fe и Ag – до > ~ 1650°C; Mg и V – до > 3000°C; Ag и Cr – до > 1000°C, выше появляется заметная растворимость (ВПЗР); Cu и W – до 1500°C, ВПЗР W в Cu; Ni–Ag – до 1000°C, ВПЗР. В связи с этим можно ожидать, что закачанной энергии в этих случаях не хватит, чтобы $T_{экв}$ была настолько высока, чтобы сплав попадал в однофазное жидкое состояние (его может и не быть) и мы могли достичь 100%-ной растворимости, при том, что исходные элементы непрочные (кроме, возможно, пары TiAl–Ag) и заметного прироста упрочнения и соответственно растворимости быть не должно. Кстати, образование небольшого количества сплава может вызываться переносом атомов дислокациями. Понижение температуры ИПД до $T_{ж.а}$, по-видимому, не поможет, а дальнейшее ее понижение в принципе может обеспечить искомый фундаментальный результат. Однако можно полагать, что аморфная фаза может оказаться нестабильной при отогреве до комнатной температуры.

– **Облучение.** В экспериментах по облучению наблюдались те же превращения, что и при ИПД, включая разупорядочение и аморфизацию. Наиболее популярное объяснение, например, аморфизации – это хаотическое смещение атомов в горячих областях (каскадах) и соответственно генерация большого количества точечных дефектов, что и является причиной превращений [52]. Фактически признается, что превращения опережают аннигиляцию точечных дефектов, т.е. ситуация аналогична предположенной нами для ИПД (см. выше). Имеется также близкая по сути гипотеза о потоке вещества навстречу потоку неравновесных вакансий [2].

Мы полагаем, что при определенной (низкой) критической температуре аморфизация будет происходить практически всегда, так, например, аморфизация обнаружена в нанокомпозите меди при 76 K [53]. Процесс аморфизации наноматериалов при прочих равных условиях будет зависеть от размера зерна облучаемого материала и состояния его границ и что при достаточно интенсивном режиме облучения, как и при деформации, должна существовать критическая температура перехода КФ–АФ.

– **Аморфизация в процессе насыщения и удаления водорода.** Автор одной из первых работ [54] не дал физической интерпретации этого явления. В работе [55] показано, что в сплаве Pd–Er при наводораживании образуются фазы с разной концентрацией атомов эрбия, разделенные подвижными межфазными границами, а также мезодефекты – дефектные комплексы, размер которых сравним с расстоянием между ними. При этом водород является активным и высокоподвижным элементом, влияющим на строение сплава и ускоряющим диффузию атомов металла на несколько порядков.

Мы считаем, что это общая закономерность. В процессе насыщения и удаления водорода вследствие упругих искажений решетки происходит ее деформация. Это приводит к резкому увеличению плотности (нарастающей с каждым циклом) точечных дефектов и дислокаций, появляются межфаз-

ные границы, да и само наличие атомов водорода в кристаллической решетке вносит во многих случаях большую упругую энергию, чем в АС (вследствие большего свободного объема в последней).

– **Аморфизация в процессе взаимной диффузии элементов в тонких пленках-сэндвичах [56].** Следует учесть реальную ситуацию – существенную часть объема пленок составляют их поверхности – мощные источники вакансий. Таким образом, ситуация может быть похожей на уже описанную выше – возможно кратковременное достижение (пик) предельно высокой плотности движущихся точечных дефектов. Поскольку для диффузии требуется как можно больше точечных дефектов, они, вероятно, интенсивно «засасываются» с поверхностей, т.е. поверхности являются своего рода вакансионными насосами.

Заключение

За счет генерации дефектов при интенсивных внешних воздействиях в твердых телах в них достигается сверхвысокая плотность точечных дефектов, движущихся и взаимодействующих точечных дефектов и дислокаций, которая меняет энергию сплавов до такой степени, что изменяется их термодинамика, фазовые диаграммы и механизм деформации. Некоторые сплавы при определенных условиях ИПД оказываются в состоянии, которое энергетически эквивалентно состояниям на фазовых диаграммах при более высоких температурах (даже выше точки плавления, а для некоторых окислов при ИПДК – выше температуры диссоциации), таким образом, оказываясь после завершения деформации, в аморфном состоянии, а для окислов дело доходит до взрывов. Соответственно быстро протекают процессы низкотемпературной динамической рекристаллизации, фазовых переходов, синтеза соединений, механического легирования, холодного компактирования, разложения (вплоть до взрыва) и т.д. Это свидетельствует о громадных скоростях диффузии даже при низких температурах. Предлагается следующий механизм этого феномена: как и при облучении в микрообластях сплава, при включении (действии) нетрадиционных мод деформации генерируется локальная очень высокая концентрация точечных дефектов и в этот момент (до их аннигиляции) и происходят практически мгновенно различные превращения. Сами по себе дислокации поднимают энергию сплава до какого-то недостаточного для аморфизации уровня, т.е. вносят определенный вклад.

В отличие от обычного нагрева, где энергия сплава определяется интенсивностью термических колебаний атомов, в случае ИПД она, по-видимому, определяется в основном другими параметрами: такими, например, как энергия дефектов и энергия взаимодействия двигающихся атомов с другими атомами и дефектами. В настоящей работе для удобства описания этой ситуации используется термин «эквивалентная температура деформации» и введен новый термин – «квазинагрев».

По-видимому, для каждого сплава существует критическая температура $T_{ам}$, ниже которой не происходит низкотемпературная динамическая рекристаллизация, а сплав переходит непосредственно из КФ в АС (во многих работах ошибочно считается, что идет переход непосредственно из нанокристаллического состояния в аморфное и утверждается, что именно энергия границ зерен является фактором, вызывающим это превращение).

Из имеющихся данных вытекает, что с понижением температуры ИПД легче идут превращения, характерные для высоких температур (парадокс ИПД). Процесс перехода КФ–АФ может (судя по поведению сплава MnAl–C) являться обратимым при переходе через $T_{ам}$.

Показано, что подобные представления работают и для случаев наблюдаемого при больших деформациях расслоения (двухфазности) твердых растворов, стабильного при продолжающейся деформации. Этот процесс обеспечивается термодинамической выгодой, а именно наличием на диаграмме состояний двухфазных областей, например: жидкая + кристаллическая фаза, а не просто, как принято считать, влиянием диффузионных потоков вакансий, как кинетического фактора (без учета энергии сплава в целом). Эти представления объясняют «таинственную» причину получения высоких магнитных свойств при ИПД некоторых аморфных сплавов.

Отмечена особенность механического легирования: действуют два конкурирующих процесса: один – это понижение энергии смеси за счет образования сплава; второй – увеличение его энергии за счет дефектов, появляющихся при деформации. Предложена причина разложения окислов и некоторых химических соединений при ИПД.

Дополнение. Некоторые методические аспекты и ошибки анализа результатов ИПД.

При ИПДК прочных материалов, как правило, слышен скрежещущий звук (иногда очень громкий – свистящий), что, очевидно, обусловлено проскальзыванием наковален по образцу. Так, в работе [3] надежно установлено, что при ИПДК (P = 6–8 GPa) сплава MnAl–C индуцированное деформацией фазовое превращение (L1o–ГПУ) начинается на поверхности образца и постепенно распространяется в глубь диска. Эту возможность следует учитывать при анализе экспериментальных данных (например, микротвердости) и можно использовать для изучения проскальзывания. В частности, при вырезке фольг из образца после небольших деформаций следует точно знать, какое положение фольги по высоте образца и какое распределение степени деформации по его глубине. Однако при $e > 3$–5 структура вследствие протекания НДР стабилизируется, и исчезают различия между областями с разной степенью деформации и соответственно нет зависимости от глубины.

Также в литературе многократно отмечалось, что в сильнодеформированных образцах нет зависимости типа структуры места от расстояния его от центра диска. Мы считаем, что это связано с тем, что обычно образец подвергается существенной деформации сжатием одновременно с кручением и,

кроме того, всегда имеется некоторый эксцентриситет пуансонов (небольшое смещение диска, например, за счет неидеальной параллельности их рабочих поверхностей), что нивелирует разницу в структуре по радиусу образцов. В результате всего этого после достаточно больших степеней деформации образцы, как правило, получаются гомогенными по структуре (по крайней мере, зеренной). В качестве примера ошибочной интерпретации результатов ИПДК приведем работу [46, рис. 2], где исследовано влияние числа оборотов *n* наковален на прочность меди при разных усилиях сжатия и обнаружено ее 6-кратное различие при одинаковых *n*, но при разных усилиях сжатия. Конечно, такая разница обусловлена в основном большим проскальзыванием образцов при меньшем усилии сжатия.

Следует также отметить возможные причины наблюдающегося несоответствия данных разных работ для ИПД (это отмечено, например, в [7]) – это различные исходная толщина образцов и материал наковален, что должно изменять степень и схему деформации, а также скорость теплоотвода от образца в наковальни и тем самым изменять его реальную температуру. Эти же факторы плюс возможное загрязнение работают и при механическом измельчении. По-видимому, важна и чистота материала по примесям. Кроме того, при исходной толщине больше ~ 0.05 mm образец одновременно с кручением существенно деформируется сжатием. Это должно ускорять протекание превращений за счет увеличения как степени деформации, так и за счет ее усложнения.

Автор признателен Л. Метлову, А. Корзникову и А. Батурину за полезные замечания.

1. *А.М. Глезер, Л.С. Метлов*, ФТВД **18**, № 4, 21 (2008).
2. *В.Л. Гапонцев, В.М. Колосков*, МиТОМ № 11, 3 (2007).
3. *Е.И. Тейтель, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, А.В. Шангуров, В.А. Баринов, Г.М. Макарова, Р.И. Кузнецов, В.П. Пилюгин, В.М. Гундырев*, ФММ **69**, № 7, 95 (1990).
4. *Е.И. Тейтель, Л.С. Метлов, Д.В. Гундеров, А.В. Корзников*, ФММ **113**, 1230 (2012).
5. *G. Martin*, Phys. Rev. **B30**, 1424 (1984).
6. *H. Bakker, G.F. Zhou, H. Yang*, Prog. Mater. Sci. **39**, 159 (1995).
7. *F.R. De Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen*, Cohesion in Metals, North-Holland, Amsterdam (1988).
8. *B. Straumal, A. Korneva, P. Zieba*, Arch. Civil Mech. Eng. **14**, 242 (2014).
9. *B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, E. Rabkin, R.Z. Valiev*, Mater. Transactions **53**, 63 (2012).
10. *Л.Ф. Верещагин, Е.В. Зубова, К.П. Бурдина, Г.Л. Апарников*, ДАН СССР **196**, 817 (1971).
11. *C.E. Rodríguez Torres, F.H. Sánchez, L.A. Mendoza Zélis*, Phys. Rev. **B51**, 12142 (1995).
12. *C. Suryanarayana*, Prog. Mater. Sci. **46**, 1 (2001).

13. *Е.В. Татьянин, В.Г. Курдюмов, В.Б. Федоров*, ФММ **62**, 133 (1986).
14. *V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, T.C. Lowe, Y.T. Shu*, Mater. Sci. Eng. **A410–411**, 386 (2005).
15. *А.В. Корзников, А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг*, ФММ **106**, № 4, 1 (2008).
16. *В.М. Быков, В.А. Лихачев, Ю.А. Никонов, Л.Л. Сербина, Л.И. Шибалова*, ФММ **45**, 163 (1978).
17. *A. Suzuki, Y. Mishin*, J. Mater. Sci. **40**, 3155 (2005).
18. *A.N. Tyumentsev, A.D. Korotaev, Yu.P. Pinzhin, I.A. Ditenberg, I.Yu. Litovchenko, N.S. Surikova, S.V. Ovchinnikov, N.V. Shevchenko, R.Z. Valiev*, in: Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, M. Zehetbauer, R.Z. Valiev (eds.), Wiley-VCH, Weinheim (2004), p. 381–386.
19. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства, Академкнига, Москва (2007).
20. *В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов*, Изв. АН СССР. Металлы № 1, 115 (1981).
21. *C.C. Koch*, Rev. Adv. Mater. Sci. **5**, 91 (2003).
22. *А.В. Шангуров, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, Е.И. Тейтель*, ФММ **61**, 884 (1986).
23. *K. Yamada, C. Koch*, J. Mater. Res. **8**, 1317 (1993).
24. *А.И. Лотков, А.А. Батурин, В.Н. Гришков, В.И. Копылов*, Физическая мезомеханика **10**, № 3, 67 (2007).
25. *Г.И. Носова, А.В. Шалимова, Р.В. Сундеев, А.М. Глезер, М.Н. Панкова, А.В. Шеляков*, Кристаллография **54**, 1111 (2009).
26. *M. Sherif El-Eskandarany, A. Inoue*, Phys. Rev. **B75**, 224109 (2007).
27. *M. Sluiter, Y. Kawazoe*, Acta Mater. **47**, 475 (1999).
28. *В.В. Столяров, А.Г. Попов, Д.В. Гундеров, В.С. Гавико, Г.Ф. Корзникова*, Изв. вузов. Черная металлургия № 9, 58 (1997).
29. *В.С. Гавико, А.Г. Попов, А.С. Ермоленко, Н.Н. Щеголева, В.В. Столяров, Д.В. Гундеров*, ФММ **92**, № 2, 58 (2001).
30. *D.V. Gunderov, A.G. Popov, N.N. Schegoleva, V.V Stolyarov, A.R. Yavary*, Int. Conf. on Nanomaterials by SPD 2, Vienna. Dec. 9–12, 2002, p. 165–169.
31. *Д.В. Гундеров, В.Г. Пушин, Э.З. Валиев, Р.З. Валиев*, Деформация и разрушение материалов № 4, 22 (2006).
32. *A.V. Sergueeva, C. Song, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee*, Mater. Sci. Eng. **A339**, 109 (2003).
33. *Д.В. Гундеров, Н.Н. Куранова, А.В. Лукьянов, А.Н. Уксусников, Е.А. Прокофьев, Л.И. Юрченко, Р.З. Валиев, В.Г. Пушин*, ФММ **108**, 139 (2009).
34. *В.В. Сагарадзе*, МиТОМ № 9, 19 (2008).
35. *A.Ye. Yermakov, V.L. Gapontzev, V.V. Kondratyev, Yu.N. Gornostyrev, M.A. Uimin, A.Yu. Korobeinikov*, Materials Science Forum **343–346**, 577 (2000).
36. *А.Е. Ермаков, В.Л. Гапонцев, В.В. Кондратьев, Ю.Н. Горностырев*, ФММ **88**, № 3, 5 (1999).
37. *В.М. Колосков, А.И. Дерягин, Н.Ф. Вильданова, В.Л. Гапонцев*, Физическая мезомеханика **9**, № 5, 97 (2006).
38. *К. Хандрих, С. Кобе*, Аморфные ферро- и ферримагнетики, Мир, Москва (1982).
39. *I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov*, J. of Alloys and Compounds **434–435**, 535 (2007).
40. *В.Л. Гапонцев, В.В. Кондратьев*, ДАН **385**, 608 (2002).

41. *А.В. Королев, Е.Г. Герасимов, Е.И. Тейтель, Н.Н. Щеголева, В.П. Пилюгин, Р.И. Кузнецов*, ФММ № 11, 98 (1990).
42. *B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, E. Rabkin, D. Goll, G. Schütz, B. Baretzky, R.Z. Valiev*, J. Mater. Sci. **47**, 360 (2012).
43. *А.М. Глезер, С.В. Добаткин, Н.С. Перов, М.Р. Плотникова, А.В. Шалимова*, Патент RU (11) 2391414 (13) C2, Опубл. 10.06.2010.
44. *А.М. Глезер, М.Р. Плотникова, А.В. Шалимова, Н.С. Перов*, Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 1310 (2009).
45. *А.М. Глезер, М.Р. Плотникова, А.В. Шалимова, С.В. Добаткин*, Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 1302 (2009).
46. *M.J. Zehetbauer, L.F. Zeipper, E. Shafler*, in: Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation, Y.T. Zhu, V. Varukhin (eds.), Springer (2006), p. 217.
47. *С.А. Фирстов, Н.И. Даниленко, В.И. Копылов, Ю.Н. Подрезов*, Изв. вузов. Физика **45**, № 3, 41 (2002).
48. *V.V. Kondrat'ev, V.L. Gapontsev*, Physics of Metals and Metallography **94**, S131 (2002).
49. *A.R. Kilmametov, G. Vaughan, A.R. Yavari, A. LeMoule, W.J. Botta, R.Z. Valiev*, Mater. Sci. Eng. **A503**, 10 (2009).
50. *V.M. Segal, I.J. Beyerlein, C.N. Tome, V.N. Chuvil'deev, V.I. Kopylov*, Fundamentals and Engineering of Severe Plastic Deformation, Nova Science Publishers, Inc., N. Y. (2010).
51. *O. Sitdikov, T. Sakai, E. Avtokratova, R. Kaibyshev, Y. Kimura, K. Tsuzaki*, Mater. Sci. Eng. **A444**, 18 (2007).
52. *Р.А. Андриевский*, ФММ **110**, 243 (2010).
53. *I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman*, Appl. Phys. **A81**, 1083 (2005).
54. *N. Eliaz, D. Eliezer, D.L. Olson*, Mater. Sci. Eng. **A289**, 41, (2000).
55. *А.Ю. Лавренов*, Автореф. дис. … канд. физ.-мат. наук, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва (2003).
56. *U. Herr, H. Geisler, K. Samwer*, Materials Science Forum **155–156**, 447 (1994).

Ye. Teytel

STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN SOLIDS INDUCED BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION AND OTHER EXTERNAL EFFECTS. PHENOMENON OF QUASI-HEATING (CRITICAL AND ANALYTICAL REVIEW)

Based on an analysis of our own and the literature data, the influence of the severe plastic deformation, irradiation and diffusion on the structural and phase transformations in solids is considered. The main regularities for all effects can be explained from a unified point of view based on the achievement of the critical internal energy (equivalent temperature) in solids due to the high density of interacting and moving defects. This leads to all sorts of transformations at the expense of growth in the phase energy to the extent that the thermodynamics of alloys and their phase diagrams change up to the transition to a state that corresponds to the thermodynamic fluid or decomposition (for instance – oxides). For convenience of description of this situation, we introduced a new term –

«quasi-heating» (to equivalent temperature). The high density of moving defects greatly facilitates the diffusion, which contributes to rapid transformations, even at liquid nitrogen boiling temperature.

Keywords: severe plastic deformation, quasi-heating, amorphization, low-temperature dynamic recrystallization, structural defects, phase diagrams

Fig. 1. Scheme of cyclic amorphization

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

Е.П. Троицкая, И.В. Жихарев, Е.А. Пилипенко

УПРУГИЕ СВОЙСТВА СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ

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

Статья поступила в редакцию 7 мая 2014 года

Упругие свойства сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) Ne, Ar, Kr и Xe исследованы в модели деформируемых и поляризуемых атомов. Рассчитаны модули упругости Фукса и коэффициент упругой анизотропии Зенера с учетом многочастичного и квадрупольного взаимодействий в широком интервале давлений. Проведено сравнение с экспериментом и результатами других авторов. В Xe при сжатии 0.6 наблюдается обращение в нуль сдвигового модуля B_{44}, что соответствует ГЦК–ГПУ-переходу при 75 GPa.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, деформация электронных оболочек, квадрупольное взаимодействие, многочастичное взаимодействие, высокое давление, короткодействующее отталкивание, коэффициент упругой анизотропии Зенера

Пружні властивості стислих кристалів інертних газів (КІГ) Ne, Ar, Kr і Xe досліджено в моделі атомів, що можуть деформуватися та поляризуватися. Розраховано модулі пружності Фукса й коефіцієнт пружної анізотропії Зенера з урахуванням багаточасткової та квадрупольної взаємодій у широкому інтервалі тисків. Проведено порівняння з експериментом і результатами інших авторів. У Xe при стисненні 0.6 спостерігається спрямування до нуля зсувного модуля B_{44}, що відповідає ГЦК–ГПУ-переходу при 75 GPa.

Ключові слова: кристали інертних газів, деформація електронних оболонок, квадрупольна взаємодія, багаточасткова взаємодія, високий тиск, короткодіюче відштовхування, коефіцієнт пружної анізотропії Зенера

1. Введение

Теория динамики решетки, развитая К.Б. Толпыго на основе «первых принципов» [1–4], успешно применялась для описания свойств щелочно-галоидных кристаллов, полупроводников и диэлектриков [5–10] при нулевом давлении.

В серии работ (см. [11–14] и ссылки там) развита неэмпирическая версия модели К.Б. Толпыго для изучения межатомного взаимодействия и динамической теории решеток ГЦК-кристаллов, подвергнутых всестороннему сжа-

© Е.П. Троицкая, И.В. Жихарев, Е.А. Пилипенко, 2014

тию. В предыдущей работе [14] на основании общей теории, представленной в [12,15], и модели, разработанной в [13], проведено количественное исследование упругих модулей Бирча и соотношения Коши для всего ряда Ne–Xe в широком интервале давлений. Показано, что наблюдаемое отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$ для каждого из кристаллов есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в квадрупольной деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. Представленные *ab initio* рассчитанные зависимости упругих модулей Бирча $B_{ij}(p)$ и $\delta(p)$ хорошо согласуются с экспериментом.

Исследование упругих свойств сжатых КИГ не было бы полным без расчетов упругих модулей типа Фукса B_{ij} и коэффициента упругой анизотропии Зенера A_Z.

Коэффициент Зенера A_Z является наиболее известной мерой упругой анизотропии и применяется для кубического монокристалла. Впервые это понятие было введено в 1947 г. при изучении β-латуни [16]. С течением времени в литературе был описан широкий спектр единиц измерений упругой анизотропии. Авторы наряду с коэффициентом Зенера для кубических кристаллов использовали различные комбинации упругих постоянных для кристаллов с симметрией низшего порядка [17–20].

В 2006 г. Ледбеттер и Миглиори в работе [21] предложили способ вычисления упругой анизотропии, связанный с коэффициентом Зенера, который может быть применен ко всем кристаллическим системам, т.е. не зависимый от симметрии кристалла. Авторы, используя уравнение Кристоффеля, получили выражение для коэффициента анизотропии как отношение максимальной и минимальной скоростей сдвиговых звуковых волн. Для кристаллов с кубической симметрией этот коэффициент равен коэффициенту Зенера.

Недавно был предложен универсальный индекс упругой анизотропии A^U, который определяется через сдвиговые и объемные модули, различным образом усредненные [22]. В случае изотропности материала этот индекс равен нулю.

Настоящая публикация продолжает цикл работ [12–14], посвященных неэмпирическим расчетам упругих свойств Ne, Ar, Kr и Xe в актуальной области давлений – обращения в нуль фундаментальной щели. Расчеты проведены в модели деформируемых и поляризуемых атомов с учетом многочастичного взаимодействия. Исследованы упругие модули типа Фукса B_{ij} и коэффициент упругой анизотропии Зенера A_Z для сжатых кристаллов ряда Ne–Xe. Рассмотрена проблема устойчивости ГЦК-решетки.

2. Упругие свойства сжатых кристаллов

При изучении упругих свойств напряженного кристалла необходимо использовать теорию конечных деформаций [23,24]. При наличии напряжения различают три вида модулей упругости: коэффициенты разложения свободной энергии $C_{ikl\ldots}$ (модули типа Браггера), коэффициенты пропорционально-

сти в законе Гука в напряженном кристалле $B_{ikl\ldots}$ (модули Бирча) и коэффициенты распространения звука в напряженном кристалле $A_{ikl\ldots}$. Обычно при этом в качестве параметров разложения применяют лагранжевый тензор дисторсии $u_{\alpha\beta}$. Модули Браггера $C_{\alpha,\beta,\gamma}$ общеприняты, однако иногда удобнее использовать параметры деформации γ_i, которые имеют наглядный физический смысл.

Параметры γ_i вводятся так, чтобы они обращались в нуль при исчезновении деформации, а соответствующими им деформациями являются: всестороннее сжатие γ_1, одноосные сжатия γ_2, γ_3 и сдвиги γ_4, γ_5, γ_6. Если имеются несколько атомов в элементарной ячейке, то параметры γ_7, γ_8, … описывают относительные смещения этих атомов при деформации кристалла. По определению для одноатомного кристалла тензор дисторсии $u_{\alpha\beta}$ выражается через γ_i следующим образом (см., напр., [25]):

$$\begin{aligned}
&1+u_{11}=(1+\gamma_1)^{1/3}(1+\gamma_2)^{-1/3}(1+\gamma_3)^{-1/2}=f_1(\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3),\\
&1+u_{22}=(1+\gamma_1)^{1/3}(1+\gamma_2)^{-1/3}(1+\gamma_3)^{-1/2}=f_2(\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3),\\
&1+u_{33}=(1+\gamma_1)^{1/3}(1+\gamma_2)^{2/3}=f_3(\gamma_1,\gamma_2),\\
&u_{23}=\gamma_4,\quad u_{13}=\gamma_5,\quad u_{12}=\gamma_6,\quad u_{32}=u_{31}=u_{21}=0.
\end{aligned} \tag{1}$$

Производная свободной энергии $F(\gamma)$ по параметрам γ_1–γ_6 определяет упругие модули типа Фукса, физически наглядные при больших деформациях

$$B_{i\ldots l}=\frac{1}{\Omega}\left(\frac{\partial^n F(\gamma)}{\partial\gamma_i\ldots\partial\gamma_l}\right)_{\gamma=0}. \tag{2}$$

В дальнейшем поведение сжатого кристалла будем описывать этими модулями B_{ik}.

Покажем связь между модулями Браггера C_{ik}, Фукса B_{ik} и Бирча $\mathcal{B}_{ij}$ в напряженном кристалле ($p \neq 0$):

$$C_{11}=B_{11}+\frac{4}{3}B_{33}+p, \tag{3}$$

$$C_{12}=B_{11}-\frac{2}{3}B_{33}-p, \tag{4}$$

$$C_{44}=B_{44}+p. \tag{5}$$

Модули Бирча $\mathcal{B}_{ij}$ выражаются как

$$\mathcal{B}_{\alpha\beta\gamma\vartheta}=C_{\alpha\beta\gamma\vartheta}-p\left(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\vartheta}+\delta_{\alpha\vartheta}\delta_{\beta\gamma}-\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\vartheta}\right),$$

$$\mathcal{B}_{11}=B_{44}+\frac{4}{3}B_{33}=C_{11}-p, \tag{6}$$

$$\mathcal{B}_{12} = B_{11} - \frac{2}{3} B_{33} = C_{12} + p\,,$$

$$\mathcal{B}_{44} = B_{44} = C_{44} - p\,.$$

Модули типа Браггера C_{ij} зависят от давления p, а B_{ik} можно скомпоновать только из модулей Бирча $\mathcal{B}_{ij}$, которые в случае кубического кристалла непосредственно измеряются в ультразвуковых экспериментах. Игнорирование этого обстоятельства приводит к путанице численных значений коэффициента упругости напряженных кристаллов.

3. Результаты расчетов

В работах [12–14] для всего ряда сжатых КИГ были рассчитаны барические зависимости упругих модулей Бирча $\mathcal{B}_{ij}$ и отклонений от соотношения Коши $\delta(p)$ с учетом многочастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек. Сравнение теоретических величин $\delta(p)$ с экспериментальными показало адекватность построения теории и модели расчета параметров.

Запишем модули Фукса B_{ij} через полученные параметры в виде

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{6a^4}\left[2G - H - 2F + 2E - V_t - 2.710107D\right], \\ B_{33} &= \frac{e^2}{8a^4}\left[G + 4H + 8F + 2E - 2V_q + V_t - 0.231934D\right], \\ B_{44} &= \frac{e^2}{4a^4}\left[G + 2H + 4F - 8V_q + V_t - 0.52494D\right]. \end{aligned} \tag{7}$$

Здесь $H = H_0 + \delta H$, $G = G_0 + \delta G$ (H_0 и G_0 являются первой и второй производными парного короткодействующего потенциала отталкивания $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ для равновесных расстояний первых соседей; δH, δG – трехчастичные поправки, приводящие к нецентральности парного взаимодействия); F, E – короткодействующие силы между вторыми соседями; V_t, V_q – параметры соответственно трехчастичного и квадрупольного взаимодействий; D определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса.

Модули Фукса (7) можно представить как

$$\begin{aligned} &B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\ &B_{11}^t = \frac{1}{3}K(p)\left[2\delta G - \delta H - V_t\right], \quad B_{11}^q = 0, \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ &B_{33}^t = \frac{1}{4}K(p)\left[\delta G + 4\delta H + V_t\right], \quad B_{33}^q = K(p)\left[-\frac{1}{2}V_q\right], \\ &B_{44}^t = \frac{1}{2}K(p)\left[\delta G + 2\delta H + V_t\right], \quad B_{44}^q = K(p)\left[-4V_q\right], \end{aligned} \tag{8}$$

B_{ij}^0 – рассчитанные нами ранее модули упругости Фукса с парным потенциалом в моделях M1, M3 и M5 [26]. В модели M5 короткодействующая часть потенциала отталкивания рассчитана по точной формуле для квадратичной поправки W_2 (см. формулу (6) в [27]) $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^n)$, в других моделях M3 и M1 W_2 рассчитывается в приближении S^2. Кроме того, в моделях M3 и M5 переопределена константа Ван-дер-Ваальса $C \to C(1 - Ae^{\beta r})$ и учтены в расчетах короткодействующих сил «вторые» соседи [26]. В самой простой модели M1 $A = \beta = 0$ и учтены только первые соседи.

На рис. 1 [28,29] приведены результаты расчетов модулей упругости Фукса B_{ij} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в зависимости от сжатия $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, где V_0 – объем при $p = 0$)

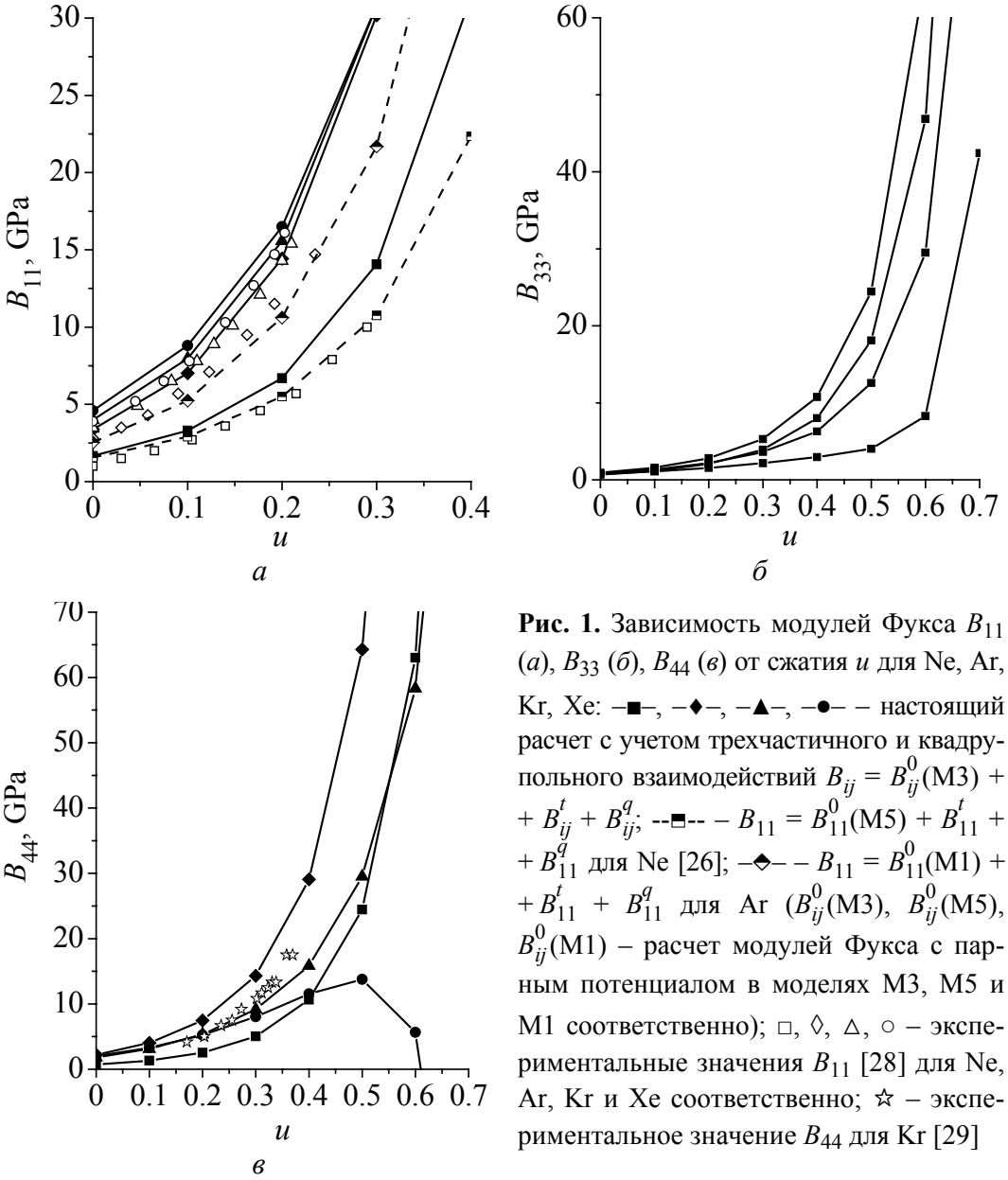


Рис. 1. Зависимость модулей Фукса B_{11} (*а*), B_{33} (*б*), B_{44} (*в*) от сжатия u для Ne, Ar, Kr, Xe: –■–, –♦–, –▲–, –●– – настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий $B_{ij} = B_{ij}^0(\text{M3}) + B_{ij}^t + B_{ij}^q$; --■-- – $B_{11} = B_{11}^0(\text{M5}) + B_{11}^t + B_{11}^q$ для Ne [26]; –◆– – $B_{11} = B_{11}^0(\text{M1}) + B_{11}^t + B_{11}^q$ для Ar (B_{ij}^0(M3), B_{ij}^0(M5), B_{ij}^0(M1) – расчет модулей Фукса с парным потенциалом в моделях M3, M5 и M1 соответственно); □, ◊, △, ○ – экспериментальные значения B_{11} [28] для Ne, Ar, Kr и Xe соответственно; ☆ – экспериментальное значение B_{44} для Kr [29]

для Ne, Ar, Kr и Xe. Как видно из рис. 1,*а*, согласие теоретической величины B_{11} и экспериментальной [28] хорошее и зависит от выбора модели расчета парного потенциала. Так, для Ne в качестве базовой необходимо использовать модель M5 [26], для Ar – M1, а для тяжелых кристаллов инертных газов Kr и Xe – M3 [26]. В отклонениях теории (расчет на основе моделей M3 и M5) от эксперимента заметна определенная тенденция: теоретический модуль B_{11} ложится несколько выше экспериментальных кривых для всего ряда Ne–Xe.

Зависимость сдвигового модуля B_{33} от сжатия имеет тот же характер, что и $B_{11}(u)$, хотя монотонность в ряду Ne, Ar, Kr, Xe нарушается (рис. 1,*б*).

В Xe при сжатиях $u = 0.6$ сдвиговый модуль B_{44} обращается в нуль. Это указывает на появление абсолютной неустойчивости и необходимости фазового перехода. Действительно, такой переход был экспериментально обнаружен в [30]. Это переход из промежуточной плотноупакованной в ГПУ-фазу при 75 GPa непосредственно перед металлизацией, происходящей при $u = 0.65$ (132 GPa) [31].

Отметим, что при высоком давлении учет трехчастичного и квадрупольного взаимодействий приводит к нарушению линейной барической зависимости, характерной для $B_{ij}^0(p)$ и $B_{11}^0(p)$ [14,26].

4. Упругая анизотропия Зенера

Анизотропия является следствием того, что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния и силы связи между атомами, и проявляется тем сильнее, чем ниже симметрия кристаллов. Количественно упругую анизотропию оценивают по максимальному различию модулей упругости. Так, коэффициент упругой анизотропии Зенера для кристаллов с кубической симметрией определяется как отношение двух сдвиговых модулей:

$$A_Z = \frac{2B_{44}}{B_{11} - B_{12}} = \frac{B_{44}}{B_{33}} \quad , \tag{9}$$

где $A_Z = 1$, если материал изотропный. Модуль B_{44} относится к сдвигу всей плоскости (100) в произвольном направлении, а B_{33} – к сдвигу через плоскости (110) в направлении $[1\,\bar{1}\,0]$ [16].

На рис. 2 [19,29,32–35] упругая анизотропия Зенера A_Z представлена как функция давления для Ne, Ar, Kr и Xe. Для экспериментальных данных Ne характерно быстрое уменьшение от 4.9 при $p = 5$ GPa до 3.6 при $p = 7$ GPa [32]. Как видно из рис. 2,*а*, наш расчет A_Z для Ne расположен ниже экспериментальной кривой [32] и расчетов в теории функционала плотности (density functional theory – DFT) [19].

Экспериментальная зависимость коэффициента Зенера A_Z от давления была определена до 30 GPa [33] и 70 GPa [34] для Ar и до 8 GPa [29] – для Kr. На рис. 2,*б*,*в* видно, что полученные нами значения A_Z ложатся между 2.8 и 2.5 и с ростом давления стремятся к изотропному пределу $A_Z = 1$.

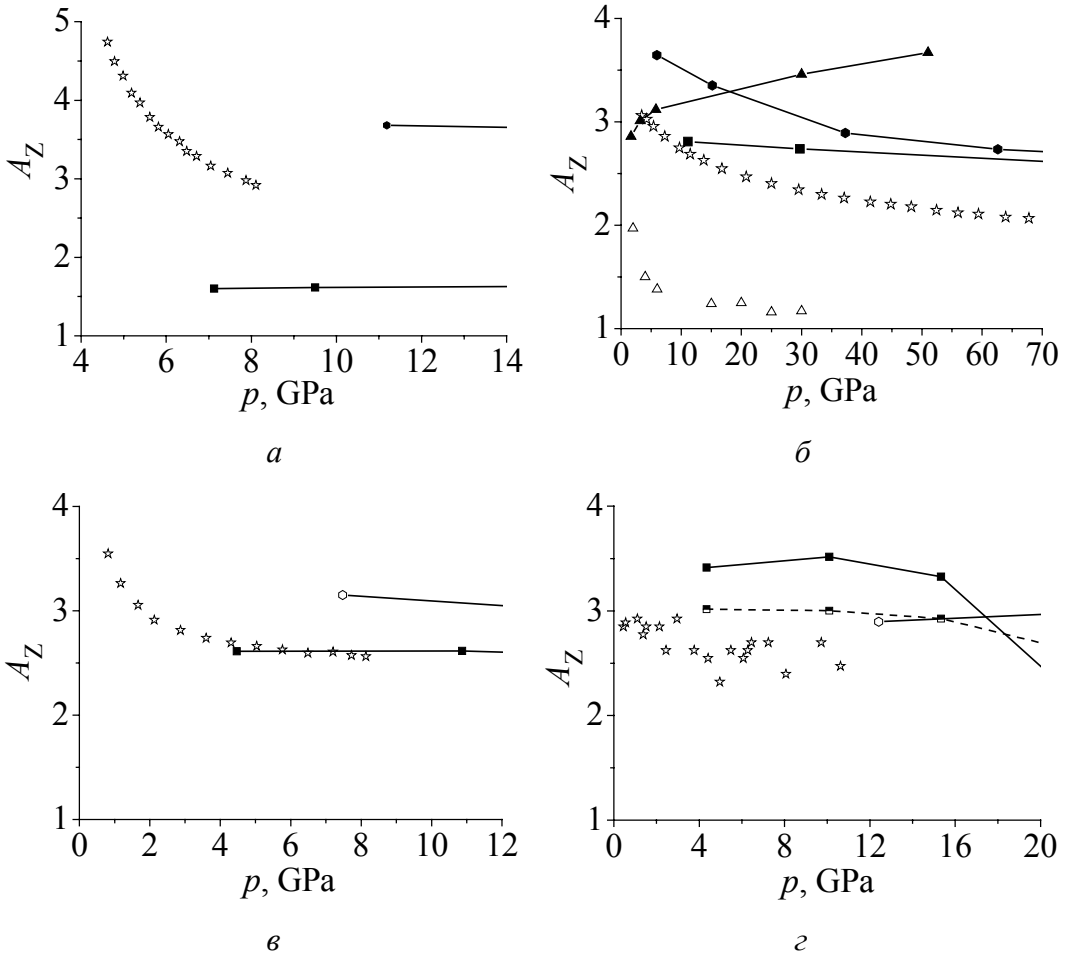


Рис. 2. Зависимость коэффициента упругой анизотропии Зенера A_Z от давления для Ne (*а*), Ar (*б*), Kr (*в*) и Xe (*г*): –■– – настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий; --□-- – наш расчет на основе парного потенциала; –⬠ – – расчет в DFT [19]; ☆ – эксперимент для Ne [32], Ar [34], Kr [29], Xe [35]; –▲– – теоретический расчет A_Z, полученный в работе [33]; △ – эксперимент [33]

Как можно видеть, наши результаты для Ar и Kr согласуются с экспериментом [29,34] и расчетами других авторов [19,33] довольно хорошо. На примере Ar хорошо видно различие в экспериментальных данных, полученных группами авторов Шимизу и др. [34] и Гримсдич и др. [33]. Это различие объясняется тем, что авторы [33,36] измеряли барическую зависимость продольной акустической скорости для произвольных неизвестных направлений в монокристаллах Ar и Kr без определения ориентации кристалла. В отличие от них Шимизу с коллегами [29,32,34,35] при измерении модулей упругости проводили идентификацию ориентации кристалла для каждого давления.

Как видно на рис. 2,*г*, наш расчет A_Z для Xe, основанный на парном потенциале, находится в хорошем согласии с экспериментом [35] и соответствует классической зависимости $A_Z(p)$. Рассчитанные величины A_Z с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий ложатся несколько выше,

чем экспериментальные данные, и начиная с 15 GPa быстро стремятся к нулю, демонстрируя неустойчивость ГЦК-фазы. В работе [30] при рентгеновском исследовании сжатого Xe было показано, что ГЦК-Xe начиная с p = 14 GPa превращается в промежуточную плотноупакованную фазу, а затем полностью преобразуется в ГПУ-структуру при 75 GPa.

Как можно увидеть из рис. 2, общим для экспериментальных результатов всего ряда Ne–Xe [29,32–35] является уменьшение коэффициента упругой анизотропии Зенера A_Z с ростом давления и стремление к изотропному пределу A_Z = 1. Однако, как отмечается в работах [37,38], для КИГ характерно увеличение теоретической упругой анизотропии с ростом давления, что противоречит эксперименту. Результат расчетов коэффициента упругой анизотропии Зенера в широком интервале давления (сжатия) представлен в таблице и на рис. 3. Полученные нами величины A_Z постепенно увеличиваются до определенного сжатия подобно другим теоретическим работам [33,37,38]. Однако начиная со сжатий u = 0.6 в легких кристаллах Ne и Ar, u = 0.4 – в Kr и u = 0.5 – в Xe наблюдается уменьшение A_Z и стремление его к изотропному пределу A_Z = 1, что соответствует эксперименту.

Таблица

Коэффициент упругой анизотропии Зенера A_Z с учетом многочастичного и квадрупольного взаимодействий

u	Ne		Ar		Kr		Xe	
	p, GPa	A_Z	p, GPa	A_Z	p, GPa	A_Z	p, GPa	A_Z
0	0.12577	1.077625	0.016293	2.434	0.003	2.175	–0.034	2.7025
0.1	0.39583	1.160236	0.507104	2.560	0.543	2.340	0.527	3.0353
0.2	0.99819	1.22918	1.650368	2.651	1.749	2.464	1.740	3.3602
0.3	2.40156	1.285417	4.358211	2.703	4.468	2.533	4.349	3.6952
0.4	5.9108	1.32799	11.12668	2.702	10.870	2.523	10.096	3.9254
0.5	15.64443	1.352117	29.70535	2.629	27.190	2.349	23.454	2.4811
0.6	47.04933	1.344672	88.87489	2.452	74.576	1.977	57.653	0.6841
0.7	174.8627	1.272939	328.9479	2.137	245.234	1.447	–	–
0.8	952.7774	1.058673	1842.881	1.662	–	–	–	–

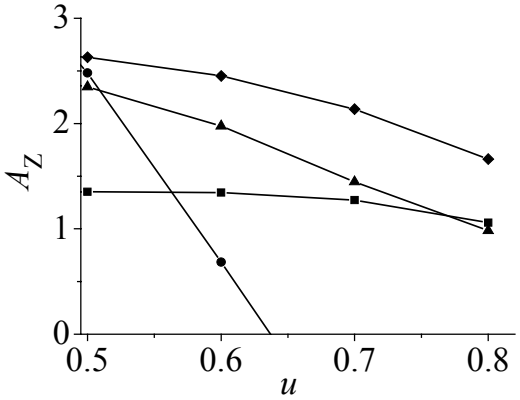


Рис. 3. Зависимость коэффициента упругой анизотропии Зенера A_Z от сжатия для ряда Ne–Xe: –■–, –♦–, –▲–, –●– – настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий для Ne, Ar, Kr и Xe соответственно

5. Заключение

В 2000 г. авторы [39] на примере выборочных термодинамических и упругих свойств неона при $p = 0$ показали, что ни один из имеющихся простых модельных потенциалов не может адекватно описать сколько-нибудь значительную совокупность свойств КИГ в хорошем согласии с экспериментом даже при нормальном давлении.

Для описания свойств КИГ под давлением в современных теоретических работах [19,37,38,40–42] авторы используют различные модели и приближения для межатомных потенциалов, а именно к парным эмпирическим потенциалам добавляют многочастичные поправки (модель Лубера [43]) [40,42], используют многочастичный потенциал Лундквиста [38], включающий в себя вклад энергии нулевых колебаний [44], разрабатывают аналитический межатомный потенциал отталкивания за счет перекрытия атомов окружения на основе теории неортогональной сильной связи для систем с заполненными оболочками [41].

Из большого числа теоретических работ по атомным и электронным свойствам сжатых КИГ за последние 10–15 лет следует выделить *ab initio* расчеты на основе DFT [45] и приближения локальной плотности (local density approximation – LDA) для обменно-корреляционного потенциала [46]. Это работы по упругим свойствам, фазовым переходам, электронной структуре и колебательным свойствам КИГ под давлением [19,37,47–50]. Авторы работы [19] предполагают, что увеличение плотности заряда в результате сжатия приведет к улучшению приближения LDA, хотя известно, что LDA плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы Ван-дер-Ваальса [51]. В работе [50] авторы «представляют впервые *ab initio* исследование динамики решетки ГЦК-Xe. Не только как исследование, полезное для получения термодинамических свойств ксенона самого по себе, но также и для того, чтобы проверить пригодность техники функционала плотности и псевдопотенциала для этого класса материалов».

Как в теории функционала плотности, так и в различных моделях трехчастичного взаимодействия в КИГ удается довольно успешно описать ГЦК–ГПУ-переход [43,47], уравнения состояния [42,19], упругие свойства, включая отрицательное отклонение от соотношения Коши в КИГ в широкой области давления [19,37,38,40,41 и др.]. Однако хорошее согласие с экспериментом рассчитанного отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ получилось у ряда авторов только для Ar [19,37,38,40,41], поскольку в нем преобладает многочастичное взаимодействие. Основной ошибкой в этих работах при описании свойств КИГ является недостаточный учет или игнорирование деформации электронных оболочек атомов.

Общий подход (см. [12] и ссылки там) к построению адиабатического потенциала U для ряда Ne–Xe позволяет выяснить наиболее важные взаимодействия в них, т.е. структуру межатомных потенциалов. Обоснованная достаточно точная форма адиабатического потенциала, полученная ранее в

предположении парного межатомного взаимодействия [52–54], была обобщена на случай для *n*-атомного взаимодействия [15]. Развитая теория позволяет вычислить короткодействующий потенциал отталкивания индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe с учетом многочастичного и квадрупольного взаимодействий. Для Ne в короткодействующем парном потенциале отталкивания требуется включение в адиабатический потенциал слагаемых высших порядков по интегралам перекрытия. Для остальных кристаллов ряда достаточно ограничиться квадратичным приближением по интегралам перекрытия.

Проведенный анализ расчетов и измерений модулей упругости напряженного кристалла показал, что межатомный потенциал с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов отражает все существенные черты поведения КИГ под давлением.

В заключение подведем итоги исследованию упругих свойств и сделаем ряд замечаний.

1. Из сравнения различных экспериментальных данных [29,32–36] видно, что измерение упругих модулей очень чувствительно к методике и начальным условиям.

2. Важна правильная интерпретация типов измеряемых упругих модулей.

3. Линейная барическая зависимость модулей упругости при высоком давлении, характерная для $\mathrm{B}_{ij}^{0}(p)$, рассчитанных на основе парного потенциала, нарушается при учете трехчастичного и квадрупольного взаимодействий. Это обеспечивает обращение в нуль сдвигового модуля B_{44} для Xe при 75 GPa, что соответствует ГЦК–ГПУ-переходу.

4. Индивидуальная зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для каждого из кристаллов есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в квадрупольной деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер.

5. Адекватное воспроизведение экспериментальной барической зависимости отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ может служить основным критерием правильности построения теории.

6. В эмпирических потенциалах при определении поправки к парному потенциалу за счет трехчастичного взаимодействия следует опираться не на экспериментальный сдвиговый модуль B_{44}, а на B_{12}, поскольку именно в этот модуль основной вклад вносит трехчастичное взаимодействие, а в модуль B_{44} – квадрупольное взаимодействие.

7. *Ab initio* теория функционала плотности недостаточно точно учитывает деформацию электронных оболочек, а эмпирические расчеты ее игнорируют.

1. *К.Б. Толпыго*, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
2. *К.Б. Толпыго*, УФЖ **2**, 242 (1957).
3. *К.Б. Толпыго*, УФЖ **4**, 72 (1959).

4. *К.Б. Толпыго*, ФТТ **3**, 943 (1961).
5. *И.Г. Заславская, К.Б. Толпыго*, УФЖ **1**, 226 (1956).
6. *З.А. Демиденко, Т.И. Кучер, К.Б. Толпыго*, ФТТ **3**, 2482 (1961).
7. *З.А. Демиденко, К.Б. Толпыго*, ФТТ **3**, 3435 (1961).
8. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 1135 (1971).
9. *K.B. Tolpygo*, Phys. Status Solidi **B56**, 591 (1973).
10. *О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго*, ФТТ **15**, 1674 (1973).
11. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **49**, 2055 (2007).
12. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **21**, № 4, 7 (2011).
13. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **22**, № 2, 37 (2012).
14. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **23**, № 4, 20 (2013).
15. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **20**, № 2, 1 (2010).
16. *C. Zener*, Phys. Rev. **71**, 846 (1947).
17. *B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain*, American Mineralogist **82**, 51 (1997).
18. *F. Jona, P.M. Marcus*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 5507 (2001).
19. *T. Tsuchiya and K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
20. *V.D. Farajov, Z.A. Iskenderzade, E.K. Kasumova, E.M. Kurbanov*, Inorg. Mater. **41**, 911 (2005).
21. *H. Ledbetter, A. Migliori*, J. Appl. Phys. **100**, 063516 (2006).
22. *S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski*, Phys. Rev. Lett. **101**, 055504 (2008).
23. *F.D. Murnaghan*, Finite Deformation of Elastic Solids, J. Wiley, New York (1951).
24. *D. Wallace*, Solid State Phys. **25**, 301 (1970).
25. *В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).
26. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, and E.E. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
27. *Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **24**, № 2, 7 (2014).
28. *M.S. Anderson, C.A. Swenson*, J. Phys. Chem. Solids **36**, 145 (1975).
29. *H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
30. *A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, C.S. Zha*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2670 (1987).
31. *K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss*, Phys. Rev. Lett. **62**, 665 (1989).
32. *H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
33. *M. Grimsditch, P. Loubeyre, A. Polian*, Phys. Rev. **B33**, 7192 (1986).
34. *H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
35. *S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu*, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
36. *A. Polian, J.V. Desson, M. Grimsditch, and W.A. Grosshans*, Phys. Rev. **B39**, 1332 (1989).
37. *T. Iitaka and T. Ebisuzaki*, Phys. Rev. **B65**, 012103 (2001).
38. *S. Gupta, S.C. Goyal*, Sci China Ser D-Earth Sci **52**, 1599 (2009).

39. *D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley*, Phys. Rev. **B61**, 8753 (2000).
40. *E. Pechenic. I. Kelson, G. Makov*, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
41. *M. Aoki and T. Kurokawa*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 236228 (2007).
42. *Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak*, ФНТ **33**, 719 (2007) [Low Temp. Phys. **33**, 545 (2007)].
43. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. **B37**, 5432 (1988).
44. *M.P. Verma, R.K. Singh*, Phys. Status Solidi **33**, 769 (1969).
45. *P. Hohenberg and W. Kohn*, Phys. Rev. **B136**, 864 (1964).
46. *W. Kohn and L.J. Sham*, Phys. Rev. **A140**, 1133 (1965).
47. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, and N. Troullier*, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
48. *W.A. Caldwell, J.H. Nguyen, B.G. Pfrommer, F. Mauri, S.G. Louie, and R. Jeanloz*, Science **277**, 930 (1997).
49. *M. Springbord*, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 9869 (2000).
50. *J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, and B. Johansson*, Phys. Rev. Lett. **88**, 075504 (2002).
51. *W. Kohn, Y. Meir, and D.E. Makarov*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
52. *Е.П. Троицкая*, Автореф. дисс. … докт. физ.-мат. наук, Киев (1987).
53. *Ю.В. Еремейченкова Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ТМФ **102**, 498 (1996).
54. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2001).

E.P. Troitskaya, I.V. Zhikharev, E.A. Pilipenko

ELASTIC PROPERTIES OF COMPRESSED RARE-GAS CRYSTALS IN THE MODEL OF DEFORMABLE ATOMS

The elastic properties of compressed rare-gas crystals (RGC) Ne, Ar, Kr and Xe are investigated in the model of deformable and polarizable atoms. The Fuchs elastic moduli and Zener elastic anisotropy coefficient have been calculated with inclusion of the three-body and quadrupole interactions over a wide range of pressures. We have compared the obtained results with the experiment and the results of other authors. We observe the vanishing of the shear modulus B_{44} for Xe at a compression of 0.6, which corresponds to the transition from the fcc phase to the hcp phase at 75 GPa.

Keywords: rare-gas crystals, deformation of electron shells, quadrupole interaction, many-body interactions, high pressure, short-range repulsion, Zener elastic anisotropy coefficient

Fig. 1. Dependence of the Fuchs elastic moduli B_{11} (*а*), B_{33} (*б*), B_{44} (*в*) on the compression u for Ne, Ar, Kr, Xe: –■–, –♦–, –▲–, –●– – the presented calculation with inclusion of the three-body and quadrupole interactions $B_{ij} = B_{ij}^0(\mathrm{M3}) + B_{ij}^t + B_{ij}^q$; --▪-- – $B_{11} = B_{11}^0(\mathrm{M5}) + B_{11}^t + B_{11}^q$ for Ne [26]; –◆– – $B_{11} = B_{11}^0(\mathrm{M1}) + B_{11}^t + B_{11}^q$ for Ar ($B_{ij}^0(\mathrm{M3})$, $B_{ij}^0(\mathrm{M5})$, $B_{ij}^0(\mathrm{M1})$ – calculation of the Fuchs elastic moduli with pair interaction potentials previously calculated in the models M3, M5 and M1, respectively); □, ◊, △, ○ – experimental data B_{11} [28] for Ne, Ar, Kr и Xe respectively; ☆ – experimental data B_{44} for Kr [29]

Fig. 2. Pressure dependences of the Zener elastic anisotropy coefficient A_Z for Ne (*а*), Ar (*б*), Kr (*в*) and Xe (*г*): –■– – the presented calculation with inclusion of the three-body and quadrupole interactions; --▬-- – calculation based on the pair interaction potentials; –⬠ – – DFT calculation [19]; ☆ – experiment for Ne [32], Ar [34], Kr [29], Xe [35]; –▲– – theoretical calculation A_Z result obtained in ref. [33]]; △ – experiment [33]

Fig. 3. Dependence of the Zener elastic anisotropy coefficient A_Z on the compression u for the series Ne–Xe: –■–, –♦–, –▲–, –●– – the presented calculation with inclusion of the three-body and quadrupole interactions for Ne, Ar, Kr and Xe, respectively

PACS: 62.20.F–, 62.20.fq, 62.30.+d, 81.40.Jj

С.В. Терехов, В.Н. Саяпин

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ. V. ДИАГРАММЫ НАПРЯЖЕНИЕ–ДЕФОРМАЦИЯ

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

Статья поступила в редакцию 22 января 2014 года

Предложена синергетическая модель деформированного состояния упругопластической среды. Продемонстрирована ее адекватность экспериментальным данным при описании истинных и инженерных диаграмм напряжение–деформация.

Ключевые слова: материал, напряжение, деформация, блуждания, колебания

Запропоновано синергетичну модель деформованого стану суцільного середовища. Продемонстровано її адекватність експериментальним даним при описі істинних та інженерних діаграм напруження–деформація.

Ключові слова: матеріал, напруження, деформація, блукання, коливання

1. Введение

Любые перемещения частиц изменяют физические и термодинамические поля внутри системы. Поля вынуждают другие частицы занимать в пространстве новые положения, минимизирующие внутреннюю энергию и максимизирующие энтропию системы [1,2]. При сильных отклонениях от положения термодинамического равновесия эти перемещения приводят к самоорганизации и возникновению новых структур в результате кооперативного отклика системы на локальные изменения. Кооперативная реакция системы, в частности, может проявляться в возникновении различного рода течений (например, пластическое течение вещества в диффузионной зоне или эффект Киркендалла–Смигельскаса [3–6]), потоков (например, тепловых) и периодических движений (например, продольных и поперечных волн [7,8], которые, в частности, могут описываться релятивистским инвариантным уравнением Клейна–Гордона [8,9]). Другими словами, кинетическая сторона эволюции неравновесной системы сопровождается возникновением динамических процессов, обусловленных кооперативной реакцией системы (локальной скоростью изменения потока J [10]) на локальные изменения распределения частиц. Следовательно, возникает проблема поиска универсальной модели для описания взаимосвязи между случайными блужданиями частиц и

© С.В. Терехов, В.Н. Саяпин, 2014

связи между случайными блужданиями частиц и кооперативным поведением системы на разных организационных уровнях.

В качестве примера рассмотрим макроуровень механического поведения различных материалов при деформировании. Это связано с необходимостью получения и исследования новых материалов с наперед заданными механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами (гибридные материалы, аморфные металлы, нанокомпозиты и др.). Деформирование приводит к проникновению через поверхностный барьер материала внешних сил, которые оказывают различное действие на атомы основы материала, атомы внедрения и замещения, дефекты (вакансии, дислокации, дисклинации, трещины, поры и т.д.). Согласно сделанным оценкам [11] металлические образцы, используемые в экспериментах на растяжение (сжатие), кручение или изгиб, содержат в среднем 10^{20}–10^{40} атомов. Поэтому не представляется возможным аналитически учесть действие внешних сил на каждую в отдельности структурную единицу материала. Компьютерное моделирование, оперирующее всего лишь с 10^3 частицами, дает слишком грубое описание ситуации в материале, поскольку введение в расчетную схему одного дополнительного атома вызывает скачкообразное изменение числа возможных конфигураций, как минимум, на три порядка. Тем не менее атомистический подход [12] позволяет понять, каким образом протекает процесс деформации, какие факторы оказывают влияние на величину механических параметров материала [13].

Для объяснения процессов, протекающих на микроструктурном уровне [13] организации материала, были предложены дислокационная (см., напр., [14–18]) и дисклинационная [19] модели. Они позволили объяснить механизм пластических деформаций, происходящих в результате перемещения дислокаций, при этом, например, движение винтовой дислокации было описано как перемещение волны сдвига [14,15]. Согласно работе [15] поле напряжений краевой дислокации содержит гидростатическую и сдвиговую составляющие, поэтому ее движение порождает продольные (упругие волны сжатия и растяжения) и поперечные (пластические волны сдвига) волны. В предложенных моделях было установлено: дислокации не могут двигаться быстрее скорости звука; их длина уменьшается в направлении движения; винтовая дислокация обладает меньшей скоростью, чем краевая [20] (существование двух видов волн).

Торможение дислокаций на дефектах и границах кристаллитов вызывает зарождение и развитие трещин, объединение которых в единую поверхность приводит к разрушению материала. При комнатной температуре в поликристаллических средах наиболее слабо связаны атомы в кристаллитах, а при повышенных температурах – на границах зерна. Распространение трещин тормозится различной ориентацией кристаллитов и возникновением областей пластичности на краях трещины, возникающих за счет переползания дислокаций. Дальнейшее увеличение напряжения вызывает вращение и разрушение отдельных зерен [13,16], а также распространение трещин. Таким образом, существенное влияние на разрушение материала оказывает под-

вижность дислокаций, которая, в свою очередь, определяется скоростью деформирования материала. Хрупкое и вязкое разрушения материала происходят одновременно, но в силу различных причин одно из них практически всегда является доминирующим. Параллельно с процессом разрушения происходит и самозалечивание трещин, преобладание раскрытия трещин над их схлопыванием происходит при объединении критического числа трещин в единую поверхность разрушения (фрактуризации).

Феноменологическое описание механических реакций материала на внешние нагрузки опирается на его фундаментальные свойства: упругость, вязкость, пластичность, диффузию и теплопроводность [1,21–23]. Учет этих характеристик при описании квазистатических и динамических процессов деформирования сплошных сред привел к ряду механореологических моделей [1,21–26]. Осредненное действие различных факторов при малом растяжении (сжатии) стержня (область случайных блужданий, смещений и колебаний частиц вблизи равновесных положений) приводит к закону Гука, а при малом сдвиге (область вязкого течения и наличие волн в атомарных слоях, например крутильных волн при винтовой деформации [1]) – к закону Максвелла [21,26]. В первом случае поведение материала моделируется упругим телом, при этом приложенное внешнее напряжение σ пропорционально относительному удлинению образца ξ:

$$\sigma = E\xi, \tag{1}$$

где $\xi = \Delta l/l_0$, $\Delta l = l - l_0$ – абсолютное удлинение, l_0 и l – начальная и конечная длина стержня. Во втором случае среда обладает вязкостью (внутренним трением), а напряжение σ связано со скоростью деформации ξ линейным законом

$$\sigma = \mu\dot{\xi}, \tag{2}$$

здесь μ – объемный коэффициент вязкого сопротивления, определяемый подвижностью компонентов материала; $\dot{\xi} = \mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t$ – скорость деформации. Коэффициент вязкого сопротивления μ определяется произведением модуля сдвига G на время релаксации t_0 [25,27]:

$$\mu = Gt_0 . \tag{3}$$

К недостаткам ранее предложенных атомарных и феноменологических моделей относится отсутствие описания:

– диаграмм зависимости напряжения σ от деформации ξ и скорости ее изменения $\dot{\xi}$;

– появления на механических диаграммах площадки текучести (или зуба), а также площадки ползучести;

– перехода из области вязкоупругого поведения в область пластичности с дальнейшим разрушением объекта механических испытаний.

Отсюда вытекает необходимость построения модели поведения материала в пространстве экспериментальных переменных ($\sigma = f(\xi, \dot{\xi}, t)$ – «поверхность напряжений» [21,22]) для выявления взаимосвязи между параметрами деформационного процесса, а также для описания диаграмм механического состояния и их особенностей.

2. Условия существования «*поверхности напряжений*»

Рассмотрим при абсолютной температуре T деформированную среду, которая содержит на единицу объема n частиц с химическим потенциалом μ и обладает энтропией s. Если система находится в локальном термодинамическом равновесии, то из соотношения Гиббса–Дюгема (см., напр., [28, с. 89]), записанного для деформированного тела, следует, что при отсутствии внешних сил для единицы объема справедливо соотношение

$$\varepsilon_0 \mathrm{d}\sigma_0 = s\mathrm{d}T + n\mathrm{d}\mu\,. \tag{4}$$

Формула (4) демонстрирует возникновение локальных напряжений за счет бесконечно малых изменений теплового и химического полей, т.е. определяет область существования напряженного состояния материала в некотором объеме Ω. В областях с объемом, меньшим по сравнению с Ω, взаимодействие флуктуаций температуры системы и концентрации компонентов с ненарушенной решеткой приводит к подавлению напряженного состояния [13].

Перемещения областей напряженного состояния (подвижные дислокации и другие дефекты структуры) и их взаимодействие с флуктуациями порождают случайные локальные изменения напряжения. Эти области являются источниками и стоками для механических изменений состояния сплошной среды. Стохастические смещения источников и стоков (за счет случайных блужданий атомов (диффузия), химических реакций между компонентами или переноса тепла (теплопроводность)) могут приводить к возникновению упругих и пластических волн напряжения [29–31]. Следовательно, процессы на микроуровне оказывают влияние на макроуровень структурной организации материала и сопровождаются возникновением локальных напряжений, стремящихся вернуть систему в термодинамическое равновесие.

При очень малых отклонениях от положения термодинамического равновесия за счет приложения внешних нагрузок формула (4) будет справедлива в локально-равновесных областях. Такая ситуация возможна в зернах поликристаллического материала при малых скоростях деформирования. Следовательно, существование «*поверхности напряжений*» σ_Λ [23] при действии на систему внешнего потенциала Φ, вызывающего изменение обобщенной координаты состояния q, определяется формулой

$$\varepsilon \mathrm{d}\sigma_\Lambda = s\mathrm{d}T + n\mathrm{d}\mu + q\mathrm{d}\Phi = \varepsilon_0 \mathrm{d}\sigma_0 + q\mathrm{d}\Phi\,. \tag{5}$$

Формулы (4) и (5) определяют первое условие наличия «*поверхности напряжений*», т.е. они дают термодинамическое обоснование ее возникновения.

С другой стороны, малое изменение потенциала механического поля $\mathrm{d}\sigma_\Lambda(\varepsilon,\dot{\varepsilon},t)$ определяется дифференциалами его аргументов

$$\mathrm{d}\sigma_\Lambda = \frac{\partial\sigma_\Lambda}{\partial\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\partial\sigma_\Lambda}{\partial\dot{\varepsilon}}\mathrm{d}\dot{\varepsilon} + \frac{\partial\sigma_\Lambda}{\partial t}\mathrm{d}t\,. \tag{6}$$

Отсутствие разрывов на этой поверхности (непрерывность функции $\sigma_\Lambda(\varepsilon,\dot{\varepsilon},t)$) задается равенством смешанных производных

$$\frac{\partial^2\sigma_\Lambda}{\partial\varepsilon\partial\dot{\varepsilon}} = \frac{\partial^2\sigma_\Lambda}{\partial\dot{\varepsilon}\partial\varepsilon}\,;\quad \frac{\partial^2\sigma_\Lambda}{\partial\varepsilon\partial t} = \frac{\partial^2\sigma_\Lambda}{\partial t\partial\varepsilon}\,;\quad \frac{\partial^2\sigma_\Lambda}{\partial t\partial\dot{\varepsilon}} = \frac{\partial^2\sigma_\Lambda}{\partial\dot{\varepsilon}\partial t}\,. \tag{7}$$

Невыполнение хотя бы одного из равенств (7) отвечает ограниченности «*поверхности напряжений*», т.е. является вторым условием ее существования. Кроме того, это условие указывает на возникновение поверхности фрактуризации.

Области «*поверхности напряжений*», в которых какая-либо из смешанных производных (7) равна нулю, являются областями волновых движений в новых переменных [32, с. 50–51], например

$$\frac{\partial^2\sigma_\Lambda}{\partial\varepsilon\partial t} = 0 \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_1 + \dfrac{v}{c}\dfrac{t_1}{\tau} \\ \dfrac{t}{\tau} = \varepsilon_1 - \dfrac{v}{c}\dfrac{t_1}{\tau} \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial^2\sigma_\Lambda}{\partial t_1^2} - \left(\frac{v}{c\tau}\right)^2 \frac{\partial^2\sigma_\Lambda}{\partial\varepsilon_1^2} = 0\,, \tag{8}$$

где v – скорость волны, c и τ – характерные для данной задачи скорость распространения колебаний и время. Возникновение периодических движений в упругопластической среде возможно при выполнении калибровки Лоренца [33] и линейной теории Онзагера [34,35], тогда система уравнений для потенциала механического поля [36] принимает вид

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\varphi}{\partial\tau} + \mathrm{div}\mathbf{W} = 0; \quad \dfrac{\partial\mathbf{W}}{\partial\tau} = 0; \\ \mathbf{X} = -\nabla\varphi; \quad \mathbf{W} = L\mathbf{X} \end{cases}, \tag{9}$$

где L – постоянный кинетический коэффициент. Первое и второе уравнения системы (9) задают состояние неравновесной системы, т.е. система принимает вид

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\varphi}{\partial\tau} = \nabla^2\varphi; \\ \dfrac{\partial\nabla\varphi}{\partial\tau} = 0 \end{cases} \text{или} \begin{cases} \dfrac{\partial\varphi}{\partial\tau} = \Delta\varphi; \\ \Delta\varphi - \dfrac{\partial^2\varphi}{\partial\tau^2} = 0 \end{cases}. \tag{10}$$

Таким образом, поведение неравновесного материала можно описывать движениями имитационной точки по «*поверхности напряжений*» в пространстве экспериментальных переменных напряжение–время–деформация–ско-

рость деформации. Будем считать, что характер перемещения имитационной точки определяется процессами, протекающими на микроуровне. Например, случайным смещениям и колебаниям атомов вещества соответствует случайное блуждание точки по «*поверхности напряжений*». Эта гипотеза отвечает одному из синергетических положений о фрактальности явлений и процессов [37–40]: скейлинг формирует между параметрами макроуровня такие же дифференциальные соотношения, которые используют для описания поведения характеристик микроуровня. Она подтверждается молекулярно-динамическим моделированием процесса деформирования (см., напр., [41]).

3. Модели сплошных сред

Статистический подход к изучению механических свойств материала приводит к тому, что случайные неоднородности на микроскопическом уровне организации материала могут приводить к случайным колебаниям макроскопических характеристик деформационного процесса [37,42]. Эти колебания существенно возрастают при внешнем силовом воздействии. Приложенное напряжение представляется в виде суммы нормальных и касательных напряжений (см., напр., [43]). Нормальные напряжения вызывают упругую деформацию решетки, а касательные – упругопластическую.

Упругохрупкая среда. Пусть при фиксированной скорости деформации ($\dot{\xi} = \mathrm{const}$) под действием внешней силы возникают случайные продольные смещения и колебания атомов вещества. Будем считать, что в пространстве $\sigma - \xi - \dot{\xi}$ этим явлениям соответствует одномерное хаотическое блуждание имитационной точки вдоль оси деформации $O\xi$ в некоторой плоскости $\sigma O\dot{\xi}$. Термодинамическую силу X_u и поток J_u упругого напряжения σ_u, вызывающие изменение состояния упругохрупкой среды, определим в рамках модели Онзагера (см., напр., [44]):

$$X_u = -\frac{1}{\theta}\frac{\partial \sigma_u}{\partial \xi}, \quad J_u = -\frac{L_u}{\theta}\frac{\partial \sigma_u}{\partial \xi}, \tag{11}$$

где $\theta = k_\mathrm{B}T$, k_B – постоянная Больцмана; T – температура по абсолютной шкале Кельвина; L_u – кинетический коэффициент Онзагера, который зависит от подвижности атомов, температуры и внутреннего трения среды. Кинетический коэффициент L_u при такой постановке задачи имеет размерность $[L_u] = \mathrm{J/s}$, поэтому он связан с диссипацией механической энергии. Закон сохранения упругого напряжения σ_u в локальной области (кристаллите) определяется первым уравнением системы (10):

$$\frac{\partial \sigma_u}{\partial t} = \omega_u \frac{\partial^2 \sigma_u}{\partial \xi^2}, \tag{12}$$

где $\omega_u = L_u/\theta$ – средняя частота упругих колебаний.

Переходя к безразмерному времени $\tau = \omega_u t$, найдем автомодельное решение уравнения (12) путем введения нового аргумента $\zeta = \xi^2/\tau$. Тогда упругое напряжение σ_u определяется формулой

$$\sigma_u(\zeta) = A_1 I(\zeta) + A_2, \tag{13}$$

где A_1, A_2 – константы интегрирования.

Интеграл $I(\zeta) = \int \zeta^{-1/2} \exp\left(-\frac{\zeta}{4}\right) \mathrm{d}\zeta$ вычислим многократным применением метода интегрирования по частям, что приводит к формуле (остаточный член при интегрировании стремится к нулю):

$$I(\zeta) = 2\sqrt{\zeta} \exp\left(-\frac{\zeta}{4}\right) J(\zeta), \tag{14}$$

здесь функция $J(\zeta) = 1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\zeta}{2}\right) + \frac{1}{3\cdot 5}\left(\frac{\zeta}{2}\right)^2 + \frac{1}{3\cdot 5\cdot 7}\left(\frac{\zeta}{2}\right)^3 + \ldots = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{3\cdot 5\cdot \ldots \cdot (2k+1)}\left(\frac{\zeta}{2}\right)^k$.

Приведенный ряд сходится при значениях аргумента ζ из интервала 0–2. Графический вид аналогичной (14) зависимости, полученной в рамках линейной упругой механики разрушения, приведен в работе [45, с. 93].

В области, где справедлива линейная теория упругости, константа $A_2 = 0$, а формула (13) с учетом (14) принимает вид уравнения (1):

$$\sigma_u(\zeta) = 2A_1 \frac{\xi}{\sqrt{\tau}} = E\xi, \tag{15}$$

константа интегрирования $A_1 = 0.5E\sqrt{\tau}$, т.е. модуль Юнга $E \sim t^{-0.5}$. Таким образом, упругое напряжение σ_u при возбуждении продольных колебаний в атомной цепочке описывается формулой (сохранен только главный член ряда $J(\zeta)$, рис. 1):

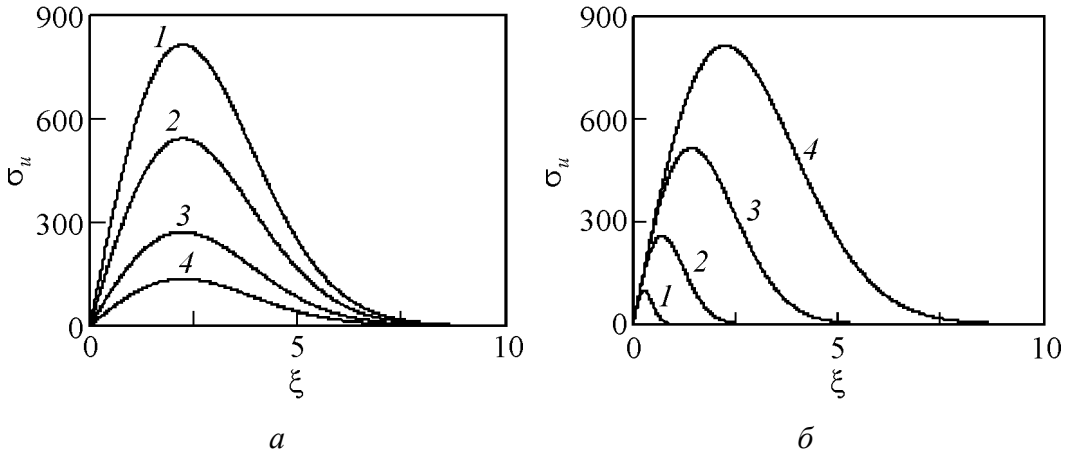


Рис. 1. Влияние параметров a_1 (*a*: $b_1 = 0.1$) и b_1 (*b*: $a_1 = 600$) на вид кривой упруго-хрупкой реакции материала: *a*: *1* – 600, *2* – 400, *3* – 200, *4* – 100; *б*: *1* – 7, *2* – 1, *3* – 0.25, *4* – 0.1

$$\sigma_u(\xi) \approx 2A_1 \frac{\xi}{\sqrt{\tau}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\tau}\right) = a_1 \xi \exp\left(-b_1 \xi^2\right). \tag{16}$$

Упругое напряжение σ_u достигает максимума в момент времени $\tau = \tau_m$ при значении деформации

$$\xi_m = \sqrt{2\tau_m}\,, \tag{17}$$

после чего оно уменьшается до нуля. Такое поведение упругого напряжения σ_u отображает процесс разрыва связей в атомной цепочке. При достижении критического количества аннулированных связей происходит хрупкое разрушение материала, при этом напряжение текучести больше напряжения разрушения [22].

Упруговязкое твердое тело. При сдвиге одной атомной плоскости относительно другой (движение вдоль оси $O\dot{\xi}$) возникают два поперечных смещения и одно продольное колебание в атомных цепочках, образующих связанные плоскости. Введем в рассмотрение безразмерное время $\tau = \omega_p t$ ($\omega_p = L_p/\theta$ – средняя частота сдвиговых колебаний, L_p – кинетический коэффициент Онзагера) и кинетическую деформацию как произведение скорости деформации на время релаксации

$$\chi = \dot{\xi} t_0\,. \tag{18}$$

Тогда при постоянном значении деформации (ξ = const) случайные сдвиги атомных плоскостей кристаллической решетки вызывают одномерное блуждание изображающей точки в плоскости $\sigma O\xi$ вдоль оси $O\chi$. В этом случае уравнение (12) в безразмерных величинах для вязкоупругих напряжений σ_p принимает вид

$$\frac{\partial \sigma_p}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \sigma_p}{\partial \chi^2}\,. \tag{19}$$

Формулы типа (13) и (14) в линейной области теории пластичности приводят к модели Максвелла (см. формулу (2)):

$$\sigma_p(\dot{\xi}) = 2B_1 \frac{\chi}{\sqrt{\tau}} = \mu \dot{\xi}\,, \tag{20}$$

где константа интегрирования

$$B_1 = \frac{\mu\sqrt{\tau}}{2\tau_0}\,. \tag{21}$$

Отсюда следует, что вязкость среды убывает обратно пропорционально квадратному корню из времени деформирования ($\eta \sim t^{-0.5}$). Отметим, что сумма выражений (15) и (20) определяет напряжение в модели твердовязкого тела Джеффриса [45] (см. также модель Кельвина–Фойхта [21,27]). С учетом формулы (3) можно переписать равенство (21) в виде

$$B_1 = \frac{G\sqrt{\tau}}{2\omega_p}. \tag{22}$$

Разрыв связей между атомными плоскостями происходит в момент времени $\tau \geq \tau_{mp}$ при достижении скоростью деформации величины

$$\dot{\xi}_m = \sqrt{2\tau_{mp}}\ . \tag{23}$$

При достижении порогового значения количества аннулированных связей происходит вязкое разрушение материала, при этом напряжение текучести меньше напряжения разрушения [22].

Упругий хрупковязкий материал (*деформируемое тело без упрочнения*). Введем в рассмотрение безразмерное время $\tau = \omega_0 t$ (ω_0 – коллективная частота колебаний атомов и сдвигов их плоскостей в кристаллической решетке). Тогда спорадические перемещения имитационной точки в пространстве σ–ξ–$\dot{\xi}$ описываются уравнением

$$\frac{\partial\sigma_1}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\sigma_1}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\sigma_1}{\partial\chi^2}. \tag{24}$$

Введем автомодельный аргумент

$$\zeta = \frac{\xi^2 + \chi^2}{\tau}, \tag{25}$$

который определяет движение изображающей точки по эллипсам

$$\frac{\xi^2}{a^2} + \frac{\chi^2}{b^2} = 1 \tag{26}$$

с переменными полуосями $a = \sqrt{\zeta\tau}$ и $b = \frac{\sqrt{\zeta\tau}}{\tau_0}$. Запишем решение уравнения (24) в виде интегрального логарифма $Ei(z) = \int \frac{\mathrm{d}z}{\ln z}$:

$$\sigma_1 = C_1 Ei(z) + C_2, \tag{27}$$

где аргумент $z = \exp\left(-\frac{\zeta}{4}\right)$. В области его малых значений решение (27) определяется выражением

$$\sigma_1 \approx C_1 \ln z + C_2 = -\frac{C_1}{4}\zeta + C_2. \tag{28}$$

С учетом (25) соотношение (28) определяет параболоид с вершиной в точке $\zeta = 0$ и $\sigma_1 = C_2$ с ветвями, направленными вниз при значениях параметра $C_1 > 0$ и вверх – при $C_1 < 0$. В первом случае параболоиды $\pm\sigma_1$ ограничивают область хрупкоупругого и вязкоупругого поведения материала без упрочнения.

Во втором случае они определяют область существования материала, для течения которого требуется приложить усилие, превышающее значение константы C_2. Такие модели неньютоновских материалов были предложены Сен Венаном, Прандтлем, Бингамом и Шведовым [17].

Случайные смещения атомов в кристаллических плоскостях, хаотические движения плоскостей по отношению друг к другу и изменчивость локального напряжения с течением времени могут привести к возникновению волн напряжения.

4. Упругие и пластические волны. Разрушение материала

Упругие и пластические волны. Упругопластические деформации возникают при движении дислокаций, плотность которых в реальных кристаллах не менее 10^2–10^3 cm^{-2} (в термообработанном металле их плотность порядка 10^7–10^8 cm^{-2}, в интенсивно пластически деформированном – 10^{11}–10^{12} cm^{-2} [46]). В областях, определяемых условием (8), возникают продольные и поперечные волны. Их распространение описывается вторым уравнением системы (10):

$$\frac{\partial^2\sigma_i}{\partial\tau^2}=\frac{\partial^2\sigma_i}{\partial\xi^2}+\frac{\partial^2\sigma_i}{\partial\chi^2}, \tag{29}$$

где индекс i определяет тип волны (для продольной (упругой) волны $i = u$, а для поперечной (сдвиговой) – $i = p$), $\tau = \omega_i t$ – безразмерное время. Для продольной (поперечной) волны введение нового аргумента Лоренца [14,15]:

$$\xi_1=\frac{\xi-\frac{v_u}{c}\tau}{\sqrt{1-\left(\frac{v_u}{c}\right)^2}}\quad\left(\chi_1=\frac{\chi-\frac{v_p}{c}\tau}{\sqrt{1-\left(\frac{v_p}{c}\right)^2}}\right) \tag{30}$$

преобразовывает уравнение (29) к виду

$$\frac{\partial^2\sigma_u}{\partial\xi_1^2}+\frac{\partial^2\sigma_u}{\partial\chi^2}=0\quad\left(\frac{\partial^2\sigma_p}{\partial\xi^2}+\frac{\partial^2\sigma_p}{\partial\chi_1^2}=0\right). \tag{31}$$

При движении волн вдоль оси $O\chi$ решение уравнения (31) определяется функцией (рис. 2):

$$\sigma_u=D\mathrm{arctg}\left(\frac{\xi_1}{\chi}\right)=a_2\mathrm{arctg}\left(b_2\xi_1\right)\quad\left(\sigma_p=D\mathrm{arctg}\left(\frac{\xi}{\chi_1}\right)=a_3\mathrm{arctg}\left(b_3\xi\right)\right). \tag{32}$$

Отметим, что движение дислокаций в обычном пространстве описывается аналогичной функцией [47]. Это связано с тем, что скорость деформации определяется плотностью дислокаций и скоростью их скольжения [48].

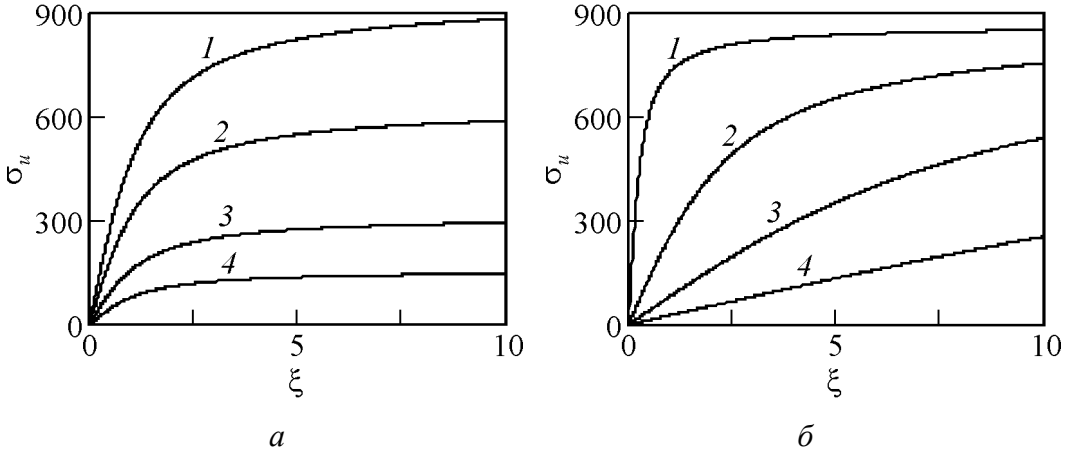


Рис. 2. Влияние параметров a_3 (*a*: b_3 = 1) и b_3 (*b*: a_3 = 550) на вид кривой упругопластической реакции материала: *a*: *1* – 600, *2* – 400, *3* – 200, *4* – 100; *б*: *1* – 4.0, *2* – 0.5, *3* – 0.25, *4* – 0.05

В области малых деформаций при скоростях распространения упругих волн, значительно меньших скорости звука (для пластических волн – в области малых деформаций), формула (32) принимает вид закона Гука

$$\sigma_u = \frac{D}{\chi}\xi = E\xi \quad \left(\sigma_p = \frac{D}{\chi_1}\xi = E\xi\right). \tag{33}$$

В этом случае модуль Юнга *E* обратно пропорционален скорости деформации $\dot{\xi}$. Скорости распространения продольной и поперечной волн различаются (пластические волны движутся со значительно меньшей скоростью) [49]. Поэтому при моделировании механических диаграмм состояния материалов необходимо учитывать оба типа волн.

Разрушение материала. Энергия нагружения расходуется не только на деформирование материала, но и на образование новых поверхностей раздела, т.е. на разрушение материала [46]. Предположим, что возникновение и распространение трещин обусловлено перемещением вещества в противоположные стороны под действием кинетических ($\partial^2\sigma_F/\partial\chi^2$) и потенциальных ($\partial^2\sigma_F/\partial\xi^2$) воздействий. Тогда динамика разрушения будет описываться уравнением

$$\frac{\partial^2\sigma_F}{\partial\tau^2} = \frac{\partial^2\sigma_F}{\partial\chi^2} - \frac{\partial^2\sigma_F}{\partial\xi^2}, \tag{34}$$

где σ_F – напряжение фрактуризации, $\tau = \omega_F t$ – безразмерное время, ω_F – частота разрушения. Воспользовавшись заменой Лоренца (30) (с заменой скорости распространения волны на скорость фрактуризации), перепишем уравнение (34) в виде

$$\frac{\partial^2\sigma_F}{\partial\chi_1^2} - \frac{\partial^2\sigma_F}{\partial\xi^2} - 0. \tag{35}$$

Переход к автомодельному аргументу $\zeta = \chi_1^2 - \xi^2$ преобразовывает уравнение (35) в обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка

$$\zeta \frac{d^2\sigma_F}{d\zeta^2} + \frac{d\sigma_F}{d\zeta} = 0 . \tag{36}$$

Интегрирование уравнения (36) приводит к равенству

$$\sigma_F = H_1 \ln|\zeta| + H_2 . \tag{37}$$

Перепишем равенство (37) в виде

$$\sigma_F = \sigma_L + H_1 \ln\left[1 - \left(\frac{\xi}{\chi}\right)^2\right] = \sigma_L + a_4 \ln\left[1 - \left(\frac{\xi}{b_4}\right)^2\right]. \tag{38}$$

В выражении (38) (рис. 3) напряжение Людвика [20] определяется скоростью деформации

$$\sigma_L = 2H_1 \ln\left|\dot{\xi}\right| + H_2 . \tag{39}$$

Из формулы (38) следует, что материал не разрушается в области

$$-\xi_F < \xi < \xi_F , \tag{40}$$

где критическая деформация $\xi_F = \dot{\xi} t_0 \dfrac{\omega_0}{\omega_F}$ определяется скоростью деформации $\dot{\xi}$, временем релаксации материала t_0 и отношением частоты релаксации ω_0 к частоте фрактуризации ω_F. Применим полученные формулы для расчета диаграмм механического состояния упругопластического материала, деформируемого в изотермических условиях.

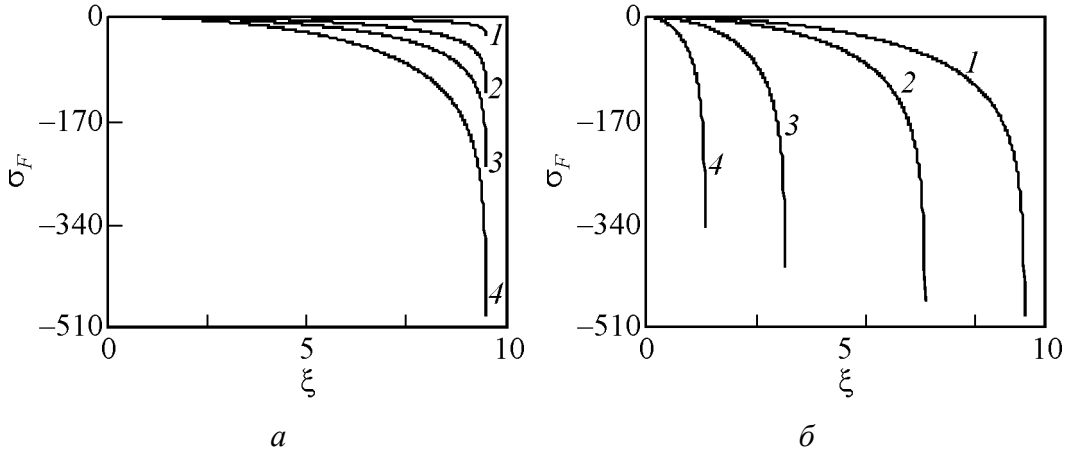


Рис. 3. Влияние параметров a_4 (*а*: b_4 = 9.5) и b_4 (*b*: a_4 = 550) на вид кривой разрушения материала при σ_L: *а*: *1* – 5, *2* – 20, *3* – 40, *4* – 80; *б*: *1* – 9.5, *2* – 7.0, *3* – 3.5, *4* – 1.5

5. Диаграммы напряжение–деформация

Разнообразие модельных диаграмм механического состояния материалов показано на рис. 4.

Механическое состояние материалов определяется характеристиками их структуры (упругостью, хрупкостью, вязкостью, пластичностью) и протекающими при деформировании процессами (блуждания и колебания частиц,

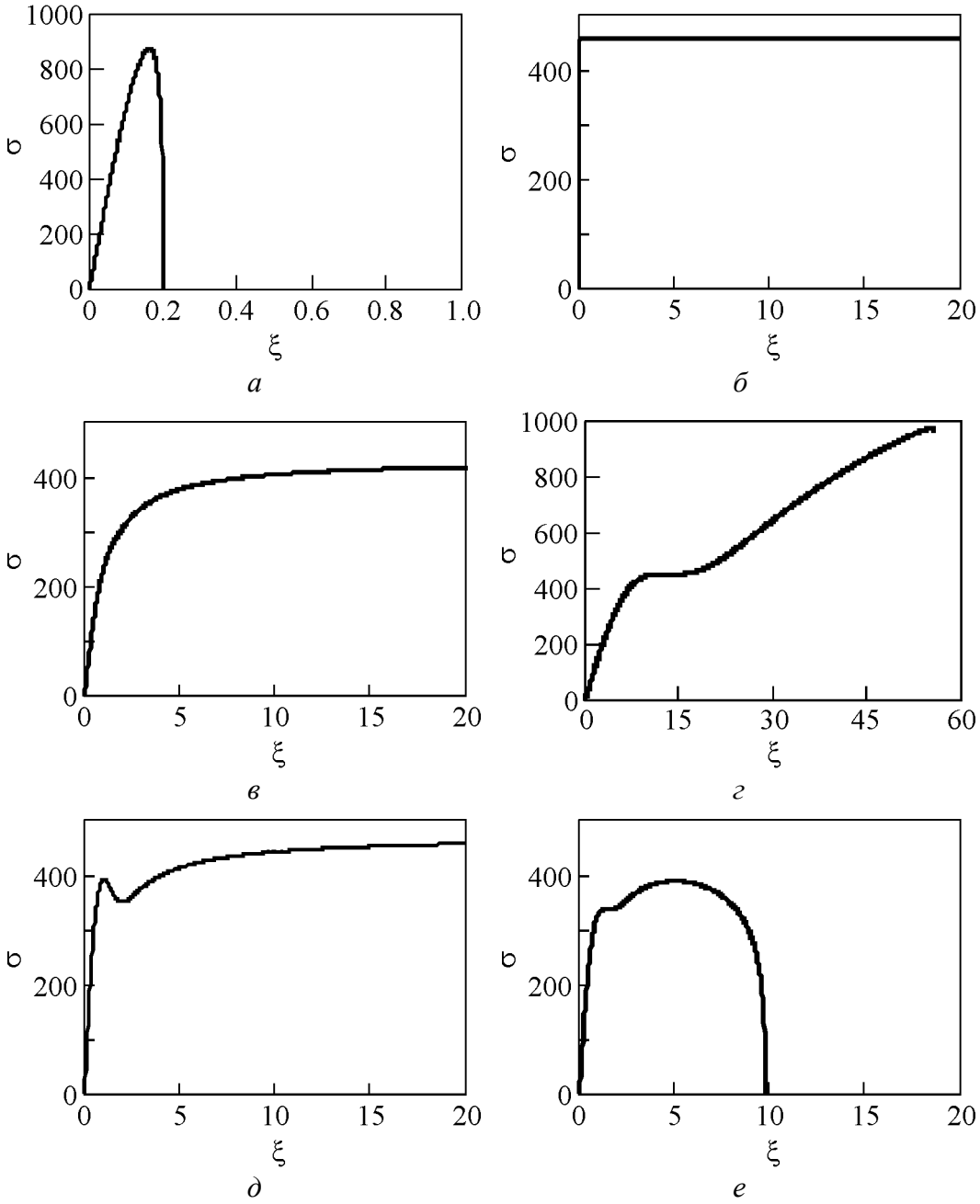


Рис. 4. Модельные диаграммы напряжение–деформация: *а* – упругохрупкий материал; *б* – идеально-пластический; *в* – упругопластический; *г* – упругопластический с площадкой текучести; *д* – упругопластический с зубом текучести; *е* – теоретическая диаграмма механического состояния имитационного материала

волны и образование самоорганизующихся структур, потоки и течения). Рис. 4 демонстрирует широкие возможности предлагаемой модели для аналитического описания диаграмм состояния напряженно-деформированного материала. Поведение имитационного материала, продемонстрированное на рис. 4, описывается функциями вида

а) $\sigma(\xi) = a_1\xi\exp\left(-b_1\xi^2\right) + a_4\ln\left[1-\left(\frac{\xi}{b_4}\right)^2\right]$;

б) $\sigma(\xi) = a_1\xi\exp\left(-b_1\xi^2\right) + a_2\mathrm{arctg}\left(b_2\xi\right),\ \ b_2 >> 1$;

в) $\sigma(\xi) = a_1\xi\exp\left(-b_1\xi^2\right) + a_2\mathrm{arctg}\left(b_2\xi\right),\ \ b_2 \approx 1$;

г) $\sigma(\xi) = a_1\xi\exp\left(-b_1\xi^2\right) + a_2\mathrm{arctg}\left(b_2\xi\right) + a_4\ln\left[1-\left(\frac{\xi}{b_4}\right)^2\right],\ \ b_2 << 1$;

д) $\sigma(\xi) = a_1\xi\exp\left(-b_1\xi^2\right) + a_2\mathrm{arctg}\left(b_2\xi\right),\ \ a_1 > a_2b_2$;

е) $\sigma(\xi) = a_1\xi\exp\left(-b_1\xi^2\right) + a_2\mathrm{arctg}\left(b_2\xi\right) + a_3\mathrm{arctg}\left(b_3\xi\right) + a_4\ln\left[1-\left(\frac{\xi}{b_4}\right)^2\right]$. (41)

Для сравнения теории с экспериментальными данными воспользуемся формулой (62), при этом учтем, что в линейной области упругости модуль Юнга E определяется выражением

$$E = a_1 + a_2b_2 + a_3b_3\,. \tag{42}$$

Например, для меди истинная диаграмма напряжение–деформация [50] (рис. 5,*а*) описывается формулой

$$\sigma(\xi) = 0.7\xi\exp(-0.0014\xi^2) + 3\mathrm{arctg}(3666\xi) + 715\mathrm{arctg}(0.0009\xi) + 0.1\ln\left[1-\left(\frac{\xi}{73}\right)^2\right], \tag{43}$$

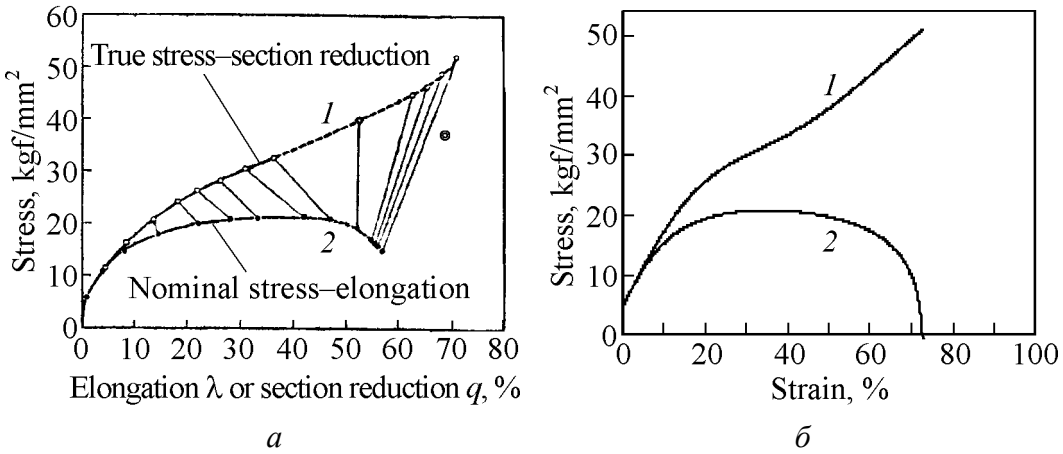


Рис. 5. Сравнение экспериментальной истинной (*1*) и инженерной (*2*) диаграмм механического состояния меди (*а*) [50] с теоретическими кривыми (*б*). ◎ – начало сужения

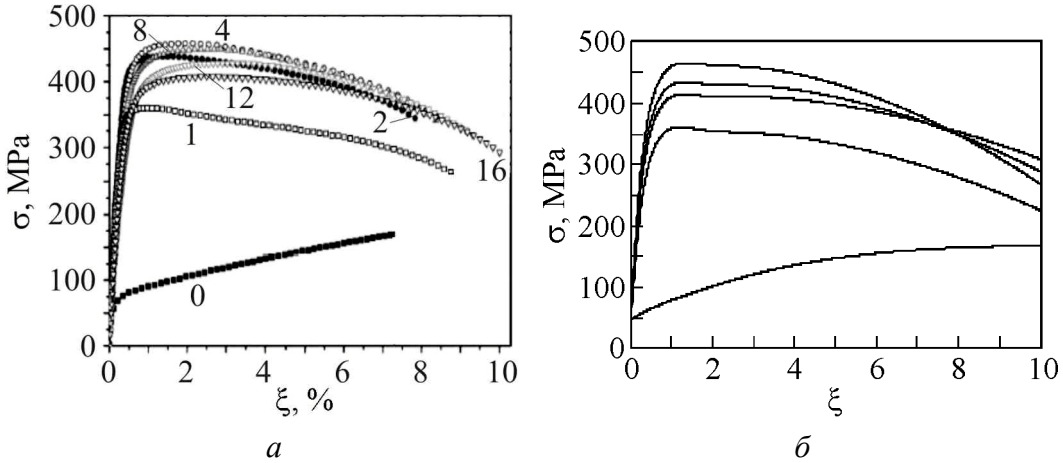


Рис. 6. Экспериментальные (*а*) [51] и теоретические (*б*) диаграммы напряжение–деформация для меди после нескольких проходов (числа у кривых) ее равноканального упрочнения

геометрический вид которой показан на рис. 5,*б*. Модуль Юнга, вычисленный по формуле (43), $E \approx 11000$ kg/mm^2 ($E \approx 110$ GPa), что соответствует данным [24]. В силу того, что модуль Юнга зависит от скорости деформации, температуры и других параметров, его значение может быть различным даже для одного и того же материала. Так, в работе [51] были получены диаграммы, показанные на рис. 6,*а*. Теоретические расчеты проводились по формулам

$$\sigma(\xi) = \alpha\sigma_1 + \beta\sigma_2 + \chi\sigma_3 + \delta\sigma_F, \tag{44}$$

где α, β, χ, δ – коэффициенты, связанные с количеством проходов при равноканальном упрочнении, функции

$$\sigma_1 = 7\xi\exp(-0.9\xi^2), \quad \sigma_2 = 30\,\mathrm{arctg}(3666\xi),$$

$$\sigma_3 = 130\,\mathrm{arctg}(0.25\xi), \quad \sigma_F = 1000\ln\left[1-\left(\frac{\xi}{73}\right)^2\right].$$

После первого прохода функция σ_3 принимает вид $\sigma_3 = 212\mathrm{arctg}(4.25\xi)$. При различном числе проходов N (цифры у кривых на рис. 6,*б*) коэффициенты α, β, χ, δ равны:

$N = 0$ – $\alpha = 1.0$, $\beta = 1.0$, $\chi = 1.0$, $\delta = 1.0$;
$N = 1$ – $\alpha = 10.0$, $\beta = 1.0$, $\chi = 1.0$, $\delta = 8.0$;
$N = 2$ – $\alpha = 10.0$, $\beta = 1.0$, $\chi = 1.25$, $\delta = 9.0$;
$N = 4$ – $\alpha = 10.0$, $\beta = 1.0$, $\chi = 1.36$, $\delta = 12.0$;
$N = 16$ – $\alpha = 10.0$, $\beta = 1.0$, $\chi = 1.18$, $\delta = 6.7$.

Проведенный расчет показывает, что упругость меди повышается (параметр α возрастает до 10): при числе проходов не более четырех происходит перераспределение механической энергии между упругими и пластическими

волнами (изменяется параметр χ), увеличение числа проходов более четырех приводит к залечиванию нарушений кристаллической решетки (снижение значения параметра δ с 12.0 до 6.7).

6. Заключение

Проведенный анализ позволяет сделать следующие заключения:

– применение синергетического подхода к проблеме формоизменения материала позволяет получить простую, но адекватную реальности физико-математическую модель;

– полученные аналитические выражения для связи напряжения с деформацией позволяют с высокой степенью точности описывать истинные и инженерные диаграммы механического состояния упругопластического материала;

– модельные представления могут быть использованы при построении микроскопической теории напряженно-деформированного состояния материала;

– взаимное влияние случайных блужданий атомов и их кооперативного волнового движения на процесс деформирования приводит к формированию поверхности напряжений. Вид этой поверхности формируется при взаимодействии механических, тепловых и других физико-химических полей, консенсус между которыми приводит к возникновению неравновесных, но стационарных структур. Эти структуры определяют механические и другие характеристики материала;

– управление структурой материала при заданном виде диаграммы его механического состояния позволит не только корректировать внутренние процессы в нужном направлении, но и формировать необходимые виды агломератов частиц (например, нанокластеры). В свою очередь, это приведет к управлению физико-химическими свойствами макроскопических фаз и получению материалов с требуемыми для практических целей параметрами.

1. *В.Е. Новиков*, *С.С. Моисеев*, *В.П. Семиноженко*, Физика и техника полупроводников **14**, 402 (1980).
2. *Г.Ф. Коняхин, А.Ю. Мелашенко, З.Ю. Литвина*, *В.Е. Новиков*, *С.С. Моисеев*, Радиофизика и радиоастрономия **4**, 160 (1999).
3. *Г. Циглер*, Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды, Мир, Москва (1966).
4. *Л.А. Парс*, Аналитическая динамика, Наука, Москва (1971).
5. *Г.С. Кандаурова*, УФН **172**, 1165 (2002).
6. *И.Ю. Еремчев, Ю.Г. Вайнер, А.В. Наумов, L. Kador*, ФТТ **55**, 652 (2013).
7. *Н.Е. Кочин*, Векторное исчисление и начала тензорного анализа, Наука, Москва (1965).
8. *Ю.Г. Рудой*, *А.Д. Суханов*, УФН **170**, 1265 (2000).

9. *А.И. Олемской*, *А.В. Хоменко*, Синергетика конденсированной среды, СумДУ, Сумы (2002).
10. *С.В. Терехов*, *И.К. Локтионов*, ФТВД **23**, № 4, 5 (2013).
11. *А.А. Ильюшин*, Пластичность. Т. 1. Упругопластические деформации, Гостехтеоретиздат, Москва–Ленинград (1948).
12. *В.С. Зарубин*, *Г.Н. Кувыркин*, Математические модели термомеханики, ФИЗМАТЛИТ, Москва (2002).
13. *В.Е. Панин*, *Ю.В. Гриняев*, *В.И. Данилов*, Структурные уровни пластической деформации и разрушения, Наука, Новосибирск (1990).
14. *А.Х. Коттрелл*, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, Москва (1958).
15. *А. Коттрел*, Теория дислокаций, Мир, Москва (1969).
16. *А.Г. Залужный*, Дислокации в кристаллах, их движение и упругие свойства, МИФИ, Москва (1990).
17. *Р.К. Мозберг*, Материаловедение, Высшая школа, Москва (1991).
18. *В.Ф. Терентьев*, *А.Г. Колмаков*, *Ю.А. Курганова*, Теория и практика повышения надежности и работоспособности конструкционных металлических материалов, УлГТУ, Ульяновск (2010).
19. *В.А. Лихачев*, *Р.Ю. Хайров*, Введение в теорию дисклинаций, ЛГУ, Ленинград (1975).
20. *К.Г. Шмитт-Томас*, Металловедение для машиностроения, Металлургия, Москва (1995).
21. *А. Надаи*, Пластичность и разрушение твердых тел, Изд-во иностр. лит., Москва (1954), т. 1.
22. *А.А. Ильюшин*, *В.С. Ленский*, Сопротивление материалов, Физматгиз, Москва (1959).
23. *А.А. Ильюшин*, *Б.Е. Победря*, Основы математической теории термовязкоупругости, Наука, Москва (1970).
24. *А.А. Ильюшин*, Механика сплошной среды, МГУ, Москва (1971).
25. *Ж.-П. Пуарье*, Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамик и минералов при высоких температурах, Мир, Москва (1988).
26. *С.А. Евтюков*, *А.А. Овчаров*, *И.В. Замараев*, Построение механореологических моделей процессов взаимодействия рабочих органов строительно-дорожных машин со средой, СПбГАСУ, Санкт-Петербург (2011).
27. *М.В. Классен-Неклюдова*, *Т.А. Конторова*, УФН **24**, 217 (1944).
28. *И. Пригожин*, *Р. Дефэй*, Химическая термодинамика, Наука, Новосибирск (1966).
29. *Р.М. Дейвис*, Волны напряжений в твердых телах, Изд-во иностр. лит., Москва (1961).
30. *Л.И. Слепян*, Нестационарные упругие волны, Судостроение, Ленинград (1972).
31. *В.И. Ерофеев*, *В.В. Кажаев*, *Н.П. Семерикова*, Волны в стержнях. Дисперсия. Диссипация. Нелинейность, ФИЗМАТЛИТ, Москва (2002).
32. *А.Н. Тихонов*, *А.А. Самарский*, Уравнения математической физики, Наука, Москва (1977).
33. *Ф.М. Морс*, *Г. Фешбах*, Методы теоретической физики, Изд-во иностр. лит., Москва (т. 1 – 1958; т. 2 – 1960).

34. *L. Onsager*, Phys. Rev. **37**, 405 (1931).
35. *L. Onsager*, Phys. Rev. **38**, 2265 (1931).
36. *С.В. Терехов*, *И.К. Локтионов*, ФТВД **23**, № 4, 5 (2013).
37. *Разрушение*. Т. 2. Математические основы теории разрушения, Г. Либовиц (ред.), Мир, Москва (1975).
38. *О.Б. Наймарк*, *Ю.В. Баяндин*, *В.А. Леонтьев*, *С.Л. Пермяков*, Физическая мезомеханика **8**, № 5, 23 (2005).
39. *П.В. Макаров*, Физическая мезомеханика **8**, № 6, 39 (2005).
40. *С.В. Терехов*, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
41. *И.Л. Нагорных*, Автореф. дис. … канд. физ.-мат. наук, ИПМ УрО РАН, Ижевск (2011).
42. *А.Ю. Ишлинский*, *Д.Д. Ивлев*, Математическая теория пластичности, ФИЗМАТЛИТ, Москва (2003).
43. *Н.Ф. Болховитов*, Металловедение и термическая обработка, Машгиз, Ленинград (1952).
44. *В.Т. Койтер*, Общие теоремы теории упругопластических сред, Изд-во иностр. лит., Москва (1961).
45. *В.С. Иванова, Л.К. Городиенко, В.Н. Геминов и др.*, Роль дислокаций в упрочнении и разрушении металлов, Наука, Москва (1965).
46. *Ю.Г. Матвиенко*, Модели и критерии механики разрушения, ФИЗМАТЛИТ, Москва (2006).
47. *Л.Б. Потапова*, Механика материалов при сложном напряженном состоянии. Как прогнозируют предельные напряжения?, Машиностроение-1, Москва (2005).
48. *Ю.Н. Работнов*, Введение в механику разрушения, Наука, Москва (1987).
49. *Н.Ф. Морозов*, *Ю.В. Петров*, Проблемы динамики разрушения твердых тел, СПбУ, Санкт-Петербург (1997).
50. *Г. Закс*, Практическое металловедение. Т. 2. Пластическое деформирование, ОНТИ НКТП, Москва–Ленинград (1938).
51. *F. Dalla Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P. Thomson, C.H.J. Davies, and E.V. Pereloma*, Acta Mater. **52**, 4819 (2004).

S.V. Terekhov, V.N. Sayapin

UNIVERSALITY OF SYNERGETICS LAWS. V. STRESS–STRAIN DIAGRAMS

The synergetics model of the deformed state of continuous environment is offered. The adequacy is shown with respect to the experimental data when describing the veritable and engineering stress–strain diagrams.

Keywords: material, stress, strain, wandering, oscillations

Fig. 1. Effect of parameters a_1 (*a*: $b_1 = 0.1$) and b_1 (*b*: $a_1 = 600$) on the curve of elastic-brittle reaction of the material: *a*: *1* – 600, *2* – 400, *3* – 200, *4* – 100; *б*: *1* – 7, *2* – 1, *3* – 0.25, *4* – 0.1

Fig. 2. Effect of parameters a_3 (*a*: $b_3 = 1$) and b_3 (*b*: $a_3 = 550$) on the curve of elastic and plastic reaction of the material: *a*: *1* – 600, *2* – 400, *3* – 200, *4* – 100; *б*: *1* – 4.0, *2* – 0.5, *3* – 0.25, *4* – 0.05

Fig. 3. Effect of parameters a_4 (*a*: $b_4 = 9.5$) and b_4 (*b*: $a_4 = 550$) on the fracture curve at σ_L: *a*: *1* – 5, *2* – 20, *3* – 40, *4* – 80; *б*: *1* – 9.5, *2* – 7.0, *3* – 3.5, *4* – 1.5

Fig. 4. Model stress–strain diagrams: *a* – elastic and brittle; *б* – ideal plastic; *в* – elastic and plastic; *г* – elastic and plastic with an yield platean; *д* – elastic and plastic with an yield point; *e* – theoretical diagram of the mechanical state of the simulation material

Fig. 5. Comparison of the true experimental (*1*) and engineering (*2*) diagrams of the mechanical state of copper (*a*) [50] with the theoretical curves (*б*). ◎ – start of reduction

Fig. 6. Experimental (*a*) [51] and theoretical (*б*) stress–strain diagrams for copper after severe passes of equal-channel strengthening: *a*: ■ – 0, □ – 1, ● – 2, ○ – 4, △ – 8, ▽ – 12; *б* – numbers at the curves

PACS: 72.10.–d, 72.70.+m, 73.23.–b, 74.45.+c, 74.62.Fj

И.В. Бойло

ТЕПЛОВОЙ И ДРОБОВОЙ ШУМЫ В ТУННЕЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ СВЕРХПРОВОДНИКОВ С РАЗНОЙ СИММЕТРИЕЙ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

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

Статья поступила в редакцию 19 марта 2014 года

Предложен метод исследования сверхпроводящего параметра порядка, симметрия которого может меняться в железосодержащих сверхпроводниках под действием гидростатического давления. Представлены численные расчеты равновесных и неравновесных токовых флуктуаций в структурах нормальный металл–изолятор–сверхпроводник (NIS), выполненные в рамках теории рассеяния.

Ключевые слова: тепловой и дробовой шумы, сверхпроводящий параметр порядка, туннельные структуры

Запропоновано метод дослідження надпровідного параметра порядку, симетрія якого може змінюватися в залізовмісних надпровідниках під дією гідростатичного тиску. Представлено числові розрахунки рівноважних і нерівноважних струмових флуктуацій у структурах нормальний метал–ізолятор–надпровідник (NIS), виконані в рамках теорії розсіювання.

Ключові слова: тепловий і дробовий шуми, надпровідний параметр порядку, тунельні структури

1. Введение

В настоящее время остается неясным вопрос симметрии параметра порядка в безмедных высокотемпературных сверхпроводниках. В частности, *d*-волновая сверхпроводимость в железосодержащих сверхпроводниках KFe_2As_2, $CsFe_2As_2$ подтверждается одними экспериментами, но не согласуется с другими. Авторы [1,2] изучили влияние гидростатического давления на различные свойства монокристаллов KFe_2As_2 и $CsFe_2As_2$, обнаружив V-образную зависимость критической температуры T_c от давления P, которая отражает изменение симметрии параметра порядка с *d*-волновой на *s*-волновую. В данной работе предлагается определять тип симметрии параметра порядка, которым обладает сверхпроводник, с помощью исследования шумовых характеристик туннельной структуры, созданной на его основе.

© И.В. Бойло, 2014

Хорошо известно, что в транспортном состоянии шум в мезоскопической системе NIS имеет два различных источника: равновесные тепловые флуктуации и неравновесный шум, обусловленный дискретной природой электрических зарядов, который появляется только при конечном напряжении. В практике использования электронных устройств существенно то, что флуктуации тока I определяют точность и надежность работы их основных элементов. С другой стороны, шум (случайные отклонения электрического тока $I(t)$ от его среднего значения $\langle I \rangle$), характеризующийся определенной мощностью S, содержит в себе детальные сведения о свойствах исследуемой системы.

При ненулевых температурах ($T \neq 0$) источником шума в электрических системах всегда являются тепловые флуктуации. Равновесные токовые флуктуации в гетероструктуре NIS взаимосвязаны с проводимостью электрической системы и определяются симметрией сверхпроводящего параметра порядка $\Delta(\Theta)$, которая проявляет себя в коэффициентах андреевского отражения квазичастиц от NS-границы. Важным для практического использования является то, что мощность теплового шума S, связанная с проводимостью G формулой Найквиста $S = 4k_{\mathrm{B}}TG$, позволяет измерить температуру T. Однако при этом трудностью является малая величина сигнала, который необходимо усиливать, особенно при низких температурах, когда величина шума мала. Зачастую мы заинтересованы в большей мощности теплового шума как физической величине, очень чувствительной к температуре и непосредственно с ней связанной, а также в том, чтобы величина шума достаточно резко отличалась для разных температур.

В отличие от теплового шума Джонсона–Найквиста, дробовой шум (флуктуации тока, обусловленные дискретностью носителей электрического заряда) проявляется в неравновесном состоянии системы, когда $V \neq 0$. Дробовой шум представляет собой совершенно другой источник флуктуаций тока в NIS-структурах, поскольку появляется только при конечном напряжении V в туннельном контакте с потенциальным барьером, который случайным образом преодолевают дискретные носители электрического заряда. Мы ограничимся анализом низкочастотного предела при вычислении спектральной плотности шума $S(V, \omega \to 0)$, представляющей собой фурье-образ корреляционной функции $S(t-t') = \langle \Delta I(t) \Delta I(t') \rangle$. При этом результаты расчетов представим в виде соответствующей зависимости фактора Фано $F(V)$, который является отношением мощности дробового шума $S(V)$ в рассматриваемой гетероструктуре к пуассоновскому пределу $S_{\mathrm{P}}(V) = 2eI$ [3] и несет в себе информацию об эффективном электрическом заряде, участвующем в транспорте тока через гетероструктуру.

Исследование симметрии сверхпроводящего параметра порядка предполагает создание туннельного контакта благородного металла со сверхпроводником, измерение и детальный анализ флуктуаций туннельного тока. Выполним теоретические расчеты шумовых характеристик NIS-структур на

основе сверхпроводников с *d*- и *s*-волновой симметрией в рамках подхода Ландауэра–Буттикера [4,5], согласно которому транспортные свойства квантово-когерентного мезоскопического проводника, включая его проводимость и шумовые характеристики, полностью определяются набором коэффициентов прохождения t_i по различным каналам проводимости i.

2. Тепловой шум в гетероструктуре NIS

Начнем исследование NIS-структур со случая $V = 0$, $T \neq 0$, когда источником шума являются тепловые флуктуации, и рассчитаем величину флуктуаций тока в туннельных контактах на основе сверхпроводников *s*- и *d*-типа.

В соответствии с [6] дифференциальная проводимость $G(V) = \mathrm{d}I(V)/\mathrm{d}V$ мезоскопической NIS-структуры определяется производной от функции распределения Ферми $f(\varepsilon) = \left[1 + \exp\left(\varepsilon / k_\mathrm{B}T\right)\right]^{-1}$ по напряжению V:

$$G(V) = \frac{2e}{h}\sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon D_i(\varepsilon)\frac{\mathrm{d}f(\varepsilon - eV)}{\mathrm{d}V}.$$

При этом плотность тока в NIS-переходе имеет вид

$$I(V) = \frac{2e}{h}\sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon D_i(\varepsilon)\left[f(\varepsilon - eV) - f(\varepsilon)\right],$$

где суммируются все каналы электронного транспорта i через туннельный барьер.

Тогда дифференциальная проводимость мезоскопической гетероструктуры определяется выражением

$$G(V) = \frac{e^2}{2k_\mathrm{B}Th}\sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon D_i(\varepsilon)\cosh^{-2}\left(\frac{\varepsilon - V}{2k_\mathrm{B}T}\right),$$

и в нашем случае при $V = 0$ формула для проводимости G следующая:

$$G(V = 0) = \frac{e^2}{2k_\mathrm{B}Th}\sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon D_i(\varepsilon)\cosh^{-2}\left(\frac{\varepsilon}{2k_\mathrm{B}T}\right).$$

Таким образом, общее выражение для равновесных токовых флуктуаций $S(V = 0, T) = 4k_\mathrm{B}TG(V = 0)$ принимает вид

$$S(V = 0) = \frac{2e^2}{h}\sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon D_i(\varepsilon)\cosh^{-2}\left(\frac{\varepsilon}{2k_\mathrm{B}T}\right). \quad (1)$$

С помощью формулы (1) получим величину флуктуаций тока в гетероструктурах на основе сверхпроводников с разной симметрией параметра порядка.

Симметрия сверхпроводящего параметра порядка $\Delta(\Theta)$ проявляется в поведении шумовых характеристик туннельного контакта, а полная вероятность пройти из нормального металлического электрода N в сверхпроводя-

щий S $D(\varepsilon) = 1 - \left|R^{ee}(\varepsilon)\right|^2 + \left|R^{eh}(\varepsilon)\right|^2$ включает в себя амплитуду вероятности андреевского отражения электроноподобной квазичастицы *e* в дырочную *h*, и наоборот [7]:

$$r^{eh(he)}(\Theta) = \frac{(\varepsilon + i\delta) - \mathrm{sign}(\varepsilon)\sqrt{(\varepsilon + i\delta)^2 - |\Delta(\Theta)|^2}}{|\Delta(\Theta)|} \exp\left(\pm i\Phi(\Theta)\right), \qquad (2)$$

где δ – бесконечно малая положительная величина, которую полагаем равной $0.001\Delta_s$ для *s*- и $0.01\Delta_d$ для *d*-сверхпроводника; модуль $|\Delta(\Theta)|$ и фаза $\Phi(\Theta)$ сверхпроводящего параметра порядка определяются симметрией, которая реализуется в данном материале. В материалах с простой *s*-волновой симметрией фаза постоянна: $\Phi(\Theta) = \mathrm{const}$ и может быть положена равной нулю, а зависимость $|\Delta(\Theta)|$ является слабой и в большинстве случаев может считаться константой $|\Delta(\Theta)| = \Delta_s$; типичным примером такого материала является ниобий с энергетической щелью 1.47 meV [8]. В сверхпроводниках *d*-типа параметр порядка существенно зависит от направления Θ в *ab*-плоскости элементарной ячейки $\Delta(\Theta) = \Delta_d \cos\left(2(\Theta - \alpha)\right)$, где α – угол между выбранным направлением, от которого отсчитывается угол Θ, и направлением, вдоль которого параметр порядка максимален; ярким представителем являются купратные соединения со структурой перовскита [9].

Таким образом, рассмотрим туннельные контакты на основе двух различных сверхпроводящих материалов: первый – это традиционный сверхпроводник ниобий с *s*-симметрией электронной волновой функции, второй – иттрий-бариевый купрат с *d*-волновой симметрией параметра порядка. Численные расчеты выполним для NIS-контактов на основе сверхпроводников с *s*- и *d*-симметрией параметра порядка ($\alpha = 45°$) в рамках квантовомеханической теории рассеяния для фазово-когерентного транспорта, которая позволяет достаточно просто и прозрачно рассчитать шумовые характеристики гетероструктур.

На рис. 1 представлены результаты вычислений – увеличение мощности тепловых флуктуаций *S* с ростом температуры *T* в гетероструктурах с различной прозрачностью туннельного барьера *D*. Связь температуры *T* с величиной тепловых флуктуаций *S* в туннельной структуре NIS существенно меняется с изменением прозрачности ее изолирующей прослойки I. Усредненная с помощью функции Шепа–Бауэра [10] зависимость *S*(*T*) получена для случая разупорядоченной структуры тонкого потенциального барьера.

Рис. 1 демонстрирует, что флуктуации электрического тока усиливаются с увеличением прозрачности потенциального барьера для туннелирующих электронов, когда растет проводимость туннельного контакта *G*, прямо связанная с мощностью теплового шума *S* соотношением $S = 4k_{\mathrm{B}}TG$. Кроме того, видны расхождения в поведении кривых *S*(*T*), обусловленные разной симметрией параметра порядка сверхпроводника. Форма зависимости *S* от *T*

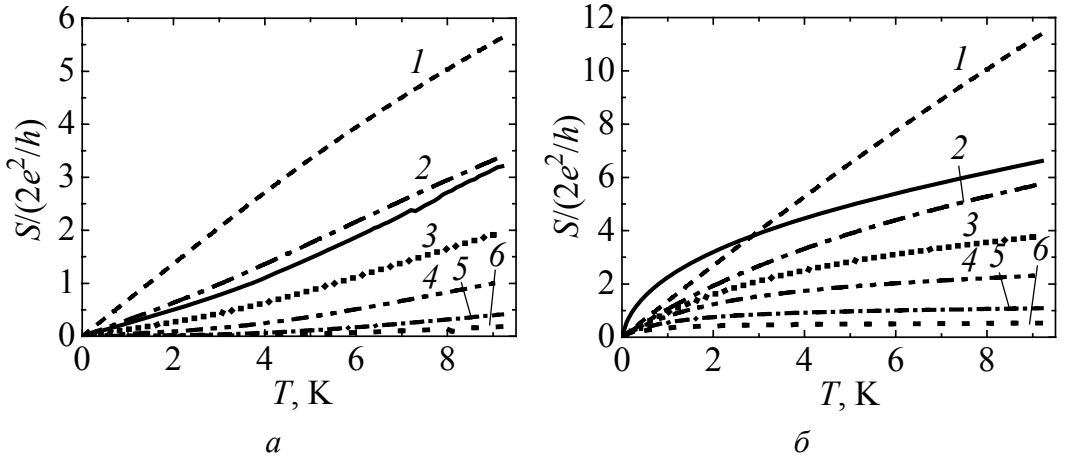


Рис. 1. Взаимосвязь мощности теплового шума S в единицах $2e^2/h$ с температурой T для туннельных контактов на основе сверхпроводников s-типа (*а*) и d-типа (*б*) в зависимости от прозрачности барьера D: *1* – 1.0, *2* – 0.8, *3* – 0.6, *4* – 0.4, *5* – 0.2, *6* – 0.1. Рассмотрен случай тонкого разупорядоченного потенциального барьера (сплошная кривая); распределение вероятностей переноса заряда через него имеет вид $\rho(D) = \frac{\hbar\bar{G}}{e^2}\frac{1}{D^{3/2}(1-D)^{1/2}}$ [10]

различна для двух типов контактов: вогнутые кривые (рис. 1,*а*) преобразуются в выпуклые (рис. 1,*б*). В случае сверхпроводника с d-типом спаривания (рис. 1,*б*) играет роль угловая зависимость параметра порядка, величина токовых флуктуаций в такой структуре больше, чем в NIS-системе со сверхпроводником s-типа.

Необходимо отметить, что основной трудностью для практического использования зависимостей $S(T)$ в термометрии является малая величина мощности токовых флуктуаций, поэтому выбор сверхпроводника с d-волновой симметрией параметра порядка может обеспечить большую мощность шума в заданном интервале температур. На рис. 1 видно, что мощность теплового шума в случае d-симметрии больше, чем в случае s-сверхпроводника. При определенных условиях величина токовых флуктуаций в туннельной структуре на основе d-сверхпроводника более резко меняется с температурой, чем в NIS-системе со сверхпроводником s-типа. В частности, в области очень малых температур в окрестности 1 K мощность теплового шума в NIS-структурах на основе d-сверхпроводника меняется более резко, а величина ее существенно больше, чем в туннельных структурах с s-сверхпроводниками.

3. Дробовой шум в гетероструктуре NIS

В данной работе мы интересуемся не только равновесными флуктуациями тока в мезоскопических NIS-структурах, но и дробовым шумом, который появляется в туннельной структуре в неравновесном (транспортном) состоянии системы, когда приложено небольшое напряжение смещения V. При

больших напряжениях дробовой шум преобладает над тепловыми флуктуациями. Исследования его могут предоставить дополнительную информацию о характере электронного транспорта в мезоскопических системах, которую не содержат в себе равновесные тепловые флуктуации тока.

Рассмотрим предел нулевых температур $T = 0$ и конечных напряжений $V \neq 0$. Спектральная плотность дробового шума в единицах $2e|V|\left(2e^2/h\right)$ при температурах, близких к нулю, может быть вычислена по формуле

$$S(V) = \left[1 - \left|R^{ee}\left(\varepsilon = eV\right)\right|^2\right]\left|R^{ee}\left(\varepsilon = eV\right)\right|^2 +$$

$$+ \left|R^{eh}\left(\varepsilon = eV\right)\right|^2\left[1 - \left|R^{eh}\left(\varepsilon = eV\right)\right|^2\right] + 2\left|R^{ee}\left(\varepsilon = eV\right)\right|^2\left|R^{eh}\left(\varepsilon = eV\right)\right|^2, \quad (3)$$

где полные амплитуды вероятностей отражения электрона в электронное $R^{ee}(\varepsilon)$ и дырочное $R^{eh}(\varepsilon)$ состояния вычисляются в рамках теории рассеяния с помощью фейнмановского подхода к квантовой механике [11]. При этом необходимо учитывать симметрию электронной волновой функции в сверхпроводящем металле (см. формулу (2)).

На рис. 2 представлены результаты расчетов фактора Фано $F(V) = S(V)/S_P(V)$ в зависимости от напряжения V для контактов с изолирующими барьерами различной прозрачности D, а также для тонкой разупорядоченной изолирующей прослойки с помощью универсального распределения прозрачностей D [10]. Изучено два типа контактов – на основе s- и d-волновых сверхпроводников.

Рис. 2 демонстрирует особенности поведения фактора Фано, характерные для сверхпроводящих структур с s- и d-волновой симметрией параметра порядка.

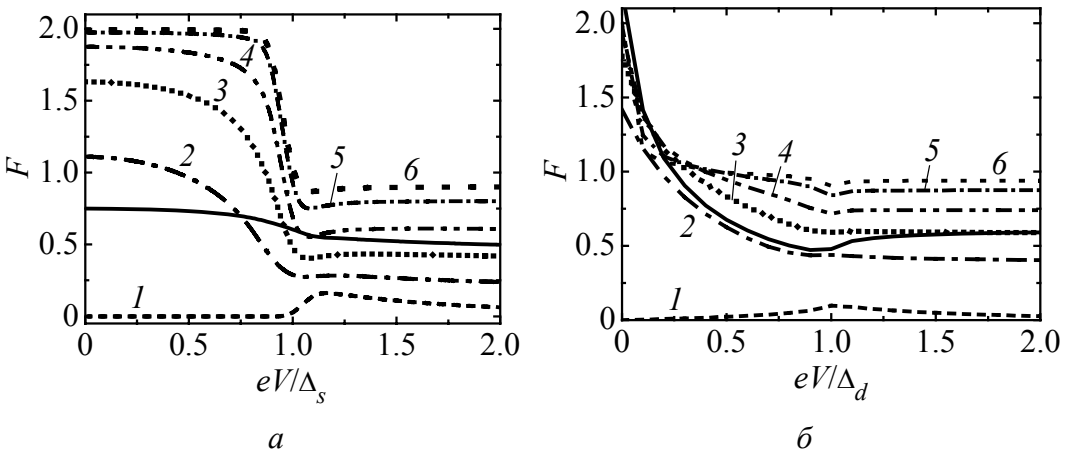


Рис. 2. Зависимость от напряжения V фактора Фано F для NIS туннельных переходов со сверхпроводниками s-типа (*а*) и d-типа с $\alpha = 0$ (*б*) для различных значений прозрачности изолирующей I прослойки D: *1* – 1.0, *2* – 0.8, *3* – 0.6, *4* – 0.4, *5* – 0.2, *6* – 0.1. Результат усреднения этих кривых с помощью универсального распределения [10] показан сплошной линией

В общем случае фактор Фано F меняется от нуля, когда все каналы полностью открыты и прозрачности $D_i \equiv 1$, до единицы, когда все $D_i << 1$ (пуассоновский предел). Для не очень малых значений прозрачностей $D_i \leq 1$ дробовой шум $S(V)$ меньше пуассоновского предела, и в этом случае фактор Фано $F(V) = S(V)/S_P(V) < 1$. Но в туннельных гетероструктурах со сверхпроводниковыми обкладками и с достаточно высокой прозрачностью барьера дробовой шум усиливается вследствие процессов андреевского отражения, которые приводят к дополнительным флуктуациям в канале рассеяния электрон–дырка (см. формулу (3), которая включает в себя амплитуду вероятности андреевского отражения R^{eh}). Он может увеличиваться вдвое при переходе одной из обкладок в сверхпроводящее состояние, что свидетельствует о транспорте двух электронов сквозь потенциальный барьер.

На рис. 2 видно, что область напряжений с одновременным прохождением двух электронов через NIS-структуру мала при d-волновом спаривании, в то время как в контакте со сверхпроводником s-типа при напряжениях $V < \Delta/e$ фактор Фано может быть равен двум в довольно широкой области напряжений. Дело в том, что когерентность прохождения двух электронов в случае сверхпроводника d-типа нарушается вследствие разброса значений энергетической щели $\Delta(\Theta)$. При $V > \Delta/e$ в обоих случаях фактор Фано стремится к постоянной величине, которая составляет примерно половину пуассоновского значения S_P. Кроме того, рис. 2 демонстрирует зависимость фактора Фано от симметрии волновой функции в сверхпроводнике следующим образом: туннельные структуры на основе сверхпроводника с s-типом спаривания имеют ярко выраженную особенность шумовых характеристик в области энергетической щели; фактор Фано F гетероструктуры NIS с d-волновым сверхпроводником не имеет существенных изменений в области параметра энергетической щели Δ_d вследствие сильной угловой зависимости параметра порядка $\Delta(\Theta)$.

Таким образом, измерение фактора Фано $F(V)$ обнаруживает характер электронного транспорта через исследуемую мезоскопическую систему и позволяет сделать вывод о симметрии параметра порядка сверхпроводящего металла.

4. Заключение

В дальнейшем экспериментальные исследования теплового и дробового шума могут предоставить сведения о типе симметрии параметра порядка, который остается неясным в сверхпроводниках на основе железа [1,2].

Численный расчет показал, что зависимость мощности токовых флуктуаций в туннельных NIS-структурах от температуры T и напряжения V непосредственно связана с симметрией сверхпроводящего параметра порядка. Как тепловой, так и дробовой шум во многом отражают симметрию параметра порядка сверхпроводника, на основе которого создан туннельный контакт: мощность равновесных $S(T)$ и неравновесных $S(V)$ флуктуаций со-

держит в себе информацию о симметрии волновой функции в сверхпроводнике. Наиболее очевидные различия в поведении туннельных характеристик, полученных в низкочастотном пределе $\omega \to 0$ при малых напряжениях, обусловленные разными типами симметрии сверхпроводящего параметра порядка, демонстрирует рис. 2. На рисунке видно, что область напряжений, где фактор Фано равен 2, мала при *d*-волновом спаривании, в то время как в туннельном контакте на основе сверхпроводника *s*-типа в случае достаточно прозрачного потенциального барьера фактор Фано может быть равен двум в довольно широкой области напряжений. В общем случае как равновесные, так и неравновесные флуктуации тока в туннельных структурах достаточно чувствительны к симметрии параметра порядка сверхпроводящего металла. Сравнение рассчитанных кривых $F(V)$ и $S(T)$ с экспериментом позволит определить симметрию сверхпроводящего параметра порядка в материале, на основе которого создан туннельный контакт.

Таким образом, в данной работе с помощью низкотемпературных измерений дробового шума $S = F2e\langle I\rangle$, а также измерений теплового шума при нулевых напряжениях предлагается способ обнаружения типа симметрии параметра порядка, который меняется в железосодержащих сверхпроводниках под давлением: в зависимости от величины последнего реализуется симметрия *d*- или *s*-типов в исследуемом сверхпроводнике [1,2]. При некотором критическом значении гидростатического давления P происходит изменение симметрии сверхпроводящего параметра порядка $\Delta(\Theta)$ разных образцов монокристаллов железосодержащих сверхпроводников, при этом шумовые характеристики туннельных контактов, созданных на их основе, будут содержать в себе информацию о характере угловой зависимости параметра порядка.

1. *F.F. Tafti, A. Juneau-Fecteau, M-È. Delage, S. René de Cotret, J-Ph. Reid, A.F. Wang, X-G. Luo, X.H. Chen, N. Doiron-Leyraud, and Louis Taillefer*, Nature Phys. **9**, 349 (2013).
2. *F.F. Tafti, J.P. Clancy, M. Lapointe-Major, C. Collignon, S. Faucher, J.A. Sears, A. Juneau-Fecteau, N. Doiron-Leyraud, A.F. Wang, X-G. Luo, X.H. Chen, S. Desgreniers, Young-June Kim, and Louis Taillefer*, Phys. Rev. **B89**, 134502 (2014).
3. *Ya.M. Blanter, M. Buttiker*, Phys. Rep. **336**, 1 (2000).
4. *R. Landauer*, Phil. Mag. **21**, 863 (1970).
5. *Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas*, Phys. Rev. **B31**, 6207 (1985).
6. *H. Courtois, P. Charlat, D.M.Ph. Gandit, and B. Pannetier*, J. Low Temp. Phys. **116**, 187 (1999).
7. *А.Ф. Андреев*, ЖЭТФ **46**, 1823 (1964) [Sov. Phys. JETP **19**, 1228 (1964)].
8. *M. Ternes, W.-D. Schneider, J.-C. Cuevas, C.P. Lutz, C.F. Hirjibehedin, and A.J. Heinrich*, Phys. Rev. **B74**, 132501 (2006).
9. *G. Koren, N. Levy, and E. Polturak*, J. Low Temp. Phys. **131**, 849 (2003).
10. *K.M. Schep and G.E.W. Bauer*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3015 (1997).
11. *Р. Фейнман*, *А. Хибс*, Квантовая механика и интегралы по траекториям, Мир, Москва (1968).

I.V. Boylo

THERMAL AND SHOT NOISES IN TUNNEL STRUCTURES BASED ON SUPERCONDUCTORS WITH A DIFFERENT SYMMETRY OF THE ORDER PARAMETER

A method is proposed for studying the superconducting order parameter with the symmetry varied by the effect of hydrostatic pressure in iron-containing superconductors. Numerical calculations of equilibrium and nonequilibrium current fluctuations in the normal metal–insulator–superconductor (NIS) structures within the framework of the scattering theory are presented.

Keywords: thermal and shot noises, superconducting order parameter, tunnel structures

Fig. 1. The relationship between the thermal noise power S in units of $2e^2/h$ and the temperature T for tunnel junctions based on *s*-type (*a*) and *d*-type (*б*) superconductors as a function of the barrier transparency D: *1* – 1.0, *2* – 0.8, *3* – 0.6, *4* – 0.4, *5* – 0.2, *6* – 0.1. The case of a thin disordered potential barrier (solid curve) is examined; the probability distribution of the charge transfer through it has the form $\rho(D) = \frac{\hbar\overline{G}}{e^2}\frac{1}{D^{3/2}(1-D)^{1/2}}$ [10]

Fig. 2. Voltage dependence of the Fano factor F for NIS tunnel junctions with *s*-wave superconductors (*a*) and *d*-wave superconductors (*б*) for different values of the insulating layer transparency D: *1* – 1.0, *2* – 0.8, *3* – 0.6, *4* – 0.4, *5* – 0.2, *6* – 0.1. The result of the curve averaging with using a universal distribution [10] is shown by the solid line

PACS: 68.65.Ac, 75.47.De, 68.35.Ct

Т.А. Хачатурова, А.В. Василенко

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ СПИНОВОГО ФИЛЬТРА, ОСНОВАННОГО НА КВАНТОВОМ РАЗМЕРНОМ ЭФФЕКТЕ

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

Статья поступила в редакцию 24 марта 2014 года

Предложен и теоретически обоснован новый метод увеличения спиновой поляризации туннелирующих электронов в многослойных структурах с помощью квантового размерного эффекта в ферромагнитной металлической пленке наноразмерной толщины. Математическое моделирование зарядового транспорта в проводящих гетероструктурах показало, что разброс толщин такой пленки, неизбежный в условиях промышленного производства, не окажет существенного влияния на обсуждаемый эффект. Это позволит создать новые спинтронные устройства для вычислительной техники с гораздо большей эффективностью, чем существующие.

Ключевые слова: математическое моделирование зарядового транспорта, квантовая электроника, спин-поляризованный ток, ферромагнитные пленки, размерный эффект

Запропоновано й теоретично обґрунтовано новий метод збільшення спінової поляризації тунелюючих електронів у багатошарових гетероструктурах за допомогою квантового розмірного ефекту в феромагнітній металевій плівці нанорозмірної товщини. Математичне моделювання зарядового транспорту в гетероструктурах, що проводять, показало, що розкид товщини такої плівки, який є неминучим в умовах промислового виробництва, не впливає істотним чином на обговорюваний ефект, що дозволить створити нові спінтронні пристрої для обчислювальної техніки з набагато більшою ефективністю, ніж існуючі.

Ключові слова: математичне моделювання зарядового транспорту, квантова електроніка, спін-поляризований струм, феромагнітні плівки, розмірний ефект

Введение

Спинтроника представляет собой новый раздел квантовой электроники, в котором базовым элементом является спин электрона, а не его заряд, как в традиционных электронных устройствах [1]. В современных вычислительных устройствах уже используются спинтронные гетероструктуры в качестве магниторезистивной оперативной памяти. В ней в отличие от общеприня-

© Т.А. Хачатурова, А.В. Василенко, 2014

тых типов запоминающих устройств информация хранится не в виде электрических зарядов или токов, а в магнитных элементах памяти, которые представляют собой два ферромагнитных электрода *2* и *4*, разделенных сверхтонким слоем диэлектрика *3* (рис. 1,*а*) [2].

Основное, что препятствует широкому внедрению магниторезистивной памяти, – это недостаточно высокая степень спиновой поляризации электронов проводимости в ферромагнитных металлических слоях. Проблема в том, что у 3*d*-ферромагнетиков (железо, кобальт, никель и их сплавы), использующихся в настоящее время в магниторезистивных элементах памяти, его величина даже при низких температурах достигает не более 20–30% [3]. Значительно повысить степень спиновой поляризации электронов, туннелирующих в детектор, можно с помощью эффекта спиновой фильтрации, если в магниторезистивном элементе памяти заменить обычный диэлектрик на ферромагнитный изолятор, а магнитные электроды – на обычные металлы [4].

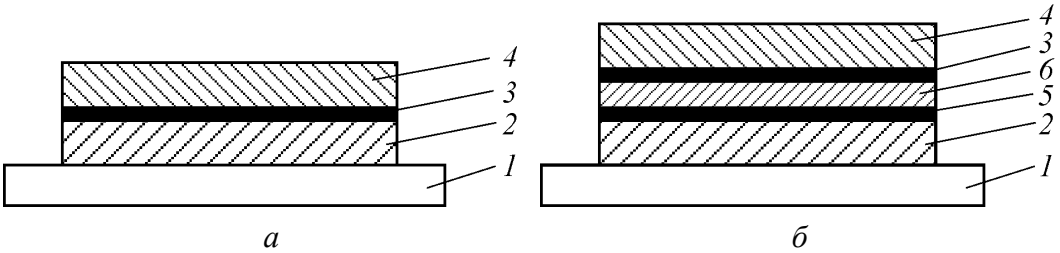


Рис. 1. Схематическое изображение стандартного (*а*) и предлагаемого (*б*) магниторезистивного элемента памяти: *1* – подложка; *2*, *4* – ферромагнитные электроды; *3*, *5* – две идентичные по составу и толщине диэлектрические наноразмерные пленки; *6* – наноразмерный слой того же ферромагнитного металла, что и электроды *2* и *4*

Иной путь увеличения спиновой поляризации туннелирующих электронов заключается в использовании оксидных барьеров с определенной кристаллографической поляризацией. Однако, как неоднократно отмечалось в литературе, возникающий при этом сравнительно большой разброс физических параметров делает невозможной реализацию соответствующих схем высокой интеграции в промышленных условиях. В 2013 г. в работе [5] была предложена новая магниторезистивная ячейка памяти, в которой между ферромагнитным металлическим слоем-инжектором и наноразмерной пленкой диэлектрика располагается дополнительный слой органических молекул. Гибридизация электронных состояний с соответствующими молекулярными орбиталями в ферромагнетике приводит к тому, что органические молекулы играют роль спиновых фильтров. При этом степень спиновой поляризации туннелирующих в детектор электронов существенно возрастает. В частности, его величина для контакта пермаллоя со сверхтонким слоем органических молекул достигает 38% уже при комнатной температуре [6]. Недостатком подобного устройства является присутствие органических молекул внутри магниторезистивных элементов памяти, что приводит к необходимости радикального из-

менения существующей технологии изготовления схем высокой интеграции. Это, в свою очередь, вызывает значительное повышение себестоимости разработки технологических линий и производства микросхем памяти.

Описание модели

С целью сохранения существующих технологических подходов, основанных на использовании многослойных структур из неорганических материалов, в данной работе предлагается использовать для увеличения спиновой поляризации туннелирующих электронов принципиально новый спиновый фильтр, основанный на эффекте размерного квантования в дополнительной ферромагнитной пленке. Он представляет собой две сверхтонкие диэлектрические пленки *3* и *5*, идентичные по составу и толщине, между которыми расположен наноразмерный слой *6* ферромагнитного 3*d*-металла (рис. 1,*б*). Благодаря квантовому размерному эффекту в наноразмерной пленке *6* толщиной *l* образуются отдельные энергетические уровни. Поскольку значения фермиевских волновых векторов для электронов из зон с различной спиновой ориентацией – со спином вверх ($k_{\mathrm{F}}^{\uparrow}$) и вниз ($k_{\mathrm{F}}^{\downarrow}$) – значительно отличаются друг от друга ($k_{\mathrm{F}}^{\uparrow} \neq k_{\mathrm{F}}^{\downarrow}$), соответствующие энергетические уровни различны, и вероятность прохождения электронов через ферромагнитную пленку *6* будет зависеть от направления их спинов.

Энергетические уровни внутри наноразмерной проводящей пленки возникают для тех значений волновых векторов $k_{\mathrm{F}}^{\uparrow}$, при которых имеет место усиление электронных волн: $2k_{\mathrm{F}}^{\uparrow} l \approx 2n\pi$, где *n* – произвольное целое число. Известно, что электронные волны полностью ослабляют друг друга, если $2k_{\mathrm{F}}^{\downarrow} l \approx (2m+1)\pi$, где *m* – произвольное целое число. Путем подбора толщины *l* ферромагнитной пленки *6* (рис. 1,*б*) и ее кристаллографической ориентации можно добиться того, что для электронов с преимущественным направлением спинов будет наблюдаться конструктивная интерференция электронных волн, а для электронов с противоположным направлением спинов – деструктивная. Этот принцип лежит в основе предлагаемого нами спинового фильтра.

Вольт-амперные (*I–V*) характеристики слоистых гибридных структур будем рассчитывать по методике, предложенной в работе [7]. Согласно [7] транспортные свойства квантово-когерентного мезоскопического проводника при заданном напряжении смещения *V* полностью определяются набором вероятностей прохождения электрона со спином σ и энергией *E* сквозь данную структуру $D_{i,\sigma}(E,V)$. Эти вероятности являются собственными значениями матрицы перехода, представляющей собой произведение матрицы рассеяния на эрмитово-сопряженную. Индекс *i* отвечает разным каналам проводимости, в частности, в трехмерной планарной гетероструктуре он соответствует различным углам падения θ, которые образуют электронные импульсы с нормалью к границам раздела слоев.

Для того чтобы оценить эффективность предложенного спинового фильтра, рассчитаем дифференциальную проводимость $G(V) = \mathrm{d}I(V)/\mathrm{d}V$ гетероструктуры, изображенной на рис. 1,*б*, в которой верхний электрод *4* является немагнитным металлом. При температуре $T = 0$ получим, что [7]:

$$G(V) = \frac{e^2}{h}\sum_{i,\mathrm{s}}\int_{S_\mathrm{s}}\frac{\mathrm{d}^2 k_{\|}}{(2\mathrm{p})^2}D_{i,\mathrm{s}}(E = eV), \tag{1}$$

где $k_{\|}$ – параллельная интерфейсам компонента волнового вектора. Заметим, что в отличие от стандартного туннельного перехода с неферромагнитными электродами в данном случае суммирование ведется по двум различным проекциям плоскостей постоянной энергии $S_\sigma(\sigma = \uparrow, \downarrow)$. Индекс i соответствует разным углам падения θ.

Рассчитаем вероятность прохождения электрона с определенным спином через спиновый фильтр, изображенный на рис. 1,*б*. Существует бесконечное множество путей перехода из одного электрода в другой через двухбарьерный участок с несверхпроводящей металлической прослойкой толщиной l. Простейший представляет собой прохождение через два барьера с амплитудами $t_1 = t_2 = t(\mathbf{k}) = -i\cos\theta/(Z - i\cos\theta)$, где $Z = U_0 d/(\hbar v_\mathrm{F})$, U_0 и d – высота и толщина барьера, v_F – фермиевская скорость. При этом набег фазы при движении заряда между барьерами $\varphi = kl\cos\theta$ [7]. Второй путь включает в себя два дополнительных отражения от барьеров с амплитудами $r_1 = r_2 = r(\mathbf{k}) = -Z/(Z - i\cos\theta)$ [7] и дополнительный набег фазы, равный 2φ; третий вариант – четыре отражения от барьеров с набегом фазы 4φ и т.д.

Сумма всех вкладов для определенного i-го канала (индекс i опускаем) равна

$$\tilde{t} = t_1\exp(i\varphi)t_2(1 + r_1\exp(2i\varphi)r_2 + r_1\exp(2i\varphi)r_2 r_1\exp(2i\varphi)r_2 + \ldots) = \frac{t_1\exp(i\varphi)t_2}{1 - r_1\exp(2i\varphi)r_2}. \tag{2}$$

Тогда вероятность туннелирования сквозь предложенный нами спиновый фильтр в i-м канале

$$D = |\tilde{t}|^2 = \frac{1}{1 + \left[2 - |t_1|^2 - |t_2|^2 - 2\,\mathrm{Re}\{r_1 r_2\exp(2i\varphi)\}\right]\left(|t_1|^2|t_2|^2\right)^{-1}}. \tag{3}$$

Подставляя (3) в (1), получаем дифференциальную проводимость в одном из спиновых каналов. При достаточно малых напряжениях смещения она является константой.

Рассмотрим магниторезистивный элемент памяти с железом в качестве ферромагнитной пленки *6* (рис. 1,*б*). При комнатной температуре кристаллическая решетка железа кубическая объемноцентрированная – элементарная ячейка представляет собой куб с ребром 0.29 nm. Согласно расчетам [8] доминирующими носителями туннельного тока являются электроны d-зон, причем энергии Ферми двух зон с разными направлениями электронных

спинов в железе равны 2.25 eV для электронов со спинами преимущественного направления (спин вверх) и 0.35 eV – для электронов с противоположно ориентированными спинами (спин вниз). Это соответствует значениям фермиевских волновых векторов 7.6 nm^{-1} для спинов вверх и 3.0 nm^{-1} – для спинов вниз. Если толщина ферромагнитной прослойки *6*, ориентированной вдоль одного из ребер куба, равна 13 атомным слоям (т.е. составляет 3.7 nm), то для электронов с преимущественным направлением спина имеет место конструктивная интерференция $2k_F^{\uparrow}l \approx 2n\pi$ (где n = 9), а для электронов с противоположным спином – деструктивная интерференция с $2k_F^{\downarrow}l \approx (2m+1)\pi$ (m = 3).

Основная трудность практической реализации описанной гетероструктуры заключается в неоднородности ферромагнитной прослойки по толщине. Методика, предложенная в [7], позволяет учесть возможный разброс параметра l. Результаты численных расчетов влияния шероховатости прослойки *6* (рис. 1,*б*) на эффективность спиновой фильтрации, которую мы определяем как $\gamma = (G_{\uparrow}(V) - G_{\downarrow}(V))/(G_{\uparrow}(V) + G_{\downarrow}(V))$, представлены на рис. 2. При расчете мы предположили, что исходная эффективность ферромагнитного инжектора *2* (без дополнительного фильтра) составляет 20%.

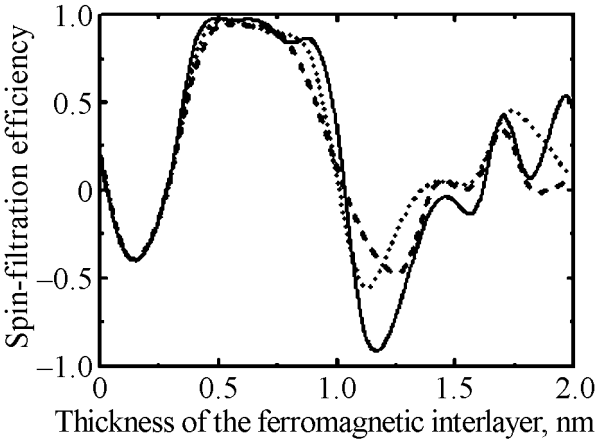


Рис. 2. Влияние разброса толщин ферромагнитной прослойки на зависимость эффективности спиновой фильтрации от средней толщины l_0: — – $l = l_0$, ···· – $l = (1 \pm 0.1)l_0$, - - - – $l = (1 \pm 0.2)l_0$. Основные параметры расчетов указаны в тексте

Из рис. 2 видно, что разброс толщин ферромагнитной прослойки играет незначительную роль при средних значениях $l_0 < 2$ nm, причем даже с учетом ее шероховатости степень спиновой фильтрации может возрасти в 4–5 раз. Заметим также, что с помощью предложенного спинового фильтра можно менять даже знак спиновой поляризации.

Заключение

Таким образом, теоретически обоснован новый метод создания источника спин-поляризованных электронов с помощью квантового размерного эффекта в ферромагнитной пленке наноразмерной толщины. Математическое моделирование зарядового транспорта в многослойных структурах показало, что разброс толщин такой пленки, неизбежный при промышленном произ-

водстве, существенно не влияет на величину спиновой поляризации. Благодаря этому можно значительно расширить функциональные возможности спинтронных устройств, используемых в современной вычислительной технике.

1. *А. Ферт*, УФН **178**, 1336 (2007).
2. *J.S. Moodera, J. Mathon*, JMMM **200**, 248 (1999).
3. *J.S. Moodera, L.R. Kinder*, J. Appl. Phys. **79**, 4724 (1996).
4. *T.S. Santos, J.S. Moodera*, Phys. Rev. **B69**, 241203 (2004).
5. *S. Steil, N. Großmann, M. Laux, A. Ruffing, D. Steil, M. Wiesenmayer, S. Mathias, O.L.A. Monti, M. Cinchetti, M. Aeschlimann*, Nature Physics **9**, 242 (2013).
6. *T.S. Santos, J.S. Lee, P. Migdal, I.C. Lekshmi, B. Satpati, J.S. Moodera*, Phys. Rev. Lett. **98**, 016601-1 (2007).
7. *M. Belogolovskii*, Phys. Rev. **B67**, 100503(R)-1 (2003).
8. *A.H. Davis, J.M. MacLaren*, J. Appl. Phys. **87**, 5224 (2000).

T.A. Khachaturova, A.V. Vasilenko

MATHEMATICAL MODELING OF THE WORK OF A SPIN FILTER BASED ON THE QUANTUM SIZE EFFECT

A new method has been suggested and theoretically substantiated for enhancement of spin polarization of tunneling electrons in multi-layer structures at the rate of the quantum size effect in a ferromagnetic metal film of nanoscale thickness. Mathematical modeling of the charge transport in conducting heterostructures has demonstrated that the unavoidable thickness modulation does not substantially affect the discussed phenomenon. This fact allows creation of new spintronic devices of much higher efficiency, as compared to the existing ones.

Keywords: mathematical modeling of the charge transport, quantum electronics, spin-polarized current, ferromagnetic films, size effect

Fig. 1. The scheme of the standard (*а*) and our (*б*) magnetoresistive random access memory: *1* – substrate; *2*, *4* – ferromagnetic electrodes; *3*, *5* – two nanosized insulating films of the same composition and thickness; *6* – nanosized layer of the same ferromagnetic metal, as in electrodes *2* and *4*

Fig. 2. Effect of the ferromagnetic interlayer thickness variation on the average thickness l_0 dependence of the spin-filtering efficiency: —— – $l = l_0$, · · · – $l = (1 \pm 0.1)l_0$, - - - – $l = (1 \pm 0.2)l_0$. The main parameters of the calculation are indicated in the text

Ю.М. Николаенко, Н.И. Мезин, Н.Б. Эфрос, В.И. Каменев

СЕНСОР ИЗМЕНЕНИЙ МАЛЫХ ВЕЛИЧИН И НАПРАВЛЕНИЙ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

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

Статья поступила в редакцию 5 ноября 2014 года

Экспериментально исследовано влияние анизотропных магнитных свойств эпитаксиальных пленок железоиттриевого граната (ЖИГ) на характеристики сенсоров, предназначенных для мониторинга малых изменений магнитного поля (МП) с временным масштабом 1–10 s. Показано, что реальная чувствительность сенсоров критически зависит от ориентации возбуждающего высокочастотного (ВЧ) поля по отношению к кристаллографическим осям пленки и подложки. Выяснена возможность формирования у сенсоров узкой диаграммы направленности и избирательной чувствительности к направлению вектора внешнего МП.

Ключевые слова: сенсор, магнитное поле, чувствительность, анизотропия, магнитная восприимчивость, диаграмма направленности

Експериментально досліджено вплив анізотропних властивостей епітаксійних плівок залізоітрійового гранату (ЗІГ) на характеристики сенсорів, що призначені для моніторингу малих змін магнітного поля (МП) за часовим масштабом 1–10 s. Доведено, що реальна чутливість сенсорів критично залежить від орієнтації високочастотного (ВЧ) поля збудження по відношенню до кристалографічних осей плівки та підкладки. Знайдено можливість формування у сенсорів вузької діаграми спрямованості та вибіркової чутливості до орієнтації вектора зовнішнього МП.

Ключові слова: сенсор, магнітне поле, чутливість, анізотропія, магнітна сприйнятливість, діаграма спрямованості

Существует несколько научных и технических задач, для решения которых необходим магнитный мониторинг внешней среды с целью контроля флуктуаций МП различного временного и амплитудного масштаба. Это, прежде всего, решение экологических задач, связанных с длительным воздействием вариаций МП на живые организмы [1]. Контроль временных изменений МП для предсказания землетрясений, разрушений трубопроводов и железобетонных конструкций. Контроль перемещения через контролируемую зону магнитоактивных предметов (мобильных телефонов, изделий из черных металлов, радиотехнических устройств, стандартного оружия) [2].

© Ю.М. Николаенко, Н.И. Мезин, Н.Б. Эфрос, В.И. Каменев, 2014

В настоящее время на рынке широко представлены магнитометры для научных, в том числе медицинских и биологических, исследований. Отдельный класс представляют различные системы таможенного контроля. Предельную чувствительность (на уровне 10^{-14} Т) обеспечивают СКВИД-магнитометры. Для работы таких устройств необходимо глубокое охлаждение сенсорных ячеек до температур жидкого гелия. Кроме того, для контроля столь малых изменений МП требуется создание специальных условий, поэтому такие системы являются стационарными и дорогостоящими. Высокоточные магнитометры для научных исследований на основе ядерного магнитного резонанса менее громоздкие, но так же, как и магнитометры на основе эффекта Холла, не позволяют контролировать относительно малые ($< 10^{-4}$ Т) значения МП. Вместе с тем следует отметить, что в литературе есть сообщения о разработке холловских датчиков с более высокой чувствительностью – вплоть до 10^{-7} Т. Магнитометры и металлоискатели, работающие на индукционном принципе, характеризуются более высокой (до 10^{-12} Т) чувствительностью. Они хорошо контролируют переменные поля и относительно быстрые изменения МП, но не предназначены для контроля медленных вариаций МП с временным масштабом > 1 s. Это ограничение характерно и для многих разновидностей магнитометров на основе феррозондов, построенных с использованием сердечников из поликристаллических ферритов. Необходимо отметить, что стационарные металлоискатели для таможенного контроля также используют индукционный принцип. К недостаткам существующих систем следует отнести то, что они чувствительны как к магнитоактивным, так и к электропроводящим предметам (шоколад в обертке из алюминиевой фольги), поэтому для идентификации объекта требуется неудобная процедура дополнительного контактного досмотра.

Таким образом, существующие приборы не в полной мере удовлетворяют запросам современных технологий, связанных с высокочувствительным контролем относительно медленных вариаций МП. В работе [2] для магнитного мониторинга выделенной области пространства было предложено многоканальное устройство, в котором в качестве сенсоров применяются эпитаксиальные пленки ЖИГ. В настоящей работе представлены результаты исследований дополнительных возможностей, которые возникают при использовании ферромагнитных пленок с анизотропными магнитными характеристиками.

Пленки ЖИГ интенсивно и всесторонне изучались в 70–80-е гг. прошлого столетия для разработки устройств магнитной памяти, основанной на создании и управлении структурой цилиндрических магнитных доменов. К настоящему времени актуальность части результатов была утрачена в связи с разработкой более совершенных устройств компьютерной памяти на основе иных принципов. Тем не менее возможность использования ЖИГ-пленок для создания высокочувствительных сенсоров МП вызвала новый интерес к их исследованию. В частности, автор более поздней работы [3] представил

результаты моделирования процессов анизотропного намагничивания в пленках ЖИГ, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) с ориентацией [111]. Из-за большой величины фактора размагничивания спонтанная намагниченность в нормальном к пленке направлении ослаблена, и результирующий вектор намагниченности лежит под небольшим углом по отношению к поверхности пленки. Процесс перемагничивания пленки является анизотропным. Помимо кристаллографической (кубической) анизотропии наблюдается и так называемая «наведенная» анизотропия. Последняя, как правило, характеризуется 180-градусной симметрией и обусловлена технологическими параметрами роста пленки. Общая картина процесса намагничивания пленки во внешнем поле довольно сложная, поскольку зависит от констант анизотропии, от величины и конфигурации воздействующих полей. Кроме того, от величины внешнего МП зависит наличие и вид доменной структуры. При реализации однодоменного состояния в зависимости от ориентации внешнего МП по отношению к кристаллографическим направлениям в плоскости пленки могут реализоваться несколько конфигураций намагниченности, при которых нормальная компонента изменяет знак или исчезает. Плоскостная компонента намагниченности характеризуется тремя осями легкого намагничивания [3].

В данной работе исследована магнитная восприимчивость ЖИГ-пленки, находящейся одновременно под воздействием переменного ВЧ-поля и постоянного поля подмагничивания. Направление ВЧ-поля может изменяться по отношению к кристаллографическим осям ЖИГ только в плоскости пленки, а направление поля подмагничивания может быть произвольно заданным.

Ясно, что работа сенсоров МП может быть реализована на основе нескольких физических механизмов, включая зависимость намагниченности и магнитной восприимчивости пленки от вида и динамики доменной структуры, а также от взаимодействия ВЧ-поля с макроскопическим магнитным моментом. Предварительное исследование вида доменной структуры с помощью поляризационного микроскопа показало, что характерный размер доменов в ЖИГ-пленке на ГГГ-подложке в виде диска диаметром 18.5 mm составляет около 5 μm, что примерно совпадает с толщиной пленки. Картина доменной структуры подвижная и легко изменяется в зависимости от величины и направления небольшого внешнего поля подмагничивания, что достаточно хорошо изучено [4].

Исследованная пленка ЖИГ была выращена методом жидкофазной эпитаксии на ГГГ-подложке с ориентацией [111] в нормальном к поверхности направлении. Магнитные характеристики изучали автодинным методом. Пленку помещали в катушку, которая служила резонансным контуром автогенератора, позволяющего в широких пределах изменять амплитуду ВЧ-поля. Направление магнитной составляющей ВЧ-поля совпадало с плоско-

стью пленки. Для изучения угловых зависимостей диск подложки с пленкой с помощью специального механического привода мог вращаться вокруг оси симметрии диска на достаточно точно контролируемый угол.

К важным методическим результатам следует отнести выяснение экспериментальных условий, при которых отдельно проявляется каждый из двух видов анизотропии пленки. На рис. 1 приведены угловые зависимости частоты генератора в режиме малой (не более 50 mOe) амплитуды ВЧ-поля. При наличии внешнего постоянного поля подмагничивания величиной около H_0 = 5 Oe, направление которого коллинеарно с направлением вектора ВЧ-поля, проявляется 120-градусная анизотропия (рис. 1,*а*). Поскольку для малого переменного ВЧ-поля прямое и обратное направления эквивалентны, фактически наблюдается 60-градусная симметрия кривых $F(\phi)$. Ясно, что такой вид кривых вызван кристаллической анизотропией, которая проявляется через угловую зависимость магнитной восприимчивости пленки, причем убывание частоты соответствует ее росту.

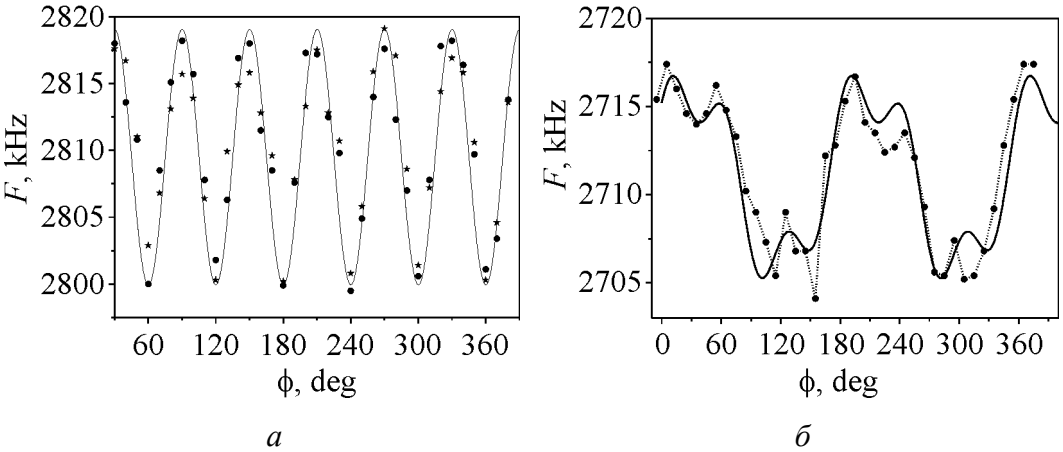


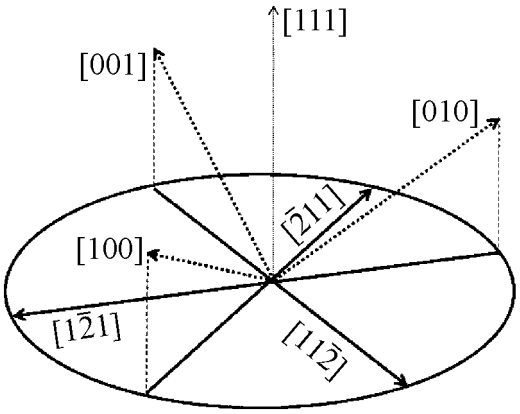
Рис. 1. Зависимость резонансной частоты контура от угла между направлением ВЧ-поля и выделенным направлением пленки при постоянном поле подмагничивания H_0, Oe: *а* – 5, *б* – 0; ☆, ● – экспериментальные данные; сплошная кривая – зависимость: *а* – $F \sim \cos(6\phi)$, *б* – $F \sim 5.2\cos(2\phi) + 2\cos(6\phi)$

На рис. 1,*б* приведена такая же зависимость, но в отсутствие поля подмагничивания. Как видно, 180-градусная анизотропия в этом случае проявляется с большей амплитудой. Отметим, что «наведенная» анизотропия превалирует над кристаллической и в случае, когда поле подмагничивания величиной H_0 =5 Oe ориентировано вдоль нормального к пленке направления.

Таким образом, планарное поле величиной H_0 = 5 Oe, достаточное для формирования однодоменного состояния в пленке, при взаимодействии с ВЧ-полем проявляет кристаллическую анизотропию. Без поля подмагничивания проявляется «наведенная» анизотропия из-за наличия доменной структуры, которая очень чувствительна к центрам пиннинга, обусловленным кристаллическими, структурными и геометрическими дефектами пленки.

Максимальная чувствительность сенсора достигается при оптимальном направлении возбуждающего поля и геометрии образца по отношению к кристаллографическим осям пленки. Для выбора такого направления образец в форме диска с помощью рентгеноструктурного анализа был сориентирован по отношению к кристаллографическим осям, и на его поверхности вдоль оси [112], совпадающей по направлению с проекцией оси [100], на поверхности пленки был нанесен маркер, от которого отсчитывались углы поворота образца в экспериментах.

Для наглядности на рис. 2 приведено схематическое расположение актуальных для нашего рассмотрения осей. На рис. 3 в полярных координатах приведена зависимость амплитуды понижения резонансной частоты контура от угла между направлением ВЧ-поля и одной из кристаллографических осей семейства [112].



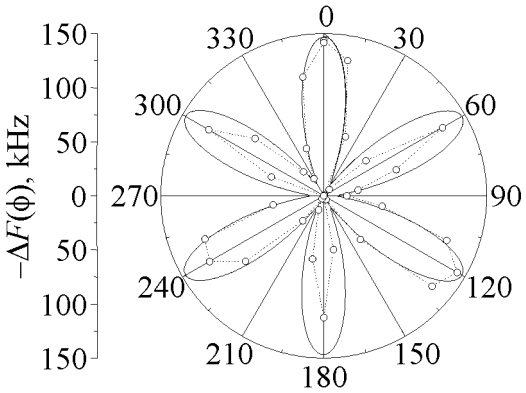


Рис. 2. Схематическое расположение актуальных для экспериментов кристаллографических осей

Рис. 3. Зависимость амплитуды понижения резонансной частоты контура от угла между направлением ВЧ-поля и кристаллографической осью [112]

Учитывая тот факт, что понижение частоты соответствует росту магнитной восприимчивости χ, следует заключить, что максимум χ реализуется в направлениях семейства осей [112]. Эти направления совпадают с проекциями основных осей семейства [100] на поверхность пленки и представляют собой оси легкого намагничивания, что согласуется с данными работы [3]. В отношении чувствительности магнитной восприимчивости к воздействию внешнего МП ситуация иная. На рис. 4 приведена угловая зависимость частотного отклика сенсора на воздействие импульсов внешнего поля величиной ~ 50 mOe, направление которого коллинеарно векторам ВЧ-поля и поля подмагничивания. Как видно, направление, при котором наблюдается максимальная чувствительность сенсора, не совпадает с осями легкого намагничивания. Более того, соответствующие направления сдвинуты от «легких» осей на 30° и совпадают с направлениями, при которых наблюдаются минимумы магнитной восприимчивости (см. рис. 3). Описанные факты точно

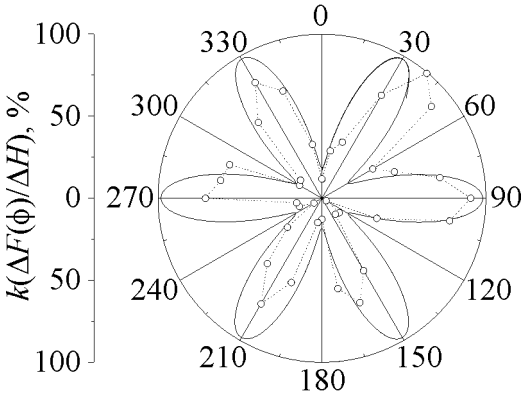


Рис. 4. Изменение амплитуды частотного отклика сенсора на внешнее импульсное МП в зависимости от угла между кристаллографической осью [112] и направлением коллинеарных векторов ВЧ-поля и поля подмагничивания

соответствуют теоретической зависимости $\Delta F(\phi)/\Delta H \sim \cos(6\phi + \pi/6)$, представленной на рис. 4 сплошной кривой. Экспериментальные значения (показаны кружочками) характеризуются некоторым разбросом, тем не менее хорошо подтверждают общий характер зависимости.

Основной механизм взаимодействия, который формирует частотный отклик сенсора, связан, по-видимому, с угловым смещением намагниченности от осей легкого намагничивания к менее выгодному направлению под действием поля подмагничивания и внешнего зондирующего МП. В результате такого взаимодействия восприимчивость пленки является функцией величины и направления МП.

Следующий вопрос касается избирательности сенсора к направлению вектора зондирующего МП.

Исходя из приведенного выше рассмотрения, следует ожидать, что такая избирательность должна быть и максимальная чувствительность должна достигаться при коллинеарном направлении вектора МП. Данные на рис. 5 подтверждают этот вывод. Более того, они свидетельствуют о возможности получения очень узкой диаграммы направленности. Сплошная кривая на рис. 5,*а* описывается выражением $\sim |\sin^3(\alpha)|$, где α – угол между вектором импульсного зондирующего поля и направлением в плоскости пленки, перпендикулярным направлению ВЧ-поля. Направление, коллинеарное ВЧ-полю, соответствует значению $\alpha = 90°$. В эксперименте контролировалось изменение частоты сенсора под действием биполярных прямоугольных импульсов величиной ±150 mOe, поэтому измеряемая величина $\Delta F(\alpha)$ не изменяет знак в области углов 180–360° (на рисунке не показано). Узость диаграммы направленности на рис. 5,*а* обусловлена только механизмом взаимодействия, поскольку измерения проведены на пленке с подложкой в форме диска. Отметим также, что вектор зондирующего внешнего поля при изменении направления находился в плоскости пленки.

Данные на рис. 5,*б* соответствуют иной геометрии, при которой зондирующее поле вращается вне плоскости пленки. Кроме того, в сенсоре использована пленка на подложке прямоугольной формы размером 2.5 × 6 × 1 mm. Диаграмма направленности в этом случае оказалась более широкой – $\sim |\sin^{1.6}(\alpha)|$.

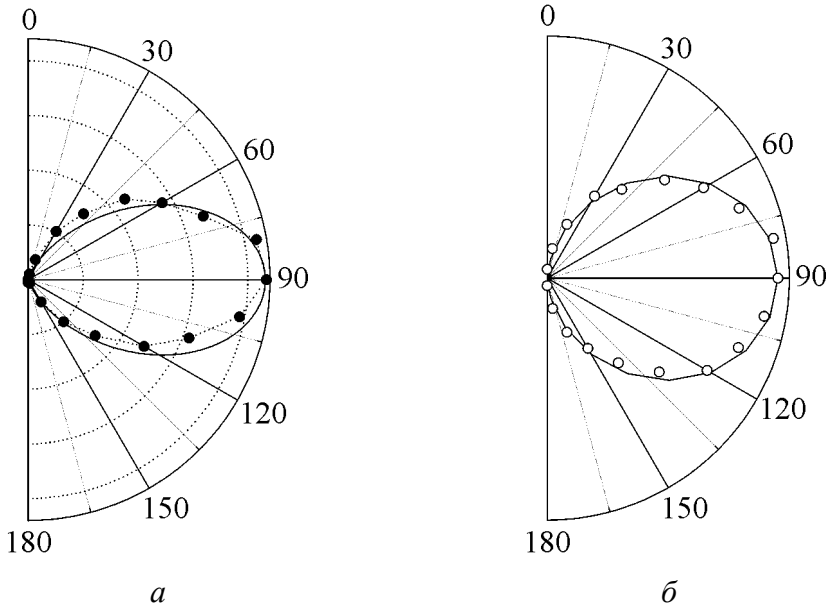


Рис. 5. Диаграмма направленности сенсора к направлению вектор зондирующего МП

В отсутствие поля подмагничивания и при малой амплитуде ВЧ-поля характер взаимодействия в большой степени определяется доменной структурой. Вклад в магнитную восприимчивость вносит взаимодействие поля как с магнитными моментами доменов, так и с доменными границами [5]. При этом любые нерегулярные изменения в доменной структуре приводят к необратимым изменениям восприимчивости пленки, нарушая стабильность работы и ухудшая шумовые характеристики сенсора. Для получения высокой реальной чувствительности в этом режиме в пленках должны отсутствовать центры пиннинга. В реальных пленках в зависимости от амплитуды ВЧ-поля наблюдается оптимум. Исследования доменной структуры оптическим методом (с помощью поляризационного микроскопа) показали, что доменная структура перестает наблюдаться по мере роста до нескольких эрстед (< 5 Ое) как величины поля подмагничивания, так и амплитуды ВЧ-поля. Для разных амплитуд ВЧ-поля оптимальное (для получения максимальной реальной чувствительности сенсора) значение поля подмагничивания разное. Достижимый оптимум также зависит от ориентации кристаллографических осей по отношению к направлению ВЧ-поля. Если ориентацию кристаллографических осей не соблюдать, то максимальная чувствительность серии сенсоров может отличаться на порядок. На рис. 6 приведена временная зависимость рабочей частоты одного из сенсоров 8-канального контроллера при воздействии на него импульсов зондирующего поля величиной 10^{-3} Ое.

Приведенные результаты дают представление о работе устройства и реально достижимой чувствительности сенсоров, использующих зависимость от МП магнитной восприимчивости.

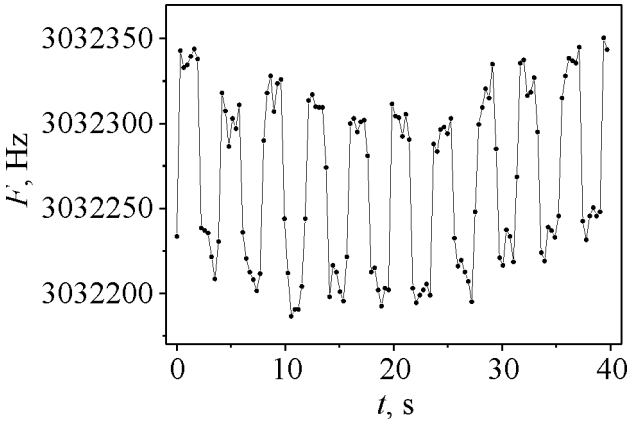


Рис. 6. Временная зависимость рабочей частоты сенсора МП при воздействии прямоугольных импульсов зондирующего МП величиной 10^{-3} Ое

Выводы

Рассмотрена задача по созданию устройств, предназначенных для магнитного мониторинга в выделенном пространстве флуктуаций МП с временным масштабом 1–10 s, на основе эпитаксиальных ЖИГ-пленок.

Показано, что чувствительность сенсоров, эксплуатирующих зависимость магнитной восприимчивости пленки от внешнего МП, может превышать уровень 10^{-3} Ое.

Исследованы физические механизмы, ответственные за ориентационные характеристики магнитной восприимчивости ЖИГ-пленки, выращенной на ГГГ-подложке с нормальным направлением к поверхности кристаллографической оси [111]. Установлено, что максимальную чувствительность сенсоров обеспечивает такая ориентация пленки, при которой направление вектора планарного ВЧ-поля и коллинеарного с ним поля подмагничивания составляет угол 30° по отношению к кристаллографическим осям семейства [112]. При этом минимальная чувствительность реализуется при ориентации ВЧ-поля вдоль осей этого семейства, которые являются осями легкого намагничивания.

Установлено, что сенсоры предложенной нами конструкции характеризуются избирательной чувствительностью по отношению к направлению вектора внешнего МП. В зависимости от угла между векторами внешнего МП и поля подмагничивания их диаграмма направленности может быть достаточно узкой и характеризоваться зависимостью ~ $|\sin^3(\alpha)|$. Показано также, что ширина диаграммы направленности может регулироваться путем изменения формы пленки.

1. *Ю.А. Холодов, А.Н. Козлов, А.М. Горбач*, в кн.: Магнитные поля биологических объектов, М.Г. Айрапетянц (ред.), Наука, Москва (1987), с. 144.
2. *Патент* України на корисну модель № 38698, М.І. Мезін, Ю.М. Ніколаєнко, Магнітометр для контролю малих змін магнітного поля, Бюл. № 1 від 12.01.2009.
3. *S.B. Ubizskii*, J. Magn. Magn. Mater. **219**, 127 (2000).

4. *Э. Бобек, Э. Дела Торрре*, Цилиндрические магнитные домены, Энергия, Москва (1977).
5. *А. Малоземов, Дж. Слонзуски*, Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами, Мир, Москва (1982).

Yu.M. Nikolaenko, N.I. Mezin, N.B. Efros, V.I. Kamenev

SENSOR OF SMALL VARIATIONS OF A MAGNETIC FIELD MAGNITUDE AND DIRECTION

Influence of the anisotropic properties of an yttrium iron garnet (YIG) epitaxial film on the characteristics of magnetic sensors was investigated experimentally. The sensors were intended for control of magnetic field (MF) variation with the temporary scale of 1–10 s. It was shown, that a real sensitivity depends crucially on the orientation of the vector of HF actuating field and crystalline axis of substrate. The possibility of formation of narrow directional diagram of the sensor and selective sensitivity for a magnetic field direction was revealed.

Keywords: sensor, magnetic field, sensitivity, anisotropy, magnetic susceptibility, directional diagram

Fig. 1. Dependence of the resonant frequency on the angle between the direction of HF actuating field and the marked direction of the film at dc magnetic biasing H_0, Oe: *а* – 5, *б* – 0; ☆, ● – experiment; solid curve illustrates the dependences: *а* – $F \sim \cos(6\phi)$, *б* – $F \sim 5.2\cos(2\phi) + 2\cos(6\phi)$

Fig. 2. Schematic orientations of crystallographic axes actual for consideration

Fig. 3. The dependence of resonant frequency decrease on the angle between the direction of HF actuating field and the crystallographic axe [112]

Fig. 4. The variation of magnitude of the frequency response to the external pulse of MF vs the angle between the crystallographic axe [112] and the direction of both HF and dc actuating fields

Fig. 5. The directional diagram of the sensor with respect to the orientation of the external MF

Fig. 6. Temporal dependence of the sensor operation frequency under action of the rectangular pulses of the external MF by the magnitude of 10^{-3} Oe

PACS: 74.25.Qt, 74.70.Ad, 75.80.+q

В.Ф. Русаков[1], В.В. Чабаненко[2]

МАГНИТОСТРИКЦИЯ ОКСИДОВ И НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ДАВЛЕНИЕМ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

[1]Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина
[2]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 23 сентября 2013 года

Представлены результаты изучения явления магнитострикции в сверхпроводящих материалах MgB_2, NbTi и Nb_3Al, детально проанализирован механизм ее возникновения. Особое внимание уделено модели магнитострикции, обусловленной пиннингом. Детально проанализированы имеющиеся экспериментальные результаты по изучению скачков магнитострикции, обусловленных термомагнитными неустойчивостями. Проведен экспериментальный и теоретический анализ полных петель намагниченности и магнитострикции для сверхпроводников второго рода в рамках следующих моделей критического состояния: модели с пик-эффектом, модели Кима–Андерсона, экспоненциальной и линейной моделей совместно с критерием неустойчивости по отношению к возникновению скачков потока. Установлено, что наличие пик-эффекта оказывает сильное влияние на гистерезисные петли намагниченности и магнитострикции для жестких сверхпроводников второго рода. Показано, что немонотонность зависимости критического тока от магнитного поля приводит как к возникновению отдельных областей магнитного поля, где неустойчивости критического состояния проявляются в виде скачков магнитного потока, так и к существованию запрещенных зон для скачков потока.

Ключевые слова: магнитострикция, намагниченность, сверхпроводники второго рода, пик-эффект, пиннинг, скачки магнитного потока

Представлено результати вивчення явища магнітострикції у надпровідних матеріалах MgB_2, NbTi та Nb_3Al, детально проаналізовано механізм її виникнення. Особливу увагу приділено моделі магнітострикції, яка обумовлена пінінгом магнітного потоку. Детально проаналізовано наявні експериментальні результати з вивчення стрибків магнітострикції, обумовлених термомагнітними нестійкостями. Проведено експериментальний і теоретичний аналіз повних петель намагніченості й магнітострикції для надпровідників другого роду в рамках наступних моделей критичного стану: моделі з пік-ефектом, моделі Кіма–Андерсона, експоненціальної й лінійної моделей разом із критерієм нестійкості стосовно виникнення стрибків потоку. Встановлено, що наявність пік-ефекту впливає на гістерезисні петлі намагніченості й магнітострикції для жорстких надпровід-

© В.Ф. Русаков, В.В. Чабаненко, 2014

ників другого роду. Показано, що немонотонність залежності критичного струму від магнітного поля призводить як до виникнення окремих областей магнітного поля, де нестійкості критичного стану проявляються у вигляді стрибків магнітного потоку, так й до існування заборонених зон для стрибків потоку.

Ключові слова: магнітострикція, намагніченість, надпровідники другого роду, пік-ефект, пінінг, стрибки магнітного потоку

Введение

Явление магнитострикции состоит в изменении размеров образца в магнитном поле; мерой магнитострикции является относительное изменение продольных и/или поперечных его размеров.

Известны два механизма, приводящие к магнитострикции в сверхпроводниках. Первый, так называемый термодинамический, определяется зависимостью свободной энергии от магнитного поля, он был достаточно подробно исследован в работе [1]. Магнитострикция, обусловленная этим механизмом, носит обратимый характер, и в слабых (~ 1 kOe) магнитных полях относительное изменение размера образца $\Delta L/L_0$ имеет порядок 10^{-7} (L_0 – размер образца в нулевом магнитном поле H). Магнитострикция в основном была изучена в середине прошлого столетия. Ввиду малости ее величины в настоящее время она интереса не представляет.

Второй механизм магнитострикции наблюдается в жестких сверхпроводниках второго рода и обусловлен неравномерностью распределения магнитного потока вследствие закрепления вихрей на центрах пиннинга. Это сопротивление вхождению (а также выходу) вихревой структуры (магнитного потока) при изменении магнитного поля приводит к необратимости (гистерезису) большинства исследуемых физических величин (критического тока, намагниченности и др.). При этом, поскольку центрами пиннинга являются дефекты структуры материала или включения другой фазы, через них механическое напряжение передается на сверхпроводящий образец в целом. В случае вхождения магнитного потока – это давление на материал и соответственно уменьшение его размеров, в случае же выхода потока – это растяжение, вызывающее увеличение его размеров в направлении, перпендикулярном магнитному полю. При экспериментальном исследовании изменения размеров образца в магнитном поле (магнитострикции) как для низкотемпературных сверхпроводников (НТСП), так и высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов наблюдается петля гистерезиса, характерная для измерений магнитных свойств материалов (например, намагниченности). Величина же магнитострикции, обусловленной пиннингом, определяется критическим током материала. По сравнению с магнитострикцией термодинамического происхождения [2] в магнитных полях в несколько тесла она может достигать большого (~ 10^{-4}) значения [1], за что ее называют гигантской. Магнитострикция некоторых сверхпроводников второго рода была впервые изучена Brändli в конце 60-х гг. прошлого столетия [3]. Однако исследуемые сверхпроводники характеризовались высокой чистотой, а так-

же низкими плотностями критического тока. Экспериментально наблюдаемая магнитострикция была относительно низкой – порядка 10^{-7}. Кроме того, из-за малости критических токов не возникали термомагнитные неустойчивости, как и гигантские скачки магнитострикции, являющиеся следствием этого явления.

Модель магнитострикции, обусловленной пиннингом, впервые была предложена Ikuta с сотрудниками для объяснения магнитострикции больших монокристаллов высокотемпературного сверхпроводника $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [2]. В соответствии с этой моделью абсолютная величина магнитострикции сверхпроводника зависит как от плотности критического тока, так и от размеров образца. Обусловленная пиннингом магнитострикция является высокой в больших сверхпроводящих образцах, которые характеризуются высокой плотностью критического тока, что обусловливает сильную неоднородность распределения поля, проникшего в материал. При определенном значении перепада индукции, называемого критическим, в сверхпроводнике возникает неустойчивость [4,5], имеющая термомагнитную природу. Она приводит к срыву магнитного потока с центров пиннинга, и в течение короткого времени поток проникает внутрь образца на относительно большое расстояние. Срыв потока с центров пиннинга снимает давление на материал, в результате последний претерпевает гигантский скачок размеров образца вплоть до исходной величины в отсутствие внешнего поля. Впервые экспериментально такие скачки магнитострикции, обусловленные термомагнитной неустойчивостью, наблюдались на текстурированном сверхпроводнике YBaCuO [6]. При этом давление внешнего поля величиной в 10 T в материале перед скачком достигало величины 1 kbar. Роль давления магнитного поля, как и мгновенное снятие нагрузки в результате скачка магнитного потока, оказалась более значительной. Резкие перепады давления и неоднородность быстро распространяющейся нагрузки приводят к расслоению (разрушению) текстурированного керамического материала [7]. На основе данных по измерению или расчету намагниченности можно получить информацию по магнитострикции соответствующих материалов.

В фундаментальной монографии [8] детально рассмотрены магнитоупругие свойства как низко-, так и высокотемпературных сверхпроводников. Исследованы причины возникновения магнитострикции, механизмы ее проявления и оценен вклад в полную магнитострикцию сверхпроводников различных ее составляющих. Дано детальное феноменологическое описание магнитострикции, индуцированной пиннингом магнитного потока. Ее возникновение рассмотрено в сверхпроводниках как первого, так и второго рода. В монографии приведено обширное библиографическое описание теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению данного вопроса (см. литературу в [8]). В работе [7] представлены результаты расчета магнитострикции без учета термомагнитных неустойчивостей для различных моделей критического состояния жестких (с запиннингованным магнитным потоком) сверхпроводников второго рода.

В настоящей статье приведен обзор данных, полученных в работах по изучению явления магнитострикции на протяжении двух последних десятилетий. Особое внимание уделено экспериментальным результатам исследований скачков магнитострикции, обусловленных термомагнитными неустойчивостями. В работах [10–14] полные петли намагниченности и магнитострикции для сверхпроводников второго рода были рассчитаны в рамках следующих моделей критического состояния совместно с критерием неустойчивости по отношению к возникновению скачков потока: модели с пик-эффектом, модели Кима–Андерсона, экспоненциальной и линейной моделей.

Моделирование магнитных свойств сверхпроводников с сильным пиннингом

Алгоритм, приведенный в работах [10–16], был использован для компьютерного моделирования магнитных свойств сверхпроводников в широком диапазоне экспериментальных параметров. Для образца в виде пластины толщиной $L = 2d$ и бесконечной вдоль двух других направлений намагниченность $M(H)$ и магнитострикция $\Delta L(H)/L_0$ могут быть рассчитаны интегрированием следующих соотношений [17]:

$$M(B) = \frac{1}{\mu_0 d}\int_0^d B(x)\mathrm{d}x - H_e\,, \tag{1}$$

$$\Delta L(B)/L_0 = \frac{1}{\mu_0}\frac{1}{E_{EL}L_0}\int_0^d \left[B_e^2 - B^2(x)\right]\mathrm{d}x\,, \tag{2}$$

здесь E_{EL} – модуль упругости материала вдоль оси x, L_0 – толщина образца, μ_0 – магнитная постоянная. Приведенные соотношения справедливы, когда магнитное поле H приложено параллельно поверхности пластины. Распределение индукции магнитного поля $B(x)$ в пластине дается решением уравнения критического состояния с учетом зависимости $J(x)$:

$$\frac{\mathrm{d}B(x)}{\mathrm{d}x} = \pm\mu_0 J(x)\,. \tag{3}$$

Уравнение (3) может быть использовано для вычисления профиля магнитного поля в образце и определения намагниченности и магнитострикции в полях, превышающих первое критическое поле H_{c1}, где в эксперименте наблюдаются гигантские скачки магнитного потока, связанные с развитием неустойчивости и приводящие к скачкам магнитострикции.

Эти результаты и данные [9,10] были использованы для соответствующего компьютерного расчета. Авторами [17] были построены петли намагниченности и магнитострикции в широком диапазоне экспериментальных параметров с использованием указанных выше моделей для зависимости критического тока от магнитного поля.

Обсуждение результатов расчета магнитных свойств жестких сверхпроводников

На рис. 1 представлены петли намагниченности и магнитострикции, рассчитанные в модели Кима–Андерсона. Взяв за основу эту модель, авторы [16] проанализировали поведение скачков потока при различных температурах.

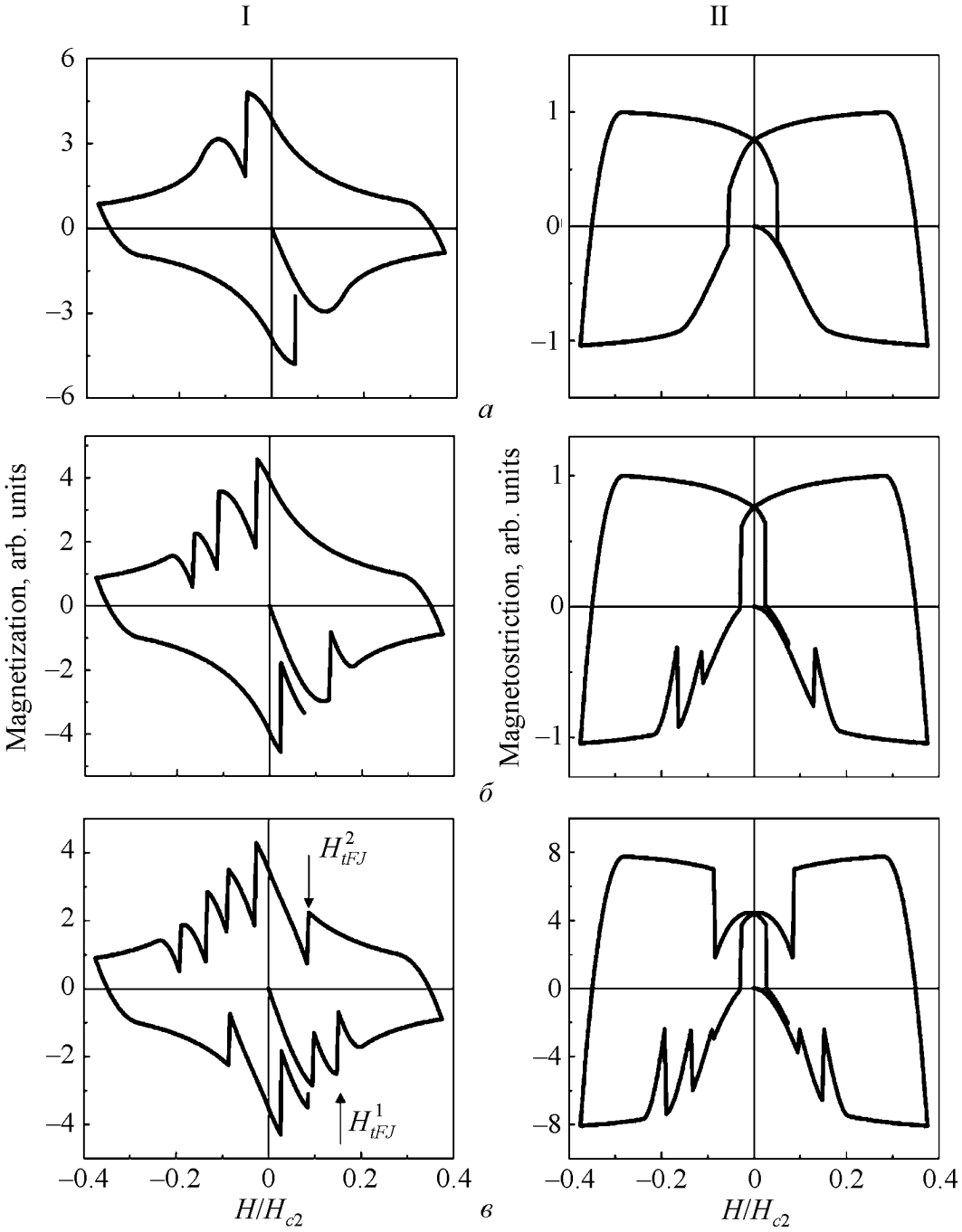


Рис. 1. Петли намагниченности (I) и магнитострикции (II) жесткого сверхпроводника второго рода, рассчитанные для модели Кима–Андерсона при различных температурах T, K: *а* – 8, *б* – 6, *в* – 4.2

Такое поведение можно наблюдать, например, для кристаллов LaSrCuO [18] и YBaCuO [16]. Как можно видеть из представленных на рис. 1 петель намагниченности при $T = 8$ K, первый скачок магнитного потока появляется в третьем квадранте. Затем с понижением температуры до 6 K скачок потока появляется в первом квадранте, а в третьем квадранте – число скачков увеличивается до трех. При температуре 4.2 K нестабильность появляется также во втором квадранте.

Указанное поведение скачков потока является результатом магнитной предыстории, и для всех моделей оно похоже. Авторами [17] рассчитаны профили распределения магнитной индукции, которые полностью объясняют наблюдаемую последовательность появления скачков потока, в различных квадрантах.

В экспериментах с ВТСП, имеющими низкие критические токи, при температуре $T = 4.2$ K на петле гистерезиса наблюдаются скачки потока, только когда внешнее магнитное поле меняет свой знак (третий квадрант петли). В этой области перемагничивания скачки потока происходят в большом количестве низкотемпературных образцов [4,19,20].

В работе [4] предполагалось, что при изменении знака магнитного поля происходит аннигиляция вихрей и выделяемое тепло обусловливает некоторый начальный скачок температуры ΔT_{virgin}. Аннигиляционный пусковой механизм и приводит к развитию неустойчивости, наблюдаемой как скачок потока на этом участке петли гистерезиса. Детальный анализ и результаты расчета с учетом уравнений электродинамики и теплового баланса показали [17], что даже в случае отсутствия указанного выше механизма третий квадрант гистерезисной петли наиболее опасен с точки зрения появления скачков, поскольку здесь имеет место наиболее сильное изменение магнитной индукции по сечению образца.

Сравнивая рассчитанные гистерезисные петли намагниченности и магнитострикции для случая модели Кима–Андерсона (рис. 1), можно видеть, что в области сильных магнитных полей намагниченность почти исчезает, в то же время магнитострикция сильно возрастает. Для случая экспоненциальной модели [17] и магнитострикция, и намагниченность убывают. Но отношение магнитострикция/намагниченность с ростом магнитного поля все равно составляет ~ 10 при тех же условиях. Это соотношение между $\Delta L(H)$ и $M(H)$ получается из следующих простых формул [9,21], которые определяют ширину петель магнитострикции и намагниченности:

$$\left.\frac{\Delta L}{L_0}\right|_{\text{decrease}H} - \left.\frac{\Delta L}{L_0}\right|_{\text{increase}H} = \frac{d}{2E_{EL}} J_c B\,, \tag{4}$$

$$M\big|_{\text{decrease}H} - M\big|_{\text{increase}H} = \frac{d}{2} J_c\,. \tag{5}$$

Видно, что ширина петли гистерезиса намагниченности зависит от значения критического тока, а ширина петли гистерезиса магнитострикции – от величины силы пиннинга $F_p = J_c B$. Это означает, что ширина петли гистерезиса магнитострикции увеличивается по сравнению с шириной петли гистерезиса намагниченности в силу пропорциональности магнитному полю. Поведение силы пиннинга и магнитострикции подробно было проанализировано в статье [9].

Модель с пик-эффектом в критическом токе

Особенности поведения магнитных свойств материала, критический ток которого увеличивается с ростом магнитного поля в определенном диапазоне (пик-эффект), исследовались как теоретически, так и экспериментально. Экспериментальные результаты представлены полевой зависимостью намагниченности ниобиевой пластины (T_c = 9 K) с явно выраженным пик-эффектом в области температур, где возникают скачки магнитного потока. Пластина имела размеры $a \times b \times c$ = 11.4 × 5.7 × 1 mm и массу m = 552 mg. Магнитное поле было ориентировано перпендикулярно поверхности пластины. Намагниченность измерялась с помощью вибрационного магнитометра. Магнитное поле изменялось дискретным образом (200 точек на полную петлю перемагничивания сверхпроводника: $0 \to +H_{\max} \to 0 \to -H_{\max} \to 0$) так, что измерение намагниченности производилось при фиксированном во времени поле.

На рис. 2 представлена эволюция гистерезисных петель намагниченности и магнитострикции при дискретном увеличении роли пик-эффекта в свойствах сверхпроводника. Величина пик-эффекта регулируется коэффициентом K. Влияние температуры на гистерезис и на пороговые значения скачков потока в первом H^1_{tFJ} и втором H^2_{tFJ} квадрантах для материала со значительным пик-эффектом (K = 1) демонстрирует рис. 3.

Данные рис. 2 путем вариации коэффициента K иллюстрируют трансформацию петель перемагничивания при переходе от модели Кима–Андерсона (пик-эффект отсутствует, K = 0) к модели с пик-эффектом. Видно, что влияние пик-эффекта в сильном магнитном поле является более резко выраженным в случае петли гистерезиса магнитострикции, чем в случае петли гистерезиса намагниченности, как отмечалось ранее. Этот результат описывается уравнениями (4) и (5).

Основываясь на данных, представленных на рис. 2,*а–в*, можно проследить перемещение границы области нестабильности критического состояния, определяемой скачками в магнитных свойствах сверхпроводника. Эта граница в верхней и нижней полуплоскостях обозначена H^2_{tFJ} и H^1_{tFJ} соответственно. В результате коэффициент K уменьшает смещение этих границ при прохождении по области с пик-эффектом. При относительно высоких температурах скачки потока и магнитострикции не появляются в области пик-эффекта

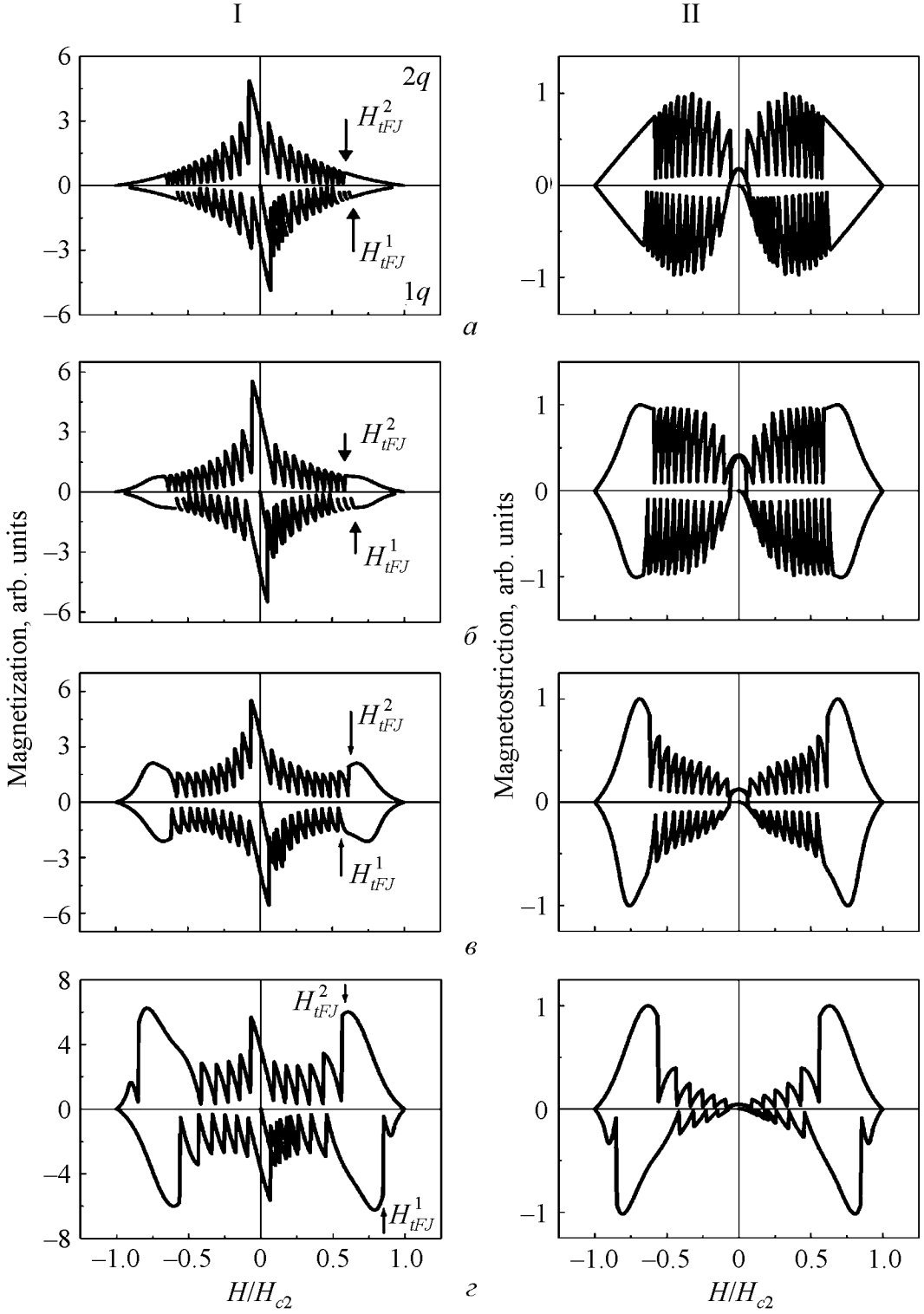


Рис. 2. Петли гистерезиса намагниченности (I) и магнитострикции (II), рассчитанные для $T = 3$ K с различной величиной пик-эффекта, определяемой значением коэффициента K: *а* – 0, *б* – 0.1, *в* – 0.5, *г* – 2

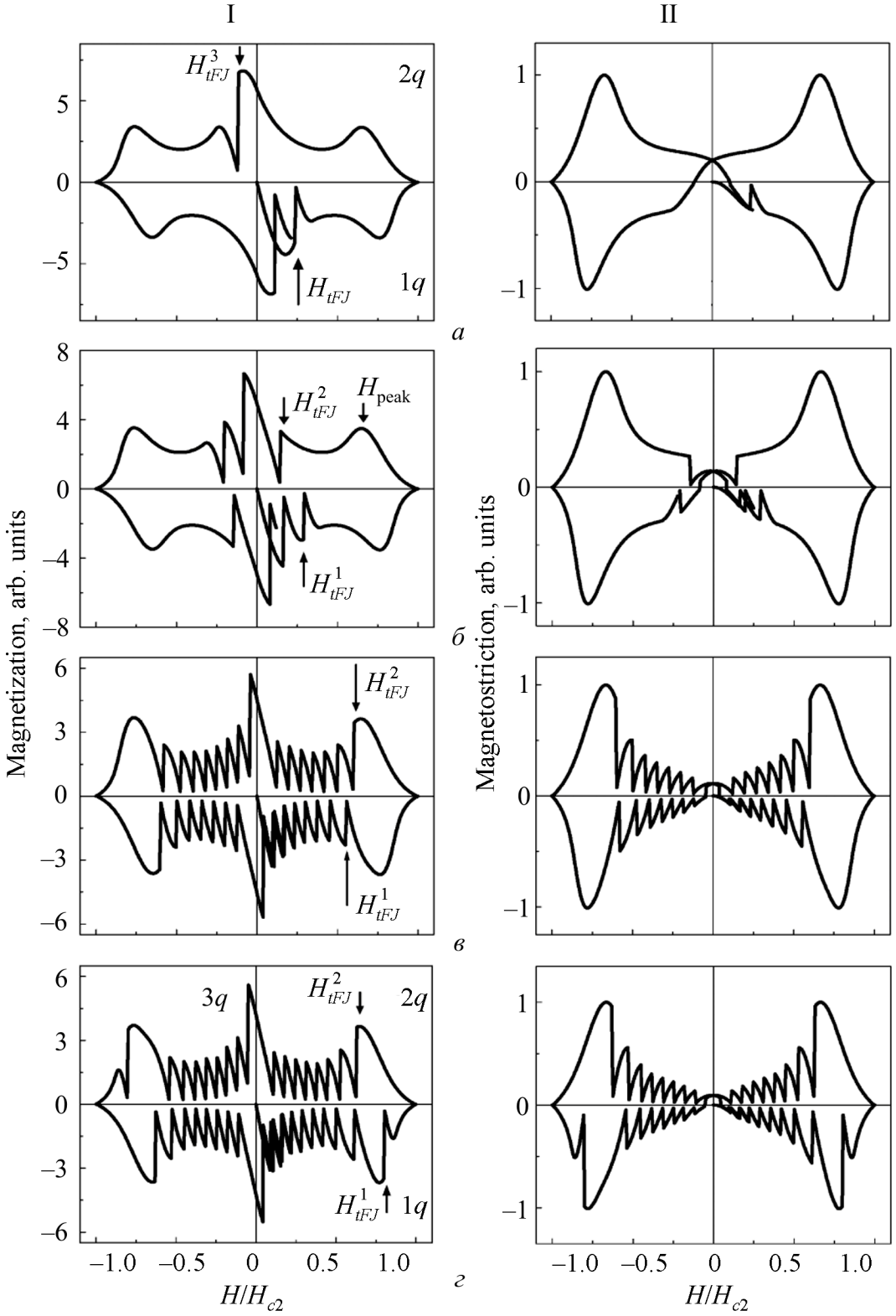


Рис. 3. Петли гистерезиса намагниченности (I) и магнитострикции (II), рассчитанные для сверхпроводника с сильным пик-эффектом (K = 1) при различных температурах T, K: *а* – 10, *б* – 7, *в* – 3, *г* – 2.5

(рис. 3,*а*,*б*) и $H^1_{tFJ} > H^2_{tFJ}$ (это соотношение также справедливо и для моделей без пик-эффекта). При уменьшении температуры значение H^2_{tFJ} во втором квадранте непрерывно растет до значения H_{peak}, которое соответствует максимуму намагниченности. При достижении этого значения величина H^2_{tFJ} перестает меняться. В тоже время с левой стороны наклона минимума намагниченности, в первом квадранте, скачки потока не происходят, т.е. H^1_{tFJ} останавливается прямо перед областью пик-эффекта. Следовательно, соотношение между H^1_{tFJ} и H^2_{tFJ} меняется на противоположное, т.е. $H^1_{tFJ} < H^2_{tFJ}$. Однако дальнейшее уменьшение температуры приводит к появлению скачков потока с правой стороны наклона минимума намагниченности, где плотность критического тока опять убывает с ростом магнитного поля, и предыдущее соотношение $H^1_{tFJ} > H^2_{tFJ}$ вновь выполняется.

Похожее поведение порогового значения H_{tFJ} может наблюдаться, когда величина H_{tFJ} вынуждена смещаться в область пик-эффекта с ростом значения K (см. рис. 2) при $T = 3$ K.

Таким образом, критическое состояние сверхпроводника более устойчиво на правых склонах максимумов намагниченности $M(H)$ в верхней полуплоскости и на левых склонах – в нижней полуплоскости. В этих областях отсутствуют скачки магнитострикции. Общая картина экспериментально найденных областей неустойчивости критического состояния пластины ниобия и полученных в результате расчета хорошо совпадает.

Указанные выше соотношения между пороговыми значениями областей скачков потока в различных квадрантах приводят к возникновению на оси магнитного поля запрещенной зоны (области) для скачков потока, что хорошо объясняет диаграмму неустойчивостей на плоскости магнитное поле–температура (H–T), наблюдаемую в [22]. Наличие такой зоны, ее происхождение и роль положительной производной $\partial J_c/\partial H$ при этом детально исследованы в работе [17].

Магнитострикция, обусловленная пиннингом, в MgB_2, NbTi и Nb_3Al

Авторами [23] экспериментально исследована магнитострикция поликристаллической пластины 1.8 × 2.0 × 2.0 mm сверхпроводящего MgB_2 при различных температурах в интервале от 10 до 25 K. Петли гистерезиса магнитострикции записывались после охлаждения образца в нулевом магнитном поле. Полученные результаты удовлетворительно объясняются в рамках модели магнитострикции, обусловленной пиннингом. В статье [24] были проанализированы результаты работы [23] с учетом вклада в магнитострикцию нормального состояния с использованием экспоненциальной зависимости критического тока от магнитного поля. Авторы [24] показали, что учет указанного вклада дает лучшее согласие результатов расчета с данными экспе-

римента. Рассмотрение было проведено в области полей, где отсутствуют скачки магнитострикции.

В соответствии с моделью магнитострикции, обусловленной силами пиннинга, скачки потока индуцируют гигантские скачки магнитострикции. Авторами [25,26] исследованы магнитострикция и скачки магнитострикции в сверхпроводящих NbTi и Nb_3Al. Сверхпроводники из Nb_3Al имеют большие возможности применения в широкомасштабных высокополевых приложениях. В сравнении с наиболее широко используемым соединением Nb_3Sn, они характеризуются более высокими критическими температурами T_c, магнитными полями H_{c2}, а также большими плотностями критического тока J_c. Как показано в [26], в этом соединении в полях до 12 T также имеет место гигантская магнитострикция масштаба 10^{-4}, которая ранее не наблюдалась в стандартных низкотемпературных металлических сверхпроводниках. Авторами этой работы проанализировано влияние пик-эффекта на форму наблюдаемой петли гистерезиса магнитострикции.

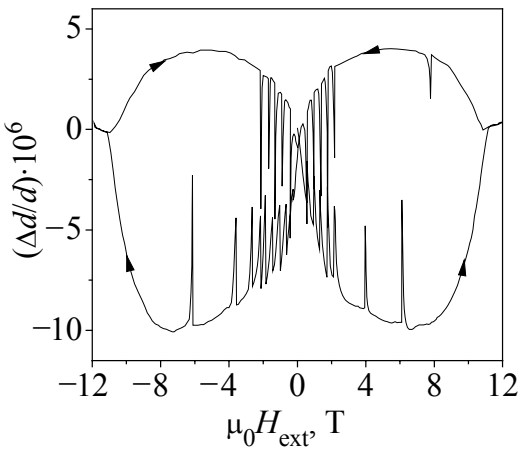
В эксперименте внешнее магнитное поле было параллельно одной из граней исследуемого образца. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами: NbTi – 6 × 10 × 10 mm, Nb_3Al – 11 × 7 × 2 mm. Экспериментальная методика исследований детально описана в работе [25].

На рис. 4 представлена петля гистерезиса поперечной магнитострикции пластины NbTi, полученная при температуре 4.2 K. Максимальное внешнее магнитное поле, приложенное в этом эксперименте, было порядка 12 T. Во внешнем магнитном поле в несколько тесла обнаружена большая (~ 10^{-5}) необратимая магнитострикция. На рисунке видны гигантские скачки магнитострикции. Большая часть скачков магнитострикции происходит во внешнем магнитном поле менее 3 T.

Для более детального изучения изменения размеров образца в магнитном поле авторами [25] была записана петля гистерезиса магнитострикции в диапазоне магнитных полей (+2.8 T)–0–(–2.8 T), где наблюдается наибольшее число неустойчивостей (рис. 5). На рисунке хорошо видно, что в процессе каждого скачка механическое напряжение вследствие пиннинга уменьшается, а поперечный размер (диаметр) изучаемого образца быстро изменяется, принимая свое почти равновесное значение, которое образец имел после охлаждения в нулевом магнитном поле.

Когда внешнее магнитное поле после скачка изменяется на величину порядка 0.3 T, магнитострикция $\Delta L/L$ достигает величины, наблюдаемой перед скачком. Структура наблюдаемых скачков магнитострикции подобна структуре скачков намагниченности, обусловленных термомагнитными лавинами [27].

Скачки поверхностной намагниченности $M(H)$ возникают в той же области магнитного поля, что и скачки магнитострикции [25], поскольку они имеют общую природу.



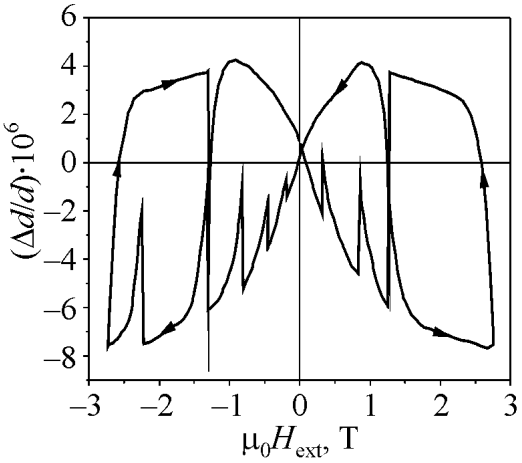


Рис. 4. Петля гистерезиса поперечной магнитострикции для пластины NbTi-50% размером 6 × 10 × 10 mm, полученная при температуре 4.2 K

Рис. 5. Петля гистерезиса поперечной магнитострикции для пластины NbTi-50%, полученная при температуре 4.2 K в полях до 2.8 T

Относительное изменение поперечного размера бесконечной пластины $\Delta L/L$, обусловленное силами пиннинга, может быть вычислено по стандартной формуле (2). Интегрирование этого соотношения дает следующий результат:

$$\frac{\Delta L}{L} = -\frac{1}{2E\mu_0} M\left(B_{\text{ext}} + \frac{1}{3}M\right). \tag{6}$$

Это простое соотношение было использовано авторами [25] для моделирования кривой магнитострикции, представленной на рис. 6. Значение модуля Юнга было взято из работы [3]. Ширина расчетной петли гистерезиса магнитострикции (рис. 6) оказалась меньше, однако того же порядка величины, что и в эксперименте (см. рис. 4). Структура скачков магнитострикции на построенной кривой подобна экспериментально наблюдаемым (см. рис. 4 и 5).

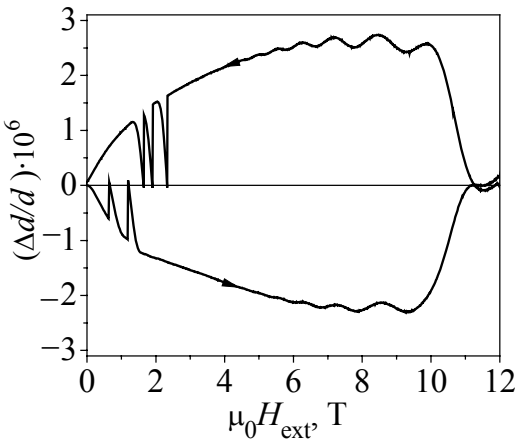


Рис. 6. Петля гистерезиса поперечной магнитострикции, вычисленная в рамках модели магнитострикции, обусловленной пиннингом

Таким образом, модель магнитострикции, обусловленной силами пиннинга, хорошо объясняет поведение магнитострикции в пластине NbTi.

Аналогичные исследования были проведены в [26] для сверхпроводящей пластины Nb_3Al. В работе была изучена поперечная и продольная магнитострикции при различных температурах. На рис. 7 представлены петли гистерезиса поперечной (*а*, *в*) и продольной (*б*, *г*) магнитострикции при 4.2 K (*а*, *б*) и 10 K (*в*, *г*) соответственно. В представленном на рис. 7 температурном интервале хорошо видны гигантские скачки магнитострикции как в поперечной, так и в продольной ориентации. На рисунке видно различие между кривыми поперечной и продольной магнитострикции. При температуре 4.2 K в полях до 12 T вертикальная ширина петли гистерезиса поперечной магнитострикции достигает величины порядка 10^{-4}. Вертикальная ширина петли гистерезиса продольной магнитострикции при той же температуре в несколько раз меньше. При температуре 4.2 K во внешнем магнитном поле в 8 T она примерно

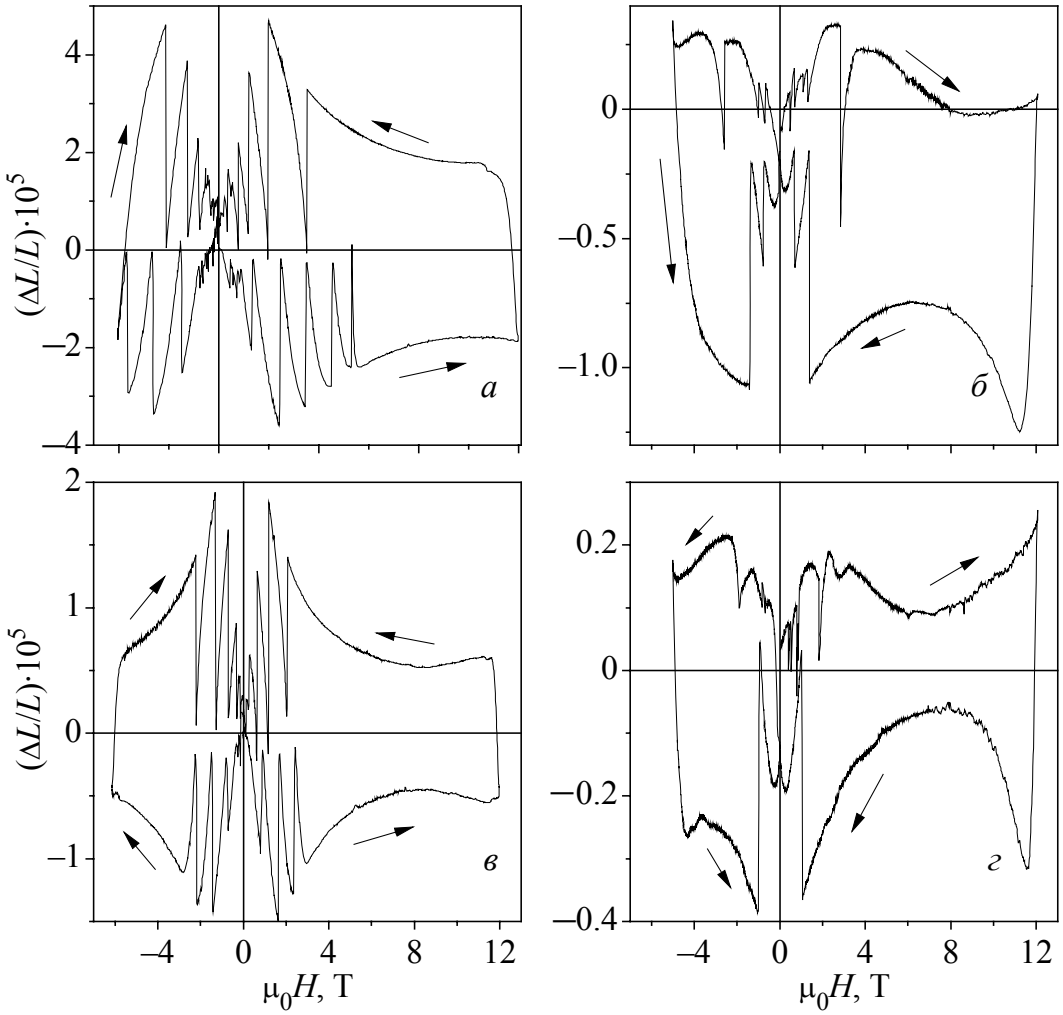


Рис. 7. Поперечная (*а*, *в*) и продольная (*б*, *г*) петли гистерезиса магнитострикции сверхпроводящей поликристаллической пластины Nb_3Al размером 11 × 7 × 2 mm при 4.2 K (*а*, *б*) и 10 K (*в*, *г*)

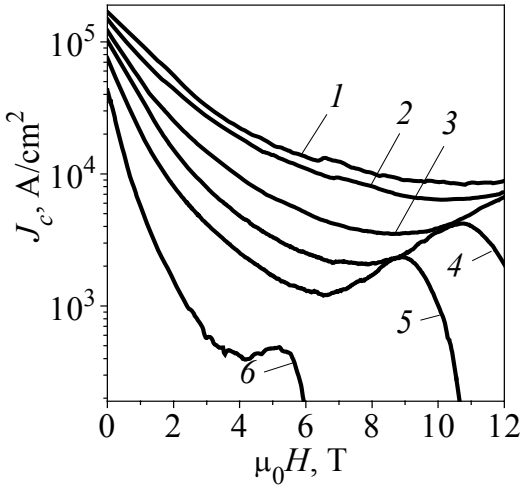
в 5 раз меньше. Также имеется различие в форме петель гистерезиса продольной и поперечной магнитострикции. В случае продольной магнитострикции в области внешних магнитных полей вблизи 12 T наблюдается увеличение ширины петли гистерезиса магнитострикции с возрастанием внешнего магнитного поля. Этот эффект менее заметен в случае поперечной магнитострикции. Число наблюдаемых скачков магнитострикции больше в случае поперечной магнитострикции. Скачки потока возникают в области сравнительно малых магнитных полей. С возрастанием температуры уменьшается число наблюдаемых скачков потока, и область, в которой появляются скачки магнитострикции, становится более узкой.

В рассматриваемой работе для Nb_3Al была также измерена намагниченность, что позволило авторам по этим данным рассчитать зависимость плотности критического тока от температуры и магнитного поля (рис. 8). При проведении оценки предполагалось, что плотность критического тока пропорциональна вертикальной ширине петли гистерезиса намагниченности и постоянна во всем объеме образца.

В области относительно малых магнитных полей плотность критического тока в изучаемом образце убывает почти экспоненциально с возрастанием магнитного поля. В нулевом магнитном поле при температуре 4.2 K величина плотности критического тока имеет порядок 10^9 A/m^2. В сильном магнитном поле, вблизи второго критического поля H_{c2}, наблюдается максимум в плотности критического тока, т.е. имеет место пик-эффект.

Экспериментально полученная зависимость плотности критического тока от температуры и магнитного поля была использована для построения кривой магнитострикции, представленной на рис. 9. Вычисления выполнены в модели магнитострикции, индуцированной силами пиннинга [2], для бесконечной пластины и плотности критического тока, слабо зависящей от магнитного поля (квазибиновская аппроксимация, использованная в работе [9]). Поскольку имеются скачки потока, а также наблюдается сильная (экспоненциальная) зависимость плотности критического тока, использованная аппроксимация не может дать хороших результатов в относительно слабых магнитных полях. Поэтому в [26] представлены результаты только в области внешних магнитных полей (выше 4 T), т.е. в той области, где скачки потока уже не наблюдаются. Ясно видно, что в результате наличия пик-эффекта в полевой зависимости плотности критического тока наблюдается максимум в ширине петли гистерезиса магнитострикции в области внешних магнитных полей, близких ко второму критическому полю H_{c2} (рис. 9).

Таким образом, можно сделать вывод, что гигантские скачки магнитострикции, наблюдаемые в сверхпроводящем Nb_3Al, обусловлены скачками магнитного потока. Это явление порождается термомагнитными нестабильностями критического состояния сверхпроводников второго рода [27]. В соответствии с моделью магнитострикции, индуцированной силами пиннинга, гигантские скачки потока могут породить также гигантские скачки поперечных и продольных размеров сверхпроводника.



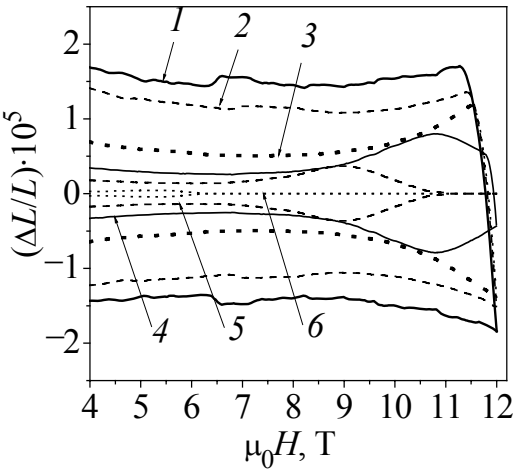


Рис. 8. Зависимость критического тока от магнитного поля для Nb_3Al при различных температурах *T*, K: *1* – 4.2, *2* – 6.5, *3* – 9, *4* – 11, *5* – 12.5, *6* – 15

Рис. 9. Численный расчет кривых магнитострикции в рамках модели магнитострикции, обусловленной силами пиннинга, в интервале внешних магнитных полей от 4 до 12 T при различных температурах *T*, K: *1* – 4.2, *2* – 6.5, *3* – 9, *4* – 11, *5* – 12.5, *6* – 15

Различия между продольной и поперечной магнитострикцией, которые были изучены в эксперименте, в основном обусловлены геометрией образца. В соответствии с используемой моделью магнитострикции вертикальная ширина петли гистерезиса магнитострикции пропорциональна диаметру образца, измеренному в направлении, перпендикулярном внешнему магнитному полю. Для двух ориентаций образца, изучаемых в эксперименте, отношение этих диаметров равно 3.5. Кроме того, продольная магнитострикция связана с поперечной (для одной и той же ориентации образца) множителем порядка $-2\mu/(1-\mu)$, где μ – коэффициент Пуассона [29]. Абсолютная величина этого множителя меньше единицы для $\mu < 0.3$. В результате для одной и той же ориентации образца величина продольной магнитострикции обычно несколько меньше поперечной. Следовательно, отношение вертикальной ширины петель гистерезиса поперечной и продольной магнитострикции, равное 5, найденное в [26] экспериментально при температуре 4.2 K в магнитном поле 8 T, может считаться вполне удовлетворительным.

Таким образом, в [26] дано качественное объяснение различиям в форме поперечной, продольной и построенной (на основе данных по намагниченности) кривых магнитострикции. В случае поперечной магнитострикции диаметр образца, измеренный в перпендикулярном к внешнему магнитному полю направлении, был относительно большой (7 mm). В результате уширения влияние пик-эффекта на форму кривой поперечной магнитострикции слабо заметно даже при температуре 10 K, где в соответствии с расчетом (рис. 9) можно было ожидать, что это влияние будет очень сильным. В случае продольной магнитострикции диаметр образца, измеренный в перпендикулярном к внешнему магнитному полю направлении, относительно мал (2 mm). Сле-

довательно, наблюдается явное влияние пик-эффекта на форму петли гистерезиса магнитострикции. Для получения лучшего согласия между результатами, полученными путем расчета, и экспериментальными данными, как указано авторами [26], вместо квазибиновского приближения необходимо выполнить численное интегрирование с использованием реального профиля магнитного поля внутри образца. На возникновение скачков потока влияет также геометрия образца. Следовательно, как число скачков магнитострикции, так и ширина области неустойчивости на оси магнитного поля различны для поперечной и продольной ориентаций образцов, изучаемых в эксперименте.

Выводы

1. Проанализированы расчетные и экспериментальные результаты по измерению полных петель намагниченности и магнитострикции в жестких сверхпроводниках второго рода для различных модельных представлений критического состояния с учетом критерия его нестабильности по отношению к возникновению скачков потока.

2. Большая часть экспериментально наблюдаемых явлений в магнитных свойствах сверхпроводников, используемых для технических применений, может быть хорошо понята в рамках проведенного в рассматриваемых работах теоретического анализа с использованием механизма возникновения механических напряжений, индуцированных пиннингом магнитного потока. Наличие пик-эффекта оказывает сильное влияние на гистерезисные петли и намагниченности, и магнитострикции для жестких сверхпроводников второго рода. Учет немонотонности зависимости критического тока от магнитного поля позволил объяснить как наличие отдельных областей магнитного поля, где неустойчивости критического состояния проявляются в виде скачков магнитного потока, так и существование запрещенных зон для скачков потока.

1. *H. Kronmüller*, Phys. Status Solidi **40**, 295 (1970).
2. *H. Ikuta, N. Hirota, Y. Nakayama, K. Kishio, and K. Kitazawa*, Phys. Rev. Lett. **70**, 2166 (1993).
3. *G. Brändli*, Phys. kondens. Materie **11**, 111 (1970).
4. *J.E. Evetts, A.M. Campbell, D. Dew-Hughes*, Phil. Mag. **10**, 339 (1964).
5. *S.L. Wipf*, Phys. Rev. **161**, 404 (1967).
6. *V.V. Chabanenko, I.B. Krynetskii, S. Piechota, and H. Szymczak*, Physica **B216**, 289 (1996).
7. *V.V. Chabanenko, A.I. D'yachenko, H. Szymczak, and S. Piechota*, Physica **C289**, 211 (1997).
8. *В.В. Еременко, В.А Сиренко*, Магнитные и магнитоупругие свойства антиферромагнетиков и сверхпроводников, Наукова думка, Киев (2004).
9. *H. Ikuta, K. Kishio, and K. Kitazawa*, J. Appl. Phys. **76**, 4776 (1994).
10. *V.V. Chabanenko, A.I. D'yachenko, A.V. Chabanenko, V.F. Rusakov, H. Szymczak, S. Piechota, A. Nabialek*, Mol. Phys. Rep. **20**, 51 (1997).

11. *V.V. Chabanenko, V.F. Rusakov, A.I. D'yachenko, S. Piechota, H. Szymczak*, Physica **C341–348**, 2027 (2000).
12. *V.V. Chabanenko, V.F. Rusakov, A.I. D'yachenko, S. Piechota, A. Nabiałek, H. Szymczak*, Physica **C341–348**, 2031 (2000).
13. *В.В. Чабаненко, А.И. Дьяченко, В.Ф. Русаков, М.В. Залуцкий, Г. Шимчак, С. Пехота, А. Набьялек*, ФТВД **9**, № 2, 96 (1999).
14. *V.F. Rusakov, V.V. Chabanenko, A.I. D'yachenko, H. Szymczak, S. Piechota, A. Nabiałek, A. Abal'oshev*, Mol. Phys. Rep. **34**, 129 (2001).
15. *V.V. Chabanenko, A.I. D'yachenko, A.V. Chabanenko, H. Szymczak, S. Piechota, A. Nabiałek, and N.D. Dung*, J. Appl. Phys. **83**, 7324 (1998).
16. *K-H. Müller and C. Andrikidis*, Phys. Rev. **B49**, 1294 (1994).
17. *V.V. Chabanenko, A.I. D'yachenko, M.V. Zalutskii, V.F. Rusakov, H. Szymczak, S. Piechota, A. Nabiałek*, J. Appl. Phys. **88**, 5875 (2000).
18. *M.E. McHenry, H.S. Lessure, M.P. Maley, J.Y. Coulter, I. Tanaka, and H. Kojima*, Physica **C190**, 403 (1992).
19. *K. Mendelssohn*, Rev. Mod. Phys. **36**, 50 (1964).
20. *C.P. Bean and M.V. Doyle*, J. Appl. Phys. **33**, 3334 (1962).
21. *W.A. Fietz, M.R. Beasley, J. Silcox, and. W.W. Webb*, Phys. Rev. **A136**, 335 (1964).
22. *S.H. Goedemoed, Van Kolmeschate, J.W. Metselaar, and D. De Klerk*, Physica (Amsterdam) **31**, 573 (1965).
23. *A. Nabiałek, B. Kundys, Yu. Bukhantsev, S. Vasiliev, A. Wiśniewski, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, A. Szewezyk, H. Szymczak*, Physica **B319**, 286 (2002).
24. *S. Çelebi, F. Inanir, M.A.R. LeBlanc*, J. Appl. Phys. **101**, 013906 (2007).
25. *A. Nabiałek, S. Vasiliev, V. Chabanenko, P. Aleksyeyev, V. Rusakov, S. Piechota, H. Szymczak*, Acta Phys. Pol. **A109**, 633 (2006).
26. *A. Nabiałek, V.V. Chabanenko, V.F. Rusakov, S. Vasiliev, N.N. Kabdin, H. Szymczak, S. Piechota, B.N. Kodess, S.A. Kononogov*, J. Low Temp. Phys. **139**, 239 (2005).
27. *R.G. Mints, A.L. Rakhmanov*, Rev. Mod. Phys. **53**, 551 (1981).
28. *A. Nabiałek, P. Komorowski, M.U. Gutowska, M.A. Balbashov, J.N. Górecka, H. Szymczak, O.A. Mironov*, Supercond. Sci. Technol. **10**, 786 (1997).
29. *T.H. Johansen*, Phys. Rev. **B59**, 11187 (1999).

V.F. Rusakov, V.V. Chabanenko

MAGNETOSTRICTION OF OXIDES AND NIOBIUM ALLOYS DUE TO THE PRESSURE OF THE EXTERNAL MAGNETIC FIELD

The results of the study of the phenomenon of magnetostriction in hard superconducting materials MgB_2, NbTi and Nb_3Al were presented and the mechanism of its occurrence was analyzed. Particular attention is given to the model of the magnetostriction due to the pinning force. Detailed analysis of the experimental results devoted the study of jumps of magnetostriction due to thermal-magnetic instabilities was made. An experimental and theoretical analysis of the complete loops of the magnetization and magnetostriction for the type-II superconductors in the critical state was performed for the model with the peak-effect, the model by Kim–Anderson, the exponential and linear models accounting the criterion of instability with respect to the occurrence of flux jumps. It was shown that the presence of the peak-effect had a strong influence on the hysteresis loops of both the

magnetization and magnetostriction of the type-II hard superconductors. It was shown that the non-monotonic dependence of the critical current on the magnetic field resulted in the appearance of a certain area of the magnetic field, where the critical state of instability were manifested in the form of magnetic flux jumps and the existence of the «forbidden» band for the flux jumps.

Keywords: magnetostriction, magnetization, superconductors of the second kind, peak effect, pinning, jumps of the magnetic flux

Fig. 1. Magnetization (I) and magnetostriction (II) loops for a hard superconductor of type II calculated for Kim–Anderson model at different temperatures *T*, K: *а* – 8, *б* – 6, *в* – 4.2

Fig. 2. Hysteresis loops of magnetization (I) and magnetostriction (II) calculated for $T = 3$ K with different values of the peak effect, determined by the value of the *K* factor: *а* – 0, *б* – 0.1, *в* – 0.5, *г* – 2

Fig. 3. The hysteresis loops of magnetization (I) and magnetostriction (II) calculated for a superconductor with a strong peak effect ($K = 1$) at different temperatures *T*, K: *а* – 10, *б* – 7, *в* – 3, *г* – 2.5

Fig. 4. Hysteresis loop of the transverse magnetostriction for NbTi- 50% plate 6 × 10 × × 10 mm

Fig. 5. Hysteresis loop of the transversal magnetostriction of plate for NbTi- 50 % obtained at 4.2 K in fields up to 2.8 T

Fig. 6. Hysteresis loop of the transversal magnetostriction calculated in the framework of the magnetostriction induced by the pinning

Fig. 7. Hysteresis loops of transversal (*а*, *в*) and longitudinal (*б*, *г*) magnetostriction of a superconducting polycrystalline plate Nb_3Al of 11 × 7 × 2 mm in size at 4.2 K (*а*, *б*) and 10 K (*в*, *г*)

Fig. 8. The magnetic field dependencies of the critical current for Nb_3Al at different temperatures *T*, K: *1* – 4.2, *2* – 6.5, *3* – 9, *4* – 11, *5* – 12.5, *6* – 15

Fig. 9. Numerical calculation magnetostriction in the model magnetostriction induced by pinning for magnetic fields range from 4 to 12 T at different temperatures *T*, K: *1* – 4.2, *2* – 6.5, *3* – 9, *4* – 11, *5* – 12.5, *6* – 15

PACS: 64.70.K–, 81.30.–t, 61.46.Df

Ф.И. Глазунов, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.А. Глазунова

ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ZrO_2–3 mol% Y_2O_3, КОМПАКТИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 8 января 2014 года

Изучена кинетика тетрагонально-моноклинного превращения в керамике из нанопорошков ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 в атмосфере водяного пара при 140°C и нормальном давлении. Нанопорошки ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 синтезировали методом совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия из растворов солей. Использовали два вида прекурсоров – оксинитрат и оксихлорид циркония. Для консолидации нанопорошков применялось высокое гидростатическое давление величиной 500 MPa с последующим спеканием на воздухе при температурах 1350–1550°C. На основе теории Колмогорова–Мейла–Джонсона проводится анализ содержания моноклинной фазы в зависимости от времени гидротермальной обработки и обсуждается возможный механизм зарождения и роста моноклинной фазы в процессе фазовой деградации керамики. Установлено, что в керамике, спеченной при 1350°C, доля моноклинной фазы, образованной в процессе деградации в течение 70 h, не превышает 10%. При этом керамика на основе оксинитрата циркония является более устойчивой к гидротермальному воздействию, чем полученная на основе оксихлорида циркония при одинаковом уровне гидростатического прессования нанопорошков.

Ключевые слова: диоксид циркония, керамика, тетрагонально-моноклинное превращение, низкотемпературная деградация

Вивчено кінетику тетрагонально-моноклінного перетворення в кераміці з нанопорошків ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 в атмосфері водяної пари при 140°C і нормальному тиску. Нанопорошки ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 синтезували методом сумісного осадження гідроксидів цирконію та ітрію з розчинів солей. Використовували два види прекурсорів – оксинітрат і оксихлорид цирконію. Для консолідації нанопорошків застосовувалося високий гідростатичний тиск величиною 500 MPa з наступним спіканням в повітрі при температурах 1350–1550°C. На основі теорії Колмогорова–Мейла–Джонсона проводиться аналіз вмісту моноклінної фази в залежності від часу гідротермальної обробки й обговорюється можливий механізм зародження та зростання моноклінної фази в процесі фазової деградації кераміки. Встановлено, що в кераміці, спеченої при 1350°C, частка моноклінної фази, створеної за 70 h в

© Ф.И. Глазунов, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.А. Глазунова, 2014

процесі деградації, не перевищує 10%. При цьому кераміка на основі оксинітрата цирконію є більш стійкою до гідротермального впливу, ніж отримана на основі оксихлорида цирконію при однаковому рівні гідростатичного пресування нанопорошків.

Ключові слова: діоксид цирконію, кераміка, тетрагонально-моноклінне перетворення, низькотемпературна фазова деградація

Введение

Керамика на основе диоксида циркония обладает уникальным набором разнородных свойств: износо- и термостойкостью, химической устойчивостью и стабильностью к излучениям, ионной проводимостью и биологической совместимостью, которые сочетаются с высокой прочностью и трещиностойкостью, что позволяет использовать этот материал для многих конструкционных и функциональных применений [1]. Для конструкционного назначения наиболее высокие механические характеристики имеет керамика на основе тетрагональной модификации диоксида циркония, которая в соответствии с диаграммой состояния при нормальном давлении существует в температурном диапазоне 1200–2370°C. Легирование диоксида циркония 3 mol% Y_2O_3 позволяет сохранить высокотемпературную тетрагональную фазу в метастабильном состоянии до комнатной температуры [2,3]. Однако еще в 1981 г. Kobayashi с соавторами [4] обнаружили, что в гидротермальных условиях (температура до 300°C в среде воды или водяного пара) в данной керамике может происходить фазовый переход из тетрагональной модификации в моноклинную (T–M-переход), что впоследствии было подтверждено многими исследователями [5–8].

Было предложено несколько механизмов [9–13] низкотемпературной фазовой деградации тетрагонального диоксида циркония. Среди прочих следует особо выделить модель, предложенную в работе [12]. В ней предполагается, что ионы OH^-, образовавшиеся на поверхности керамики в результате диссоциации молекул H_2O, диффундируют по границам зерен и попадают в решетку диоксида циркония, где занимают позиции кислородных вакансий, что приводит к возникновению напряжений и дестабилизации тетрагональной фазы. T–M-превращение отдельного зерна на поверхности керамики [13] приводит к увеличению (около 4%) его объема и, следовательно, растрескиванию соседних зерен. Это обеспечивает новые пути для проникновения молекул воды в глубь образца с последующим образованием OH^- групп на поверхности трещин.

Согласно существующим представлениям [9–15] на фазовую стабильность циркониевой керамики влияют следующие факторы:

– *размер зерна* – размер тетрагонального зерна, при котором сохраняется стабильность T-фазы в керамике, не может превышать 300 nm (при легировании 3 mol% оксида иттрия) [6];

– *распределение иттрия по объему зерна* – при повышенных (> 1400°C) температурах спекания в диоксиде циркония наблюдается сегрегация иттрия к границам, что приводит к дестабилизации тетрагональной фазы [14];

– *механические напряжения в керамике* – напряжения, возникающие в процессе спекания или деградации керамики, являются основной движущей силой перехода метастабильной тетрагональной фазы в стабильную моноклинную [15];

– *плотность керамики* – керамика, имеющая плотность, близкую к теоретической, является более устойчивой к фазовой деградации, так как отсутствие пор затрудняет проникновение OH^- групп в глубь образца;

– *качество межзеренных границ* – высокая степень дефектности границ зерен облегчает проникновение OH^- ионов в глубь образца.

Исходя из вышеизложенного следует, что для получения стабильной к Т–М-превращению керамики необходимо найти компромисс между указанными факторами с помощью выбора условий получения керамики. Эта задача довольно сложна, поскольку явление фазовой деградации в керамике, полученной из нанопорошков, мало изучено, в частности при использовании высокого гидростатического давления (ВГД) в сочетании с различными температурами спекания. Кроме того, не исследовано влияние природы прекурсоров и размера частиц нанопорошка на низкотемпературную деградацию керамического диоксида циркония. Поэтому данная работа посвящена изучению явления низкотемпературной деградации в керамике, полученной на основе нанопорошков ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 при различных условиях синтеза и консолидации.

Методика эксперимента

Нанопорошки диоксида циркония были получены прокаливанием на воздухе при 500 и 700°C гидроксидов циркония, обогащенных иттрием. Гидроксиды циркония двух вариантов были осаждены водным раствором аммиака из различных прекурсоров: оксинитрата и оксихлорида циркония с введением оксинитрата иттрия [16]. Нанопорошки ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 компактировали одноосным прессованием P = 50 MPa в форме таблеток диаметром 10 mm и высотой 5 mm с последующей обработкой ВГД величиной 500 MPa. Компактированные образцы спекали в воздушной атмосфере при температурах 1350, 1450 и 1550°C в течение 2 h. В полученных образцах керамики определяли исходный фазовый состав, после чего их помещали в среду водяного пара с температурой 140°C при атмосферном давлении. Определение изменений фазового состава проводили через каждые 5 h пребывания образцов в гидротермальных условиях.

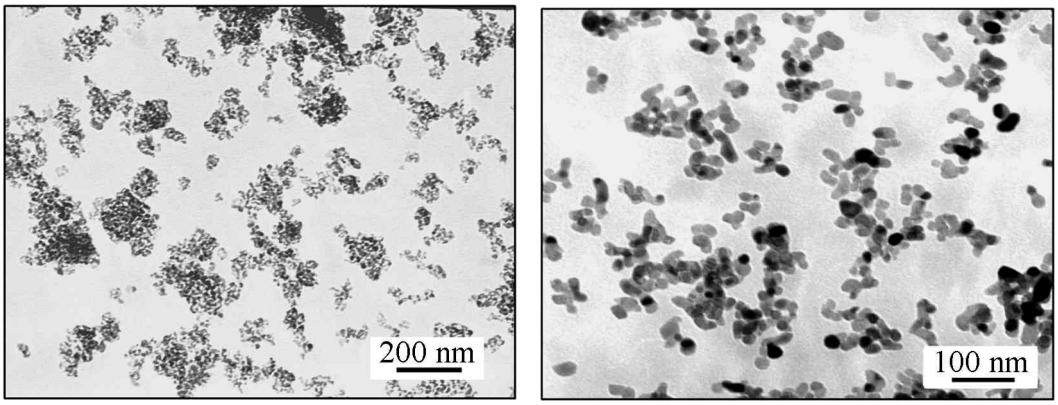
Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) нанопорошков и фазовый состав керамики определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) в отфильтрованном Cu K_α-излучении и рассчитывали по формуле Дебая–Шерера [17]. Содержание моноклинной фазы оценивали по формуле [18]:

$$V_m = \frac{I_m\left(11\bar{1}\right) + I_m\left(111\right)}{I_t\left(111\right) + I_m\left(11\bar{1}\right) + I_m\left(111\right)},$$

где I_m, I_t – интенсивности отражений от соответствующих плоскостей моноклинной и тетрагональной фаз. Структуру нанопорошков и керамики изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-200A фирмы JEOL (Япония) с помощью метода двухступенчатых реплик [19]. Плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания.

Результаты и обсуждение

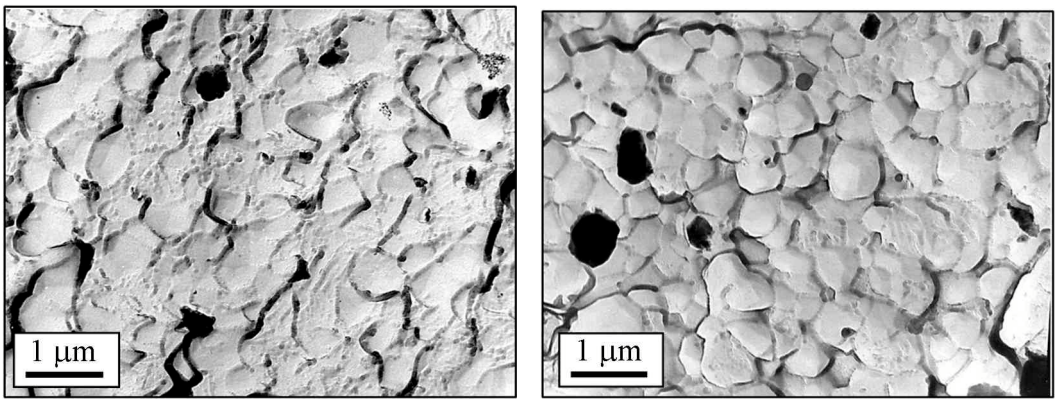
В результате прокаливания гидроксида циркония из оксинитрата и оксихлорида циркония были получены нанопорошки тетрагонального диоксида циркония, структура которых представлена на рис. 1. Установлено, что средние размеры частиц нанопорошков по данным электронной микроскопии и размер ОКР, определенный методом РСА, незначительно отличаются для двух вариантов использованных прекурсоров и определяются только температурой прокаливания. Для температур 500 и 700°С размер частиц составил 15 и 20 nm соответственно.



а *б*

Рис. 1. ПЭМ-изображение нанопорошков ZrO_2–3 mol% Y_2O_3, полученных из оксинитрата циркония при температурах прокаливания 500 (*а*) и 700°С (*б*)

Структуры всех образцов спеченной керамики представлены тетрагональной модификацией диоксида циркония с содержанием кубической фазы до 5%. Изучение структуры керамики показало, что повышение температуры спекания приводит к увеличению средних размеров зерен, которые практически не зависят от типа и размера исходных нанопорошков и при температурах 1350, 1450 и 1550°С составляют 300, 600 и 1500 nm соответственно. Фрактографические исследования выявили существенно различный характер разрушения образцов керамики, полученных из оксинитрата и оксихлорида циркония. Керамика на основе оксинитрата циркония разрушается преимущественно транскристаллитным путем (рис. 2,*а*), в то время как керамика из оксихлорида циркония, напротив, имеет интеркристаллитный характер излома (рис. 2,*б*).



а *б*

Рис. 2. ПЭМ-изображение изломов образцов керамики ZrO_2–3 mol% Y_2O_3, полученной из оксинитрата циркония (*а*) и оксихлорида циркония (*б*), спеченных при температуре 1450°C

Анализ значений плотности показал, что при одинаковой температуре спекания керамика из оксинитрата циркония спекается до плотности, более близкой к теоретической (6.1 g/cm^3), чем керамика из оксихлорида (табл. 1). Худшая спекаемость керамики из оксихлорида циркония обусловлена выделением газообразных продуктов разложения хлорсодержащих соединений при нагреве > 1000°C, которые присутствуют на поверхности наночастиц диоксида циркония после прокаливания [20,21]. Керамика из оксинитрата циркония, напротив, спекается практически полностью уже при 1350°C, так как соединения азота обладают низкой (не более 400°C) температурой разложения и удаляются еще на стадии прокаливания гидроксида. Полученные результаты коррелируют с данными по характеру изломов исследуемых образцов и свидетельствуют о лучшем качестве границ зерен в случае керамики, полученной из оксинитрата.

Установлено, что в гидротермальных условиях для всех образцов керамики наблюдается увеличение содержания моноклинной фазы в зависимости от времени гидротермальной обработки (рис. 3), но степень T–M-превращения различна для двух вариантов образцов и условий их обработки.

Таблица 1

Значения плотности образцов керамики, полученных из оксихлорида (Cl) и оксинитрата (N) циркония для различных температур прокаливания нанопорошков и спекания керамики

T_{calc}, °C	Плотность, g/cm^3		
	T_{sint}, °C		
	1350	1450	1550
500 (N)	5.95	5.98	6.0
700 (N)	5.92	5.97	5.99
500 (Cl)	5.80	5.89	5.95
700 (Cl)	5.82	5.91	5.97

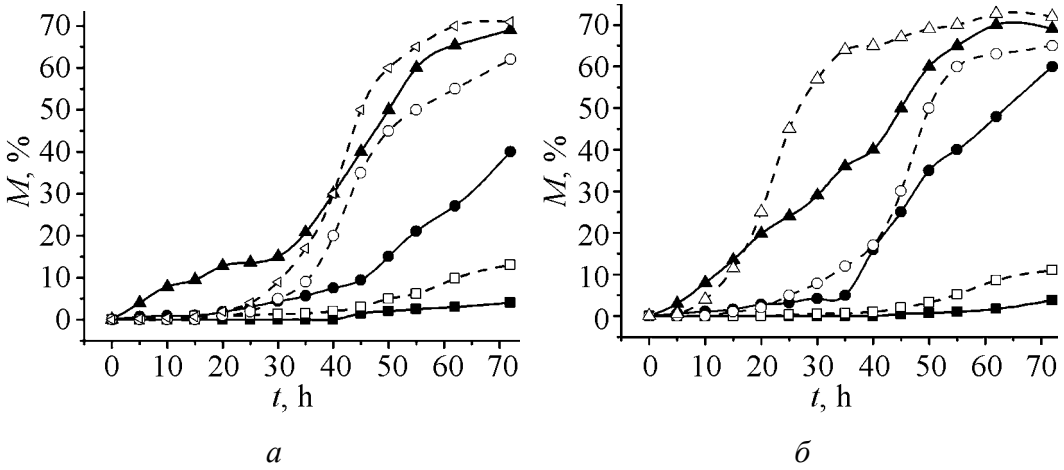


Рис. 3. Зависимость содержания М-фазы от времени гидротермального воздействия, вида прекурсора (■, ●, ▲ – N; □, ○, Δ – Cl) и температуры спекания (■, □ – 1350; ●, ○ – 1450; ▲, Δ – 1550°C). Температуры прокаливания порошка 500 (*а*) и 700°C (*б*)

Из графиков указанной зависимости следует, что менее всего подвержены деградации образцы, спеченные при температуре 1350°C (рис. 3,*б*). Содержание моноклинной фазы в таких образцах не превысило 10% за 70 h испытаний в гидротермальных условиях. При этом образцы, полученные по нитратной технологии, имеют большую устойчивость к деградации, доля моноклинной фазы в них после 70 h испытаний составляет около 5%. Образцы, спеченные при более высоких температурах, менее стабильны к Т–М-превращению. Так, во всех образцах, спеченных при 1550°C, содержание моноклинной фазы за 70 h гидротермального воздействия достигает 75%. Анализ полученных результатов показывает, что размер частиц нанопорошков практически не влияет на фазовую стабильность циркониевой керамики. В то же время увеличение размера тетрагональных зерен при спекании керамики больше критического является определяющим фактором, ответственным за Т–М-фазовое превращение. Так, за 70 h пребывания в гидротермальных условиях наблюдается разрушение всех образцов керамики, спеченных при 1450 и 1550°C (средний размер зерен 600 и 1500 nm соответственно). Снижение стабильности может быть вызвано сегрегацией ионов иттрия на границы зерен при температурах спекания более 1400°C, в результате чего содержание иттрия в объеме зерна становится недостаточным для стабилизации тетрагональной фазы, что способствует Т–М-превращению. Полученные результаты указывают на существенное влияние состояния границ зерна на развитие процесса деградации керамики, что было обнаружено при исследовании керамических образцов, изготовленных по хлоридной технологии, которые разрушаются межкристаллитным путем.

Представляет интерес рассмотреть вопрос о механизмах зарождения М-фазы в процессах деградации керамики и сравнить полученные результаты для образцов керамики, изготовленных из различных прекурсоров. Для фазовых превращений, происходящих в изотермических условиях, в том числе

и для T–M-фазового перехода в ZrO_2–3 mol% Y_2O_3, зависимость содержания M-фазы от времени пребывания в гидротермальных условиях может быть выражена с помощью уравнения Джонсона–Аврами [22–26]: $X_m = 1 - \exp(-kt^n)$ (где X_m – объемная доля моноклинной фазы, образовавшейся к моменту времени t; n – кинетический показатель, который зависит от механизма превращения и геометрии роста; k – константа роста). Показатель n может быть получен при определении тангенса угла наклона линейного участка кривой зависимости содержания M-фазы от времени, построенной в координатах $\ln(\ln(1/(1 - X_m)))$ от $\ln t$ (рис. 4).

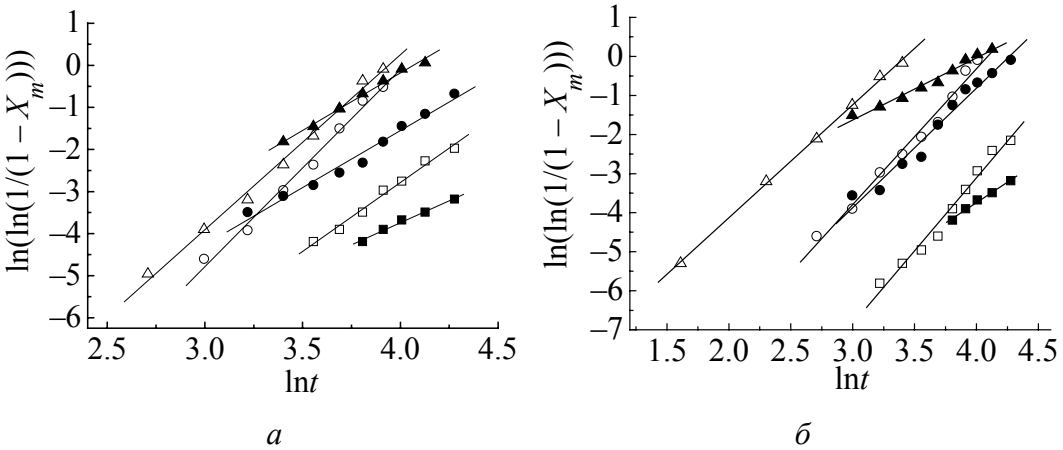


Рис. 4. Зависимость содержания M-фазы от времени, вида прекурсора и температуры спекания в координатах $\ln(\ln(1/(1 - X_m)))$ от $\ln t$. Температуры прокаливания порошка 500 (*а*) и 700°C (*б*). Обозначения те же, что и на рис. 3

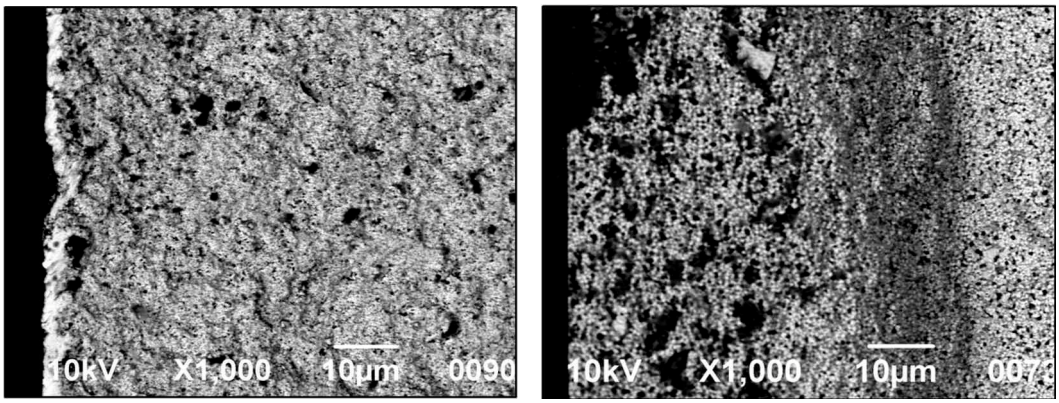
Рассчитанные значения n для образцов из оксинитрата циркония лежат в пределах от 1.6 до 2.7, что согласно теории Колмогорова–Мейла–Джонсона [27,28] соответствует двумерному росту моноклинной фазы с постоянной скоростью зарождения. Для образцов из оксихлорида циркония значения n находятся в диапазоне от 3 до 4.7, что соответствует также двумерному росту моноклинной фазы, но с возрастающей скоростью зарождения [29]. Это объясняется большей дефектностью границ в данном типе керамики (табл. 2).

Таблица 2

Кинетические показатели *n* для керамики из оксинитрата (N) и оксихлорида (Cl) циркония, полученной при различных температурах прокаливания порошка и спекания керамики

T_{calc}, °C	Кинетический показатель n					
	T_{sint}, °C					
	1350		1450		1550	
	N	Cl	N	Cl	N	Cl
500	2.1	3.27	2.7	4.7	2.7	4.1
700	2.1	3.7	2	3.5	1.6	3

На рис. 5 представлены РЭМ-изображения изломов керамик с низким (5%) и высоким (70%) содержанием моноклинной фазы. На образце, подвергшемся сильной деградации, наблюдается разрушение поверхностного слоя на глубину около 75 μm за 72 h пребывания в гидротермальных условиях.



а *б*

Рис. 5. РЭМ-изображение изломов керамики из оксинитрата циркония, спеченной при температуре 1350°C (*а*), и из оксихлорида циркония, спеченной при температуре 1550°C (*б*)

Заключение

В работе изучено влияние типа прекурсора, размера частиц нанопорошка и температуры спекания на фазовую деградацию керамики на основе нанопорошков ZrO_2–3 mol% Y_2O_3, компактированных в условиях высокого гидростатического давления.

Показано, что степень развития низкотемпературной деградации может существенно различаться в зависимости от условий синтеза исходного нанопорошка (использование различных видов прекурсоров) и от условий получения керамики. Установлено, что снижение температуры спекания компактов до 1350°C (вместо традиционного режима 1550°C) позволяет практически предотвратить деградацию. При этом изменение размера частиц исходного порошка от 15 до 20 nm не влияет на степень развития деградации керамики. Следует заметить, что достижение плотности, близкой к теоретической при температурах спекания на 200°C ниже обычных, стало возможным благодаря использованию нанопорошков в качестве исходного продукта для керамики и возможности их уплотнения перед спеканием в условиях высокого гидростатического давления.

Показано, что существенную роль в склонности к фазовой деградации играет технология синтеза, включающая выбор прекурсора. Наличие хлорсодержащих компонентов на поверхности синтезируемых наночастиц диоксида циркония оказывает негативное влияние на стабильность керамики в гидротермальных условиях. Однако при минимизации температуры спекания

керамики удается снизить долю образовавшейся моноклинной фазы до 10% в условиях нагрева до 140°C в атмосфере водяного пара в течение 70 h. В то же время керамика, полученная по нитратной технологии, показывает лучший результат – около 5% моноклинной фазы.

Экспериментально установлена роль состояния границ зерен, размеров зерна и плотности керамики в развитии процесса ее деградации. При этом роль напряжений, сегрегации иттрия также учитывается, поскольку действие этих факторов неизбежно присутствует в развитии данного явления. Определены кинетические коэффициенты, которые для образцов из оксинитрата циркония лежат в пределах от 1.6 до 2.7, что соответствует двумерному росту моноклинной фазы с постоянной скоростью зарождения, а для образцов из оксихлорида циркония – в диапазоне от 3 до 4.7, что может быть обусловлено также двумерным ростом моноклинной фазы, но с возрастающей скоростью зарождения.

Полученные результаты могут быть использованы для создания керамических материалов с повышенной стабильностью к низкотемпературной фазовой деградации, а также для прогнозирования времени эксплуатации циркониевой керамики в гидротермальных условиях.

Работа выполнена в рамках проекта FP7-People-2010 «Nano-Guard» Marie Curie Grant+Agreement PIRSES-GA-2010-269138.

1. *Advances* in ceramics, Vol. 3. Science and Technology of Zirconia, A.H. Heyer, L.W. Hobbs (eds.), The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1981), p. 475.
2. *S. Fabris, A.T. Paxton, M.W. Finnis*, Acta Mater. **50**, 5171 (2002).
3. Shih-Ming Ho, Mater. Sci. Eng. **54**, 23 (1982).
4. *K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki*, Solid State Ionics **3/4**, 489 (1981).
5. *K. Tsukuma, Y. Kubota, and T. Tsukidate*, in: Advances in ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (eds.), The American Ceramic Society, Columbus, Ohia (1984), p. 382.
6. *M. Watanabe, S. Iio, I. Fukuura*, in: Advances in ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (eds.), The American Ceramic Society, Columbus, Ohia (1984), p. 391–398.
7. *T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, and M. Shimada*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (eds.), The American Ceramic Society, Columbus, Ohia (1984), p. 501.
8. *T. Masaki*, J. High Technol. Ceram. **2**, 85 (1986).
9. *F.F. Lange, G.L. Dunlop, B.I. Davis*, J. Am. Ceram. Soc. **69**, 237 (1986).
10. *H. Schubert, G. Petzow*, in: Advances in ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III, S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida (eds.), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio (1988), p. 21–28.
11. *T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, and M. Shimada*, in: Advances in ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III, S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida (eds.), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio (1988), p. 28–38.

12. *Xin Guo*, Chem. Mater. **16**, 3988 (2004).
13. *J. Chevalier*, Biomaterials **27**, 535 (2006).
14. *M. de Ridder, R. van Welzenis, A.D. van der Gon, H. Brongersma, S. Wulff, W.-F. Chu, W. Weppner*, J. Appl. Phys. **92**, 3056 (2002).
15. *S. Deville, G. Guenin, J. Chevalier*, Acta Mater. **52**, 5697 (2004).
16. *Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, Н.В. Токий, Н.П. Пилипенко, А.С. Дорошкевич, И.К. Носолев*, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології **2**, 609 (2004).
17. *R.W. James*, Optical principles of the diffraction of X-rays, Cornell University Press, Ithaca, NY (1948).
18. *R.C. Garvie, P.S. Nicholson*, J. Am. Ceram. Soc. **55**, 303 (1972).
19. *Г. Шиммель*, Методика электронной микроскопии, Мир, Москва (1972).
20. *Do-Hyeong Kim, Chong Hee Kim*, J. Am. Ceram. Soc. **31**, 716 (1992).
21. *Do-Hyeong Kim, Chong Hee Kim*, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 1877 (1993).
22. *H. Zhang, B.S. Mitchell*, J. Mater. Res. **15**, 1000 (2000).
23. *А.Н. Колмогоров*, Изв. АН СССР **3**, 355 (1937).
24. *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **8**, 212 (1940).
25. *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **9**, 177 (1941).
26. *W. Johnson and R. Mehl*, AIME **135**, 416 (1939).
27. *J.W. Christian*, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1965).
28. *Ezzat S. Elshazly, M. El-Sayed Ali, S.M. El-Hout*, J. Mater. Sci. Technol. **24**, 873 (2008).
29. *S. Ranganathan, M. Heimendal*, J. Mat. Sci. **16**, 2401 (1981).

F.I. Glazunov, G.K. Volkov, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, V.A. Glazunova

PHASE STABILITY OF THE CERAMICS BASED ON THE NANOPOWDERS OF ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 COMPACTED UNDER HIGH HYDROSTATIC PRESSURE

The kinetics of tetragonal-monoclinic transformation in ceramics obtained from the nanopowders of ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 in a water steam at 140°C and atmospheric pressure conditions was studied. Nanopowders of ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 were synthesized by co-precipitation technique of hydroxides of zirconium and yttrium from salt solutions. Two kinds of the precursors: zirconium oxynitrate and oxychloride were used. The nanopowders were consolidated under high hydrostatic pressure of 500 MPa and sintered at 1350–1550°C. The results analyzed by Kolmogorov–Mehl–Johnson theory shown that the content of monoclinic phase depended on the time of hydrothermal treatment. Possible mechanisms of nucleation and growth of the monoclinic phase in the process of degradation were discussed. It was established that in the ceramics samples sintered at 1350°C and aged 70 h under hydrothermal conditions, only 10% monoclinic phase was detected. It was found that the ceramics obtained from zirconium oxynitrate was more resistant to hydrothermal degradation than the ceramics obtained from zirconium oxychloride.

Keywords: zirconia, ceramic, tetragonal-monoclinic transformation, low-temperature phase degradation

Fig. 1. TEM images of the ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 nanopowders made of zirconium oxynitrate calcined at the temperatures of 500 (*a*) and 700°C (*б*)

Fig. 2. TEM images of fracture surface of the ZrO_2–3 mol% Y_2O_3 ceramics sintered at 1450°C from the nanopowders obtained from zirconium oxynitrate (*a*) and zirconium oxychloride (*б*)

Fig. 3. Dependence of the amount of the M-phase in the zirconia ceramics on hydrothermal exposure for different types of precursors and sintering temperatures for nanopowders calcined at 500 (*a*) and 700°C (*б*)

Fig. 4. Dependence of the amount of M-phase in the zirconia ceramics for different types of precursors and sintering temperatures in the units of $\ln(\ln(1/(1 - X_m))$ vs $\ln t$ coordinates for calcination temperatures 500 (*a*) and 700°C (*б*)

Fig. 5. SEM images of the fractured ceramics sintered at 1350°C from nanopowders obtained from zirconium oxynitrate (*a*) and those sintered at 1550°C from nanopowders obtained from zirconium oxychloride (*б*)

PACS: 81.70.q, 81.40.Jj

Е.Н. Любименко

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ВОДОРОДОУПРУГОСТИ НА ПЛАСТИНЕ ИЗ СПЛАВА α-PdH_n

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 8 апреля 2014 года

Экспериментально исследованы явление водородоупругости и влияние исходного содержания водорода на формоизменение палладиевой пластины при ее дополнительном одностороннем насыщении водородом до состава сплава α-PdH_n при 180 °C. Подтверждено, что формоизменение пластины развивается в два этапа: на первом – пластина весьма быстро достигает максимального изгиба, а на втором (существенно более длительном этапе) – пластина распрямляется практически полностью обратимо. Установлено, что при 180 °C исходное содержание водорода в палладии влияет на величину максимального изгиба, время достижения максимума, кинетику распрямления пластины и величину остаточного стационарного формоизменения. Проанализирована физическая природа полученных экспериментальных закономерностей.

Ключевые слова: водород, система палладий–водород, палладиевая пластина, формоизменение, диффузия, водородные концентрационные напряжения, временной градиентный сплав

Експериментально досліджено явище водневопружності та вплив вихідного вмісту водню на формозмінення паладієвої пластини при її додатковому односторонньому насиченні воднем до складу сплаву α-PdH_n при 180 °C. Підтверджено, що формозмінення пластини розвивається у два етапи: на першому – пластина швидко досягає максимального вигину, а на другому (істотно більш тривалому етапі) – пластина розпрямляється практично повністю зворотно. Встановлено, що при 180 °C початковий вміст водню у паладії впливає на величину максимального вигину пластини, час досягнення максимуму, кінетику розпрямлення пластини та величину залишкового стаціонарного формозмінення. Проаналізовано фізичну природу отриманих експериментальних залежностей.

Ключові слова: водень, система паладій–водень, паладієва пластина, формозмінення, водневі концентраційні напруження, тимчасовий градієнтний сплав, дифузія

Классическим модельным объектом для исследований проблем, возникающих при взаимодействии водорода с металлами, служит система Pd–H, поскольку растворенный в металле водород расширяет кристаллическую

© Е.Н. Любименко, 2014

решетку металла и вызывает появление в металле внутренних напряжений. В неравновесных условиях любые концентрационные неоднородности приводят к возникновению в твердом теле водородных концентрационных (ВК) напряжений. Когда ВК-напряжения не превосходят предела пропорциональности металла и не развивается водородофазовый наклеп в системах Me–H, имеет место явление водородоупругости, при котором все изменения в металлической и водородной подсистемах самосогласованны. Механические проявления водородоупругости фиксируются как обратимые формоизменения (коробление) образца и эффект Горского [2].

В ранее выполненных исследованиях [3–5] были установлены закономерности влияния температуры, давления, скорости подачи водорода в камеру на водородоупругое формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом в интервале температур 100–350°C. В связи с этим представляет интерес систематически экспериментально изучить явление водородоупругости на пластине палладия, исходно насыщенной водородом до сплава α-PdH_n (где n – концентрация водорода в палладии), при увеличении n на $\Delta n = n = \text{const}$ при каждом последующем напуске водорода в камеру. Это открывает дополнительные возможности для накопления информации о закономерностях водородоупругих эффектов в системах палладий–водород.

Цель работы – обобщить результаты экспериментальных исследований водородоупругого формоизменения пластины из чистого палладия и сплава α-PdH_n при ее одностороннем насыщении водородом при 180°C.

Исследуемый образец в виде тонкой пластины размерами 68 × 5.5 × 0.27 mm из чистого (99.98%) палладия был подвергнут отжигу при 700°C в течение 60 min и охлажден с печью. Одну сторону отожженного образца электролитически покрывали медью.

В водородовакуумной установке ВВУ-4 [6], которая состоит из рабочей камеры и обслуживающих ее четырех вспомогательных блоков, образец закрепляли в держатель рабочей камеры одним торцом так, чтобы вверху была сторона образца с медным покрытием. Рабочая часть образца после закрепления составила 60 mm. Для снятия остаточных напряжений закрепленный образец подвергали низкотемпературному вакуумному отжигу непосредственно в рабочей камере: его медленно нагревали до 240°C со скоростью 3 K/min и затем охлаждали с печью.

Эксперименты проводили в следующем порядке. Образец медленно (3 K/min) нагревали до 180°C и выдерживали при этой температуре 20 min. После этого в изотермических условиях в рабочую камеру подавали диффузионно-очищенный водород до заданного давления, таким образом насыщая пластину до состава сплава α-PdH_n, выдерживали в этих условиях до тех пор, пока пластина вернется в исходное состояние, и повторно насыщали водородом. От начала подачи водорода ($t = 0$) с помощью катетометра и видеокамеры Samsung записывали изменения стрелы прогиба образца через квар-

цевое окно в рабочей камере. Видеозаписи затем анализировали в программе Sony Vegas кадр за кадром, что позволило получить зависимость стрелы прогиба образца от времени. Ошибка измерения положения свободного конца пластины составляла ±0.03 mm.

В соответствии с поставленной задачей влияние исходно растворенного водорода на формоизменение палладиевой пластины было изучено при температуре 180°C. На рис. 1 представлены характерные временные зависимости формоизменения палладиевой пластины, которую насыщали три раза до состава сплава α-PdH_n (где n – концентрация водорода, которую в палладии в трех опытах каждый раз увеличивали на 0.0092 H/Pd). Результаты этих экспериментов приведены в таблице.

На рис. 1 приведена экспериментальная кривая *1* изменения величины стрелы прогиба пластины во времени при конечном давлении подаваемого водорода 0.0145 MPa при насыщении чистого палладия до состава сплава α-$PdH_{0.0092}$. Как видим, формоизменение пластины осуществлялось в два временных этапа. На первом этапе пластина быстро изгибалась, причем уже непосредственно в процессе открытия вентиля на установке при скорости подачи водорода 0.0053 MPa/s в рабочую камеру. При этом в момент достижения заданного давления P_{H_2} = 0.0145 MPa (t = 2.7 s) изгиб пластины уже достиг экспериментально заметной величины. В последующем при постоянном давлении водорода P_{H_2} образец продолжал насыщаться водородом и интенсивно изгибаться, и стрела прогиба достигла своего максимума y_{max} = 1.5 mm через промежуток времени $\Delta\tau_{max}$ = 12 s от начала подачи водорода. После достижения максимального изгиба (кривая *1*, точка *f*), т.е. в начале второго этапа пластина первоначально в течение 16 s (рис. 1, кривая *1*, интервал *f*–*g*)

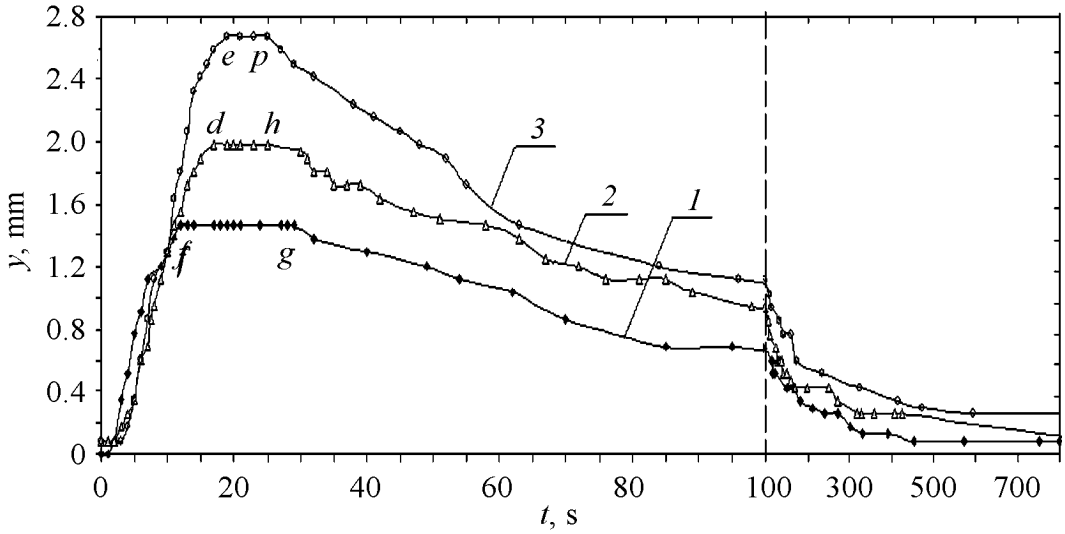


Рис. 1. Временная зависимость формоизменения палладиевой пластины при 180°C при насыщении чистого палладия (*1*) и сплавов α-$PdH_{0.0092}$ (*2*) и α-$PdH_{0.0184}$ (3) при увеличении концентрации водорода на Δn = 0.0092 H/Pd

Таблица

Влияние концентрации водорода в палладии на характеристики формоизменения пластины

№ эксперимента	Материал	P_{H_2}	ΔP_{H_2}	n, H/Pd	t, s	v, 10^3 MPa/s	y_{max}	y_{min}	Δt_{max}	Δt_{min}	Δt_d
		MPa					mm		s		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Pd	0	0.0145	0.0092	2.7	5.3	1.55	0.08	12	452	350
2	α-$PdH_{0.0092}$	0.046	0.0315	0.0184	8.5	3.7	1.98	0.08	17	900	340
3	α-$PdH_{0.0184}$	0.09	0.044	0.0278	7.2	5.9	2.66	0.25	19	600	300
4	Pd	0	0.09	0.0278	7.6	11.86	3.82	0.18	30	1100	300

Примечание. P_{H_2} – давление водорода, подаваемое в камеру; ΔP_{H_2} – изменение давления водорода; t – время напуска водорода в камеру; v – скорость напуска водорода; y_{max}, y_{min} – соответственно максимальное и остаточное формоизменение; t_{max} – время достижения максимального формоизменения; t_{min} – время, через которое образец выходит в стационарное состояние; t_d – время дополнительной выдержки образца в стационарном состоянии; n – содержание водорода в палладии.

«удерживала» максимальный изгиб. На втором, более длительном этапе, чем первый, образец стал медленно закономерно распрямляться, что свидетельствовало о постепенном уменьшении напряжений в образце в результате выравнивания градиента концентрации водорода по сечению образца. Через 452 s от начала эксперимента было достигнуто стационарное состояние (y_{min} = = 0.08 mm), которое в последующем в течение 350 s до завершения эксперимента оставалось неизменным. Подчеркнем, что y_{min} составляет примерно 5% от величины максимального изгиба y_{max} = 1.55 mm.

Во второй части эксперимента (рис. 1, кривая *2*) по описанной выше методике сплав α-$PdH_{0.0092}$ насыщали до состава α-$PdH_{0.0184}$, когда давление водорода в рабочей камере установки ВВУ-4 было увеличено от 0.0145 до 0.046 MPa при скорости подачи водорода $v = 3.7 \cdot 10^{-3}$ MPa/s. Увеличение давления водорода не привело к существенному изменению кинетики формоизменения пластины как на первом, так и на втором этапе ее насыщения водородом. Изгиб пластины на первом этапе развивался, как и при насыщении пластины из чистого палладия (рис. 1, кривая *1*). После окончания напуска изгиб продолжал увеличиваться, и через 17 s от начала подачи водорода в камеру был достигнут больший максимальный изгиб пластины (y_{max} = = 1.98 mm, отмечен точкой *d* на кривой *2*), чем в первом эксперименте. Второй этап начался с того, что максимальный изгиб удерживался в течение 16 s (рис. 1, интервал *d–h*), далее пластина начала распрямляться. Как видим, пластина распрямлялась, как и в первом эксперименте, с такой же скоростью, однако через 400 s после начала напуска (рис. 1) наблюдается некоторое приостановление распрямления, которое со временем продолжается. Величина конечного стационарного изгиба пластины y_{min} = 0.08 mm была достигнута через 900 s и не изменилась в течение дополнительной выдержки 400 s.

Во время третьего напуска сплав α-$PdH_{0.0184}$ насыщали до состава α-$PdH_{0.0278}$ и давление водорода в рабочей камере установки ВВУ-4 увеличивали от 0.046 до 0.09 MPa за 7.2 s. Его результаты представлены на рис. 1, кривая *3*. Скорость роста давления водорода в этом эксперименте была аналогичная скорости в первом эксперименте и составляла $5.9 \cdot 10^{-3}$ MPa/s. Столь большое увеличение времени напуска водорода в рабочую камеру установки не привело к радикальному изменению кинетики и величины формоизменения пластины как на первом, так и на втором этапах ее насыщения водородом. Первый этап, когда пластина достигает максимального изгиба y_{max} = 2.66 mm (отмечен точкой *e* на кривой *3*), составил теперь 19 s и оказался более длинным, чем в первом и втором экспериментах (рис. 1, кривые *1*, *2*). Однако в начале второго этапа время «удерживания» максимального изгиба стало меньше (рис. 1, интервал *e–p*) и составило 10 s, а через 600 s после начала напуска водорода образец достиг конечного стационарного состояния, и изгиб пластины y_{min} составил 0.25 mm. После выдержки в течение 300 s образец находился в одном положении.

В целом результаты этих экспериментов качественно хорошо согласуются с нашими данными [3], полученными при насыщении пластины палладия, исходно не содержащей водород.

В соответствии с развиваемой в работе [5] феноменологической моделью максимальный изгиб пластины, достигаемый в описанных выше экспериментальных условиях, определяется параметрами сформировавшегося к этому моменту слоя градиентного самолокализованного упругонапряженного когерентного сплава α-PdH_n (слой 1) толщиной h и удлинением Δl. Фактор толщины слоя h сплава α-PdH_n в момент достижения y_{max} определяется коэффициентом диффузии водорода в палладии, который при T = const остается постоянным (удлинение Δl слоя 1, градиентный сплав α-PdH_n), определяется средним содержанием в нем водорода n при данных P_{H_2} и T в момент достижения пластиной максимального изгиба.

Следовательно, можно полагать, что концентрация водорода в слое 1 в момент достижения пластиной максимального изгиба вполне соизмерима с величиной равновесной растворимости водорода в палладии ($n \approx n_0$). Однако рост слоя 1 (α-PdH_n) в этот момент приостанавливается (тормозится) вследствие установления термо-баро-упруго-диффузионного (ТБУД) равновесия и удерживается в течение 10–16 s (рис. 1, кривые *1–3*, наличие площадки). Это макроскопическое проявление ТБУД-равновесия есть равновесие между упругосжатым слоем 1 и упругорастянутым слоем 2 максимально изогнутой пластины.

Возникает вопрос, как изменяются время достижения и установления ТБУД-равновесия и величина максимального изгиба при насыщении *чистой* палладиевой пластины до концентрации водорода в палладии 0.0278 H/Pd при давлении водорода 0.09 MPa и температуре 180°C. Результаты такого эксперимента представлены на рис. 2 и обобщены в таблице, эксперимент № 4.

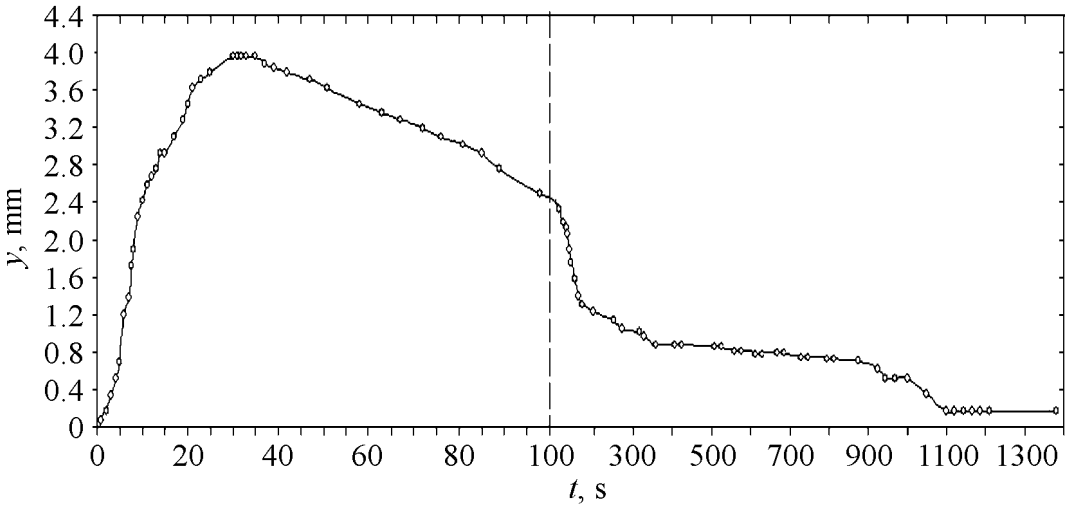


Рис. 2. Временная зависимость при 180°C стрелы прогиба пластины из чистого палладия в процессе насыщения до сплава α-$PdH_{0.027}$ (P_{H_2} = 0.09 MPa)

Как видно из рис. 2, насыщение пластины из чистого палладия до состава сплава α-$PdH_{0.027}$, т.е. при увеличение давления водорода от 0 до 0.09 MPa за 7.56 s, привело к увеличению длительности первого этапа насыщения до 30 s и росту максимального изгиба пластины y_{max} до 3.82 mm по сравнению с третьим насыщением пластины (см. рис. 1, кривая *3*), когда насыщали сплав α-$PdH_{0.0184}$ до состава сплава α-$PdH_{0.027}$. Второй этап начался с того, что время удержания максимального изгиба уменьшилось до 4 s по сравнению с третьим насыщением пластины (рис. 1, кривая *3*), и далее пластина начала распрямляться. Стационарного состояния y_{min} = 0.18 mm пластина достигла за 1100 s, и при дополнительной выдержке в течение 300 s оно не изменилось.

Здесь установление ТБУД-равновесия является результатом действия взаимосвязанных *внутренних* процессов и проявляется как макроскопическое явление – пластина как целое достигает максимального изгиба и удерживается в этом состоянии в течение некоторого времени. Эксперименты показывают (рис. 1, кривые *1–3*), что наличие исходно растворенного водорода в пластине увеличивает длительность ТБУД-равновесия до 10–16 s по сравнению с насыщением пластины из чистого палладия (рис. 2), когда длительность ТБУД-равновесия уменьшается в ~ 4 раза. Необходимо отметить и тот факт, что увеличение содержания водорода на Δn = 0.00929 H/Pd в палладии приводит к уменьшению длительности ТБУД-равновесия (рис. 1, кривые: *1*, интервал *f–g*; *2*, интервал *d–h*; *3*, интервал *e–p*).

ТБУД-равновесие устанавливается вследствие того, что термодинамическая движущая сила (P_{H_2}, T) проникновения водорода в металл продолжает действовать и при необходимости преодолевается путем смены условий и механизма диффузионного транспорта водорода в пластине. В результате слой 2 (палладий) начинает весьма медленно диффузионно насыщаться во-

дородом с эффективным коэффициентом диффузии водорода, много меньшим истинного коэффициента диффузии водорода в палладии ($D^* << D$). Как показывают эксперименты (рис. 1, кривые *1–3*), пластина постепенно распрямляется с весьма малой скоростью (много меньшей скорости изгиба пластины) из-за «работы» сильного ТБУД-торможения ($D^* << D$) и реализации временных ТБУД-равновесий между упругосжатыми и упругорастянутыми слоями пластины [1]. Об этом свидетельствует множество площадок на рис. 1 (кривые *1–3*), на которых величина изгиба со временем не изменяется.

В результате, как мы видим из экспериментальной части работы, распрямление пластины осуществляется до весьма высокой степени обратимости. После достижения стационарного состояния пластина обычно выдерживалась в водороде в течение дополнительного времени (~ 300 s). Однако это не приводило к заметному уменьшению остаточного стационарного состояния (рис. 1) вследствие установления квазистационарного ТБУД-равновесия [1,7] между неоднородным концентрационным полем водорода и полем остаточных упругих ВК-напряжений.

Наличие некоторого стационарного остаточного изгиба на завершающей стадии насыщения пластины водородом (рис. 1, кривые *1–3*; таблица, колонка 10) мы не связываем с необратимой пластической деформацией. В работе [3] показано, что исследуемая палладиевая пластина при механическом нагружении вплоть до стрелы прогиба $y_{\max} \leq 3$–3.5 mm претерпевает изгибы гарантированно в пределах упругих свойств металла для чистого палладия. Если рассматривать изгибы в данной работе, то они осуществляются в упругой области, так как стрела прогиба $y_{\max} \leq 2.6$–3.8 mm. Следовательно, можно полагать, что в условиях наших экспериментов пластина не подвергалась пластической деформации и внутренние ВК-напряжения не превосходили упругих характеристик палладия и ВГ-сплава α-PdH_n.

Результаты этих экспериментов интересны тем, что сильного влияния исходно содержащегося водорода в пластине (т.е. когда можно рассматривать Pd-пластину как состоящую из сплава α-PdH_n) на достигаемый максимальный изгиб не было обнаружено по сравнению с теми, которые наблюдаются при насыщении Pd-пластины, не содержащей водород. Оказалось, что полученные экспериментальные кривые (рис. 1) противоречат эффекту Льюиса [8], который имел место при комнатной температуре, когда влияние восходящей диффузии водорода велико. При дополнительном насыщении водородом пластины из сплава α-PdH_n должно было иметь место перераспределение исходно растворенного водорода под действием возникающего градиента внутренних напряжений по толщине пластины, что приводило бы к более сильным изгибам, чем те, которые мы наблюдали.

Можно предположить, что более заметные эффекты будут проявляться при более низких температурах и при сильном влиянии восходящей диффузии водорода.

Итак, в настоящей работе экспериментально показано, что при дополнительном насыщении пластины из сплава α-PdH_n до малых равновесных концентраций водорода в палладии (в нашем случае до $n \leq 0.03$ H/Pd) исходное содержание водорода в пластине влияет на величину максимального изгиба, время достижения максимума и кинетику распрямления пластины. Однако формоизменение пластины является практически полностью обратимым, а величина остаточного формоизменения увеличивается.

Дальнейшее углубление понимания физических особенностей одностороннего проникновения водорода в палладиевую пластину, претерпевающую формоизменение, требует систематической теоретической и экспериментальной его разработки для совершенствования технологий эксплуатации металлических изделий в водородосодержащих средах.

Выводы

1. Экспериментально изучено формоизменение консольно-закрепленной палладиевой пластины размерами 68 × 5.5 × 0.27 mm (рабочая длина пластины 60 mm) при ее одностороннем насыщении водородом при температуре 180°C и увеличении концентрации водорода в палладии на $\Delta n = 0.00929$ H/Pd при насыщении чистого палладия и сплавов α-$PdH_{0.0092}$, α-$PdH_{0.0184}$. Подтверждено, что формоизменение пластины развивается в два этапа.

2. Установлено, что исходное содержание водорода в палладии влияет на величину максимального изгиба, время достижения максимума, кинетику распрямления пластины и величину остаточного стационарного формоизменения.

3. Экспериментальные результаты работы подтверждают физическую обоснованность феноменологической модели явления индуцированного водородом формоизменения палладиевой пластины, что в момент достижения пластиной максимального изгиба его рост приостанавливается (тормозится) вследствие установления ТБУД-равновесия и удерживается в течение 10–16 s.

Автор выражает благодарность доценту М.В. Гольцовой за помощь в проведении эксперимента и осуществление видеозаписи эксперимента.

1. *V.A. Goltsov*, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopeya Ltd, Donetsk–Coral Gables (2001), p. 3–36.
2. *Водород* в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981).
3. *М.В. Гольцова, Е.Н. Любименко*, ФММ **112**, 393 (2011).
4. *М.В. Гольцова, Е.Н. Любименко*, ФММ **113**, 162 (2012).
5. *М.В. Гольцова, Е.Н. Любименко*, ФММ **113**, 1073 (2012).
6. *В.А. Гольцов*, Физико-химическая механика материалов **45**, № 5, 55 (2009).
7. *Г.И. Жиров*, ФММ **94**, 70 (2002).
8. *F.A. Lewis*, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopeya Ltd, Donetsk–Coral Gables (2001), p. 147.

E.N. Lyubimenko

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE HYDROGEN ELASTICITY PHENOMENON IN THE α-PdH_n ALLOY PLATE

The phenomenon of hydrogen elasticity and the effect of the hydrogen initial content on the palladium plate form-changing upon one-side additional saturation with hydrogen up to the composition of the α-PdH_n alloy at 180°C were studied experimentally. The experiments confirmed that the form-changing of the plate proceeds in two stages. At the first stage, the plate quickly reaches the maximum bending. And at the second stage that is significantly longer, the plate reversibly straightens almost completely. It was found that hydrogen contained initially in palladium impacts on the value of the maximum bending, on the time to achieve maximum bending, on the kinetics and magnitude of the residual stationary form-changing. The physical nature of the established experimental laws was analyzed.

Keywords: hydrogen, palladium–hydrogen system, palladium plate, form-change, diffusion, hydrogen concentration stresses, temporary gradient alloy

Fig. 1. Time dependence of the form-changing of palladium plate at 180°C for saturation of pure palladium (*1*) and alloys α-$PdH_{0.0092}$ (*2*) and α-$PdH_{0.0184}$ (*3*) at an increase in the hydrogen concentration Δn = 0.0092 H/Pd

Fig. 2. Time dependence of the bending deflection of the plate of pure palladium in the course of saturation to α-$PdH_{0.027}$ (P_{H_2} = 0.09 MPa) at 180°C

PACS: 81.40.–z

Ю.Н. Подрезов, О.М. Иванова

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАРТЕНСИТНОГО СПЛАВА Ti_3Sn ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина

Статья поступила в редакцию 17 марта 2014 года

Исследовано сверхупругое резиноподобное поведение сплава на основе интерметаллида Ti_3Sn. Сплав демонстрирует чрезвычайно низкое (3 GPa) значение модуля упругости, эффективный модуль возрастает при увеличении усилия, что связывается с исчерпанием источников структурных перестроек, обусловленных переориентацией двойников. Сверхмелкая двойниковая структура размером 10–20 nm наблюдалась методом TEM в недеформированном состоянии. Предварительная пластическая деформация приводит к формированию структуры, в которой наблюдаются как двойники, так и отдельные дислокации.

Ключевые слова: мартенситное превращение, псевдоупругость, титановые сплавы, динамический механический анализ, механические испытания

Досліджено надпружню резиноподібну поведінку сплаву на основі інтерметаліду Ti_3Sn. Сплав демонструє надзвичайно низьке (3 GPa) значення модуля пружності, ефективний модуль зростає при збільшенні зусилля, що пов'язано з вичерпуванням джерел структурних перебудов, зумовлених переорієнтацією двійників. Дрібна двійникова структура розміром 10–20 nm спостерігалась методом TEM в недеформованому стані. Попередня пластична деформація призводить до формування структури, в якій спостерігаються як двійники, так і окремі дислокації.

Ключові слова: мартенситне перетворення, псевдопружність, титанові сплави, динамічний механічний аналіз, механічні випробування

Введение

Интерес к мартенситному превращению (МП) вызван широкими возможностями создания новых материалов и получения принципиально новых свойств. Особенное механическое поведение этих сплавов в области температур МП способствует их успешному применению во многих отраслях народного хозяйства. Уникальная способность восстанавливать форму при изменении температуры, демонстрировать сверхупругое или резиноподобное поведение, изменять форму под действием электрических или магнитных полей сделала эти материалы незаменимыми в элементах конструкций, ко-

© Ю.Н. Подрезов, О.М. Иванова, 2014

торые требуют дистанционного управления. Безусловным лидером среди пользователей сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) является медицина. ЭПФ применяется при восстановлении кровеносных сосудов и желчных протоков, эффекты сверхупругости и резиноподобия – при создании имплантантов для костей и суставов. Низкомодульные материалы используются для лечения вывихов, искривлений позвоночника и зубов.

Дальнейшее развитие этих материалов направлено на расширение спектра функциональных возможностей за счет поиска принципиально новых сплавов и изучения механизмов деформации и разрушения для целенаправленного управления комплексом свойств. Мартенситные титановые сплавы являются одними из наиболее привлекательных материаловедческих объектов. Они сочетают в себе высокую прочность, малый удельный вес, высокую коррозионную стойкость, хорошую биосовместимость и, кроме того, относительно дешевы. Среди титановых соединений и интерметаллидных фаз, претерпевающих МП, наиболее известны сплавы на основе интерметаллида TiNi, тройного интерметаллида Ti_4Nb_2Al и сплавы системы Ti–Nb.

В наших недавних работах [1–9] были найдены новые сплавы на основе интерметаллида Ti_3Sn, в которых протекает МП. Они демонстрируют необычные сверхупругие свойства и имеют высокую склонность к демпфированию.

Эффекты сверхупругости и резиноподобия наиболее важны при создании имплантантов костей и суставов, поскольку кости имеют модуль упругости 15–30 GPa, их псевдоупругая деформация может достигать 3%. Во многих работах, посвященных созданию суперэластичных материалов, различают два типа псевдоупругости, связанных с мартенситным превращением: 1) суперэластичность, связанная с МП, индуцированным внешним напряжением, которая наблюдается при температурах выше температуры МП; 2) псевдоупругость, обусловленная переориентацией двойников, которая наблюдается при температурах ниже температуры МП [10–14]. Последний вид псевдоупругости известен также как резиноподобное поведение.

При первом типе сверхупругости во время нагружения происходит индуцированное напряжениями МП, а во время разгружения мартенсит превращается обратно в аустенит. Последнее превращение термоактивированное: суперэластичность наблюдается, когда фаза аустенита термодинамически стабильна. Такое механическое поведение присуще сплавам на основе никелида титана и большинству сплавов системы титан–ниобий.

В работе [15] результаты анализа механического поведения сплавов системы Ti–Nb на начальном участке нагружения обобщены в виде схемы (рис. 1).

Обращает внимание наличие нескольких областей обратимой деформации: сначала наблюдается обычная упругая деформация, при определенном нагружении индуцируется МП и проявляется связанная с ним сверхупругость и, наконец, на последнем участке, когда мартенситный механизм псевдоупругости исчерпывается, опять имеет место классическая упругая деформация.

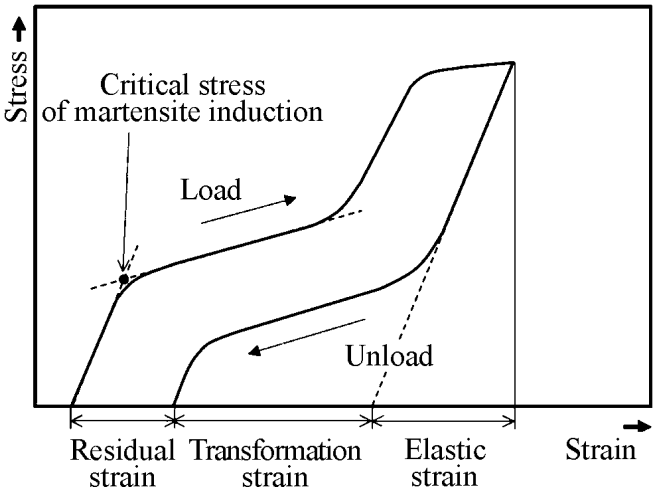


Рис. 1. Схема псевдоупругого участка кривой нагружения [15]

Следует отметить некоторую неоднозначность в определении механических свойств таких материалов. Например, в исследованном в работе [15] сплаве 75Ti–25Nb суммарная упругая деформация на границе текучести достигает 3% при напряжении 300 MPa. Исходя из этого модуль упругости, рассчитанный как отношение предела текучести к суммарной упругой деформации, равен 10 GPa. В то же время из-за присутствия начального упругого участка деформации модуль упругости, определенный стандартными механическими испытаниями (динамическим методом или малыми статическими нагружениями), равен 70 GPa. В работе [16] приведена обобщенная информация об упругом поведении наиболее распространенных сплавов систем титан–ниобий и титан–никель. Вследствие описанных выше особенностей их механического поведения все эти сплавы, тестированные по стандартным методикам, демонстрируют модуль упругости на уровне 80–50 GPa.

Механическое поведение второй группы мартенситных сплавов, которые отличаются резиноподобием, существенно иное. В работе Оцуки [17] отмечается, что резиноподобное восстановление деформации происходит при температурах ниже температуры начала прямого МП в фазе мартенсита. Такое поведение связывают с обратимым движением границы между двойниками и процессом переориентации двойников. В наших предыдущих работах [1,4,6,7,9] установлено, что сплав на основе Ti_3Sn и нестехиометрический интерметаллид $Ti_{75.5}Sn_{24}$ претерпевают фазовое превращение при 315 K. Предполагается, что механизм сверхупругости этого сплава относится ко второй группе.

Целью роботы является исследование особенностей сверхупругого поведения сплавов на основе интерметаллида Ti_3Sn под действием внешнего давления.

Методика эксперимента

Интерметаллид $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$ выплавлялся электродуговым способом из чистых (99.99 at.%) компонентов Ti и Sn в атмосфере аргона, очищенного

титановым геттером, с использованием нерасходуемого титанового электрода. Каждый слиток переворачивали и переплавляли три раза для обеспечения химической однородности. Механические испытания на сжатие проводили на машине CERAMTEST со скоростью $3{\cdot}10^{-4}$ s^{-1}. Для прецизионного исследования механического поведения были проведены испытания образцов на сжатие по специальной методике с использованием тензорезисторов Kyowa DPM-752, которые крепятся непосредственно на боковой поверхности образца. Такая методика позволяет с большой точностью анализировать упругий участок нагружения и начальные стадии пластической деформации. Для испытаний использовали прямоугольные образцы диаметром 3 mm и длиной 6 mm. Исследования методом TEM проводили на электронном микроскопе JEM 100 CX. Образцы готовили методом электрополирования с использованием электролита состава, ml: $HClO_4$ – 40, $C_4H_{11}OH$ – 240, CH_3OH – 400.

Результаты экспериментов

На рис. 2 приведен фрагмент диаграммы нагружения нестехиометрического интерметаллида $Ti_{75.5}Sn_{24}$, полученного по описанной методике. Из диаграммы видно, что этот сплав демонстрирует чрезвычайно низкое (3 GPa) значение модуля упругости с самого начала нагружения. Более того, эффективный модуль возрастает при увеличении нагружения. Такой характер кривой проявляется в случаях, когда постепенно исчерпывается источник структурных перестроек, которые отвечают за сверхупругое поведение.

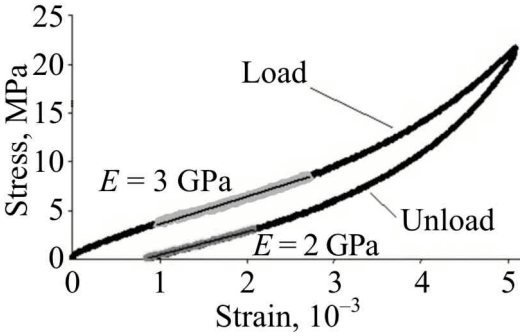


Рис. 2. Фрагмент диаграммы нагружения нестехиометрического интерметаллида $Ti_{75.5}Sn_{24}$

Характерной особенностью диаграммы является присутствие гистерезиса: вначале нагружение спадает быстрее, но потом его спад замедляется и эффективный модуль упругости при разгружении становится меньше, чем при нагружении (2 GPa). Отметим, что при повторном нагружении гистерезис исчезает, т.е. имеет место эффект «тренировки», характерный для большинства материалов с термоупругим превращением. В приведенном эксперименте нагружение образца происходило до напряжения 25 MPa, что ниже предела текучести σ_y = 60 MPa, поэтому небольшая остаточная деформация связана не с пластической деформацией, а с неполным восстановлением структуры упругих дефектов.

На обычных диаграммах переход от упругого (линейного) участка нагружения к неупругому сопровождается резким уменьшением скорости нагружения. При отсутствии эффекта сверхупругости точка перехода от линейной стадии к нелинейной трактуется как предел текучести. В случае сверхупругости обратимая деформация может проявляться и при нагружении материала выше точки перегиба (как, например, на рис. 1). Поэтому деформация, которая соответствует предельной псевдоупругой деформации, для этих материалов определяется путем построения диаграмм нагрузка–разгрузка, а предел текучести трактуется как минимальное напряжение, выше которого наблюдается необратимая деформация.

На рис. 3 приведены диаграммы нагрузка–разгрузка для микрокристаллического нестехиометрического интерметаллида $Ti_{75.5}Sn_{24}$, продеформированного до разных степеней деформации. Нагружение образца до напряжений ниже точки перегиба с последующим разгружением ведет к полному восстановлению формы. Максимальное значение псевдоупругости в точке перегиба достигает 1.5%. Увеличение напряжения за точку перегиба ведет к появлению остаточной деформации после разгрузки образца. Таким образом, точка перегиба соответствует началу пластической деформации, а напряжение в этой точке – пределу текучести материала.

Наложение псевдоупругих участков кривых, полученных после разной пластической деформации (рис. 4), демонстрирует их тождественность. Это свидетельствует о едином характере структурных перестроек в области псевдоупругости независимо от степени предварительной пластической деформации (см. рис. 3).

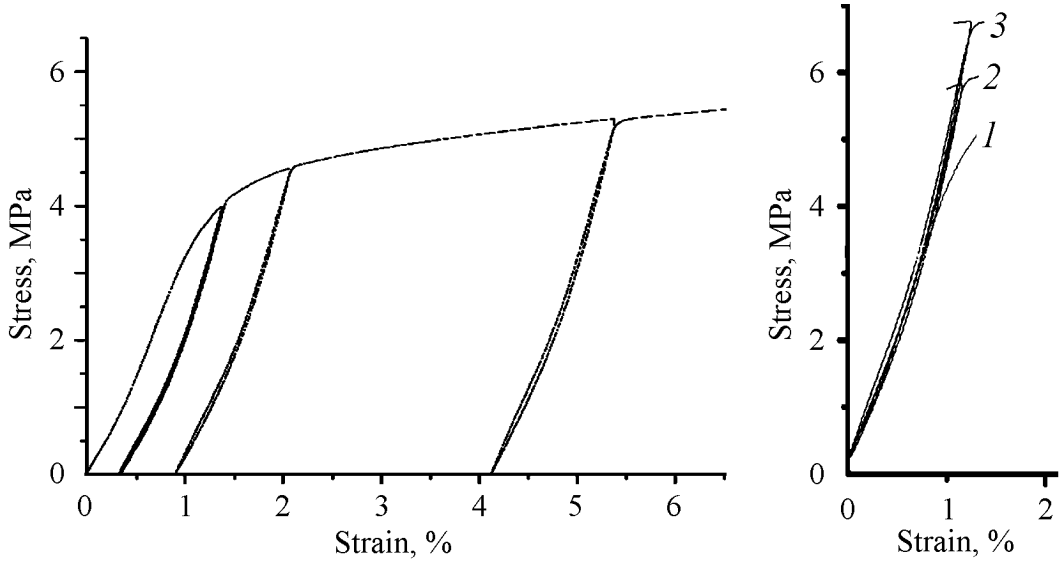


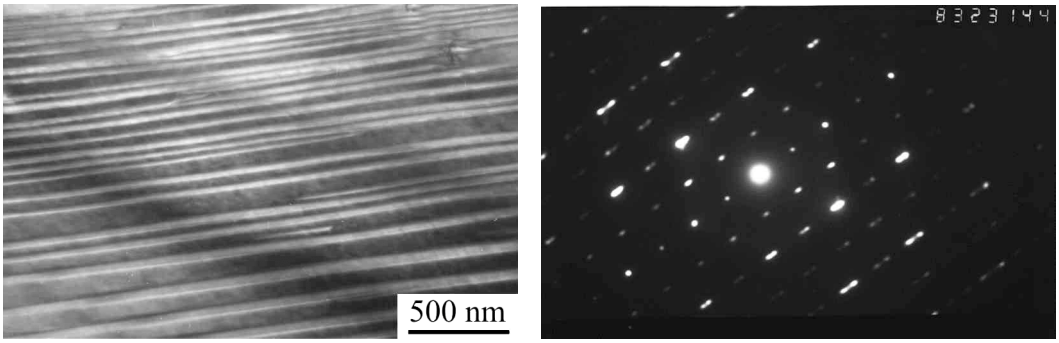
Рис. 3. Результаты циклических испытаний на сжатие материала $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$

Рис. 4. Псевдоупругая часть кривых нагружения мелкокристаллического сплава $Ti_{75.5}Sn_{24}$, продеформированного сжатием до разной степени пластической деформации, %: *1* – 0.2, *2* – 1, *3* – 4

Наблюдаемые кривые нагружения сплавов $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$ отличаются от псевдоупругих кривых, характерных для материалов с индуцированным напряжением МП (см. рис. 1). Однако они аналогичны кривым, наблюдаемым для материалов, проявляющих псевдоупругость, обусловленную обратимым двойникованием [10–14]. Учитывая сходство кривых нагружения, гистерезис при циклировании и тот факт, что материалы на основе интерметаллида Ti_3Sn демонстрируют псевдоупругость при температурах ниже температуры МП, мы считаем, что причиной псевдоупругости в этих сплавах может быть переориентация двойников.

Результаты электронно-микроскопического анализа показывают, что двойники в исследованных сплавах формируются в результате термоупругого превращения и существуют в материале еще до начала нагружения. Светлопольное изображение двойников и соответствующая электронограмма приведены на рис. 5. Плотность двойников тем выше, чем больше размер зерна в материале. В нестехиометрическом интерметаллиде с размером зерна 200 μm возникает сверхмелкая двойниковая структура. Переход из одной двойниковой плоскости в другую происходит на расстоянии 10–20 nm (рис. 5,*а*).

Электронограмма, приведенная на рис. 5,*б*, демонстрирует характерные тяжи, которые свидетельствуют о наличии двойников.



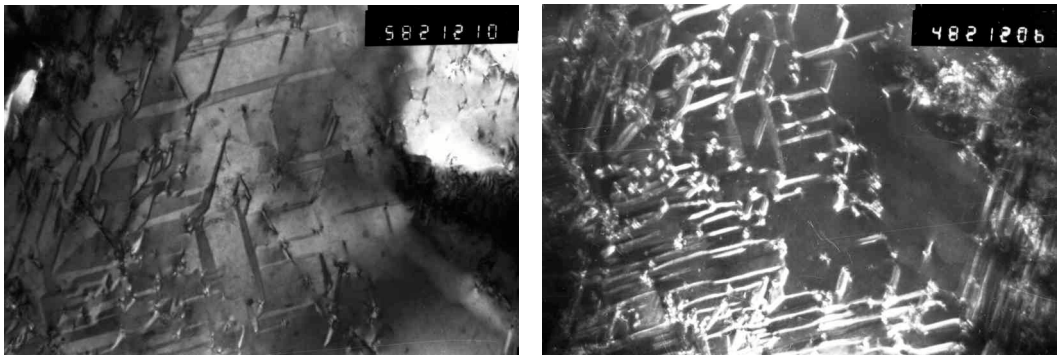
а *б*

Рис. 5. Светлопольное изображение двойников в нестехиометрическом интерметаллиде $Ti_{75.5}Sn_{24}$ (*а*) и соответствующая электронограмма (*б*)

Чрезвычайно высокая плотность двойников является причиной аномально-низкого модуля упругости, поскольку в выражение для расчета деформации по двойниковому механизму входит количество двойников [18]. Высокая плотность двойников влияет также на концентрацию напряжений возле границы зерна. Используя для анализа структурной чувствительности предела текучести классический эстафетный механизм, следует учитывать не только длину дислокационно-двойникового скопления, но и плотность двойников, концентрирующихся у границы. Вследствие этого в уравнении Холла–Петча показатель степени меняется с классического –0.5 на –1 [18]. Существование высокой концентрации напряжения в области границы ведет к

значительному понижению предела текучести. В литом сплаве $Ti_{75.5}Sn_{24}$ с размером зерна 200 μm значение предела текучести составляет 60 MPa, что в 10 раз меньше, чем у интерметаллидов с решеткой $D0_{19}$, не претерпевающих мартенситное превращение [2].

Механизм перехода от упругой деформации к пластической и закономерности формирования предела текучести изучали с использованием электронно-микроскопического анализа. Для исследований деформированной структуры из образцов на сжатие изготавливали фольги по методике, где одним из этапов приготовления образцов является электролитическое травление. Наличие трещин существенно усложняет получение качественного объекта для электронно-микроскопических наблюдений. Поэтому качественные изображения были получены только на нестехиометрическом образце на сжатие 4.3% (рис. 6).



а *б*

Рис. 6. Микроструктура нестехиометрического интерметаллида Ti_3Sn, деформированного сжатием на 4.3%: *а* – светлое поле, *б* – темное поле [2]

Результаты исследований свидетельствуют о том, что в процессе деформации интерметаллида Ti_3Sn активизируется как двойниковый, так и дислокационный механизмы пластической деформации. Пластическая деформация начинается по более легкому двойниковому механизму. Однако при достаточно малых степенях деформации двойников этот механизм постепенно дополняется дислокационным. Двойники и дислокации хорошо видны и в светлопольном (рис. 6,*а*), и в темнопольном (рис. 6,*б*) изображениях.

Таким образом, предварительная пластическая деформация нестехиометрического интерметаллида Ti_3Sn приводит к формированию структуры, в которой наблюдаются сверхмелкие двойники и отдельные дислокации. Появление дислокаций в структуре объясняется увеличением деформационного упрочнения с возрастанием деформации. Во время деформационного упрочнения происходит разблокирование дислокационных источников. Важно, что наличие дислокаций не влияет на характер сверхупругого поведения материала при его разгружении и при повторном нагружении после пластической деформации (см. рис. 4).

Выводы

1. Мартенситные сплавы на основе интерметаллида Ti_3Sn при приложении давления проявляют эффект сверхупругости по резиноподобному механизму. Сплав $Ti_{75.5}Sn_{24}$ демонстрирует чрезвычайно низкое (3 GPa) значение модуля упругости с самого начала нагружения. Эффективный модуль возрастает при увеличении усилия, что характерно для материалов, у которых постепенно исчерпывается источник структурных перестроек.

2. Физическая причина сверхупругости этих сплавов связана с переориентацией двойников. Двойники в исследованных сплавах формируются вследствие термоупругого превращения и существуют в материале еще до начала нагружения. В нестехиометрическом интерметаллиде с размером зерна 200 μm возникает сверхмелкая двойниковая структура. Переход из одной двойниковой плоскости в другую происходит на расстоянии 10–20 nm.

3. Предварительная пластическая деформация нестехиометрического интерметаллида Ti_3Sn приводит к формированию структуры, в которой наблюдаются как сверхмелкие двойники, так и отдельные дислокации. Наличие дислокаций не влияет на характер сверхупругого поведения материала при его разгружении и при повторном нагружении после пластической деформации.

1. *O.V. Vdovychenko, M.V. Bulanova, V.Yu. Fartushna, A.A. Shcheretsky*, Scripta Mater. **62**, 758 (2010).
2. *И.Ю. Окунь, А.В. Котко, С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Я.И. Евич, Ю.В. Фартушная, М.В. Буланова*, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ НАН Украины, Киев (2007), вып. 14, с. 12–20.
3. *М.В. Буланова, Ю.М. Подрезов, Ю.В. Фартушна, М.В. Ремез, А.В. Котко*, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ НАН Украины, Киев (2010), вып. 17, с. 72–82.
4. *О.М. Іванова, М.В. Буланова, М.В. Карпець, Ю.М. Подрезов, Ю.В. Фартушна*, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ НАН Украины, Киев (2012), вып. 18, с. 51–59.
5. *О.М. Іванова, Ю.М. Подрезов, О.А. Щерецький*, в зб.: Наукові нотатки, Луцьк (2013), вип. 41, ч. 1, с. 99–105.
6. *O. Ivanova, M. Karpets, A.R. Yavari, K. Georgarakis, Yu. Podrezov*, J. Alloys Compounds **582**, 360 (2014).
7. *Ю.М. Подрезов, О.М. Іванова, М.В. Буланова., О.А. Щерецький*, в зб.: Матеріали для роботи в екстремальних умовах, ІФФ НТУУ «КПІ», Київ (2012), с. 171–175.
8. *О.В. Вдовиченко, Ю.Н. Подрезов, М.В. Буланова, Ю.В. Фартушная*, в сб.: Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины, Киев (2013), вып. 22, с. 81–86.
9. *Ю.М. Подрезов, О.М. Іванова, М.В. Буланова, О.А. Щерецький*, Металознавство та обробка металів № 1, 3 (2014).
10. *P. Laheurte, A. Eberhardt, M.J. Philippe*, Mater. Sci. Eng. **A396**, 223 (2005).

11. *Q. Tian, J. Wu*, Mater. Sci. Eng. **A325**, 249 (2002).
12. *Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, H. Hosoda*, Intermetallics **18**, 2275 (2010).
13. *Yinong Liu*, *Hong Xiang*, J. Alloys Compounds **270**, 154 (1998).
14. *H.Y. Yasuda, T. Nakajima, Y. Umakoshi*, Scripta Mater. **55**, 859 (2006).
15. *H.Y. Kim, H. Satoru, J.I. Kim, H. Hosoda, and S. Miyazaki*, Materials Transactions **45**, 2443 (2004).
16. *M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia*, Prog. Mater. Sci. **54**, 397 (2009).
17. *K. Otsuka, X. Ren*, Prog. Mater. Sci. **50**, 511 (2005).
18. *V.F. Moiseev, V.I. Trefilov*, Phys. Status. Solidi **18**, 881 (1966).

Yu.N. Podrezov, O.M. Ivanova

PECULIARITIES OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF THE Ti_3Sn MARTENSITIC ALLOY UNDER PRESSURE

The pseudoelastic behavior of the Ti_3Sn based alloy has been studied. The alloy shows extremely low apparent Young's modulus of about 3 GPa which increases with increasing of stress. The dependence was considered to be related to the exhaustion of the twins rearrangements. Fine twin's structure of about 10–20 nm was observed by TEM in the non-deformed material. The preliminary plastic deformation results in formation of the structure containing both single dislocations and twins.

Keywords: martensitic transformation, pseudoelasticity, titanium alloys, dynamic mechanical analysis, mechanical tests

Fig. 1. Scheme of the pseudoelastic region of the load curve [15]

Fig. 2. Fragment of the load diagram of the non-stochiometric intermetallic alloy of $Ti_{75.5}Sn_{24}$

Fig. 3. Results of cyclic compression tests of $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$

Fig. 4. Pseudoelastic region of the load curves of fine $Ti_{75.5}Sn_{24}$ compressed up to different degrees of plastic strain, %: *1* – 0.2, *2* – 1, *3* – 4

Fig. 5. Bright-field image of twins in the non-stochiometric intermetallic $Ti_{75.5}Sn_{24}$ (*a*) and the related electron diffraction pattern (*б*)

Fig. 6. Microstructure of the non-stochiometric intermetallic Ti_3Sn compressed by 4.3%: *a* – bright field, *б* – dark field [2]

PACS: 81.40.Pq, 64.60.My

Н.Б. Эфрос[1], Л.Г. Коршунов[2], Б.М. Эфрос[1], В.Ю. Дмитренко[1], В.Н. Варюхин[1]

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ МАРТЕНСИТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ АБРАЗИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И ТРЕНИИ СКОЛЬЖЕНИЯ

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

[2]Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

Статья поступила в редакцию 7 октября 2014 года

Исследована износостойкость азотсодержащих (0.12–0.25 mass% N) сплавов мартенситного класса Х17Н2А0.12, Х14А0.12, Х15Г4А0.25 и стали 20Х13 (0.19 mass% C) при трении скольжения и абразивном воздействии. Установлено, что азотистый мартенсит обладает меньшим сопротивлением различным видам изнашивания (адгезионному, абразивному, окислительному, тепловому), а также более низкой твердостью и способностью к деформационному упрочнению при трении по сравнению с углеродистым мартенситом стали 20Х13.

Ключевые слова: азотистые мартенситные сплавы, адгезионное и абразивное изнашивание, трибологические свойства

Досліджено зносостійкість азотовмістних (0.12–0.25 mass% N) сплавів мартенситного класу Х17Н2А0.12, Х14А0.12, Х15Г4А0.25 і сталі 20Х13 (0.19 mass% C) при терті ковзання й абразивному впливі. Встановлено, що азотистий мартенсит має менший опір різним видам зношування (адгезійному, абразивному, окислювальному, тепловому), а також більш низькою твердістю та здатністю до деформаційного зміцнення при терті порівняно з вуглецевим мартенситом сталі 20Х13.

Ключові слова: азотисті мартенситні сплави, адгезійне й абразивне зношування, трибологічні властивості

Введение

В последнее время возрос интерес к использованию азота в качестве легирующего элемента, обеспечивающего сплавам и сталям различного класса повышенный комплекс физико-механических свойств [1]. Наиболее широкое применение получили азотсодержащие нержавеющие аустенитные спла-

© Н.Б. Эфрос, Л.Г. Коршунов, Б.М. Эфрос, В.Ю. Дмитренко, В.Н. Варюхин, 2014

вы [1–3]. Однако азот используется и для легирования сплавов с мартенситной основой (высокохромистых нержавеющих, быстрорежущих, штамповых), частично или полностью заменяя в них углерод [1,4]. Хотя азот как элемент внедрения считается аналогом углерода, нередко отмечается более эффективное влияние азота на различные свойства металлов и сплавов с ОЦК-структурой. В частности, азот, находящийся в твердом растворе, сильнее упрочняет феррит [5]. По сравнению с углеродом азот обладает значительно большей максимальной растворимостью в α-фазе (~ 0.10 mass%), меньшей энергией активации миграции внедренных атомов и повышенной скоростью диффузии (при температуре ниже 400°C) [6,7]. Вследствие этого азот весьма активно участвует в деформационном старении α-фазы [8].

При исследовании релаксационных явлений в углеродистых и азотистых высокохромистых сталях установлено, что последние характеризуются повышенным количеством атомов внедрения на дислокациях и более высокой устойчивостью атмосфер Коттрелла при отжиге [1]. По данным Ф. Пикеринга [9], азот эффективнее увеличивает предел текучести отожженных мартенситных сталей типа Х12, нежели углерод. Азотистые сплавы (0.16–0.32% N) с мартенситной структурой (12% Cr; 5% Mn) и структурой метастабильного аустенита (9.6–12.8% Cr; 8.1–10.4% Mn) обладают повышенным сопротивлением абразивному изнашиванию по сравнению с углеродсодержащими сталями типа 1Х18Н9Т, 40ХГН, 10Х13 [10].

Имеются сведения о различном поведении азота и углерода при низкотемпературном старении и отпуске мартенсита. В частности, на ранних стадиях старения атомы азота подвергаются локальному упорядочению, в то время как атомы углерода образуют кластеры [11]. Важными особенностями распада азотистого мартенсита при высокотемпературном отпуске являются меньший размер и повышенная температурная устойчивость выделяющихся нитридных (карбонитридных) частиц по сравнению с карбидными, что обеспечивает азотистым сталям больший упрочняющий эффект при вторичном твердении в сочетании с более высокими теплостойкостью и ударной вязкостью [9,4].

В этой связи значительный научный и практический интерес представляет исследование прочностных и трибологических свойств азотсодержащих мартенситных сталей (в сравнении с углеродсодержащими сталями такого же типа), в которых элемент внедрения находится как в твердом растворе, так и в составе выделившихся при отпуске частиц второй фазы. Целью настоящей работы является изучение износостойкости и структуры поверхностного слоя высокохромистых мартенситных сталей, содержащих 0.14–0.22% N, при абразивном воздействии и трении скольжения.

Материалы и методики исследования

Материалами исследования служили азотсодержащие стали на основе Х17Н2, Х13 и Х14Г4, химический состав которых приведен в табл. 1. Для

сопоставления использовали углеродсодержащую сталь 20Х13 промышленной плавки. Сталь Х17Н2А0.14 выплавляли в печи Таммана с графитовым нагревателем, а стали Х13А0.14 и Х14Г4А0.22 – методом индукционного переплава шихты в атмосфере азота при давлении 1.0–1.5 atm. Азот вводили в стали с азотированными феррохромом и марганцем. После выплавки слитки массой 0.5 kg (сталь Х17Н2А0.14) и 10 kg (стали Х13А0.14 и Х14Г4А0.22) подвергали горячей механической обработке (ковке). Из прутков сечением 10 × 10 mm изготавливали образцы размером 7 × 7 × 20 mm для испытаний на трение и изнашивание. Образцы всех сталей закаливали в воде от 1050°C (выдержка 15 min) и отпускали при различных температурах (100–700°C) в течение 2 h.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей

Марка стали	Содержание элементов, mass%				
	C	N	Cr	Mn	Ni
Х17Н2А0.14	0.03	0.14	17.0	≤ 0.05	2.1
Х13А0.14	0.03	0.14	12.6	≤ 0.05	≤ 0.5
Х14Г4А0.22	0.05	0.22	14.5	4.1	≤ 0.5
20Х13	0.19	≤ 0.02	14.0	≤ 0.8	≤ 0.6

Испытания на абразивную износостойкость проводили при скольжении торцевой поверхности (7 × 7 mm) образцов по закрепленному абразиву – шлифовальной бумаге марки 14А16НМ (корунд зернистостью 160 μm). Средняя скорость скольжения при возвратно-поступательном движении образца составляла 0.15 m/s, нормальная нагрузка – 49 N, путь трения – 17.6 m, длина рабочего хода образца – 0.1 m, величина поперечного смещения за один двойной ход образца – 1.2 mm. Абразивную износостойкость ε определяли как отношение потери массы армко-железа к потере массы испытуемого материала по результатам двух параллельных испытаний.

Испытания в условиях трения скольжения проводили на лабораторных установках по схеме палец–диск и палец–пластина в паре со сталью Х12М твердостью 62–65 HRC. Испытания осуществляли на воздухе без смазки при нагрузках 108 N (схема палец–диск) и 294 N (схема палец–пластина). При испытаниях по схеме палец–диск скорость скольжения изменяли в интервале 0.10–1.93 m/s. При трении по схеме палец–пластина средняя скорость скольжения составляла 0.07 m/s, длина рабочего хода образца (при его возвратно-поступательном движении) – 0.04 m. Время испытания составляло 30–40 min. Интенсивность изнашивания образцов рассчитывали по формуле $Ih = Q/\rho LS$, где Q – потери массы образца, g; ρ – плотность материала, g/cm^3; L – путь трения, cm; S – геометрическая площадь контакта, cm^2.

Структуру сталей исследовали металлографическим, рентгеновским и электронно-микроскопическим методами [12,3].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

После закалки от 1050°C азотистые стали Х17Н2А0.14, Х13А0.14 и Х14Г4А0.22 имеют однофазную структуру пакетного реечного мартенсита, подобную структуре мартенсита закаленной углеродсодержащей хромистой стали 20Х13. Во всех исследованных образцах рентгеновским методом (с ошибкой 5 vol.%) не было обнаружено остаточного аустенита.

Обращает на себя внимание различный характер изменения твердости и абразивной износостойкости от температуры отпуска высокохромистых сталей, содержащих азот и углерод. Все изученные азотистые стали характеризуются практически неизменными уровнями твердости и износостойкости в широком интервале температур низкого и среднего отпусков. После отпуска при температурах 400–550°C у сталей Х17Н2А0.14, Х13А0.14 и Х14Г4А0.22 отмечается заметный рост твердости (на 3–5 $HRC_э$) и абразивной износостойкости, связанный с дисперсионным твердением мартенсита в результате выделения из него нитридов (карбонитридов) хрома Me(C,N) и Me_2(C,N) [5,9,13]. Обусловленный вторичным твердением рост износостойкости для всех рассматриваемых азотистых сталей составляет 14–17% и, следовательно, сравнительно мало зависит от изменения содержания в стали азота (в пределах 0.14–0.22%), а также хрома, марганца и никеля.

Увеличение содержания азота от 0.14 до 0.22% в сталях с 13–14% хрома сопровождается повышением уровня износостойкости и твердости во всем исследованном диапазоне температур отпуска. Азотистая сталь Х13А0.14 уступает по величине износостойкости стали Х17Н2А0.14 при отсутствии преимущества последней в величине твердости. Этот результат может быть следствием положительного влияния никеля на вязкость мартенсита [9]. Известно, что при равной твердости износостойкость металлических материалов во многом определяется вязкостью, способностью к большим пластическим деформациям при контактном нагружении [14].

У стали 20Х13 в отличие от сталей с азотом максимальные уровни износостойкости и твердости наблюдаются непосредственно после закалки, а также после закалки и низкого (100–200°C) отпуска. После указанных термообработок сталь 20Х13 с концентрацией углерода 0.13% значительно превосходит в твердости (до 12 HRC) и износостойкости (до 38%) сталь Х13А0.14 с содержанием 0.14% N и 0.03% C. В закаленном и низкоотпущенном состояниях сталь 20Х13 имеет преимущество в твердости и абразивной износостойкости даже перед сталью Х14Г4А0.22, содержащей 0.22% N, 0.05% C и 4.1% Mn, который может оказать положительное влияние на прочность мартенсита [9]. При температурах отпуска 450–440°C происходит вторичный рост износостойкости стали 20Х13, обусловленный дисперсионным упрочнением мартенсита карбидными частицами типа $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 [6,9]. После отпуска при 300–400°C и в области температур вторичного твердения азотистая сталь Х14Г4А0.22 характеризуется более высоким сопротивлением абразивному изнашиванию по сравнению со сталью 20Х13

(при равных уровнях твердости сталей). При повышении температуры отпуска более 500–550°C происходит резкое снижение твердости и износостойкости всех исследуемых сталей, связанное с развитием процессов термического разупрочнения в мартенсите (возврата), а также увеличением частиц упрочняющих фаз [5,9].

Полученные результаты показывают, что у азотистых сталей, а также у стали 20Х13 максимум износостойкости, обусловленный вторичным твердением мартенсита, смещается относительно максимума твердости примерно на 50°C в сторону больших температур отпуска. Это, по-видимому, связано с различием в характере влияния размера упрочняющей фазы (нитридов, карбонитридов, карбидов) на твердость и износостойкость мартенситной структуры. О неадекватном влиянии морфологии частиц упрочняющей фазы на твердость и износостойкость стареющих сталей и сплавов свидетельствуют, например, данные работы [15].

Влияние абразивного воздействия на микротвердость поверхности и ширину рентгеновской линии $(110)_\alpha$ закаленных и отпущенных сталей Х14Г4А0.22 и 20Х13 показало, что азотсодержащие стали в процессе изнашивания упрочняются меньше, чем сталь 20Х13. После закалки, а также после закалки и отпуска при 100–400°C прирост микротвердости на поверхностях изнашивания у сталей Х17Н2А0.14, Х13А0.14 и Х14Г4А0.22 составляет 0.9–1.3 GPa, а у стали 20Х13 – 1.2–1.8 GPa. Кроме того, в результате абразивного воздействия у закаленных, а также у закаленных и отпущенных при 100–500°C сталей Х14Г4А0.22 и 20Х13 отсутствует заметный рост интегральной ширины рентгеновской линии $(110)_\alpha$, характерный для высокоотпущенных (при 600–700°C) сталей. Это можно объяснить протеканием в азотистом и углеродистом мартенсите деформационного динамического старения [12], которое характеризуется уменьшением тетрагональности мартенсита в результате выхода части атомов азота или углерода из кристаллической решетки в примесные атмосферы дислокаций. Связанное с этим процессом уменьшение ширины рентгеновской линии в значительной степени (или полностью) компенсирует рост ширины линии, вызванный увеличением плотности дислокаций вследствие интенсивной пластической деформации при изнашивании.

В табл. 2 показано влияние химического состава и режима отпуска на интенсивность изнашивания, микротвердость и ширину рентгеновской линии $(100)_\alpha$ поверхности закаленных азотистых сталей и стали 20Х13, испытанных при трении в паре со сталью Х12М по схеме палец–пластина. Выбранные условия нагружения (малая скорость скольжения, повышенная нагрузка) способствовали развитию у исследованных сталей преимущественно адгезионного вида изнашивания. Средняя объемная температура в поверхностном слое образцов не превышала 60°C. Величина коэффициента трения сталей находилась в пределах 0.6–0.7 независимо от их химического состава и режима термической обработки.

Таблица 2

Интенсивность изнашивания (*Ih*) и структурные характеристики закаленных от 1050°C и отпущенных сталей Х13А0.14, Х14Г4А0.22 и 20Х13, испытанных при трении без смазки по стали Х12М со средней скоростью скольжения 0.07 m/s и нагрузке 294 N

Марка стали	Температура отпуска, °C	$Ih \times 10^7$	Ширина линии $(110)_\alpha$, min		Микротвердость, GPa		
			до испытания	после испытания	до испытания	после испытания	ΔH
Х13А0.14	Без отпуска	47.5	33	48	4.0	6.4	2.4
	200	103.3	32	47	4.0	6.4	2.4
	500	125.6	31	48	4.4	6.5	2.1
Х14Г4А0.22	Без отпуска	8.3	41	48	4.8	7.1	2.3
	200	8.2	39	47	4.8	7.2	2.4
	500	4.1	40	50	5.1	6.8	1.7
20Х13	Без отпуска	1.7	45	55	5.8	8.8	3.0
	200	1.6	43	52	5.2	8.1	2.9
	500	3.8	39	46	4.7	7.7	3.0

Из табл. 2 следует, что с увеличением содержания азота интенсивность адгезионного изнашивания азотистых сталей резко снижается. Это обусловлено положительным влиянием азота на исходную и эффективную прочность мартенсита. Однако даже при максимальной концентрации азота (0.22% в стали Х14Г4А0.22) уровень износостойкости и микротвердости мартенситной структуры заметно ниже, чем у мартенсита закаленной и низкоотпущенной стали 20Х13. Влияние режима отпуска на сопротивление адгезионному изнашиванию может носить иной характер, чем для случая абразивного изнашивания. Так, у стали Х13А0.14 максимальная износостойкость наблюдается в закаленном состоянии (без отпуска), а низкий (200°C) и особенно высокий (500°C) отпуски значительно снижают сопротивление стали изнашиванию. У стали же Х14Г4А0.22, дополнительно легированной азотом и марганцем, напротив, наибольшая износостойкость при трении скольжения, как и при абразивном воздействии, достигается после отпуска при 500°C. При этом стали Х14Г4А0.22 и 20Х13, подвергнутые вторичному дисперсионному твердению, обладают одинаковыми уровнями износостойкости. Повышенное сопротивление алгезионному изнашиванию неотпущенной стали Х13А0.14, вероятно, объясняется тем, что при адгезионном характере взаимодействия металлических поверхностей процессы пластической деформации протекают значительно интенсивнее, чем при воздействии абразива. Воздействие трения приводит к более существенному росту микротвердости и ширины рентгеновской линии $(100)_\alpha$, нежели абразивное воздействие (см. табл. 2). Это отражает более значительное увеличение плотности дислокаций в поверхностном слое сталей при трении. При пониженном содержании азота в стали механизм твердорастворного упрочнения мартенсита, связанный с присутствием в нем атомов азота и реализуемый в неот-

пущенном состоянии, в условиях адгезионного изнашивания может эффективнее влиять на износостойкость по сравнению с дисперсионным упрочнением нитридами.

Электронно-микроскопическое исследование тонкого (1–5 μm) поверхностного слоя закаленных сталей Х14Г4А0.22 и 20Х13 показало, что при рассматриваемых условиях фрикционного нагружения происходит сильное дробление мартенситных кристаллов, приводящее к образованию ультрадисперсной фрагментированной структуры. Возникновение на поверхностях трения ультрадисперсных структур (УДС) свидетельствует о развитии деформации преимущественно по ротационному механизму – за счет относительного проскальзывания фрагментов рассматриваемой структуры [16]. Азотсодержащая сталь характеризуется более низкой степенью диспергирования и меньшей однородностью структуры поверхностного слоя по сравнению со сталью 20Х13. Размеры фрагментов УДС составляют 15–100 nm у стали Х14Г4А0.22 и 5–50 nm у стали 20Х13. О меньшей разориентировке фрагментов УДС стали Х14Г4А0.22 по сравнению со сталью 20Х13 свидетельствует вид микроэлектронограмм. Ультрадисперсные структуры, подобные структурам на поверхности трения закаленной стали Х14Г4А0.22, наблюдались также на поверхности трения данной стали, подвергнутой закалке с последующим отпуском при 200 или 500°С.

Важно отметить, что УДС, формирующиеся на поверхностях изнашивания азотистых сталей, характеризуются более низким уровнем прочности (микротвердости) и меньшими значениями ширины рентгеновской линии $(110)_\alpha$ (за исключением высокоотпущенного состояния), чем УДС поверхностного слоя стали 20Х13 (см. табл. 2). Возникновение УДС на поверхности азотистых сталей сопровождается также меньшим деформационным упрочнением ΔH материала, чем в случае фрикционного нагружения стали 20Х13.

В табл. 3 представлены значения интенсивности изнашивания азотистых сталей Х13А0.14, Х14Г4А.0.22 и стали 20Х13, подвергнутых различной термической обработке и испытанных при трении по стальному диску в условиях возрастающего фрикционного нагрева их поверхностного слоя, что достигалось увеличением скорости скольжения в диапазоне 0.10–1.93 m/s. Видно, что у закаленных неотпущенных азотсодержащих сталей по мере увеличения скорости скольжения от 0.10 до 0.96 m/s наблюдается снижение интенсивности при общем относительно высоком уровне износостойкости. В данном интервале скоростей скольжения развивается преимущественно окислительный вид изнашивания, характеризующийся образованием устойчивых окисных пленок, которые препятствуют адгезионному взаимодействию стальных поверхностей и тем самым способствуют уменьшению интенсивности изнашивания сталей [17]. Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что в условиях преимущественно окислительного изнашивания структура азотистого мартенсита сталей Х13А0.14 и Х14Г4А0.22 заметно уступает в износостойкости углеродистому мартенситу закаленной неотпущенной стали 20Х13.

Таблица 3

Влияние скорости скольжения на интенсивность изнашивания закаленных от 1050°C и отпущенных сталей Х13А0.14, Х14Г4А0.22 и 20Х13 (трение без смазки по стали Х12М при нагрузке 108 N)

Марка стали	Температура отпуска, °C	Интенсивность изнашивания $Ih \times 10^8$ в зависимости от скорости скольжения, m/s				
		0.10	0.51	0.96	1.31	1.93
Х13А0.14	Без отпуска	5.9	4.3	2.4	25.1	107.4
	200	10.8	6.4	3.2	43.3	100.3
	500	43.6	7.4	9.0	34.6	82.6
Х14Г4А0.22	Без отпуска	5.1	3.4	3.0	35.6	95.6
	200	5.1	1.2	1.9	29.1	145.4
	500	5.4	2.9	2.8	21.4	95.9
20Х13	Без отпуска	0.5	0.7	2.1	14.2	59.4
	200	0.7	0.8	1.1	13.0	55.9
	500	0.4	1.9	0.6	15.7	52.1

Увеличение скорости скольжения от 0.96 до 1.93 m/s приводит к резкому росту интенсивности изнашивания сталей вследствие развития на поверхности процессов теплового схватывания (схватывание II рода). Возникновение данного катастрофического адгезионного изнашивания обусловлено термическим разупрочнением поверхностных слоев сталей в результате их интенсивного фрикционного нагрева [17]. Видно, что в условиях теплового изнашивания закаленные азотсодержащие стали уступают в износостойкости стали 20Х13. Изменение содержания азота в мартенсите не оказывает значительного влияния на сопротивление закаленных неотпущенных сталей как окислительному изнашиванию (при V = 0.10–0.96 m/s), так и тепловому схватыванию (при V = 1.31–1.93 m/s), т.е. на их фрикционную теплостойкость.

Отпуск при 200°C и, особенно, при 500°C, как и в случае испытания по схеме палец–пластина (см. табл. 2), приводит к резкому росту интенсивности изнашивания стали с максимальным содержанием азота (Х13А0.14) в диапазоне скоростей скольжения 0.10–0.96 m/s, благоприятном для развития окислительного изнашивания (см. табл. 3). Максимальные значения интенсивности изнашивания зафиксированы при трении со скоростью 0.10 m/s стали Х13А0.14, отпущенной при 500°C, когда имело место интенсивное адгезионное изнашивание материала при отсутствии заметного фрикционного нагрева (схватывание I рода [17]). Отпуск при 200 и 500°C не оказывает большого влияния на износостойкость сталей Х14Г4А0.22 и 20Х13 при всех исследованных скоростях скольжения (см. табл. 3). Как и в неотпущенном состоянии, сталь Х14Г4А0.22, подвергнутая закалке и отпуску, уступает в износостойкости стали 20Х13 при окислительном и тепловом видах изнашивания.

Проведенные комплексные исследования трибологических и прочностных характеристик азотсодержащих нержавеющих мартенситных сталей в сопоставлении с подобной углеродсодержащей сталью позволяют заключить, что по сравнению с углеродом растворенный в мартенсите азот в ко-

личестве до 0.22% оказывает заметно менее эффективное влияние на сопротивление мартенсита различным видам изнашивания (абразивному, адгезионному, окислительному, тепловому), а также на его прочность (твердость) и способность к дополнительному деформационному упрочнению в процессе фрикционного нагружения.

Полученные результаты расходятся с известными представлениями о характере влияния азота на свойства и структурные характеристики α-мартенсита и феррита. Согласно литературным данным (например, [18,11]) и полученным результатам электронно-микроскопического исследования азотистый мартенсит морфологически подобен углеродистому. Эффективные радиусы атомов азота и углерода в мартенсите близки [19]. Влияние обоих элементов внедрения на создаваемые в решетке α-железа упругие искажения [7], а также на параметр решетки мартенсита [18,19] практически одинаково. В соответствии с экспериментальными данными [20,21] азот и углерод характеризуются приблизительно равной энергией взаимодействия с дислокациями в α-железе. В ряде работ отмечается даже более эффективное блокирующее влияние азота на дислокации в мартенсите [1] и феррите [22,23], следствием чего является более сильное упрочняющее действие растворенного в феррите азота [5]. В работах [10,11] сделан вывод о том, что азот по крайней мере столь же эффективен в упрочнении нелегированного и высокохромистого мартенсита, как и углерод.

Пониженная износостойкость мартенсита азотсодержащих сталей (по сравнению с мартенситом стали 20Х13) обусловлена более низким уровнем твердости азотистого мартенсита и, по-видимому, его меньшей способностью к экстремальной пластической деформации в специфических условиях фрикционного воздействия. То есть азотистый мартенсит выдерживает меньшую величину пластической деформации до разрушения. Об этом свидетельствуют более низкий уровень деформационного упрочнения азотистого мартенсита, существенно меньшие значения микротвердости и ширины рентгеновской линии мартенсита на поверхностях изнашивания азотистых сталей по сравнению с углеродсодержащей сталью (см. табл. 2), а также отсутствие у стали Х14Г4А0.22 столь высокой однородности и дисперсности УДС на поверхности трения, как это наблюдалось у стали 20Х13.

Фактор пониженной пластичности азотистого мартенсита оказывает наименьшее влияние на сопротивление абразивному изнашиванию: преимущество в абразивной износостойкости мартенсита стали 20Х13 перед мартенситом стали Х14Г4А0.22 составляет лишь 8–18%. В гораздо большей степени рассматриваемый фактор проявляется при экстремально высокой пластической деформации поверхностного слоя – в условиях трения скольжения, когда разница в значениях износостойкости закаленных сталей 20Х13 и Х14Г4А0.22 может достигать 5–10 раз (см. табл. 2, 3). При окислительном изнашивании роль пластичности в сопротивлении мартенситной структуры проявляется в наибольшей степени.

Об отрицательном влиянии пониженной пластичности азотистого мартенсита на его износостойкость отчасти свидетельствует также тот факт, что при введении в азотсодержащую мартенситную сталь никеля (сталь Х17Н2А0.14), повышающего пластичность и вязкость стали [9], уровень абразивной износостойкости заметно возрастает.

Заключение

Структура закаленных азотсодержащих (0.14–0.22% N) сталей Х17Н2А0.14, Х13А0.14 и Х14А0.22 подобна структуре низкоуглеродистых хромистых сталей и представляет собой реечный пакетный мартенсит. Азотистый мартенсит (при содержании в нем до 0.22% N) обладает меньшим сопротивлением абразивному, адгезионному, окислительному и тепловому видам изнашивания по сравнению с углеродистым мартенситом стали 20Х13. Это обусловлено более низким уровнем твердости, а также меньшей способностью к интенсивной пластической деформации азотистого мартенсита в условиях фрикционного нагружения. Вследствие пониженной пластичности азотистый мартенсит разрушается при меньших величинах пластической деформации, чем углеродистый мартенсит. Это проявляется в более низком деформационном упрочнении азотистого мартенсита, а также в формировании в тонком (1–5 μm) поверхностном слое стали Х14Г4А0.22 менее однородных и диспергированных УДС, чем на поверхности трения стали 20Х13. Менее эффективное (в сравнении с углеродом) влияние азота на износостойкость сталей в наибольшей степени проявляется при адгезионном и окислительном видах изнашивания, когда преимущество в износостойкости углеродистого мартенсита перед азотистым может достигать 5–10 раз.

Увеличение содержания азота в исследуемых сталях от 0.14 до 0.22% повышает их сопротивление абразивному и адгезионному изнашиванию. Наибольшими твердостью и сопротивлением абразивному изнашиванию азотсодержащие стали обладают в состаренном состоянии – после отпуска при 500–550°C, в то время как сталь 20Х13 имеет максимальную износостойкость после закалки, а также после закалки и низкого (100–200°C) отпуска. После отпуска при 500°C сталь Х14Г4А0.22, упрочненная нитридами (карбонитридами), характеризуется некоторым преимуществом в абразивной износостойкости, одинаковым сопротивлением адгезионному изнашиванию и существенно меньшей износостойкостью при окислительном и тепловом видах изнашивания по сравнению с дисперсионно-упрочненной сталью 20Х13. Азотсодержащая сталь на хромоникелевой основе превосходит в абразивной износостойкости хромистую сталь равной твердости, что, по-видимому, обусловлено положительным влиянием никеля на вязкость мартенсита.

1. *Ц. Рашев*, Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением, Изд.-во Болгарской академии наук, София (1995).
2. *О.А. Банных, В.М. Блинов, И.Л. Пойменов, Г.А. Кувшинов*, Изв. АН СССР. Металлы № 4, 80 (1982).

3. *Л.Г. Коршунов, Ю.Н. Гойхенберг, Н.А. Терещенко*, ФММ **85**, № 5, 137 (1997).
4. *В.Г. Гаврилюк, С.П. Ефименко*, Тр. I Всесоюзной конф. «Высокоазотистые стали», Киев (1990), с. 5.
5. *М.И. Гольдштейн, А.В. Гринь, Э.Э. Блюм, Л.М. Панфилова*, Упрочнение конструкционных сталей нитридами, Металлургия, Москва (1970).
6. *Э.А. Гудремон*, Специальные стали. Т. 2, Металлургия, Москва (1966).
7. *А. Новик, Б. Бери*, Релаксационные явления в кристаллах, Атомиздат, Москва (1975).
8. *А.Х. Коттрелл*, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, Москва (1958).
9. *Ф.Б. Пикеринг*, Физическое металловедение и разработка сталей, Металлургия, Москва (1982).
10. *U.R. Lenel, B.R. Knott*, Metall. Trans. **A18**, 847 (1987).
11. *E.J. Mittemeijer, M. van Rooijen, I. Wierszyllowski, H.C.F. Rozendaal, P.F. Colijn*, Z. Metallkunde **74**, 473 (1983).
12. *Л.Г. Коршунов, А.В. Макаров, В.М. Счастливцев*, ФММ **66**, 948 (1988).
13. *H. Berns, V.A. Duz, R. Ehrhardt*, Z. Metallkunde **88**, 109 (1997).
14. *E. Hornbogen*, Z. Metallkunde **66**, 507 (1975).
15. *K.-H. Zum Gahr*, Z. Metallkunde **68**, 381 (1977).
16. *P. Heilmann, W.A.T. Clark, D.A. Rigney*, Acta Metall. **31**, 1293 (1983).
17. *Н.Л. Голего*, Схватывание в машинах и методы его устранения, Техника, Киев (1965).
18. *T. Bell, W.S. Owen*, J. Iron Steel Inst. **205**, 428 (1967).
19. *Liu Cheng, A. Böttger, Th.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer*, Scripta Metall et Material. **24**, 509 (1990).
20. *М.Е. Блантер, А.И. Сурин, М.С. Блантер*, Взаимодействие между дислокациями и атомами примесей и свойства металлов, Тульский полит. ин-т, Тула (1974), с. 154–159.
21. *В.Г. Гаврилюк*, Распределение углерода в стали, Наукова думка, Киев (1987).
22. *W. Koster, G. Kampschulte*, Arch. Eisenhuttenw. **32**, 809 (1961).
23. *K. Furusawa, K. Tanaka*, J. Japan Inst. Metals **33**, 985 (2001).

N.B. Efros, L.G. Korshunov, B.M. Efros, V.Yu. Dmitrenko, V.N. Varyukhin

WEAR RESISTANCE AND STRUCTURAL MODIFICATION OF THE SURFACE LAYER OF HIGH-CHROMIUM MARTENSITIC ALLOYS UNDER ABRASIVE ACTION AND SLIDING FRICTION

The wear resistance of nitrogenous martensitic alloys X17H2A0.12, X14A0.12, X15G4A0.25 (0.12–0.25 mass% N) and 20X13 steel (0.19 mass% C) was tested under sliding friction and abrasive effect. It was found that the nitrogenous martensite is characterized by lower resistance with respect to different types of wear (adhesive, abrasive, oxidative, thermal one), lower hardness and work-hardenability in the course of friction as compared to the carbon martensitic steel 20X13.

Keywords: nitrogenous martensitic alloys, adhesive and abrasive wear, tribological properties

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

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

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

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

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

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

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

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

Комплектность рукописи

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

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

– классификационный индекс по системе PACS;

– инициалы и фамилии авторов;

– название статьи;

– полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

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

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи *должны быть на английском языке*. В десятичных числах перед десятыми 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, украинском (для граждан Украины) и английском языках* на отдельных страницах.

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

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

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

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

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

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

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

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

– полные имя, отчество и фамилия авторов;

– их служебные адреса и телефоны.

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

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

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

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

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 10.12.2014 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 11.42. Уч.-изд. л. 12.35. Тираж 100 экз. Зак. № 74-06. Цена 20 грн.