

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

1 том 13
2003

Содержание

<i>ЗАРОЧЕНЦЕВ Е.В., ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В.</i> Решеточные свойства кристаллов инертных газов при высоких давлениях и температурах.....	7
<i>GRECHNEV G.E., AHUJA R., ERIKSSON O.</i> Magnetic susceptibility of HCP iron and seismic anisotropy of the Earth's core.....	14
<i>БУТЬКО В.Г., ВОЛОШИН В.А., ГУСЕВ А.А.</i> О возможном изменении валентности редкоземельного иона под влиянием высокого давления.....	19
<i>МОЛЛАЕВ А.Ю., АРСЛАНОВ Р.К., ДАУНОВ М.И., САЙПУЛАЕВА Л.А.</i> Явления переноса и фазовые превращения в диарсениде кадмия–олова при высоком давлении.....	29
<i>EREMEICHENKOVA YU.V., METLOV L.S., MOROZOV A.F.</i> Realistic interatomic potential for MD simulations.....	34
<i>МОЛЛАЕВ А.Ю., САЙПУЛАЕВА Л.А., ИВАНОВ Ю.М.</i> Характеристические точки и параметры фазового превращения при всестороннем сжатии в <i>p</i> -CdTe.....	43

<i>ВАРЮХИН В.Н., МАТРОСОВ Н.И., МЕДВЕДСКАЯ Э.А., СЕННИКОВА Л.Ф., ДУГАДКО А.Б., СПУСКАНЮК А.В.</i> Поведение меди при сдвиговой деформации в дробном режиме.....	48
<i>СТОЛЯРОВ В.В., САЛИМГАРЕЕВ Х.Ш., СОШНИКОВА Е.П., БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., ОРЛОВ Д.В., СЫНКОВ С.Г., РЕШЕТОВ А.Ю.</i> Влияние комбинированной обработки давлением на структуру и свойства титана BT1-0.....	54
<i>КОНСТАНТИНОВА Т.Е., РЮМШИНА Т.А., НОСОЛЕВ И.К., ПИЛИПЕНКО Н.П.</i> Исследование внутреннего трения в титановом сплаве BT22.....	60
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ А.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Влияние деформации на <i>d</i> -электронные состояния центрального иона октаэдрических комплексов сложных молекулярных соединений.....	67
<i>РАССОЛОВ С.Г., ТКАЧ В.И., КАМЕНЕВА В.Ю., ПОПОВ В.В.</i> Зарождение и рост кристаллов α -Fe при линейном нагреве аморфного сплава Fe ₈₅ B ₁₅	75
<i>ДАЦКО О.И., АБРАМОВ В.С.</i> Влияние импульсов слабого магнитного поля на процессы микропластической деформации и деформационного старения.....	84
<i>НАДТОЧИЙ В.А., ЖИХАРЕВ И.В., ГОЛОДЕНКО Н.Н., КИСЕЛЕВ Н.С.</i> Рентгеновские исследования дефектов структуры в приповерхностных слоях монокристаллов германия и кремния, деформированных при 310 К.....	91
<i>ВАРЮХИН В.Н., ДУГАДКО А.Б., МАТРОСОВ Н.И., СПУСКАНЮК В.З., СЕННИКОВА Л.Ф., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., ШЕВЧЕНКО Б.А., МИРОНОВА О.Н.</i> Закономерности упрочнения волокнистых наноматериалов, полученных пакетной гидроэкструзией.....	96
<i>БЕЛОШЕНКО В.А., БЕЛОУСОВ Н.Н., ГЛУЩЕНКО А.В., ДУГАДКО А.Б., МАТРОСОВ Н.И., РЕЗАНОВА В.Г., ЦЕБРЕНКО М.В.</i> Твердофазная ориентация композиционных нитей с ультратонкими полипропиленовыми волокнами.....	106
<i>ШУНДАЛОВ В.А., ШАРАФУТДИНОВ А.В., ЛАТЫШ В.В., МИХАЙЛОВ И.Н., ШЕСТАКОВА Л.О.</i> Развитие технологических методов формирования наноструктуры и высокопрочного состояния в процессах интенсивной пластической деформации.....	113
<i>БЕЛОШЕНКО В.А., МЕДВЕДСКАЯ Э.А., МАТРОСОВ Н.И., СПУСКАНЮК В.З., ШЕВЧЕНКО Б.А., ДУГАДКО А.Б.</i> Деформирующий блок для реализации сдвиговой пластической деформации.....	121
<i>ПОЛИЩУК В.С.</i> Магнитно-абразивная обработка – высокоэффективный метод в машиностроении	127
<i>АЛИМОВ В.І., КРИМОВ В.М., ШТИХНО А.П.</i> Підвищення властивостей швидкорізальних сталей шляхом поверхневої обробки.....	139
<i>БУСОВ В.Л.</i> Акустический метод обратного рассеяния в опытах под нагрузкой и перспективы его развития.....	145
<i>ПОЛЯКОВ П.И., КУЧЕРЕНКО С.С.</i> Закономерности расположения критических линий и точек в изменениях фазовых переходов и свойств магнитных полупроводников	150
К 75-летию Бориса Ивановича БЕРЕСНЕВА.....	157

Contents

<i>ZAROCHENTSEV E.V., TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V.</i> The lattice properties of inertgas crystals under high pressures and temperatures.....	7
<i>GRECHNEV G.E., AHUJA R., ERIKSSON O.</i> Magnetic susceptibility of HCP iron and seismic anisotropy of the Earth's core.....	14
<i>BUT'KO V.G., VOLOSHIN V.A., GUSEV A.A.</i> On a possible change in rare-earth ion valency under high pressure.....	19
<i>MOLLAEV A.YU., ARSLANOV R.K., DAUNOV M.I., SAYPULAEVA L.A.</i> Transfer phenomena and phase transitions in CdSnAs ₂ at high pressure.....	29
<i>EREMEICHENKOVA Yu.V., METLOV L.S., MOROZOV A.F.</i> Realistic interatomic potential for MD simulations.....	34
<i>MOLLAEV A.YU., SAYPULAEVA L.A., IVANOV YU.M.</i> Characteristic points and parameters of phase transition at hydrostatic compression in <i>p</i> -CdTe.....	43
<i>VARYUKHIN V.N., MATROSOV N.I., MEDVEDSKAYA E.A., SENNIKOVA L.F., DUGADKO A.B., SPUSKANYUK A.V.</i> Behaviour of copper under shearing strain in fractional mode.....	48
<i>STOLYAROV V.V., SALIMGAREYEV KH.SH., SOSHNIKOVA E.P., BEYGEL-ZIMER YA.E., ORLOV D.V., SYNKOV S.G., RESHETOV A.YU.</i> Structure and properties of titanium BT1-0 under combined plastic working.....	54
<i>KONSTANTINOVA T.E., RYUMSHINA T.A., NOSOLEV I.K., PILIPENKO N.P.</i> Investigation of internal friction in titanium alloy BT22.....	60

<i>SHELEST V.V., KHRISTOV A.V., LEVCHENKO G.G.</i> Effect of deformation on <i>d</i> -electron states of the central ion in octahedral complexes of molecular compounds.....	67
<i>RASSOLOV S.G., TKATCH V.I., KAMENEVA V.YU., POPOV V.V.</i> Nucleation and growth of α -Fe crystals upon linear heating the Fe ₈₅ B ₁₅ amorphous alloy.....	75
<i>DATSKO O.I., ABRAMOV V.S.</i> Influence of weak magnetic field pulses on microplastic deformation and deformation aging processes.....	84
<i>NADTOCHY V.A., ZHIKHAREV I.V., GOLODENKO N.N., KISELEV N.S.</i> X-ray investigation of structure defects in subsurface layers of germanium and silicon single crystals deformed at 310 K.....	91
<i>VARYUKHIN V.N., DUGADKO A.B., MATROSOV N.I., SPUSKANYUK V.Z., SENNIKOVA L.F., PAVLOVSKAYA E.A., SHEVCHENKO B.A., MIRONOVA O.N.</i> Regularities in the hardening of fibrous nanomaterials produced by packet hydrostatic extrusion.....	96
<i>BELOSHENKO V.A., BELOUSOV N.N., GLUSHCHENKO A.V., DUGADKO A.B., MATROSOV N.I., REZANOVA V.G., TSEBRENKO M.V.</i> Solid-phase orientation of composite filaments with ultrathin polypropylene fibres.....	106
<i>SHUNDALOV V.A., SHARAFUTDINOV A.V., LATYSH V.V., MIKHAILOV I.N., SHESTAKOVA L.O.</i> Development of technological methods for the formation of nanostructure and high-strength state during severe plastic deformation processes.....	113
<i>BELOSHENKO V.A., MEDVEDSKAYA E.A., MATROSOV N.I., SPUSKANYUK V.Z., SHEVCHENKO B.A., DUGADKO A.B.</i> A deforming unit for the shear plastic deformation realization.....	121
<i>POLISHCHUK V.S.</i> Magnetically abrasive treatment as a high-efficient method in machine building.....	127
<i>ALIMOV V.I., KRYMOV V.N., SHTIKHNO A.P.</i> Improvement of high-speed steel properties by surface treatment.....	139
<i>BUSOV V.L.</i> An ultrasonic backward scattering method in experiments under load and its prospects.....	145
<i>POLYAKOV P.I., KUCHERENKO S.S.</i> Regularities in the location of critical lines and points in changes of phase transitions and properties of magnetic semiconductors.....	150
To the 75-th anniversary of Boris Ivanovich BERESNEV.....	151

Зміст

<i>ЗАРОЧЕНЦЕВ Є.В., ТРОЇЦЬКА О.П., ЧАБАНЕНКО В.В.</i> Граткові властивості кристалів інертних газів при високих тисках і температурах.....	7
<i>GRECHNEV G.E., AHUJA R., ERIKSSON O.</i> Magnetic susceptibility of HCP iron and seismic anisotropy of the Earth's core.....	14
<i>БУТЬКО В.Г., ВОЛОШИН В.А., ГУСЄВ О.А.</i> Про можливу зміну валентності рідкісноземельного іона під впливом високого тиску.....	19
<i>МОЛАСЬ А.Ю., АРСЛАНОВ Р.К., ДАУНОВ М.І., САЙПУЛАЄВА Л.А.</i> Явище переносу і фазові перетворення у діарсеніді кадмію-олова при високому тиску.....	29
<i>EREMEICHENKOVA YU.V., METLOV L.S., MOROZOV A.F.</i> Realistic interatomic potential for MD simulations.....	34
<i>МОЛАСЬ А.Ю., САЙПУЛАЄВА Л.А., ІВАНОВ Ю.М.</i> Характеристичні точки і параметри фазового перетворення при всебічному стисненні у p -CdTe.....	43
<i>ВАРЮХІН В.М., МАТРОСОВ М.І., МЕДВЕДСЬКА Е.А., ССНІКОВА Л.Ф., ДУГАДКО О.Б., СПУСКАНЮК О.В.</i> Поведінка міді при зсувній деформації у дрібному режимі.....	48
<i>СТОЛЯРОВ В.В., САЛІМГАРЄЄВ Х.Ш., СОШНІКОВА Е.П., БЕЙГЕЛЬЗІМЕР Я.Ю., ОРЛОВ Д.В., СИНКОВ С.Г., РЕШЕТОВ А.Ю.</i> Вплив комбінованої обробки тиском на структуру і властивості титану VT1-0.....	54
<i>КОНСТАНТИНОВА Т.Є., РЮМШИНА Т.А., НОСОЛЄВ І.К., ПИЛИПЕНКО М.П.</i> Дослідження внутрішнього тертя у титановому сплаві VT22.....	60
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ А.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Вплив деформації на d -електронні стани центрального іона октаедричних комплексів складних молекулярних сполук	67
<i>РАССОЛОВ С.Г., ТКАЧ В.І., КАМЕНЄВА В.Ю., ПОПОВ В.В.</i> Зародження і ріст кристалів α -Fe при лінійному нагріві аморфного сплаву Fe ₈₅ B ₁₅	75

<i>ДАЦКО О.І., АБРАМОВ В.С.</i> Вплив імпульсів слабого магнітного поля на процеси мікропластичної деформації і деформаційного старіння	84
<i>НАДТОЧИЙ В.А., ЖИХАРЄВ І.В., ГОЛОДЕНКО Н.Н., КИСЕЛЬОВ Н.С.</i> Рентгенівське дослідження дефектів структури у приповерхневих шарах монокристалів германію та кремнію, деформованих при 310 К.....	91
<i>ВАРЮХІН В.М., ДУГАДКО О.Б., МАТРОСОВ М.І., СПУСКАНЮК В.З., ССНІКОВА Л.Ф., ПАВЛОВСЬКА Є.А., ШЕВЧЕНКО Б.А., МИРОНОВА О.М.</i> Закономірності упорядкування волокнистих наноматеріалів, отриманих пакетною гідроекструзією.....	96
<i>БЄЛОШЕНКО В.О., БЄЛОУСОВ М.М., ГЛУЩЕНКО А.В., ДУГАДКО О.Б., МАТРОСОВ М.І., РЄЗАНОВА В.Г., ЦЕБРЕНКО М.В.</i> Твердофазна орієнтація композиційних ниток з ультратонкими поліпропіленовими волокнами	106
<i>ШУНДАЛОВ В.А., ШАРАФУТДІНОВ А.В., ЛАТИШ В.В., МИХАЙЛОВ І.Н., ШЕСТАКОВА Л.О.</i> Розвиток технологічних методів формування наноструктури і надміцного стану у процесах інтенсивної пластичної деформації	113
<i>БЄЛОШЕНКО В.О., МЕДВЕДСЬКА Е.А., МАТРОСОВ М.І., СПУСКАНЮК В.З., ШЕВЧЕНКО Б.О., ДУГАДКО О.Б.</i> Деформуючий блок для реалізації зсувної пластичної деформації.....	121
<i>ПОЛІЩУК В.С.</i> Магнітно-абразивна обробка – високоефективний метод в машинобудуванні.....	127
<i>АЛІМОВ В.І., КРИМОВ В.М., ШТИХНО А.П.</i> Підвищення властивостей швидкорізальних сталей шляхом поверхневої обробки.....	139
<i>БУСОВ В.Л.</i> Акустичний метод оберненого розсіяння у дослідях при навантаженнях і перспективи його розвитку.....	145
<i>ПОЛЯКОВ П.І., КУЧЕРЕНКО С.С.</i> Закономірності розташування критичних ліній і точок у змінах фазових переходів та властивостей магнітних напівпровідників.....	150
До 75-річчя Бориса Івановича Береснева.....	151

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

Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко

РЕШЕТОЧНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

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

Даны обзор и анализ наших расчетов решеточных свойств атомарных крио-кристаллов: Ne, Ar, Kr, Xe. Впервые установлено выполнение соотношения Коши при анализе наиболее точного современного эксперимента по измерениям упругих модулей Kr под давлением. Тем самым доказано предположение о центральном характере межатомного взаимодействия, лежащего в основе подавляющего большинства используемых межатомных модельных потенциалов. Указанное соотношение является хорошим тестом для проверки точности измерений упругих модулей.

1. Введение

В настоящее время твердо установлено, что давление является ключевой переменной во многих областях физики. При повышении давления, действующего на твердое тело, межатомные взаимодействия растут и в ряде случаев радикально меняют физические и химические свойства материала. Интервал вновь достигнутых давлений дает возможность увеличить число новых материалов.

В связи с возросшим в последнее время интересом к экспериментальному исследованию свойств твердых тел при высоких давлениях наблюдается возвращение к анализу межатомного потенциала [1–5]. Этим объясняется и повышенный интерес к первопринципным расчетам свойств в основном состоянии (ground-state properties) [1], динамики решетки, термодинамики кристаллов под давлением. Составной частью свойств основного состояния является их зависимость не только от объема, но и от температуры.

Точные расчеты C_{ik} от p и T настолько сложны, что работы [2–3] в этом смысле уникальны. Результаты демонстрируют хорошее согласие с экспериментом, что свидетельствует об адекватности модели. Потенциал отталкивания включает слагаемые всех порядков по интегралам перекрытия и рассчитывается точно. Указанные работы выгодно отличаются от соответствующих расчетов, выполненных с простыми модельными подгоночными потенциалами типа Ленарда–Джонса [1].

Рассматриваются точные соотношения, имеющие место при больших сжатиях, в частности, соотношение Коши для упругих модулей.

Впервые нами установлено выполнение соотношения Коши при анализе наиболее точного современного эксперимента по измерениям упругих модулей Кг под давлением [6]. Тем самым доказано предположение о центральном характере межатомного взаимодействия, лежащего в основе подавляющего большинства используемых межатомных модельных потенциалов. Указанное соотношение является хорошим тестом для проверки точности измерений упругих модулей.

В предыдущих исследованиях (см. [2] и ссылки там) авторами получены следующие результаты, которые использованы в дальнейшем:

- доказаны теоремы, обосновывающие применение кластерного разложения Абаренкова–Антоновой к блоховским функциям;
- в построенном базисе функций Ванье найдено аналитическое выражение для энергии (адиабатического потенциала) кристалла;
- с кластерным разложением (СЕ) построен парный межатомный потенциал, существенная часть которого – короткодействие – вычислена из первых принципов.

В настоящей работе даны обзор и анализ наших расчетов решеточных свойств атомарных кристаллов: Ne, Ar, Кг, Хе. Получены следующие результаты.

2. Результаты и обсуждения

1. Результаты расчета уравнения состояния и модулей B_{ik} , C_{ik} и V_{ik} для кристаллов инертных газов (КИГ) приведены в [2,5] в зависимости от относительного сжатия кристалла в приближении ближайших и вторых соседей.

Модуль всестороннего сжатия хорошо согласуется с экспериментом, особенно при учете СЕ, это согласие сохраняется и при больших сжатиях.

С повышением сжатия модули упругости растут для всех КИГ, за исключением ксенона. Для него наблюдается уменьшение сдвигового модуля B_{33} до нуля в районе $\Delta V/V_0 = 0.7$, что говорит о наличии структурного фазового перехода. Действительно, такой переход был экспериментально обнаружен. Это – переход из промежуточной плотноупакованной в ГПУ-фазу при $P = 0.75$ Mbar непосредственно перед металлизацией, происходящей при $\Delta V/V_0 = 0.7$ (1.5 Mbar).

Рассчитаны модули Бирча B_{ik} криптона в зависимости от давления [2]. Также дан модуль всестороннего сжатия $B = 1/3(B_{11} + 2B_{12})$. Проведено сравнение с экспериментом. Видно, что линейная зависимость $B_{ik}(p)$ и $B(p)$ выдерживается при давлениях вплоть до 10 Mbar. Для упругих модулей B_{12} и B_{44} отмечается выполнение соотношения Коши ($B_{12} - B_{44} = 2p$) с хорошей точностью (см. рис. 1,б) [6].

При малых давлениях (до 20 kbar) рассчитанные уравнение состояния и упругие модули хорошо согласуются с имеющимся экспериментом для всех

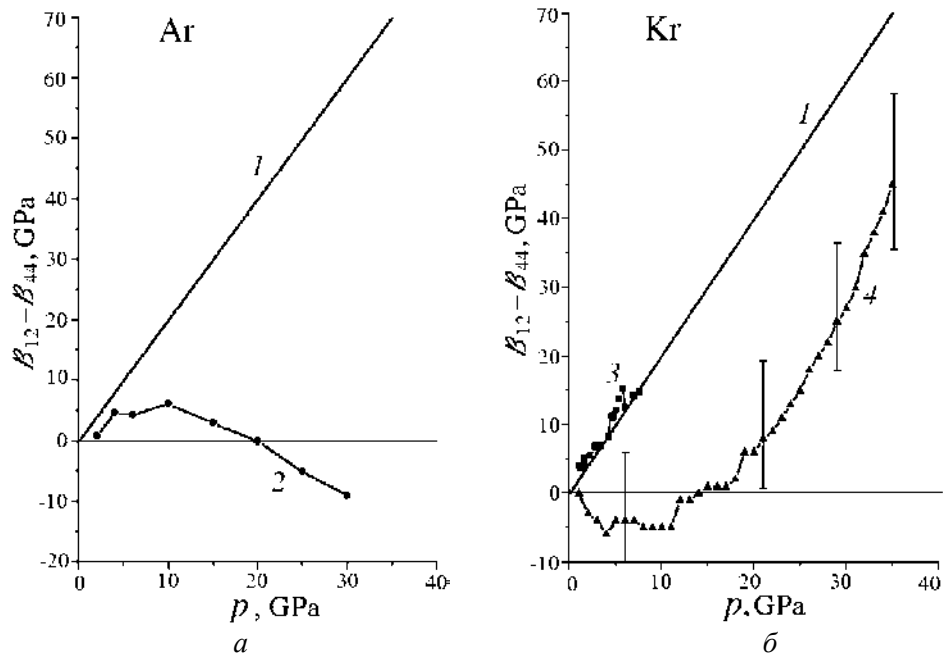


Рис. 1. Соотношение Коши для Ar (а) и Kr (б). Теория – 1; эксперимент: [7] – 2 (●), [6] – 3 (■), [8] – 4 (•). Вертикальными линиями обозначен разброс эксперимента

КИГ. В области мегабарных давлений уравнение состояния, рассчитанное в [5] с нашим межатомным потенциалом, почти линейно в логарифмическом масштабе. При $u = 0.65-0.7$ оно завышено по сравнению с экспериментальным для неона и аргона. Отличие расчетного давления от эксперимента составляет $\sim 50\%$ от экспериментального значения p . Для Xe согласие с экспериментом хорошее: отличие в 7% при $u \sim 0.7$.

2. Результаты вычислений температурных зависимостей упругих постоянных работы [3] показывают, что собственно ангармонические вклады $B_{ij}^*(T)$ важны. При $T = T_m$ они составляют в среднем $60-80\%$. Расчеты $B_{11}(T)$ в первом порядке теории возмущений (ТВ) дают удовлетворительное согласие для Ne, Ar, Kr и Xe. Собственно ангармонический вклад в сдвиговую постоянную $B_{44}(T)$ для всех рассмотренных кристаллов приводит к систематически заниженным величинам $B_{ij}(T)$ при $T = T_m$. По-видимому, для воспроизведения правильной зависимости $B_{44}(T)$ по ТВ необходимо нелинейности учитывать более точно.

Учет ангармонического слагаемого $B_{33}^*(T)$ заметно улучшает описание соответствующей температурной зависимости для кристаллов Ar, Kr, Xe (см. таблицу).

Для Ne значения B_{ik}^{zp} слишком малы по сравнению с ΔB_{ik}^{st} , более того,

Таблица

Относительное отклонение δ вычисленных величин $\Delta\Omega(T)/\Omega_0$, $B_{11}(T)$, $B_{33}(T)$, $B_{44}(T)$, $\alpha(T)$ и $p^*(\Omega_0, T)$ от экспериментальных значений при высоких температурах

Величина	δ , %			
	Ne	Ar	Kr	Xe
T	20	80	110	160
B_{11}	7	9	5	6
B_{11}^{qh}	1	9	3	8
$\Delta\Omega/\Omega_0$	24	19	21	31
$(\Delta\Omega/\Omega_0)_{qh}$	45	18	18	15
T_m	24.6	83.8	115.8	161
B_{44}	38	27	46	50
B_{44}^{qh}	3	2	6	13
B_{33}	50	12	2	11
B_{33}^{qh}	17	36	50	52
α	18	30	40	50
α_{qh}	35	26	22	21
p^*	32	11	18	9

$B_{44}^{zp} < 0$, поэтому увеличение на 56% параметра β для кристалла Ne с помощью функции

$$f(x) = A \exp[-\beta(x-1)], \quad x = R/R_m$$

обуславливает необходимые положительные статические вклады в B_{44} , B_{11} , B_{33} . Но наблюдаемое чрезмерное увеличение параметра β (β приближается к α – показателю экспоненты, аппроксимирующей отталкивание V_{sr}) приводит к завышенным значениям по сравнению с экспериментальными B_{33} на 32% при $p = 0$ и объемной упругой постоянной B_{11} на 33% при $p = 20 \cdot 10^8$ Па. Близость параметров β и α указывает на то, что учет хартри-фоковских корреляций во втором порядке по интегралам перекрытия S^2 для Ne является недостаточным. Другими словами, адекватный потенциал Ne должен содержать добавочный член ΔV_{sr} той же природы, что и V_{sr} .

Для кристалла Ar небольшое (на 5%) увеличение параметра β является достаточным для компенсации ΔB_{ik}^{st} , вызванного уменьшением параметра A . В итоге модуль B_{44} оказывается меньше своего экспериментального значения всего на 5%.

Таким образом, последовательно разработанные и примененные модели межатомного взаимодействия в кристаллах Ne, Ar, Kr и Xe дают удовлетворительные приближения для описания их упругих свойств как при $T = p = 0$, так и при конечных температурах и давлениях.

Применение кластерного разложения в этой задаче оказалось несущественным и неэффективным, поскольку при $p = 0$ влияние кластерного разложения легко маскируется незначительным варьированием подгоночных параметров межатомного потенциала.

3. Количественное исследование всей совокупности термодинамических свойств (см. таблицу) позволяет сделать ряд выводов.

У кристаллов Ar, Kr и Xe при низких температурах (от 0 до 20 К) на температурной зависимости $\gamma(T)$ имеется «ступенька», вполне аналогичная «ступеньке» в случае щелочных металлов. Эта «ступенька» связана с аномальным возрастанием микроскопического параметра Грюнайзена низлежащих ветвей фононного спектра. Для КИГ это поперечная ветвь в направлении [111]. В Ne эта «ступенька» растянута на весь интервал от 0 до T_m .

Теоретические значения $\gamma(T)$ согласуются с экспериментом с точностью 30–50% во всех кристаллах. Учитывая, что тепловое расширение, определяемое микроскопическими параметрами Грюнайзена, как показано в [4], гораздо лучше согласуется с экспериментом, необходимы дополнительные уточняющие экспериментальные исследования $\gamma(T)$.

Первый порядок теории возмущений по ангармоничности вполне пригоден для описания теплового расширения при температурах от 0 до $\sim 1/2 T_m$ (за исключением, возможно, Ne). Это подтверждает наш вывод [3] о том, что температурные ангармонизмы в рассмотренных кристаллах имеют обычный порядок величины и слабы. Что касается Ne, то экспериментальные измерения объема с повышением температуры и коэффициента теплового расширения также нуждаются, на наш взгляд, в проверке, поскольку и наше описание, и описание Рейсленда идут выше эксперимента.

Подстановка в формулы первого порядка ТВ изменения объема в зависимости от температуры (квазигармоническое приближение) существенно улучшает описание теплового расширения при высоких температурах (см. таблицу). Вклад собственных ангармонизмов в тепловое расширение, взятый как разность между квазигармонической кривой и экспериментальной, отрицателен и составляет приблизительно половину квазигармонического вклада. Возможно, определенную роль в тепловом расширении играют вакансии, но этот вопрос не исследовался.

3. Выводы

Общий подход к построению адиабатического потенциала E ряда Ne–Xe позволяет выяснить наиболее важные взаимодействия в них, т.е. структуру межатомных потенциалов. Обоснованная достаточно точная форма адиабатического потенциала получена в предположении парного межатомного взаимодействия, но может быть обобщена на случай для n -атомного взаимодействия. Для кристалла Ne в короткодействующем потенциале отталкивания требуется включение в адиабатический потенциал слагаемых высших порядков по интегралам перекрытия. Для остальных кристаллов ряда в короткодействующем потенциале достаточно ограничиться квадратичным приближением по интегралам перекрытия. Таким образом, развитая теория позволяет вычислить короткодействующий потенциал отталкивания индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe без каких-либо подгоночных или вариационных параметров.

С другой стороны, разумно введенные параметры теории (A , C и β) при условии аналитически выведенной функциональной зависимости дальностойствующего и перекрестного потенциалов позволяют обойтись без громоздких расчетов трехчастичных сил, квадрупольного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов вследствие колебания решетки. Хотя перечисленные взаимодействия в кристалле принципиально важны, они не играют решающей роли при формировании атомных свойств КИГ. Выбор параметров потенциалов из условий совпадения с экспериментальными значениями энергии связи и сдвиговой упругой постоянной C_{44} , вычисленных с экспериментальной постоянной решетки при $p = 0$, благодаря адекватной форме потенциала каждого кристалла обеспечивает хорошее согласие при $T = 0$ с экспериментом, во-первых, спектра частот $\omega_\lambda(\mathbf{k})$ и, во-вторых, кривых $p(\Omega)$ и $B_{ij}(\Omega)$, в отличие от простых потенциалов.

В настоящей работе исследованы четыре модели межатомного взаимодействия в КИГ. Показано, что М3 для Ag, Kr, Xe и модель М4 для Ne являются адекватными моделями, основаны на ясных физических принципах, содержат четко сформулированные приближения и удовлетворительно описывают статические, динамические свойства при конечных давлениях и температурах.

4. Заключение

В заключение сформулируем, на что следует обратить внимание при экспериментальных и теоретических исследованиях решеточных свойств кристаллов при высоких температурах и давлениях.

1. Из сравнения экспериментов [6] и [7] (см. рис. 1) видно, что измерение упругих модулей очень чувствительно к методике и начальным условиям.

2. Важна правильная интерпретация типов измеряемых упругих модулей.

3. При больших давлениях очень важно опираться на соотношение Коши $C_{\alpha\beta\gamma\delta} - C_{\alpha\gamma\beta\delta} = 0$, которое должно выполняться точно в элементарных кристаллах.

4. Роль точности определения уравнения состояния возрастает с повышением давления.

5. Следует обратить внимание на межатомный потенциал, особенно при больших сжатиях.

1. *D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley*, Phys. Rev. **B61**, 8753 (2000).
2. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **11**, ¹ 4, 7 (2001).
3. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **12**, № 2, 13 (2002).
4. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **12**, № 3, 7 (2002).
5. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2001).
6. *H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki*, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
7. *M. Grimsditch, P. Loubeyre, A. Polian*, Phys. Rev. **B33**, 7192 (1986).
8. *A. Polian, J.V. Desson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans*, Phys. Rev. **B39**, 1332 (1989).

E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko

THE LATTICE PROPERTIES OF INERT-GAS CRYSTALS UNDER HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES

A review and an analysis of our calculations of the lattice properties for monatomic crystals of Ne, Ar, Kr, Xe are given. At the analysis of the most accurate at present experiment on measuring the elastic moduli for Kr under pressure, the Cauchy condition was found to be satisfied. Thus, it has been proved that the interatomic interaction, being the basis for an overwhelming majority of the model interatomic potentials, is of central character. The mentioned condition is a good test for checking the measurements of the elastic moduli for accuracy.

Fig. 1. Cauchy condition for Ar (\ddot{a}) and Kr (\acute{a}). Theory – I ; experiment: [7] – 2 (●), [6] – 3 (■), [8] – 4 (•). The vertical lines stand for spread in the experiment

PACS: 75.10.Lp, 75.20.-g, 91.25.Ey, 91.35.Cb

G.E. Grechnev¹, R. Ahuja², O. Eriksson²

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF HCP IRON
AND SEISMIC ANISOTROPY OF THE EARTH'S CORE

¹B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy
of Sciences of Ukraine
47 Lenin Ave., Kharkov, 61103, Ukraine

²Department of Physics, University of Uppsala
S-75121 Uppsala, Sweden

The seismic anisotropy of the Earth was proposed to be due to a preferred orientation of HCP iron crystals that constitutes the dominating element in the core. The suggested mechanism involves the anisotropy of the magnetic susceptibility χ of HCP iron, and it is argued that if χ is sufficiently anisotropic, a preferential orientation of the HCP crystals may occur. We have calculated ab initio χ and the anisotropy energy of HCP iron for pressures and temperatures corresponding to the Earth's inner core conditions. Our calculations demonstrate that χ is smaller when the field is along the c-axis of HCP iron. Hence, a toroidal magnetic field is shown to orient HCP Fe with c-axis along the north-south direction, and combined with the data on elastic constants this explains the seismic anisotropy.

It has been suggested [1], as an alternative to contending mechanisms of seismic anisotropy in the Earth's core [2–4], that this anisotropy results from the preferred orientation in an aggregate of magnetically anisotropic iron crystals. Such a mechanism assumes that magnetic field, generated in the outer core, aligns iron crystals in the inner core, provided the crystals possess HCP structure and an anisotropic magnetic susceptibility, χ . Although there is little doubt that the inner core consists of HCP Fe, the validity of the proposed mechanism is much dependent on the unknown anisotropy of χ in HCP Fe. Also, the assumed anisotropy of χ may have a pronounced effect on geometry of the geomagnetic field (called the far sided effect [5,6]) and the dynamics of the core.

Ab initio calculations [2,7–10] and experimental studies [11,12] have confirmed the stability of the HCP ground state of iron at high pressures. The calculations, however, have not provided a value of χ and its anisotropy for the inner core. The experimental study of magnetic properties of iron, compressed in a diamond anvil cell up to 17 GPa at temperatures about 260°C (i.e. far below the Earth's core conditions), suggests [13] that HCP Fe is paramagnetic with χ ranging from 0.15 to 0.001 (in SI units), but little information may be drawn from this

study whether or not the magnetic explanation for the seismic anisotropy is correct. First principles calculations have shown a reliability in calculating the susceptibility of metals [14,15] and an avenue to verify the magnetic model is to study χ of HCP Fe theoretically at the Earth's core conditions, which is the purpose of the present investigation.

Our calculations are performed using a full-potential linear muffin-tin orbital method (FPLMTO) [16] within the local spin density approximation. The details of the method are given elsewhere [9,15,16], and here we touch upon only the principal features of the present implementation. Only HCP structure and volume are input parameters to the calculations, and the corresponding pressures are taken from molecular dynamic simulations [10]. All relativistic effects, including spin-orbit coupling, were included in the calculations. Under the Earth's core pressure the conduction electrons are pushed closer to the nuclei with a consequent increase of the kinetic energy. Therefore, the relativistic effects can be of considerable significance even for «light» elements, like Fe. The effect of an external magnetic field, \mathbf{B} , was taken into account self-consistently by means of the Zeeman operator, $\mathbf{B}(2\mathbf{s} + \mathbf{l})$ (\mathbf{s} is the spin operator and \mathbf{l} the orbital angular momentum operator), which has been incorporated in the Hamiltonian for calculations of field-induced spin and orbital magnetic moments [14,15]. The integration over the Brillouin zone was performed using the special points sampling and with Fermi-Dirac distribution corresponding to a number of temperatures up to the estimated Earth's inner core temperature of 6000 K. The basis set included the 3s and 3p orbitals as well as the 4s, 4p, and 3d orbitals within a single, fully hybridizing, energy panel. The calculated total energies and magnetic moments were well converged with respect to all parameters involved, such as k -space sampling and basis set truncation. The components of magnetic susceptibility, χ_{\parallel} and χ_{\perp} , were derived from the magnetic moments obtained in an external field of 10 T, applied parallel and perpendicular to the [0001] direction, respectively. By this way the corresponding volume magnetization can be evaluated, and the ratio between the magnetization and the field strength is the paramagnetic susceptibility. In the relevant range of magnetic fields, the calculated χ appeared to be field independent. The diamagnetic contributions coming from core and conduction electrons are usually assumed to be negligible for transition metals, in comparison to the large paramagnetic contribution to χ . Although the diamagnetism of conduction electrons could contribute to the total anisotropy at low temperatures, this contribution was found to decrease rapidly at elevated temperatures [17,18].

In order to verify the accuracy of our method, we compared experimental and theoretical χ of transition metals that form in the HCP crystal structure at ambient conditions. The experimental anisotropy [17], $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, is reproduced for all studied elements, namely, the calculated $\Delta\chi$ is positive in Ti, Zr, and Hf (group IVA), but $\Delta\chi$ is negative in Ru and Os (group VIIIA). As is seen in Table 1, the absolute values of $\Delta\chi$ are also in agreement with experiment, with allowance made for the observed [17] strong temperature dependence of $\Delta\chi$.

The results of our calculations show that Fe does not spontaneously order magnetically at conditions of the Earth's core, and a small magnetic moment develops only in the presence of a magnetic field. The field-induced moments were calcu

Table 1

Anisotropy of the magnetic susceptibility, $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$,
of HCP transition metals (in SI volume units)*

Metal	$\Delta\chi \cdot 10^6$	
	theory	experiment [17]
Ti	4.8	6
Zr	5.5	10
Hf	5.2	9
Fe	-5.2	–
Ru	-4.6	-5
Os	-3.4	-4

*The experimental data and our calculations for Ti, Zr, Hf, Ru, and Os correspond to ambient pressure and $T = 1000$ K. The calculated anisotropy of HCP Fe, corresponds to the Earth's inner core conditions ($P = 350$ GPa, $T = 6000$ K).

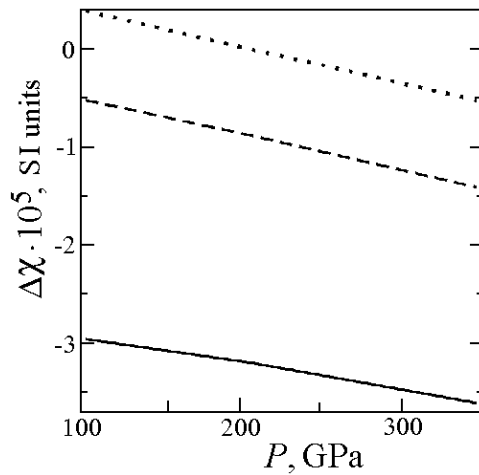


Fig. 1. Pressure dependence of the magnetic susceptibility anisotropy of HCP iron. The solid, dashed, and dotted lines correspond to the temperatures 0, 3000, and 6000 K, respectively

lated for a number of volumes, corresponding to pressures from 20 to 350 GPa where the HCP phase is stable [2,8,10], and the c/a axial ratio is taken equal to 1.59 [8,9]. The spin contribution to χ appeared to be somewhat less than the orbital contribution ($\chi_{\text{spin}} = 0.7\chi_{\text{orb}}$ at pressures about 300 GPa). The averaged value of the susceptibility of HCP Fe, $\langle\chi\rangle = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$, is found to be ranging from $3 \cdot 10^{-4}$ ($P = 350$ GPa) to $5 \cdot 10^{-4}$ SI units ($P = 20$ GPa), which is consistent with the experimental estimations of χ under lower pressures [13] ($P = 17$ GPa). As can be expected, the anisotropy of χ in HCP Fe comes from the orbital contribution. The calculated pressure and temperature dependence of $\Delta\chi$ of HCP Fe is presented in Fig. 1. As is clear from this figure, $\Delta\chi$ is less than 0 at pressures

above 200 GPa, i.e. the susceptibility is the largest when the field is perpendicular to the c -axis. Thus, our calculations give $\Delta\chi$ that is of opposite sign to what Karato assumed [1]. The exact pressure at the Earth's core is somewhat uncertain, but as Fig. 1 shows, $\Delta\chi$ does not change sign and is not substantially modified at pres-

tures higher than 200 GPa. Our results in Fig. 1 would seem to show that the model of a strong toroidal field is inapplicable for explaining the seismic anisotropy of the Earth's core. However, it was recently pointed out [4] that the anisotropy of the elastic constants is of opposite sign to what Karato assumed. Therefore, if the correct value of the anisotropy of χ is accounted for, then the c -axis of HCP iron would be parallel to the north-south direction, subject to the condition that the toroidal field is stronger than the poloidal field. It should be noted that the magnitude of $\Delta\chi$ is ten times smaller than what Karato assumed, and one may argue that the anisotropy is not sufficiently strong to orient the HCP iron grains. In order to critically evaluate this we quote the result of [1], based on energetic grounds, that the criterion for the magnetic effect to be operational is that the ratio β of magnetic anisotropy energy to thermal energy is larger than one, which can be expressed as [1,19]:

$$\beta = (1/2)\mu_0|\Delta\chi|VH^2/k_BT > 1, \quad (1)$$

where μ_0 is magnetic permeability of vacuum, V is the volume of iron grains, H is the strength of the magnetic field, k_B is the Boltzmann constant, and T is the temperature. In Fig. 2, we plot a phase diagram, with the diameter of iron in

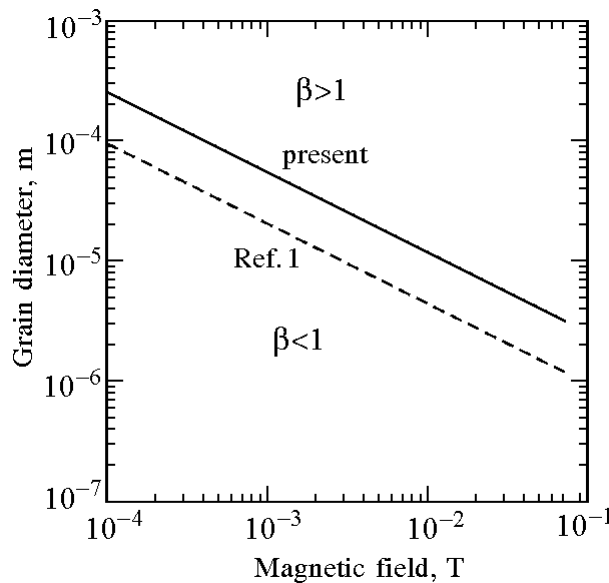


Fig. 2. Phase diagram for the ratio β between magnetic anisotropy energy and thermal energy as function of grain diameter and magnetic field. The solid line represents the $\beta = 1$ borderline evaluated in the present work, whereas the corresponding dashed line is taken from Ref. [1]

in the Earth's inner core and the magnetic field of the Earth's core as critical parameters. In the region where β is larger than one, the magnetically driven preferential orientation is expected. In Fig. 2, we also show the results of Karato. Note that although the presently calculated value of $\Delta\chi$ is smaller than the value assumed in [1], this gives little difference in the estimated grain size that is sufficient for the preferential orientation. The reason is that according to Eq. (1), for a chosen $\beta > 1$ the grain diameter is proportional to $\Delta\chi^{-1/3}$. In the region of relevant fields between 10^{-3} and 10^{-2} T, grains with a diameter larger than $5 \cdot 10^{-5}$ m have enough anisotropy energy to orient in the north-south direction. It has been sug-

gested that the grains of the Earth's core have diameters substantially larger than this [1], and our analysis hence shows that, together with the recent data of anisotropy of the elastic constants in HCP iron, the present calculations of $\Delta\chi$ demonstrate that the magnetic anisotropy model can explain the seismological experiments.

Support from Swedish Natural Science Foundation (NFR and TFR) and Swedish Foundation for Strategic Research (SSF) is acknowledged.

1. *S. Karato*, Science **262**, 1708 (1993).
2. *L. Stixrude, R.E. Cohen*, Science **267**, 1972 (1995).
3. *H.K. Mao et al.*, Nature **396**, 741 (1998).
4. *S. Yoshido, I. Sumita, M. Kumazawa*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 11215 (1998).
5. *B.M. Clement, L. Stixrude*, Earth Planet. Sci. Lett. **130**, 75 (1995).
6. *R.T. Merril, M.W. McElhinny*, Earth's magnetic field. Its history, origin and planetary perspective, Academic Press, London, UK (1984).
7. *G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R.E. Cohen*, Phys. Rev. **B60**, 791 (1999).
8. *L. Vocablo, J. Brodholt, D. Alfe, G.D. Price, M.J. Gillan*, Geophys. Res. Lett. **26**, 1231 (1999).
9. *P. Söderlind, J.A. Moriarty, J.M. Wills*, Phys. Rev. **B53**, 14063 (1996).
10. *A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson*, Phys. Rev. Lett. **84**, 3638 (2000).
11. *S.K. Saxena, G. Shen, P. Lazor*, Science **264**, 405 (1994).
12. *L.S. Dubrovinsky et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1720 (2000).
13. *S. Gilder, J. Glen*, Science **279**, 72 (1998).
14. *A. Hjelm, J. Trygg, O. Eriksson, B. Johansson, J.M. Wills*, Int. J. Modern Phys. **B9**, 2735 (1995).
15. *G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev, A. Delin, B. Johansson, J.M. Wills, O. Eriksson*, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 137 (1999).
16. *J.M. Wills, O. Eriksson, M. Alouani*, in: Electronic structure and physical properties of solids, H. Dreysse (ed.), Springer, Berlin (2000).
17. *M.V. Volkenshtein, E.V. Galoshina, T.N. Panikovskaya*, Sov. Phys. JETP **70**, 730 (1975).
18. *G.E. Grechnev, I.V. Svechkarev, Yu.P. Sereda*, Sov. Phys. JETP **75**, 993 (1978).
19. *P. de Rango et al.*, Nature **349**, 770 (1991).

PACS: 62.50.+p

В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев

О ВОЗМОЖНОМ ИЗМЕНЕНИИ ВАЛЕНТНОСТИ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИОНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

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

E-mail: voloshin@host.dipt.donetsk.ua

Предполагается, что валентность может изменяться под влиянием высокого давления без изменения стехиометрических соотношений. Для проверки этой гипотезы проведен расчет распределения электронной плотности (ЭП) кристалла PrO_2 при различных давлениях и вычислены соответствующие средние заряды ионов. Сопоставление этих данных с электронной структурой ионов Pr и O показывает, что валентность празеодима увеличивается до 11, а каждого иона кислорода – до 5.5.

**1. Понятие валентности на основе
стехиометрических соотношений**

В преддверии французской революции философ Гольбах потребовал: «Слова БОГ и ТВОРЕНИЕ не содержат в себе никакого реального смысла и должны быть исключены из употребления» [1]. Прошло более 200 лет, а требование философа не выполнено. Происходит это скорее всего потому, что слова, имеющие различный смысл для различных людей, необходимы им в общении. Выясняя, что понимает человек под этими словами, вы понимаете, насколько этот человек вам близок или далек.

Есть такие слова и в естественных науках. И нагрузку они несут ту же. Например, «валентность». Приведем цитату, показывающую, как обычно понимается понятие валентности: «...что мы понимаем под валентностью, которая и является предметом дискуссии? Мы просто принимаем химическое правило, когда валентность определяется стехиометрией окисла, то есть в Pr_2O_3 празеодим трехвалентный, а в PrO_2 – четырехвалентный» [2]. Чувствуется, что авторы данной статьи явно понимают, что определяют два неизвестных из одного уравнения. Вместе с тем такое определение опирается на достоверные экспериментальные данные о численных соотношениях ионов в молекуле и только на одно (весьма вероятное) допущение о валентности кислорода. Ниже будет показано, что это допущение не всегда верно.

Даже не говоря о том, что в таких сложных соединениях, как, например,

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, принятие кислорода в качестве эталона не решает задачу. Во-первых, в этих соединениях и медь, и празеодим могут иметь переменную валентность. Во-вторых, имеется целое семейство подобных монокристаллов с различным содержанием кислорода, что условно обозначается дробным числом его атомов между 6 и 7. В-третьих, имеются работы, например [3], в которых предполагается изменение валентности ионов под влиянием сильного сжатия, когда стехиометрические соотношения не изменяются. То есть предполагается изменение валентности не только ионов металлов, для которых понятие переменной валентности привычно, но и кислорода.

2. Понятие «валентность» на основе электронной структуры атома празеодима

В этих случаях под валентностью следует понимать число электронов, отданных тем или иным атомом на образование химической связи. Такое более строгое определение обладает только одним существенным недостатком: определить это число на современном экспериментальном уровне часто невозможно. Тому много причин, и в частности то, что понятие химической связи объединяет понятия ионной связи и ковалентной. Разберем это на примере проведенного нами расчета для выяснения влияния сокращения длины химической связи между редкоземельным ионом и кислородом в PrO_2 на валентное состояние данного соединения. PrO_2 обладает структурой флюорита [4]. Постоянная решетки в расчетах менялась от 6.466 Å (растянутая структура) до 5.37 Å (при атмосферном давлении) и 2.9445 Å (сжатая структура).

3. Определение распределения электронной плотности и ионного вклада в химическую связь сжимающегося PrO_2

Модифицированная теория Томаса–Ферми [5,6] позволяет находить распределение ЭП и вводить в расчет максимально возможное число внешних электронов: для редкоземельного иона – $10 + N$ (где N – число электронов 4f-конфигурации атома, а 10 – число электронов на оболочках ($5s^2$, $5p^6$, $6s^2$)) и для кислорода – 6 из оболочек ($2s^2$, $2p^4$).

ЭП в таком подходе находится как реакция на действующий в системе эффективный потенциал $V(\mathbf{r})$. В первом порядке теории, которым мы ограничимся,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\tilde{k}^3(\mathbf{r})}{6\pi^2} \Theta(\tilde{k}^2) - \frac{\Theta(\tilde{k}^2)}{4\pi^3} \tilde{k}^2(\mathbf{r}) \int \frac{j_1[2\tilde{k}(\mathbf{r})|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2} [V(\mathbf{r}') - U(\mathbf{r})] d\mathbf{r}'. \quad (1)$$

Здесь $\Theta(x)$ – функция Хевисайда; $j_1(x)$ – сферическая функция Бесселя; $U(\mathbf{r})$ – произвольный потенциал, его специальный выбор обеспечивает быструю сходимость рядов;

$$\tilde{k}^2 = k^2 - 2U(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Параметр k близок по смыслу к фермиевскому импульсу k_f и определяется числом валентных электронов в элементарной ячейке. Легко видеть, что пер-

вый член в (1) отвечает модели Томаса–Ферми по отношению к $U(\mathbf{r})$, а второй – описывает поправки к нему, связанные с коротковолновой компонентой потенциала. Потенциал $V(\mathbf{r})$ складывается из суперпозиции псевдопотенциалов ионных остовов, кулоновского и обменно-корреляционного взаимодействий, которые выбираются в одном из известных нелокальных приближений [5]:

$$V(\mathbf{r}) = V_{PS}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3)$$

Во всех случаях использовался нормосохраняющий псевдопотенциал Башелета–Хаманна–Шлютера (BHS) [7], рассчитанный для всех элементов от H до Pu ($Z = 94$). Существенным недостатком псевдопотенциала BHS является его медленное убывание в обратном пространстве [8]. Вандербилт предложил процедуру «сглаживания» потенциала [9], модифицировав схему его построения. Приближение сферы Ферми [10] позволило получить локализованную форму псевдопотенциала BHS, которая и была применена в расчетах.

В результате расчета можно получить ЭП в каждой точке элементарной ячейки, а затем – карту распределения этой величины на любом срезе. В некоторых случаях возможно достаточно корректно разделить все количество электронов между ионами, входящими в элементарную ячейку, и получить таким образом ионные ячейки. Весь объем делится на достаточно малые объемы (достаточно малые для того, чтобы считать, что ЭП одинакова по всему этому микрообъему). Каждый из них приписывается тому иону, расстояние от которого до центра данного микрообъема короче, чем соответствующее расстояние от какого-либо другого иона. Ясно, что сумма электронов, заключенная в этих ионных ячейках, даст общее число электронов, участвующих в расчете. А разность числа электронов (участвующих в расчете) данного атома и числа электронов в соответствующей ячейке даст заряд ячейки, т.е. компоненту ионной связи в общей химической. Однако часть электронов, определяющая ковалентный вклад в общую связь, будет по-прежнему входить в ионную ячейку. Границы этих ячеек на линиях между одинаковыми ионами определяются строго, а на линиях между разнородными ионами с тем большей некорректностью, чем больше ЭП вблизи середины рассматриваемого расстояния.

При сокращении длины химической связи d происходит последовательное перекрытие волновых функций электронов связанных атомов, и можно предполагать, что все большее число электронов будет определять химическую связь. Соотнесение расстояния между двумя редкоземельными атомами и их волновыми функциями наглядно представлено на рис. 1, заимствованном из работы [11]. Этот рисунок еще интересен тем, что показывает, что в соединении с разными по величине ионами большое расстояние между малыми ионами может определяться не равновесным взаимодействием этих малых ионов, а взаимодействием больших.

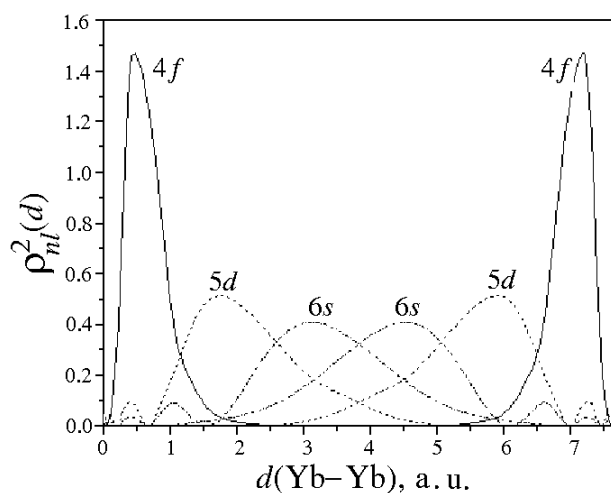


Рис. 1. Распределение электронной плотности, вычисленное с использованием хартри-фоковских функций свободных ионов в структуре YbS [11]

При расчете структура PrO_2 не изменялась, все расстояния уменьшались пропорционально. Из табл. 1 видно, что при сокращении длины связи Pr-O от 2.8 до 1.27 Å ион празеодима теряет практически 8 электронов, которые

Таблица 1
Заполнение электронами
ионной ячейки празеодима

$d(\text{Pr-O}), \text{\AA}$	N
2.8	12.84
2.6	12.40
2.32	11.68
2.08	10.74
1.27	5.00

распределяются на двух атомах кислорода. Таково увеличение ионного вклада в химическую связь. Выше отмечалась некоторая некорректность распределения ЭП между ячейками. В данном случае учет того, что в процессе сжатия размер иона кислорода все время растет, только увеличит количество ЭП вблизи кислорода. Некоторое представление о том, что происходит с веществом при таком сжатии, дает рис. 2. Видно, что при неизменной структуре произошло кардинальное перераспределение ЭП. Максимальная плотность находится между ионами кислорода. Еще более необычным является то, что ионы празеодима в том же направлении образуют поч-

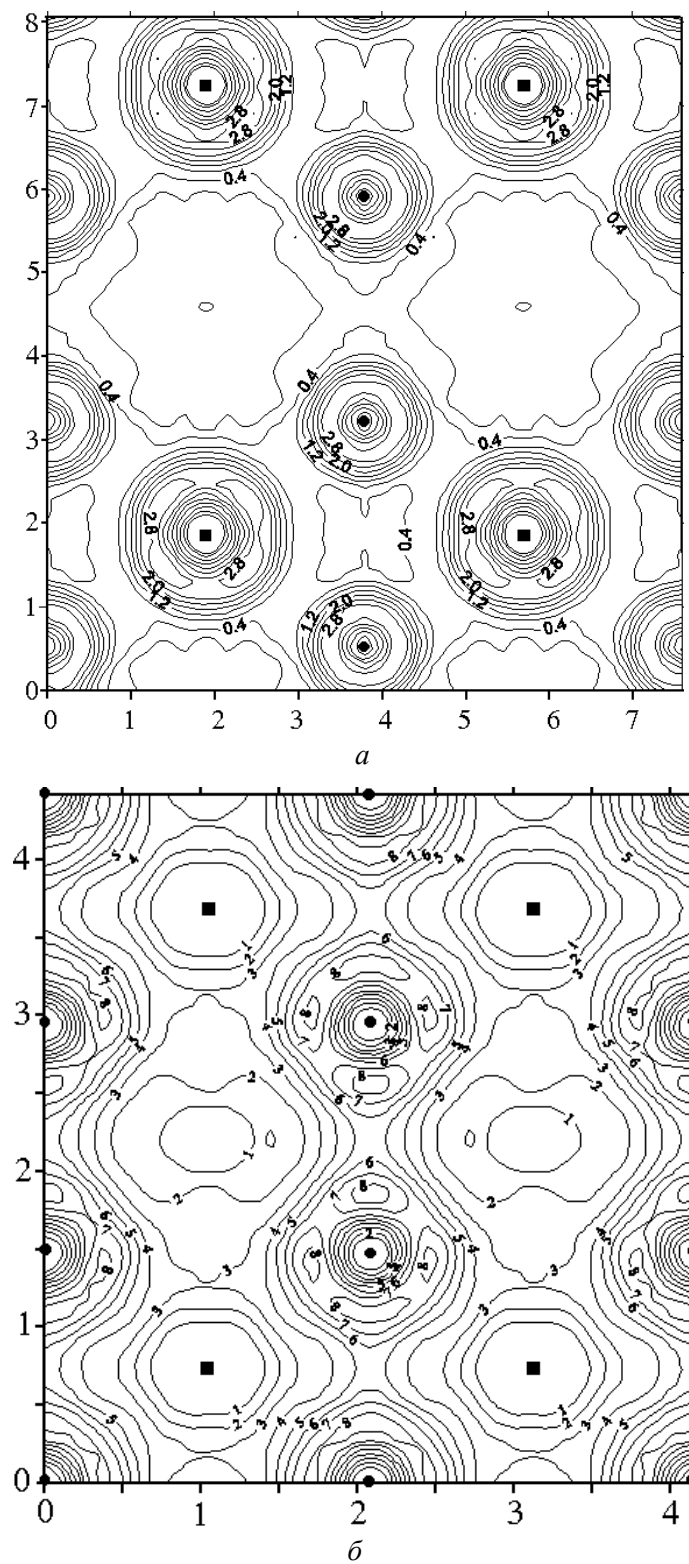


Рис. 2. Распределение электронной плотности на плоскости (110) для PrO_2 с параметром ячейки $a = 5.37 \text{ \AA}$ (a) и $a = 2.9445 \text{ \AA}$ (б): ● – кислород, ■ – празеодим

ти пустой коридор. Тот же процесс, но более подробно показан на рис. 3. Эта необычная концентрация ЭП в одном месте и ее аномальное снижение в другом в значительной мере обусловлены самим методом расчета, при котором искусственно сохраняется одна и та же структура при любой степени сжатия. В действительности, по-видимому, должны произойти процессы с некоторым выравниванием величины ЭП по объему ячейки.

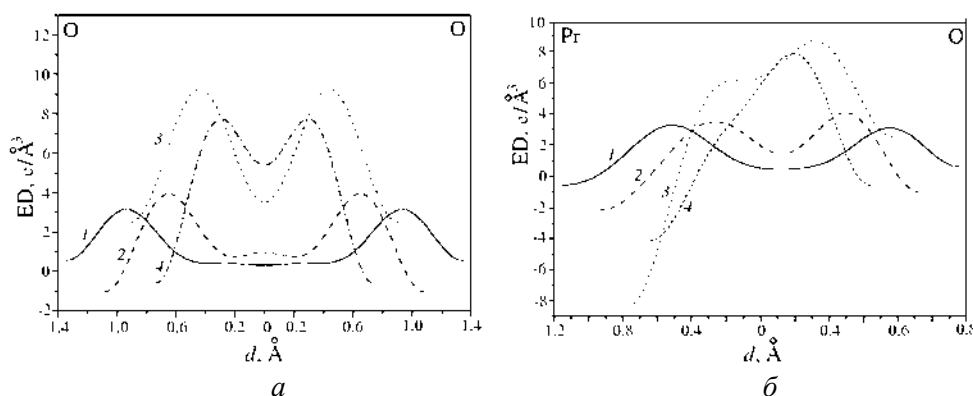


Рис. 3. Распределение электронной плотности для PtO_2 на линиях кислород–кислород (а) и празеодим–кислород (б) с параметром ячейки a , Å: 1 – 5.37, 2 – 4.157, 3 – 3.464, 4 – 2.9445

Таблица 2

**Орбитальная энергия E_{nl}
внешних электронных оболочек**

Электронное состояние	E_{nl} , hartrees
6s	–0.172741
4f	–0.757838
5p	–1.092464
5s	–1.786976

Чтобы определить валентность, прежде всего нужно установить порядок перехода электронов соответствующих конфигураций от празеодима к кислороду. Эта последовательность принимается на основе данных табл. 2 [12] и приведена в табл. 3 (второй столбец).

4. Сопоставление электронной структуры ионов с длинами химической связи и величинами зарядов ионных ячеек. Определение возможной валентности ионов

Основой такого сопоставления являются данные для двух-, трех- и четырехвалентных состояний, поскольку в них заложены экспериментальные ре-

зультаты (длина связи и электронная структура) для реальных соединений. Это не означает, что хотя бы одно из указанных состояний полностью обосновано. Так, для двухвалентных соединений оптические спектры многократно регистрировались, но полностью не расшифрованы [13]. Поэтому наличие в таких соединениях $4f^3$ -конфигурации строго не доказано. Совершенно не доказано, что оба электрона $6s$ участвуют в образовании химической связи. Такое их участие принимается только на основании данных табл. 2 и сопоставления с соответствующим ионом в газообразном состоянии. Это же замечание относится и к трех-, и четырехвалентным состояниям. Правда, в этих случаях достаточно определенно можно говорить о числе электронов в $4f$ -конфигурациях [14,15]. Что же касается соотношения валентных состояний от 5 до 11 с длинами химических связей, то этот выбор еще более неоднозначен. Для большей определенности можно постулировать, что в процессе сжатия ковалентная связь не разрушается. Другими словами, заселенность атомных орбиталей в процессе сжатия или растет, или остается постоянной.

Таблица 3

Сопоставление электронной структуры иона Pr с рассчитанными ионным и ковалентным вкладами в химическую связь

Валентность	Электронная конфигурация	$d(\text{Pr}-\text{O})$, Å	Заряд	Ковалентный вклад
0	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$	—	—	—
1	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^1$	2.80	0.16	0.84
2	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^0$	2.60	0.60	1.40
3	$4f^2 5s^2 5p^6 6s^0$	2.50	0.83	2.17
4	$4f^1 5s^2 5p^6 6s^0$	2.32	1.32	2.68
5	$4f^0 5s^2 5p^6 6s^0$	2.08	2.26	2.74
11	$4f^0 5s^2 5p^0 6s^0$	1.27	8.00	3.00

Выводы представлены в табл. 3. В четвертом столбце приведены результаты расчета: разница числа (13) «валентных» электронов атома празеодима и числа электронов в ионной ячейке празеодима при данной длине связи (см. табл. 1). Суммарная заселенность атомных орбиталей является разностью величины предполагаемой валентности и величины заряда (т.е. ионного вклада в валентность). Как видно, заряд изменяется от нуля до 8.

Можно при этом вспомнить предложение, сделанное Полингом [16] и не совсем удачно названное им «принципом электронейтральности»: «Устойчивые молекулы и кристаллы имеют такое электронное строение, при котором электрический заряд каждого атома близок к нулю. «Близок к нулю» означает, что этот заряд должен лежать между -1 и $+1$ ». Наши расчеты в определенной степени подтверждают этот принцип (рис. 4). Пока система устойчива, т.е. реально существует без сжатия, ее заряд изменяется от 0 до 1.36 (прямая 1). Заряд резко растет (прямая 2), когда система становится неустойчивой, т.е. существует только в сжатом состоянии. Более того, отношение величины заряда к величине заряда без сжатия может являться критерием неустойчивости.

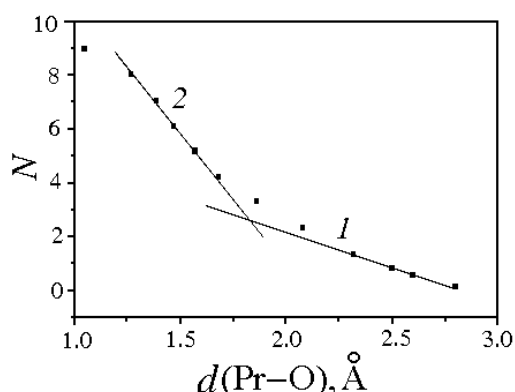


Рис. 4. Принцип электронейтральности Полинга: 1 – устойчивые состояния; 2 – неустойчивые

Однако существует и ковалентный вклад, из-за которого валентность возрастает, а число электронов в ионной ячейке не уменьшается. Для его оценки принимается, что редкоземельные ионы существуют в 2-, 3- и 4-валентном состояниях в некоторых областях длин связи Pr–O. В области 2.25–2.35 Å празеодим четырехвалентен, в области 2.35–2.55 Å – трехвалентен и в области 2.55–2.65 Å – двухвалентен. Второй столбец табл. 3 показывает, какие электроны теряет атом празеодима при переходе от валентности 2 к 3 и 4. Таким образом, сопоставление второй, третьей и четвертой строк первых двух столбцов с теми же строками следующих двух производится на основании экспериментальных данных. Дальнейшее сопоставление несколько произвольно. Оно, во-первых, определяется зарядом, во-вторых, допущением, что при сближении атомов ковалентный вклад не может уменьшаться, и, в-третьих, что при заряде, равном 8, ковалентный вклад не может превышать 5. Так как эксперимент утверждает, что в PrO_2 празеодим четырехвалентен, а заряд его при этом равен 1.32, то ковалентный вклад равен 2.68. То есть при заряде 8 минимальная валентность равна 11.

5. Заключение

Настоящий расчет, по-видимому, правильно отражает общее направление процесса сжатия: увеличение числа электронов, определяющих химическую связь. Это заключение может помочь в последующих постановках экспериментальных работ по регистрации спектральных, магнитных, электрических и других свойств сильно сжатых веществ. Не только простых, как в данной работе, но и гораздо более сложных. Вместе с тем следует сделать ряд замечаний.

Ситуация, когда в одном месте концентрируется очень большая ЭП, а в другом – очень низкая, маловероятна. Это возможно из-за того, что при расчете искусственно сохраняется одна и та же структура. В действительности, скорее всего, произойдет изменение структуры с перераспределением ЭП.

Взаимодействия остовов, а тем более ядер ионов в данном методе не предусмотрены. Тем не менее известно, что уже при достижимом в эксперименте давлении происходит смешение электронного и ядерного движений [17,18].

В работе также выявлена определенная некорректность деления ЭП между разнородными атомами при сильном сжатии. Такое деление должно учитывать уменьшение размера одного иона при последовательном исчезновении внешних электронных конфигураций и соответственное увеличение размера другого при

появлении у него новых внешних электронных конфигураций.

Наконец, последнее замечание. В данном расчете для Pr учитывается 13 электронов. В неявной форме это и подразумевает то, что максимальная валентность – 13. Однако нет принципиальных ограничений для вовлечения в расчет большего числа электронов, например всех 59. В этом случае валентность 13 станет в некоторой степени неопределенной.

Таким образом, понятие «валентность» остается достаточно неопределенным, лишенным реального смысла и должно быть заменено точными сведениями об электронной структуре ионов.

1. П.С. Таранов, *Анатомия мудрости*, Т. 2, Реноме, Симферополь (1997), с. 385.
2. F.W. Lytle, G. van der Laan, R.B. Gregor, E.M. Larson, C.E. Violet, J. Wong, *Phys. Rev.* **B41**, 8955 (1990).
3. A. Chatterjee A.K. Singh, A. Jayaraman, *Phys. Rev.* **B6**, 2285 (1972); C.J.M. Rooymans, *Solid State Commun.* **3**, 421 (1965).
4. Т. Пенкаля, *Очерки кристаллохимии*, Химия, Ленинград (1974).
5. И.М. Резник, *Электронная плотность в теории свойств основного состояния кристалла*, Наукова думка, Киев (1992).
6. И.М. Резник, *ФНТ* **22**, 524 (1996).
7. G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter, *Phys. Rev.* **B26**, 4199 (1982).
8. W.E. Pickett, *Computer Physics Reports* **9**, 115 (1989).
9. D. Vanderbilt, *Phys. Rev.* **B32**, 8412 (1985).
10. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр, *Теория псевдопотенциала*, Мир, Москва (1973).
11. Ф.Г. Анисимов, Р.С. Дагис, А.Ю. Саргаутис, В.И. Тутлис, *Литовский физический сборник* **18**, 450 (1978).
12. A.D. McLean, R.S. McLean, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **26**, 197 (1981).
13. П.П. Феофилов, в сб.: *Спектроскопия кристаллов*, Наука, Москва (1966), с. 87.
14. A.T. Boothroyd, C.H. Gardiner, S.J.S. Lister, P. Santini, B.D. Rainford, L.D. Noalles, D.B. Currie, R.S. Eccleston, R.I. Bewley, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2082 (2001).
15. М.А. Ельяшевич, *Спектры редких земель*, Гостехиздат, Москва (1953).
16. Л. Полинг, *Общая химия*, Мир, Москва (1974).
17. В.А. Волошин, *ЖЭТФ* **90**, 1336 (1986).
18. W. Moffitt, W. Thorson, *Phys. Rev.* **108**, 1251 (1957).

V.G. But'ko, V.A. Voloshin, A.A. Gusev

ON A POSSIBLE CHANGE IN RARE-EARTH ION VALENCY UNDER HIGH PRESSURE

It is assumed that the valency can be changed under high pressure with no changes in stoichiometric relations. To check the hypothesis, a calculation has been performed of the electron density (ED) distribution for PrO₂ crystal at different pressures and of the average ionic charges. Comparison of the obtained data with the electronic structure of Pr and O ions shows that the praseodymium valency increases to 11, that of each oxygen ion – to 5.5.

Fig. 1. Electron density distribution calculated by using the characteristic functions of free ions in YbS structure [11]

Fig. 2. Electron density distribution on the (110) plane for PrO_2 with unit cell parameter $a = 5.37 \text{ \AA}$ (*a*) and $a = 2.9445 \text{ \AA}$ (*b*): ● – oxygen, ■ – praseodymium

Fig. 3. Electron density distribution for PrO_2 on oxygen–oxygen (*a*) and praseodymium–oxygen (*b*) lines with unit cell parameters a , \AA : 1 – 5.37, 2 – 4.157, 3 – 3.464, 4 – 2.9445

Fig. 4. The Pauling electrical neutrality principle: 1 – stable states, 2 – unstable states

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, М.И. Даунов, Л.А. Сайпулаева

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДИАРСЕНИДЕ КАДМИЯ–ОЛОВА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Институт физики Дагестанского научного центра РАН
Россия, 367003, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94

E-mail: kamilov@datacom.ru, mollaev@datacom.ru

На монокристаллических образцах CdSnAs_2 исследованы удельное электросопротивление и коэффициент Холла при гидростатическом давлении до 9 GPa. Измерения проведены при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур на образцах двух типов: легированных медью и специально нелегированных. Проанализирована динамика изменения электросопротивления и коэффициента Холла с повышением давления. При $P = 4.2$ GPa обнаружен необратимый фазовый переход, сопровождающийся разложением вещества. По модели гетерофазная структура – эффективная среда рассчитано изменение фазового состава с ростом давления в области фазового перехода.

Введение

Основной целью настоящей работы является исследование энергетического спектра и фазовых превращений в CdSnAs_2 , который является ближайшим электронным кристаллохимическим аналогом бинарного электронного арсенида индия. Ранее [1–4] была изучена зонная структура и фазовые переходы на поликристаллических образцах в диапазоне давлений 0–10 GPa.

В работе [1] по исследованиям транспортных явлений при давлениях $P \leq 1.5$ GPa был обнаружен глубокий акцепторный уровень на хвосте плотности состояний сильно компенсированного и легированного диарсенида кадмия–олова. Авторы [2] сделали предположение о существовании еще нескольких уровней дефектов. Л.Г. Хвостанцев с сотрудниками, исследуя фазовое равновесие методом закалки под давлением $P \leq 10$ GPa и температуре 500°C, обнаружили, что фаза II распадается на SnAs , Cd_3As_2 и As [3]. Измерения электросопротивления на прессованных порошках CdSnAs_2 при квазигидростатическом давлении до 10 GPa показали наличие фазовых переходов в диапазоне давлений 3.5–4.5 GPa [4].

Таблица

Коэффициент Холла и удельная электропроводность исследованных образцов CdSnAs_2 при комнатной температуре и атмосферном давлении

Номер образца	Образцы	$-R_H$, cm^3/C	σ_0 , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
1	$\text{CdSnAs}_2\langle\text{Cu}\rangle$	442.3	4.79
2		268.0	4.45
3		268.0	20.27
4	CdSnAs_2	3.27	769
5		0.98	3872

В настоящей работе методом измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла исследованы энергетический спектр и фазовые превращения CdSnAs_2 при комнатной температуре и гидростатическом давлении до 9 GPa при подъеме и сбросе давления. Измерены образцы двух типов: легированные медью ($n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) и специально нелегированные ($n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Полученные основные характеристики представлены в таблице, где R_H – коэффициент Холла, σ – удельная электропроводность.

Методика и техника эксперимента

Для достижения цели, поставленной в настоящей работе в развитие методики [5], разработано устройство, позволяющее исследовать гальваномагнитные эффекты при гидростатическом давлении [6]. В качестве измерительной ячейки использовали катленитовый тороид, в отверстие которого помещена фторопластовая капсула с жидкостью. В капсуле находится миниатюрный многovitковый соленоид ($H \leq 500 \text{ Oe}$). Конструкция ячейки позволяет вводить в рабочий объем до 12 электровыводов. Давление генерировали пресс-установкой номинальным усилием 630 MN. Устройство дает возможность использовать серийно выпускаемые аппараты высокого давления типа «плоская наковальня с лункой». Образцы CdSnAs_2 вырезали из цельных блоков, шлифовали и травили. Они имели размеры $2.5 \times 0.8 \times 0.5 \text{ mm}$.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На барических зависимостях удельного сопротивления диарсенида кадмия–олова при подъеме давления можно выделить 3 области. В легированных примесью меди монокристаллах CdSnAs_2 ($n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) (рис. 1,а) первая область характеризуется ростом удельного электросопротивления почти на порядок при увеличении давления до $P \leq 1.5 \text{ GPa}$, что связано с убыванием концентрации носителей в зоне проводимости. В диапазоне давлений $P = 1.5\text{--}4 \text{ GPa}$ на барических зависимостях $\rho(P)$ наблюдается насы-

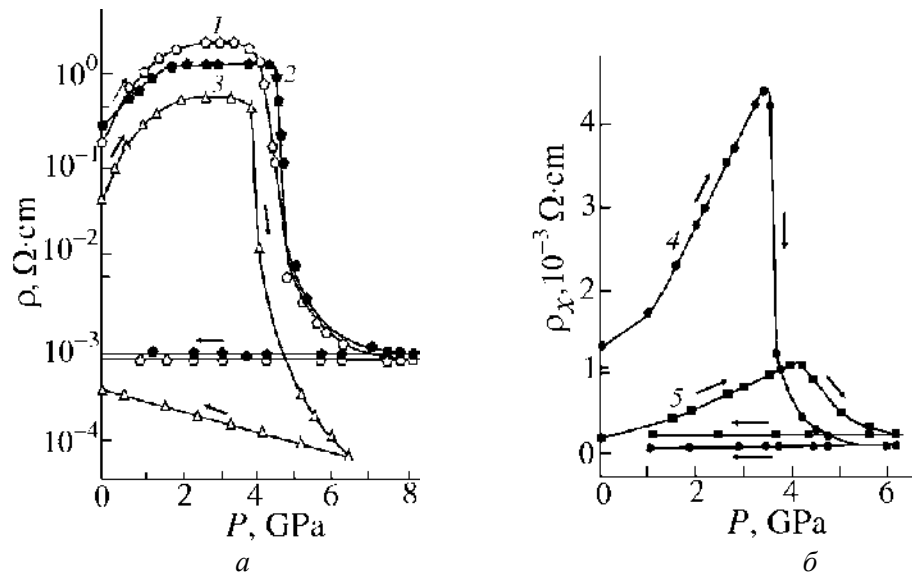


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления $\text{CdSnAs}_2\langle\text{Cu}\rangle$ (а) и CdSnAs_2 (б) от давления (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице)

чение, что свидетельствует о вымораживании электронов зоны проводимости в акцепторной зоне. Согласно выражению $\epsilon_a = \epsilon_a^0 + \beta P$ (где $\epsilon_a^0 = 30 \text{ meV}$ – энергия акцепторного уровня; $\beta = 120 \text{ meV/GPa}$ – барический коэффициент ширины запрещенной зоны) с ростом давления дно зоны проводимости удаляется от акцепторной зоны со скоростью, равной барическому коэффициенту ширины запрещенной зоны. Это объясняется тем, что концентрация акцепторных центров больше концентрации электронов зоны проводимости и проводимость в основном определяется вкладом дырок акцепторной зоны, причем дырочная проводимость мало чувствительна к воздействию давления. Коэффициент Холла возрастает по абсолютной величине и проходит через максимум. Отсутствие инверсии знака коэффициента Холла объясняется тем, что отношение подвижностей $b = \mu_e / \mu_a \gg 1$ (где μ_e – подвижность электронов зоны проводимости; μ_a – подвижность дырок акцепторной зоны). Известно, что электронный вклад в коэффициент Холла ($R_H \sim b^2$) существеннее, чем в электропроводность ($\sigma \sim b$).

В специально нелегированных кристаллах CdSnAs_2 ($n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) (рис. 1, б) в первой области удельное сопротивление растет слабо при увеличении давления до $P \leq 1 \text{ GPa}$ ввиду уменьшения подвижности носителей с ростом давления. В диапазоне давлений $P = 1\text{--}4 \text{ GPa}$ зависимость $\rho(P)$ резко усиливается, что значительно превышает эффект, обусловленный убыванием подвижности, который наблюдался ранее в работе [2]. Этот факт свидетельствует о существовании квазилокальных уровней дефектов в глубине зоны проводимости (предположительно донор – уровень энергии структурного дефекта вакансии As, расположенного на $0.15\text{--}0.18 \text{ eV}$ выше дна зоны проводимости). Во всех исследованных образцах при давлении $P \approx 4.2 \text{ GPa}$ происходит скачкообразное убывание удельного электросопротивления, т.е. наблюдается структурный фазовый переход (рис. 1). После сброса давления за-

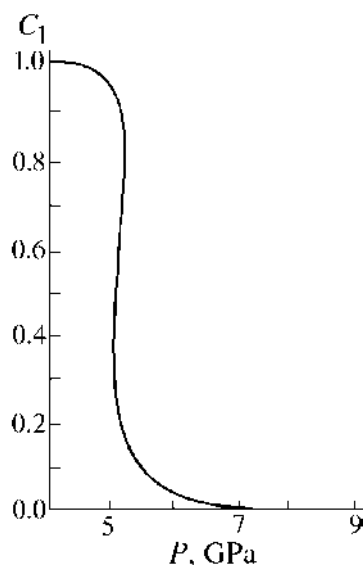


Рис. 2. Зависимость относительного объема исходной фазы $C_1(P)$ в $\text{CdSnAs}_2\langle\text{Cu}\rangle$ (образец 1)

висимость $\rho(P)$ меняется слабо, т.е. имеет место необратимый фазовый переход. Рентгеноструктурные исследования показали, что наблюдаются, по крайней мере, 6 рефлексий. Таким образом, мы имеем необратимый фазовый переход, сопровождающийся разложением вещества.

Согласно модели гетерофазная структура – эффективная среда [7] рассчитана барическая зависимость относительного объема исходной фазы I $C_1 = V_1/V$ от давления (рис. 2), где $V = V_1 + V_2$, V_1 – объем исходной фазы I , V_2 – объем образующейся фазы II .

Заключение

В заключение отметим, что на барических зависимостях CdSnAs_2 выявлено три области $\rho(P)$. В $\text{CdSnAs}_2\langle\text{Cu}\rangle$ (образцы 1–3): 1) область ($P \leq 1.5$ GPa) роста сопротивления, в которой происходит убывание концентрации носителей; 2) область ($P = 1.5\text{--}4$ GPa) насыщения, которая объясняется вымораживанием электронов зоны проводимости в акцепторной зоне; 3) область фазового перехода. В CdSnAs_2 (образцы 4, 5): 1) область слабой зависимости $\rho(P)$, обусловленная уменьшением подвижности носителей; 2) область более резкой зависимости $\rho(P)$, обусловленная наличием квазилокальных уровней в глубине зоны проводимости; 3) область фазового перехода. Во всех исследованных образцах при $P = 4.2$ GPa наблюдается необратимый фазовый переход, сопровождающийся разложением вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 02–02–17888.

1. М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, В.И. Данилов, ФТП **25**, 467 (1991).
2. М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Э. Рамазанова, Изв. вузов. Физика № 8, 98 (1986).
3. Л.Г. Хвостанцев, С.В. Попова, Г.Н. Степанов, ДАН СССР **206**, 1342 (1972).
4. I.K. Kamilov, M.I. Daunov, A.B. Magomedov, A.Yu. Mollaev, S.M. Salikhov, L.A. Saypulaeva, High Pressure Research **10**, 437 (1992).
5. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov, Phys. Status Solidi **A64**, 379 (1981).
6. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, в сб.: Труды XVI научного семинара «Влияние высокого давления на вещество», ИПМ НАН Украины, Киев (1995), с. 146
7. М.И. Даунов, М.С. Буттаев, А.Б. Магомедов, СФХТ **5**, 73 (1992).

A.Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, M.I. Daunov, L.A. Saypulaeva

TRANSFER PHENOMENA AND PHASE TRANSITIONS
IN CdSnAs_2 AT HIGH PRESSURE

Hall coefficient and specific electroresistance have been investigated in monocrystalline samples of CdSnAs_2 at hydrostatic pressure up to 9 GPa. The measurements have been carried out on samples of two types: doped by copper and specially undoped ones at increase and decrease of pressure in the room-temperature range. The dynamics of changes in specific electroresistance and Hall effect change with pressure increase has been analyzed. Irreversible phase transition accompanied by the decomposition of the material has been revealed at $P = 4.2$ GPa. The change of phase composition with pressure increase in the region of phase transition is calculated by the heterophase structure–effective medium model.

Fig. 1. Dependence of specific electroresistance of $\text{CdSnAs}_2\langle\text{Cu}\rangle$ (*a*) and CdSnAs_2 (*b*) on pressure. (In the Table, the curve numbers coincide with the numbers of samples)

Fig. 2. Dependence of the relative volume of initial phase $C_1(P)$ in $\text{CdSnAs}_2\langle\text{Cu}\rangle$ (sample 1)

PACS: 62.50.+p

Yu.V. Ereimeichenkova, L.S. Metlov, A.F. Morozov

REALISTIC INTERATOMIC POTENTIAL FOR MD SIMULATIONS

Donetsk Physics & Technology Institute named after A. Galkin NAS of Ukraine
72, R. Luxemburg str. Donetsk, 83114, Ukraine

E-mail: erem_yulia@ukr.net

The coefficients of interatomic potential of simple form Exp-6 for neon are obtained. Repulsive part is calculated ab-initio in the Hartree-Fock approximation using the basis of atomic orbitals orthogonalized exactly on different lattice sites. Attractive part is determined empirically using single fitting parameter. The potential obtained describes well the equation of state and elastic moduli of neon crystal in a wide range of interatomic distances and it is appropriate for molecular dynamic simulations of high-temperature properties and phenomena in crystals and liquids.

1. Introduction

Investigation of strongly anharmonic nonlinear atomic systems by molecular dynamics (MD) method at high temperatures, pressures, or study of systems affected by large amplitude excitations requires high accuracy of interatomic potential (IP). Series expansion of the IP in the displacements of atoms from equilibrium positions is widely used both in phonon theory and in MD simulation [1,2]. Usually, fourth-order anharmonicisms or lower-order ones can be taken into account because of complexity of expansion coefficients calculation. As an alternative, realistic potential method is used [3–5], in which exact equations of motion of atoms are solved using IP of a concrete substance without series expansion. Owing to that, all-order anharmonicisms are taken into account automatically. This advantage of realistic potential method is especially useful in the MD simulation of soliton solutions where atoms approach each other closely. Realistic IP should have the simplest form to reduce calculation expenses as well as it must describe precisely the properties of the substance under extreme conditions. The aim of this paper is to obtain such IP.

Conventional way of realistic IP determination is the empirical fitting to the properties of a gas or a crystal near the equilibrium point [6,7]. However, such potentials become unreliable at small interatomic distances like that arising in soliton waves. The properties of highly compressed matter (e.g., for neon up to 1Mbar [8]) could give an information for obtaining all-distance reliable IP. However, the set of properties, which can be measured accurately at megabar pressures, is restricted strongly. Practically, only the equation of state and bulk

modulus may be included in this set [8,9]. For shear elastic moduli C_{ik} the precision worsens drastically even at kilobar pressures [10,11]. The empirical information for fitting all the parameters of IP is insufficient, and *ab-initio* calculation is required.

Realistic IP via interatomic distance is obtained in the present work for the crystal and dimer of neon. The repulsive part of the potential is calculated *ab-initio* in the Hartree-Fock approximation using the basis of localized atomic orbitals orthogonalized exactly on different lattice sites. The attractive part is chosen to have the standard Van-der-Vaals form of Cr^{-6} with single empirical parameter C . The used approximations and calculation details are described in section 2. In section 3, the repulsive part of IP is interpolated by exponential function of interatomic distance (Exp-6 potential) and the IP parameters are determined. Experimental verification of the IP obtained is performed in section 4 using the data concerning equation of state [8,9] and elastic moduli [12–17] of compressed neon. The IP calculated is found to be in a good consistency with the experiment in the whole of pressure range.

2. *Ab-initio* calculation of repulsion potential

In MD simulations by realistic potential method the problem is divided into two stages. The former is quantum-mechanical calculation of the IP at electron level, with interatomic distance considered as a parameter. The latter is solving the equations of motion of atoms using the IP obtained. This division corresponds to adiabatic approximation when motion of atoms and electrons is described separately [18].

Since pair collisions of atoms have maximal probability, we concentrate the attention on the dimer of neon, and define the IP as a cohesive energy of the dimer. Three-atom forces can be taken into account as a correction to the two-atom ones using incremental expansion [19]. The estimation of [19] shows three-atom force contribution to be small.

In Hartree-Fock approximation, the short-range repulsive part of IP is expressed through one-electron density matrix. We don't use hard core approximation. Rearrangement of all electron shells is allowed as the interatomic distance is altered.

Localized basis of atomic orbitals orthogonalized exactly (by Lovdin procedure [20]) on different lattice sites is used. In this basis, one-electron density matrix has the form [21]:

$$\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}, \{\mathbf{l}\}) = 2 \sum_{\mathbf{l}s} \left\{ \varphi_s(\mathbf{r}'-\mathbf{l}) \varphi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}) - \sum_{\mathbf{l}'s'} \varphi_{s'}(\mathbf{r}'-\mathbf{l}') P_{s's}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}} \varphi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \right\} \quad (1)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1},$$

where $\varphi_s(\mathbf{r}-\mathbf{l}) = |\mathbf{l}s\rangle$ is the wave function of electron in isolated atom (atomic orbital), \mathbf{l} and \mathbf{l}' are radius-vectors of lattice sites, s numerates the occupied states of the atom, \mathbf{P} is the orthogonalizing matrix, \mathbf{I} is the unit matrix, \mathbf{S} is the overlap integral matrix with the elements

$$S_{s's'}^{l'l} = \langle l's' | l s \rangle \text{ when } l \neq l'; \quad S_{s's'}^{l'l} = 0 \text{ when } l = l'. \quad (2)$$

We expand the repulsive part of IP in terms of small parameter such as the largest overlap integral S . Usually, $S \ll 1$ in uncompressed crystal, and overlap integrals grow exponentially as interatomic distance is decreased. The IP is expressed through the products of elements of orthogonalizing matrix \mathbf{P} and two-center Slater-Koster integrals. These integrals are atomic orbital matrix elements of crystal hamiltonian operators. The order in S for two-center integrals is estimated using the mean-value theorem. The elements of matrix $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ are expanded in powers of the overlap integral matrix \mathbf{S}

$$P_{ss'}^{ll'} = S_{ss'}^{ll'} + O(S^2), \quad P_{ss'}^{ll} = - (S^2)_{ss'}^{ll} + O(S^3), \quad (3)$$

where s numerates the occupied states of the atom, \mathbf{S} is the complete matrix of overlap integrals. The elements of matrix \mathbf{P} contain high-order terms along with the main ones proportional to S and S^2 .

Using the estimations described above, we expand the repulsive part of IP in powers of S

$$V_{sr} = E^{(0)} + W_2 + W_4 + W_6. \quad (4)$$

Here $E^{(0)}$ is the energy of interatomic interaction if orthogonalization of neighboring atoms orbitals is neglected, W_2 , W_4 , W_6 are orthogonalizing corrections. Series expansion in S begins for them from the second, the third, and the sixth powers respectively. Due to the presence of matrix \mathbf{P} , the orthogonalizing corrections contain high-order terms in S along with the main ones.

In equation (4)

$$E^{(0)} = \sum_{ls} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}} \langle l s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_a^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | l s \rangle + U_{nn}. \quad (5)$$

The first term in equation (5) consists of two-center integrals. They are the atomic orbital matrix elements of electron-ion interaction potential $V_{en}^{\mathbf{m}}$, of neutral isolated atom potential $V_a^{\mathbf{m}}$, of electron-electron exchange interaction potential $V_{ex}^{\mathbf{m}}$, respectively. The second term is the energy of nucleus-nucleus interaction. The electron-ion interaction potential has the form

$$V_{en}^{\mathbf{m}} = V_{en}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = -Ze^2 / |\mathbf{r} - \mathbf{m}|. \quad (6)$$

Neutral isolated atom potential is

$$V_a^{\mathbf{m}} = V_a(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = V_{en}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + 2 \sum_t \langle \mathbf{m} t | v_c | \mathbf{m} t \rangle, \quad (7)$$

where

$$\langle \mathbf{m} t | v_c | \mathbf{m} t \rangle = \int \phi_t^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) v_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_t(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) d\mathbf{r}'; \quad v_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = e^2 / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|.$$

Action of electron-electron exchange interaction potential on wave function is

defined as

$$\langle \mathbf{l}s | V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle = - \sum_t \langle \mathbf{l}s \mathbf{m}t | v_c | \mathbf{l}s \mathbf{m}t \rangle. \quad (8)$$

In equation (4), the orthogonalizing corrections, W_2 , W_4 , W_6 , are of the form

$$\begin{aligned} W_2 = & -2 \sum_{\mathbf{l}s} \sum_{\mathbf{l}'s', \mathbf{l} \neq \mathbf{l}'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \langle \mathbf{l}'s' | V_a^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle - \\ & - \sum_{\mathbf{l}m s s' t t', \mathbf{l} \neq \mathbf{m}} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle; \quad (9) \\ W_4 = & \sum_{\mathbf{l} s s' t t'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}} \{ 2 \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{l}t \mathbf{l}s \rangle - \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{l}s \mathbf{l}t \rangle \} - \\ & - 2 \sum_{\mathbf{l} s s'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}} \left\langle \mathbf{l}s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}} V_a^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} \right| \mathbf{l}s \right\rangle + \\ & + 2 \sum_{\mathbf{l}m s s' t t', \mathbf{l} \neq \mathbf{m}} \{ P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle + P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle \} + \\ & + \sum_{\mathbf{l}m s s' t t', \mathbf{l} \neq \mathbf{m}} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \{ 2 \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{m}t \mathbf{m}s \rangle - \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{m}s \mathbf{m}t \rangle \} + \\ & + 4 \sum_{\mathbf{l}m s s' t t', \mathbf{l} \neq \mathbf{m}} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}} \{ 2 \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle - \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle \}; \quad (10) \end{aligned}$$

$$W_6 = - \sum_{\mathbf{l}m s s' t t', \mathbf{l} \neq \mathbf{m}} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}s \mathbf{m}t \rangle. \quad (11)$$

Since the orthogonalizing corrections grow exponentially as the interatomic distance is decreased, it is impossible to say which correction may be neglected. It should be checked for each substance under consideration.

Using the method described, we calculate the repulsive part of IP, V_{sr} (equation (4)), for neon dimer as a function of interatomic distance d . Atomic orbitals from Clementi-Roetti set [22] are used as a basis. Hartree system of atomic units $\hbar = e = m_e = 1$ is applied. The calculation shows the terms $E^{(0)}$ and W_2 in equation (4) to have the same order of magnitude and opposite signs. These terms are found to give major contributions to the IP. The W_4 correction consists of 0.02% of the IP at equilibrium interatomic distance d_0 . Further, the W_4 does not exceed 1% of the IP up to $d \sim 0.75d_0$. Finally, at small d , like that arising in soliton waves (for d above 0.6–0.75 d_0), the W_4 becomes about 2–4% of the IP. The contribution of W_6 to the IP is negligible ($\sim 0.002\%$) in the whole range of d under consideration.

3. Determination of interatomic potential parameters

We interpolate the calculated points $V_{sr}(d)$ by exponential function of interatomic distance, using the least square method, by the formula

$$V_{sr}(d) = A_0 \exp(-\alpha(x-1)), \quad x = d/z_0 \quad (12)$$

with two unknown parameters A_0 and α . Experimental equilibrium interatomic distance for neon dimer $z_0 = 5.8411$ a. u. [23] is used as the third parameter of the IP. The parameters are found to be $A_0 = (1,1384 \pm 0,0002) \cdot 10^{-4}$ a. u., $\alpha = 13.6407 \pm 0.0037$. Interpolation error is 1–4% of V_{sr} when the d is altered from $0.6z_0$ to equilibrium one.

Adding the attractive part, we express the IP in standard Exp-6 form

$$V(d) = A_0 \exp(-\alpha(x-1)) - \tilde{N}d^{-6}, \quad x = d/z_0 \quad (13)$$

A single unknown parameter C remains in the attractive part of IP. We propose to fit the C to experimental equilibrium interatomic distance. The using of equilibrium data is considered to be reliable at all interatomic distances since the attraction is essential near the equilibrium only, while *ab-initio* calculated repulsive part dominates at small d .

For MD simulation of lattice dynamics, it is possible to fit the C to experimental data for dimer at $T = 0$ because the temperature effects will be taken into account explicitly, at the stage of solving the equations of motion. In this case, for neon $C = 10.7293$ (experimental equilibrium interatomic distance in the dimer is $z_0 = 5.8411$ a. u. [23]). The calculated cohesive energy of dimer is $E_{coh} = -1.4497 \cdot 10^{-4}$ a. u., the experimental one is $E_{coh} = -1.338 \cdot 10^{-4}$ a. u. [23]. The discrepancy is 7% of the experimental value.

For calculating static properties of a crystal at finite temperature, e.g. the equation of state, elastic moduli, it is better to fit the C to experimental data for a crystal at the same temperature. Such determination allows to take into account implicitly the three-atom forces, temperature effects, zero-point oscillations, and other effects omitted at the stage of IP calculation. In this case, for neon $C = 7.4030$ (experimental equilibrium interatomic distance in the crystal is $d_0 = 5.9647$ a. u. at $T = 4.25$ K [12]). The calculated cohesive energy of incompressible crystal is $E_{coh} = -6.7620 \cdot 10^{-4}$ a. u. per atom, the experimental one is $E_{coh} = -(7.35 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$ a. u. [24]. The discrepancy is 7.6% of the experimental value.

4. Results and discussion

Interatomic potential of neon is given in Fig. 1 as a function of interatomic distance d .

The IP calculated by equation (13) for dimer is plotted by solid curve. Van-der-Vaals constant ($C = 10.7293$) is fitted to experimental equilibrium interatomic distance in dimer [23].

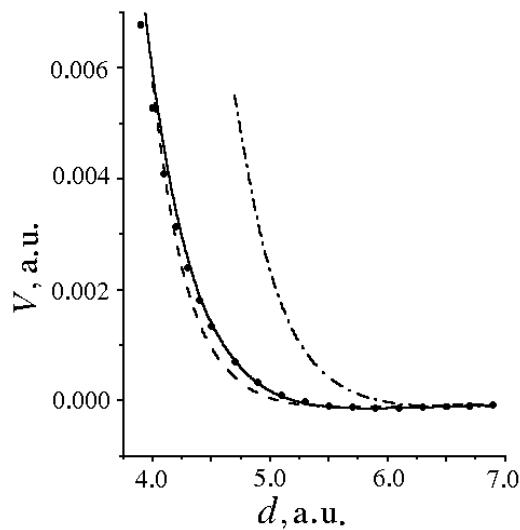


Fig. 1. Calculated IP and potentials fitted to experimental data for neon. Exp-6 is the potential interpolated by formula (13), 6-12 is the potential interpolated by (14). ● – Exp-6, crystal, 1 Mbar [8]; ——— – Exp-6, dimer, calculation; - - - - - 6-12, compressed gas [6]; - · - · - 6-12, crystal, $p = 0$

«Experimental» IP obtained in [8] is denoted by solid circles. This IP has been determined by interpolating the experimental data $p(V)$ (measured at 300 K) by the formula Exp-6. The interpolation has been performed in theoretical model taking thermal pressure and zero-point oscillations into account explicitly, excluding them from the definition of IP. It allows us to compare the 300 K data of [8] with zero-temperature result of this paper. Three-atom forces were not included explicitly in the model of [8]. However, in [8], the effect of these forces is taken into account implicitly through fitting the IP to experimental data for the crystal. In our calculation, three-atom forces are omitted because of fitting to dimer data. The agreement of calculated IP and experimental one indicates that three-

atom forces in neon are small at pressures up to 1Mbar.

Dashed and dashed-dotted curves in the figure 1 are interatomic potentials of neon obtained by fitting to experimental data using the Lennard-Jones potential (6-12 formula)

$$V(x) = \varepsilon (-2/x^6 + 1/x^{12}), \quad x = d/z_0, \quad (14)$$

where ε and z_0 are fitting parameters. Dashed curve is the IP obtained using the law of corresponding-states fitted to vapor-pressure ratio of isotopic liquid [6]. Dashed-dotted curve is the IP fitted to experimental lattice constant and cohesive energy of crystal neon at $p = 0$, $T = 0$ [7]. Fitting to equilibrium crystal properties leads to a bad describing the IP for compressed crystal. Fitting to compressed gas properties gives the values of the IP close to experimental ones at moderate pressures.

Using the IP obtained (13) we calculate the equation of state $p(V)$ for solid neon. Calculated pressure p against fractional volume is given in Fig. 2 as solid curve.

Van-der-Vaals constant is fitted to experimental equilibrium interatomic distance $d_0 = 5.9647$ a. u. measured for crystal neon at $T = 4.25$ K, $p = 0$ [12].

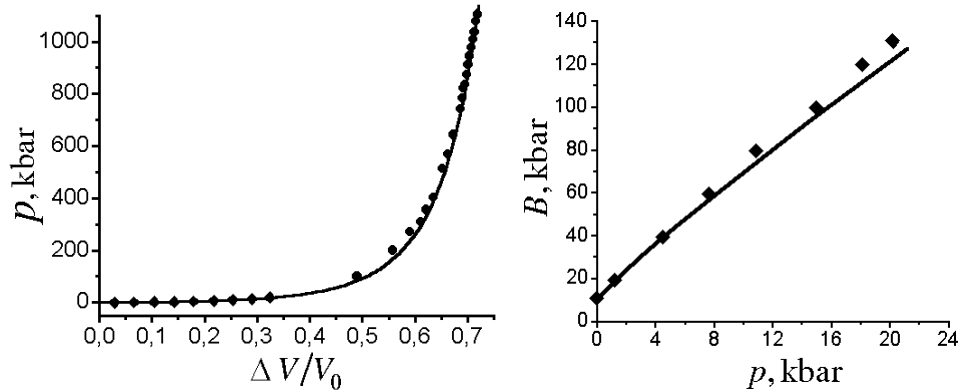


Fig. 2. Plot of $\Delta V/V_0$ as a function of p for solid neon. \blacklozenge – experiment, $T = 4.2$ K [9]; \bullet – experiment, $T = 300$ K [8]; — – calculation, $T = 0$ K

Fig. 3. Bulk elastic modulus of solid neon. — – calculation, $T = 0$, \blacklozenge – experiment, $T = 4.2$ K [9]

Experimental points $p(V)$ from [8] ($T = 300$ K) and [9] ($T = 4.2$ K) are also given in Fig. 2. At the pressures below 20 kbar the theoretical curve is in a good agreement with the experimental points of [9]. At moderate pressures the theoretical curve deviates from experimental points of [8] by 4%. This deviation is caused, mainly, by neglecting the thermal pressure in our calculation. Fig. 2 shows temperature sensitivity of the equation of state to be small.

We calculate bulk modulus of solid neon by means of the IP obtained. Van-der-Waals constant is fitted to experimental equilibrium interatomic distance in the crystal [12]. Calculated bulk modulus B via the pressure p is given in Fig. 3 as solid curve.

Experimental points obtained in [9] at $T = 4.2$ K are plotted as solid symbols. Bulk modulus is seen to be more sensitive to the approximations used. Growing when the p is enhanced, the difference between calculated B and measured one becomes about 7% of experimental B at $p = 20$ kbar. Incorrect taking three-atom forces into account at moderate pressures seems to contribute mainly to this discrepancy. In our calculation, three-atom forces (and zero-point oscillations too) are taken into account implicitly, by fitting the IP to experimental data for uncompressed crystal. Thus, calculated B agrees with experimental one at low pressures only (to 8 kbar). One can't determine correctly the dynamics of alteration of three-atom forces with the enhancement of pressure. This is the cause of growing the deviation of calculated B from measured one.

We calculate elastic moduli C_{ik} using the IP obtained with Van-der-Waals constant fitted to crystal experimental data [12]. Calculated moduli and experimental ones are given in table for uncompressed solid neon at low temperatures. Isothermic moduli have been obtained in static measurements [9,12]. Adiabatic moduli have been measured in ultrasonic and neutron scattering experiments [13–17]. However, the difference between isothermic moduli and adiabatic ones is negligible at the temperatures under consideration (see, e.g., [13]).

Table

Elastic moduli of solid neon

Ref.	T , K	B , kbar	C_{11} , kbar	C_{12} , kbar	C_{44} , kbar	$d = (C_{44} - C_{12})/C_{12}$	Method
[12]	4.25	11.12±0.12	—	—	—	—	Static. measurements of $p(V)$
[9]	4.2	11.0±0.1	—	—	—	—	
[13]	4	11.36±0.26	—	—	—	—	Ultrasonic velocity measurements
[14]	5	11.2±0.5	—	—	—	—	
[15]	4.7	12.1±0.4	16.9±0.5	9.7±0.4	10.0±0.3	0.03±0.07	Inelastic neutron-phonon scattering
[16]	5	11.24±0.17	16.61±0.17	8.55±0.21	9.52±0.05	0.11±0.03	
[17]	6	11.52±0.3	16.49±0.3	9.03±0.3	9.28±0.08	0.03±0.04	
Calc	0	10.76	14.95	8.67	8.67	0	<i>Ab-initio</i> calc.

The C_{ik} moduli are seen to be more sensitive to the measurement method and calculation approximations. The difference between theoretical and experimental values of C_{11} and C_{44} is about 10% of experimental values for the most accurate experiment [16]. The agreement is better for C_{12} modulus (the discrepancy is about 2% [16]). The deviation from Cauchy relation $\delta = (C_{44} - C_{12})/C_{12}$ is also given in the table. Cauchy violation is the measure of deviation of the IP from spherical symmetry. The $\delta = 0.11 \pm 0.03$ in [19], while it falls into experimental error bar in other experiments listed in the table. Cauchy relation takes place for our calculation results because in theoretical model the IP is supposed to be of spherical symmetry form. Small value of experimental δ indicates that spherical symmetry approximation for IP is valid for uncompressed neon at least. For another rare gas crystal, krypton, experiment [11] shows Cauchy relation to satisfy well under pressure up to 80 kbar. Moreover, for MgO the Cauchy violation is measured to drop with enhancing pressure up to 200 kbar [25].

Unlike C_{ik} moduli, bulk modulus B is less sensitive to measurement method and calculation approximations. The discrepancy of theoretical result and experimental one doesn't exceed 4% and falls into experimental error frames.

5. Conclusion

Coefficients of realistic IP of simple form Exp-6 are obtained for neon by *ab-initio* calculation of the repulsive part in Hartree-Fock approximation in the basis of atomic orbitals orthogonalized exactly on different lattice sites. The attractive part is determined empirically using the single fitting parameter, Van-der-Vaals constant C . For fitting the C it is enough to know experimental equilibrium interatomic distance in crystal (or dimer), i.e. high-pressure experimental data is not required. The IP calculated is suitable for molecular dynamic simulations of high-temperature and high-pressure properties and phenomena in crystals and liquids due to simplicity of the form and precise describing experimental data in wide range of interatomic distances.

1. T. Cretegny, T. Dauxois, S. Ruffo, *Physica* **D121**, 109 (1998).
2. S.R. Bichkham, S.A. Kiselev, A.J. Sievers, *Phys. Rev.* **B47**, 14206 (1993).
3. L.S. Metlov, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davlenii* **11**, № 3, 121 (2001).
4. K.W. Sandusky, J.B. Page, *Phys. Rev.* **B50**, 866 (1994).
5. T. Rossler, J.B. Page, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1287 (1997).
6. G. Boato, G. Casanova, *Physica* **27**, 571 (1961).
7. J.S. Brown, *Proc. Phys. Soc. (London)* **89**, 987 (1966).
8. R.J. Hemley, C.S. Zha, H.K. Mao, A.P. Jephcoat, L.W. Finger, D.F. Cox, *Phys. Rev.* **B39**, 11820 (1989).
9. M.S. Anderson, S.A. Swenson, *J. Phys. Chem. Sol.* **36**, 145 (1975).
10. A. Pollian, J.M. Besson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans, *Phys. Rev.* **B39**, 1332 (1989).
11. H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki, *Phys. Rev.* **B57**, 230 (1998).
12. D.N. Batchelder, D.L. Losee, R.O. Simons, *Phys. Rev.* **162**, 767 (1967).
13. P.A. Bezugly, R.O. Plakhotin, L.M. Tarasenko, *Fiz. Tverd. Tela* **12**, 1199 (1970).
14. R. Balzer, D.S. Kupperman, R.O. Simmons, *Phys. Rev.* **B10**, 3636 (1971).
15. J.A. Leake, W.B. Daniels, J. Skalyo, Jr., B.C. Frazer, G. Shirane, *Phys. Rev.* **181**, 1251 (1969).
16. J. Skalyo, Jr., V.J. Minkiewicz, G. Shirane, W.B. Daniels, *Phys. Rev.* **B6**, 4766 (1972).
17. Y. Endoh, G. Shirane, J. Skalyo, Jr., *Phys. Rev.* **B11**, 1681 (1975).
18. M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon, Oxford (1954).
19. K. Rosciszewski, B. Pauls, P. Fulde, H. Stoll, *Phys. Rev.* **B60**, 7905 (1999).
20. P.O. Lovdin, *Theoretical investigation into some properties of ionic crystals*, Thesis, Uppsala (1948).
21. I.V. Abarenkov, I.M. Antonova, *Phys. Status Solidi* **38**, 783 (1970).
22. E. Clementi, C. Roetti, *Atom Data Nuclear Data Table* **14**, № 3–4, 177 (1974).
23. J.F. Ogilvie, F.J. Wang, *J. Mol. Struct.* **273**, 277 (1992).
24. G.J. McConville, *J. Chem. Phys.* **60**, 4093 (1974).
25. S.V. Sinogeikin, D.J. Bass, *Phys. Rev.* **B59**, 14141 (1999).

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев¹, Л.А. Сайпулаева¹, Ю.М. Иванов²

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ И ПАРАМЕТРЫ
ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ В p -CdTe

¹Институт физики ДНЦ РАН

Россия, 367003, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94

E-mail: kamilov@datacom.ru, mollaev@datacom.ru

²Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН

117333, г. Москва, В-333, Ленинский проспект, 59

В p -CdTe на барических зависимостях электросопротивления в области давлений $P = 0-4$ GPa при повышении давления наблюдались два четких фазовых перехода при значениях 1.8 и 3.2 GPa: цинковая обманка–киноварь, киноварь–натрий хлор. При сбросе давления удалось зафиксировать только один фазовый переход при $P = 2$ GPa. На основе собственных экспериментальных данных и теории формирования гетерофазных структур при высоком давлении определены некоторые характеристические точки и параметры фазового перехода. Согласно модели гетерофазная структура–эффективная среда рассчитана динамика изменения исходной фазы I от давления в области фазового перехода.

Теллурид кадмия – полупроводник группы A^2B^6 – кристаллизуется при нормальных условиях в кубическую структуру цинковой обманки. Поведение CdTe в течение последних 30 лет вызывает непреходящий интерес. В ранних исследованиях были обнаружены фазовые переходы: 1) цинковая обманка–натрий хлор в диапазоне давлений 2.8–3.9 GPa [1–4] и 2) натрий хлор–белое олово [1,5,6] в области давлений 9–12 GPa. В работе [7] показано, что первый переход имеет более сложный характер. В области $P \approx 2.5-4$ GPa имеют место фазовые переходы: 1) цинковая обманка–киноварь, 2) киноварь–натрий хлор. В [8] описаны рентгеноструктурные исследования CdTe при высоком давлении в интервале температур 300–1173 K; в диапазоне давлений 0–3.4 GPa также обнаружены два фазовых перехода.

Нами исследованы зависимости удельного электросопротивления на p -CdTe при компрессии и декомпрессии давления в гидростатических условиях при $P \leq 9$ GPa в области комнатных температур. Измерения проводили в аппарате высокого давления типа «тороид» при $P \leq 9$ GPa [9] при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур. Устройство представляет

собой аппарат высокого давления, который в целях одновременного измерения удельного электросопротивления и эффекта Холла был помещен в многовитковый соленоид напряженностью магнитного поля $H < 5$ кОе. В качестве рабочей ячейки используется фторопластовая капсула полезным объемом $\sim 80 \text{ mm}^3$, имеющая 12 электровыводов, что позволяет одновременно измерять удельное электросопротивление, эффект Холла и контролировать давление во всем измеряемом диапазоне давлений при компрессии и декомпрессии. Манганиновый манометр был предварительно градуирован по реперным точкам (висмут, таллий и т.д.). Так как структура обратимого полиморфного превращения при высоком давлении существенно зависит от степени совершенства образца и условий проведения эксперимента, мы использовали только однородные монокристаллические образцы, которые представляли собой прямоугольный параллелепипед размерами $2.8 \times 0.6 \times 0.5 \text{ mm}$. Основные характеристики измеренных образцов приведены в таблице.

Таблица

Характеристики исследованных образцов $p\text{-CdTe}$

Номер образца	p , cm^{-3}	ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	μ , $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
1	$1.1 \cdot 10^{16}$	3.9	83
2	$7.4 \cdot 10^{15}$	10	82
3	$1.5 \cdot 10^{14}$	1.5	60
4	$8 \cdot 10^{12}$	40000	23

Большое внимание уделяли режиму подъема и сброса давления и подбору жидкости, передающей давление, в качестве которой была выбрана смесь этанола-метанола в соотношении 4:1, гидростатичная до 10 GPa. Специальные измерения проводили для проверки гидростатичности системы, одновременно измеряли удельное электросопротивление двух идентичных образцов $n\text{-Ge}$, расположенных взаимно перпендикулярно. Полученные результаты при компрессии и декомпрессии удовлетворительно совпадают, что свидетельствует об отсутствии осевых напряжений и гидростатичности давлений в их измеряемом диапазоне.

На барических зависимостях электросопротивления в области давлений $P = 0\text{--}4$ GPa наблюдались два четких максимума при значениях 1.8 и 3.2 GPa (рис. 1). Согласно [7] мы связываем это с фазовыми переходами: цинковая обманка–киноварь, киноварь–натрий хлор. При сбросе давления удалось зафиксировать только один фазовый переход при $P = 2$ GPa.

На основе собственных экспериментальных данных, теории поведения гетерофазных структур при высоких давлениях и методики, описанной в работе [10], определены характеристические точки и параметры фазового перехода при высоком давлении: P_0 и P'_0 – точка фазового равновесия соответственно в прямом и обратном направлениях (здесь и ниже индекс штрих относится к данным, полученным при сбросе давления); P_{0m} и P'_{0m} – точка метастабильного равновесия соответственно в прямом и обратном направлениях;

$P_{h,t}$ – гистерезис термодинамический; $P_{h,f}$ и $P'_{h,f}$ – гистерезис флуктуационный соответственно при подъеме и сбросе давления.

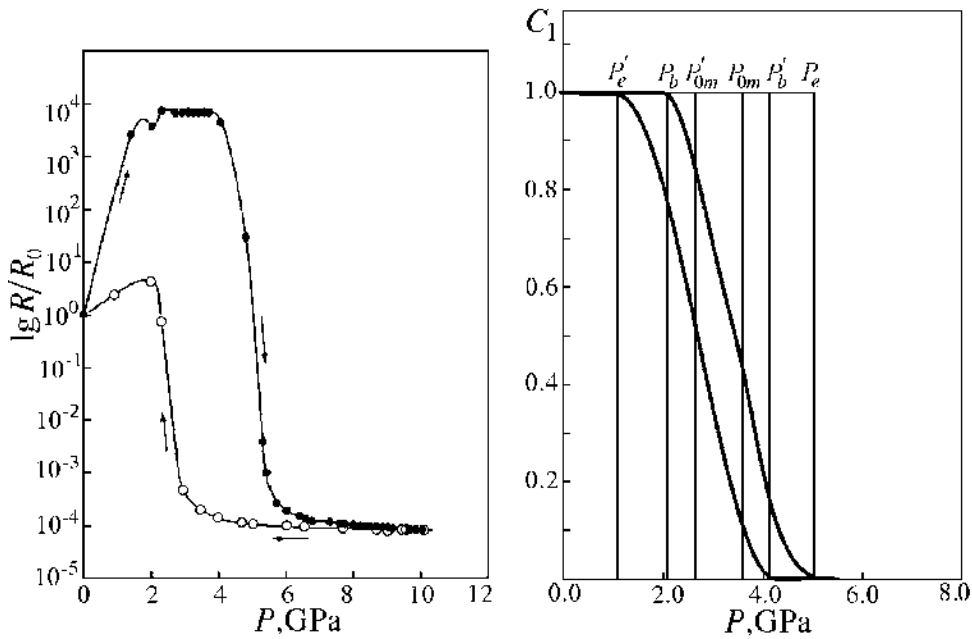


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления в p -CdTe от давления при комнатной температуре

Рис. 2. Зависимость объемной доли фазы C_1 от гидростатического давления при компрессии и декомпрессии в области фазового превращения для образца p -CdTe

Определив из эксперимента значения $P_b = 2.1$ GPa (начала) и $P_e = 5$ GPa (конца фазового превращения) при подъеме давления и $P'_b = 4.1$ GPa, $P'_e = 1.2$ GPa – при сбросе давления, согласно методике [10] рассчитали:

$$P_0 = P'_0 = 0.5(P_b + P'_b) = 0.5(P_e + P'_e) = 3.1 \text{ GPa}; \quad (1)$$

$$P_{0m} = 0.5(P_e + P_b) = 3.55 \text{ GPa}, \quad P'_{0m} = 0.5(P'_e + P'_b) = 2.65 \text{ GPa}; \quad (2)$$

$$P_{h,t} = P_b - P'_e \approx P_e - P'_b \approx P_{0m} - P'_{0m} \approx 0.9 \text{ GPa}; \quad (3)$$

$$P_{h,f} = P_e - P_b = 2.9 \text{ GPa}, \quad P'_{h,f} = P'_b - P'_e = 2.9 \text{ GPa}. \quad (4)$$

Поскольку при сбросе давления нам не удалось обнаружить двух фазовых переходов, как это наблюдалось при подъеме давления, за исходную фазу I здесь и ниже мы принимали фазу киновари.

С целью изучения гистерезиса электрического сопротивления и математического описания области фазового превращения при высоком давлении в терминах C_1 , C_2 и $x = \rho/\rho_1$ (ρ – эффективное удельное сопротивление в точке

P ; ρ_1 – удельное электросопротивление фазы I, экстраполированное к точке P_x , $P_b < P_x < P_e$ из области, предшествующей фазовому превращению) применим модель гетерофазная структура–эффективная среда [10].

Если в дополнение к [10] принять во внимание различие коэффициентов A_i , учитывающих конфигурацию фазовых включений для различных фаз и их зависимость от давления и величины $\alpha = \rho_i/\rho_f$, для области фазового превращения получим соотношение

$$kx^2 + [3(1 - C_1 + \alpha C_1) - (1 + \alpha)k]^x - \alpha(3 - k) = 0, \quad (5)$$

где $k = [C_1(A_1 - A_2) - A_1]$; $\alpha = \rho_2/\rho$; $x = \rho/\rho_1$; $A_1 = 1 + 2(1 - \alpha)C_1$; $A_2 = \alpha + (1 - \alpha)C_1^n$.

По $x(P)$ из уравнения (5) вычислена барическая зависимость объемной доли фазы I $C_1(P)$ для значений подгоночного параметра $n = 15$ (n – подгоночный параметр, учитывающий вероятность формирования бесконечного кластера новой фазы в промежуточной области).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 02–02–17888.

1. К. Руман, Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальных и высоких давлениях, Мир, Москва (1969).
2. G.A. Samara, H.G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23**, 457 (1962).
3. J.R. Mei, V. Lemos, Solid State Commun. **52**, 785 (1984).
4. I.Y. Borg, D.K. Smith, J. Phys. Chem. Solids **28**, 49 (1967).
5. М.А. Ильина, ФТТ **27**, 195 (1985).
6. Л.Ф. Верещагин, С.С. Кабалкина, Рентгеноструктурные исследования при давлении, Наука, Москва (1979).
7. M.I. McMahon, R.J. Nemes, N.G. Wright, D.R. Allan, Phys. Rev. **B48**, 16246 (1993).
8. D. Martínez-García, Y.Le Godec, M. Mézouar, G. Sifosse, J.P. Itié, J.M. Besson, Phys. Status Solidi **B211**, 461 (1999).
9. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov, Phys. Status Solidi **A64**, 379 (1981).
10. М.И. Даунов, М.С. Буттаев, А.Б. Магомедов, СФХТ **5**, 73 (1992).

A.Yu. Mollaev, L.A. Saypulaeva, Yu.M. Ivanov

CHARACTERISTIC POINTS AND PARAMETERS OF PHASE TRANSITION AT HYDROSTATIC COMPRESSION IN p -CdTe

Two clear phase transitions have been observed in p -CdTe on baric dependences of electroresistance in the pressure range $P = 0$ –4 GPa: a zinc-blende–cinnabar transition and a cinnabar–rock salt transition at 1.8 and 3.2 GPa, respectively. One phase transition was only fixed when decreasing the pressure down to $P = 2$ GPa. Some characteristic points and parameters of phase transition are defined on the basis of our own experimental data and the

theory of heterophase structures formation at high pressure. In accordance with the heterophase structure–effective medium model the dynamics of the initial phase I versus pressure in the region of phase transition has been calculated.

Fig. 1. Dependence of specific electroresistance in p -CdTe on pressure at room temperature

Fig. 2. Dependence of phase volume fraction C_1 on compression and decompression hydrostatic pressure in the region of phase transition for p -CdTe

PACS: 81.40.-z

В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов, Э.А. Медведская,
Л.Ф. Сенникова, А.Б. Дугадко, А.В. Спусканюк

ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ ПРИ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ДРОБНОМ РЕЖИМЕ

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

Исследовано поведение меди при обработке равноканальным угловым прессованием (РКУП) с дробным режимом деформации. Показана возможность формирования в меди субмикроструктурного (СМК) состояния.

Одним из перспективных процессов обработки, позволяющих достигать больших однородных деформаций без изменения сечения заготовок, считается РКУП. Оно характеризуется равенством поперечного сечения вертикального и горизонтального деформирующих каналов ($2\theta = 90^\circ$) и высокой единичной интенсивностью деформации ($\Delta\Gamma = 2$). Многократное повторение цикла обработки обеспечивает в исходном сечении большую суммарную степень деформации, полученные при этом СМК- и наноструктурные материалы обладают уникальными механическими и физическими свойствами.

Известные источники содержат достаточно обширную информацию о влиянии интенсивной пластической деформации при РКУП с $\theta = 45^\circ$ на структуру и свойства обрабатываемых материалов и весьма ограниченную информацию о влиянии дробного режима деформирования при РКУП с $\theta \geq 60^\circ$ [1–4].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей поведения модельного материала (меди), изменений его структурного состояния и свойств при сдвиговой деформации в дробном режиме с применением конструкции инструмента (оснастки) РКУП при углах пересекающихся каналов $\theta \geq 60^\circ$.

Исследовали образцы из меди М1 (99.9% Cu) после РКУП по схеме с двумя, тремя и четырьмя каналами с единичной интенсивностью деформации $\Delta\Gamma = 0.35; 0.536; 1.08; 1.42$ и 1.69 , а также в процессе ее накопления в материале заготовки при указанных выше условиях деформации с величиной $\epsilon \leq 8.79$ (рис. 1).

Оптические исследования структуры и определение микротвердости проводили в различных точках поперечного сечения образца. Размеры зерен и

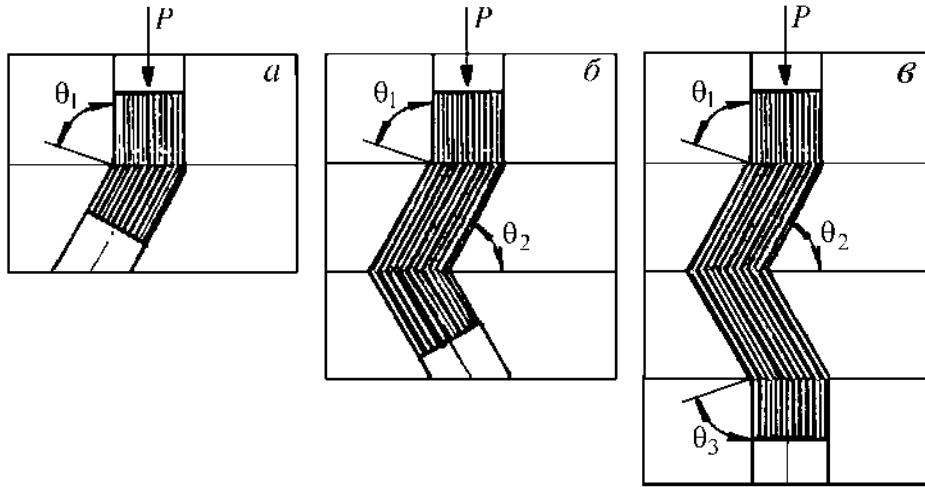


Рис. 1. Схемы сдвиговой деформации в дробном режиме: *а* – два рабочих канала $\theta_1 = 75-80^\circ$; *б* – три рабочих канала $\theta_1 = 75-80^\circ$, $\theta_2 = 60-70^\circ$; *в* – четыре канала $\theta_1 = \theta_3 = 75-80^\circ$, $\theta_2 = 60-70^\circ$

их распределение оценивали на базе измерений не менее 40 зерен. Микро- твердость рассчитывали по результатам не менее 10 измерений.

Исследования зеренной структуры образцов, деформированных по схеме с тремя пересекающимися каналами и углами пересечения $\theta_1 = 80^\circ$ и $\theta_2 = 70^\circ$ при единичной интенсивности $\Delta\Gamma = 1.08$, показали, что субмикронные зерна появляются при накоплении деформации $e \geq 6.2$ (10 циклов проталкивания). В исходном отожженном состоянии (550°C , 2 h) структура образца меди характеризуется размерами зерен от 6 до $40\text{ }\mu\text{m}$. С накоплением деформации происходит дробление зеренной структуры с уменьшением как минимального, так и максимального размеров зерен (рис. 2). Проработка структуры

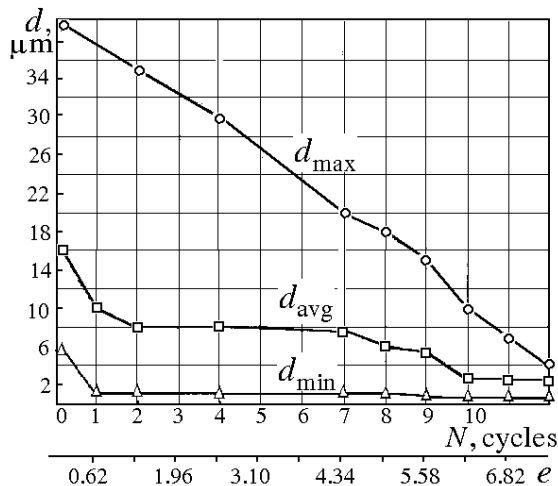


Рис. 2. Изменение размера зерен в зависимости от накопленной деформации в условиях, близких к простому сдвигу: материал заготовки – медь М1; диаметр заготовки – 15 мм; $\Delta\Gamma = 1.08$

по краям образцов более интенсивная, в середине образца – менее интенсивная. Однородность проработки, размерная однородность зерен повышаются по мере увеличения суммарной степени пластической деформации сдвигом, вплоть до формирования СМК-структуры размером $0.3-0.5\text{ }\mu\text{m}$. Если для исходной структуры $d_{\max}/d_{\min} = 40/6$ (размеры зерен в μm), то после деформации $e = 4.34$ (7 циклов проталкивания) размерная характеристика суживается и составляет $d_{\max}/d_{\min} = 20/1$.

Дальнейшее увеличение суммарной деформации приводит к следующему изменению размера зерен: степень деформации $e = 6.2$ (10 циклов) – $d_{\max}/d_{\min} = 10/0.5$; $e = 7.44$ (12 циклов) – $d_{\max}/d_{\min} = 4/0.3$. Среднеарифметический размер зерен уменьшается от $16 \mu\text{m}$ (исходное состояние) до $2.35 \mu\text{m}$ ($e = 7.44$, 12 циклов), а коэффициент неоднородности размера зерен в сечении образца (d_{\max}/d_{avg}) сокращается соответственно от 6.6 до 2.12.

Одновременно с уменьшением абсолютной величины зерен и повышением однородности структуры растет общее количество субмикронных зерен (рис. 3).

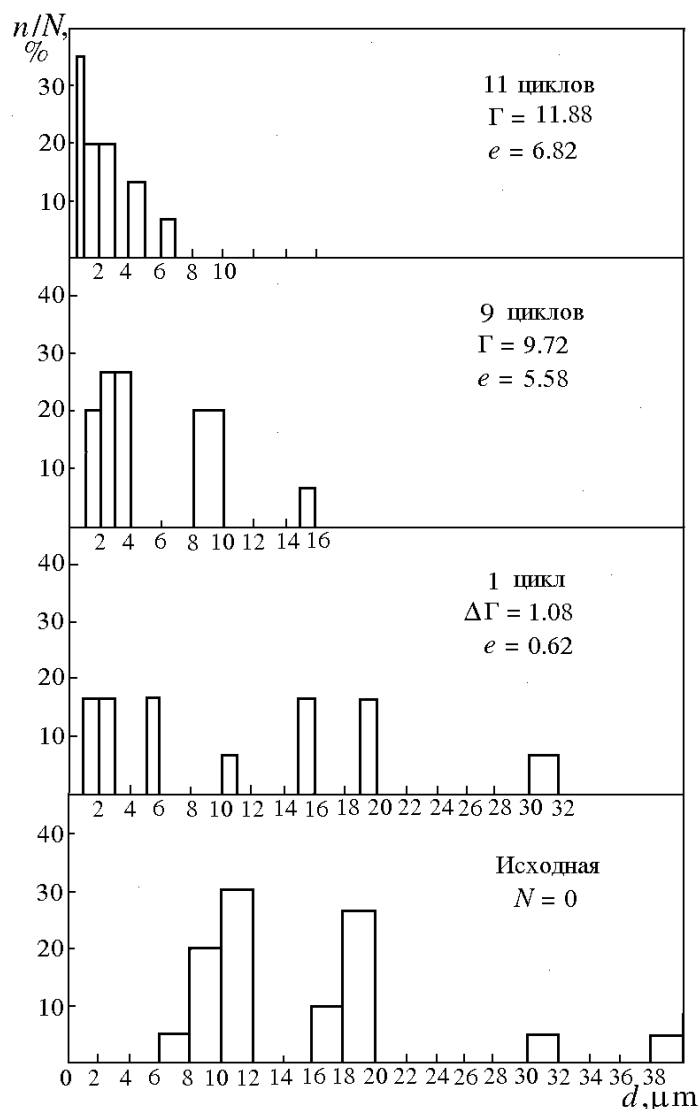


Рис. 3. Распределение зерен по размерам в меди после РКУП в дробном режиме

Таким образом, при деформации с исследуемой единичной интенсивностью наблюдается формирование структуры двух типов: СМК (размер зерен $0.3\text{--}0.5 \mu\text{m}$) и динамически полигонизованной ($2\text{--}3 \mu\text{m}$).

Мы полагаем, что небольшие единичные интенсивности и соответствующий им низкий атермический эффект разогрева образцов при деформации исключают или тормозят процессы динамического возврата и рекристаллизации. Образцы в выбранных условиях не разогреваются до температур, превышающих температуру активной рекристаллизации. Поэтому в исследованиях конкретной схемы деформации не наблюдаются характерные для меди циклы динамической рекристаллизации, деформации и восстановления структуры [5,6], о чем свидетельствует характер кривой зависимости изменения размера зерен от суммарной величины деформации (см. рис. 1).

Механизмы динамического возврата и рекристаллизации уже явно выражены при четырехканальном прессовании с истинной деформацией $\epsilon > 1.64$, где фактор внешнего трения и атермический эффект оказывают значительное воздействие на особенности формирования структуры деформированной меди.

Аналогичное влияние на процессы структурообразования и формирования СМК-состояния оказывают также угловой параметр технологии и величина угла пересечения рабочих каналов деформирующих втулок. С уменьшением угла пересечения каналов (увеличением единичной интенсивности) при одинаковой схеме деформации (количестве деформирующих каналов) эффективность обработки повышается.

Один цикл обработки по схеме с тремя деформирующими каналами с угловыми параметрами $\theta_1 = 80^\circ$ и $\theta_2 = 70^\circ$ приводит к формированию структуры со средней величиной зерна $\approx 10 \mu\text{m}$, а при угловых параметрах $\theta_1 = 75^\circ$ и $\theta_2 = 60^\circ$ обеспечивается средний размер $\approx 4 \mu\text{m}$.

Уже после одного цикла прессования микротвердость возрастает от 660 до 1200 МПа и при увеличении циклов деформации до 12 существенно не изменяется

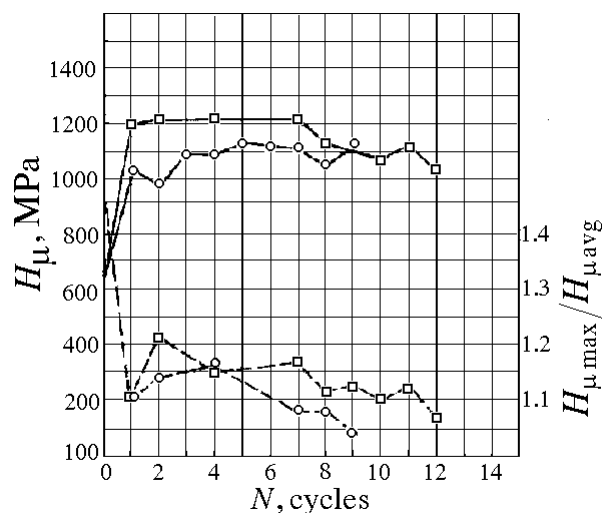


Рис. 4. Зависимость микротвердости меди М1 от числа циклов деформации РКУП в дробном режиме: —□— — $\Delta\Gamma = 1.08$, —○— — $\Delta\Gamma = 1.69$

(рис. 4).

Метод исследования микротвердости не отражает наблюдаемых существенных изменений в структуре с образованием субмикронных зерен и ростом их количества.

С увеличением накопленной деформации обработка сечения становится более однородной. Степень неоднородности распределения микротвердости $H_{\mu \max}/H_{\mu \text{avg}}$ снижается от 1.22 до 1.06.

После разовой деформации через два канала с

углом пересечения $\theta = 80^\circ$ и $\Delta\Gamma = 0.35$ микротвердость характеризуется значением $H_\mu = 1100$ МПа, после деформации по аналогичной схеме ($\theta_1 = 75^\circ$ и $\Delta\Gamma = 0.53$) $H_\mu = 1180$ МПа. При увеличении разовой деформации, достигаемой по схеме деформации через три пересекающихся канала с углами $\theta_1 = 75-80^\circ$ и $\theta_2 = 60-70^\circ$, величина H_μ существенно не изменяется.

Микротвердость отдельных зерен в сечении больше среднеарифметической микротвердости на 10–20%, что указывает на равномерное распределение микротвердости по сечению образцов, деформированных простым сдвигом при дробном режиме деформации. С определенной долей осторожности можно предварительно говорить о тенденции повышения степени неравномерности распределения микротвердости по сечению с увеличением угла пересечения каналов и, следовательно, уменьшением единичной интенсивности. В частности, при угле $\theta = 75^\circ$ отношение $H_{\mu \max}/H_{\mu \text{ avg}} = 1.11-1.13$, а при угле $\theta = 80^\circ$ оно составляет 1.19–1.21.

Таким образом, на основе результатов исследований:

- установлена возможность формирования в материале (меди) СМК-состояния при деформировании сдвигом в дробном режиме;
- получены данные о характере изменения зеренной структуры в зависимости от величины единичной интенсивности (угла пересечения рабочих каналов) и накопленной деформации;
- показана целесообразность увеличения накопленной деформации ($e > 7.44$) по схеме дробного деформирования с единичной интенсивностью $\Delta\Gamma = 1.08$ для изучения возможной эволюции СМК- в наноструктурное состояние.

1. В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский и др., Металлы № 1, 115 (1981).
2. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др., Пластическое структурообразование в металлах, Наука и техника, Минск (1994).
3. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ 88, № 1, 50 (1999).
4. Г.И. Рааб, Р.З. Валиев, МиТОМ № 9, 27 (2000).
5. Е.Н. Попова, Л.А. Родионова, В.В. Попов, С.В. Сударева, Е.П. Романов, А.Е. Воробьева, Е.А. Дергунова, А.К. Шиков, В.И. Панцырный, ФММ 84, № 5, 114 (1997).
6. Х. Мекинг, Г. Готштейн, в кн.: Рекристаллизация в металлах, Металлургия, Москва (1982), с. 202–230.

*V.N. Varyukhin, N.I. Matrosov, E.A. Medvedskaya,
L.F. Sennikova, A.B. Dugadko, A.V. Spuskanyuk*

BEHAVIOUR OF COPPER UNDER SHEARING STRAIN IN FRACTIONAL MODE

The behaviour of copper under the equal-channel angular extrusion (ECAE) in the frac-

tional mode of straining has been investigated. It is shown that in copper a submicrocrystalline (SMC) state can be formed.

Fig. 1. Schemes of shearing strain in the fractional mode: $\dot{\alpha}$ – two operating channels $\theta_1 = 75-80^\circ$; $\dot{\alpha}$ – three operating channels $\theta_1 = 75-80^\circ$, $\theta_2 = 60-70^\circ$; $\dot{\alpha}$ – four channels $\theta_1 = \theta_3 = 75-80^\circ$, $\theta_2 = 60-70^\circ$

Fig. 2. A change in grain size depending on accumulated strain in conditions close to the ordinary shear: billet material – copper M1; billet diameter – 15 mm; $\Delta\Gamma = 1.08$

Fig. 3. Size distribution of grains in copper after ECAE in the fractional mode

Fig. 4. Dependence of copper M1 microhardness on quantity of ECAE fractional mode deformation cycles: $-\square-$ – $\Delta\Gamma = 1.08$, $-\circ-$ – $\Delta\Gamma = 1.69$

PACS: 81.40.-z

В.В. Столяров¹, Х.Ш. Салимгареев¹, Е.П. Сошникова¹,
Я.Е. Бейгельзимер², Д.В. Орлов³, С.Г. Сынков², А.Ю. Решетов²

ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТИТАНА VT1-0

¹Институт физики перспективных материалов, Уфимский государственный
авиационный технический университет
Россия, 450000, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12

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

³Донецкий национальный технический университет
Украина, 83000, г. Донецк, ул. Артема, 58

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния комбинированной обработки давлением на структуру и свойства титана VT1-0. На первой стадии обработки образцы подвергались винтовому прессованию (ВП), после чего производилась прокатка темплетов, вырезанных из этих образцов. Показано, что прокатка после ВП значительно увеличивает прочностные характеристики в продольном направлении, приближая к значениям в поперечном направлении, а пластичность даже превышает исходную величину. При этом анизотропия механических свойств в зависимости от направления уменьшается по сравнению с состоянием до прокатки, что говорит о перспективности выбранной комбинации деформационной обработки.

Известно, что история деформирования металлов во многом определяет преобразование их структуры. Наиболее интересные эффекты наблюдаются при интенсивных деформациях [1]. После того как были созданы методики, позволяющие достичь высоких степеней деформации без конечного формоизменения образцов [1,2], появилась возможность «вывести» материал в область больших деформаций, а затем изучить эволюцию его структуры и свойств при разнообразных последующих нагружениях. Такие исследования представляют как теоретический, так и практический интерес. Первое обусловлено тем, что проясняет механизмы деформации материалов в экстремальных условиях, второе – тем, что заготовки, полученные методами интенсивной деформации, должны быть подвержены последующей обработке с целью получения конечных изделий.

В настоящей работе представлены результаты исследований в указанном выше направлении. Изучалась эволюция структуры и механических свойств

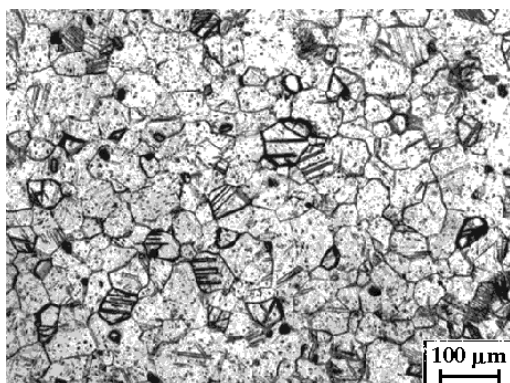


Рис. 1. Исходная структура титана BT1-0

технически чистого титана BT1-0 при двухстадийной деформации. На первой стадии образцы подвергали ВП [2,3], что позволяло достигать больших степеней деформации. После ВП производили прокатку темплетов, вырезанных из этих образцов. Как ВП, так и прокатку осуществляли при комнатной температуре. Исследовали структуры титана (рис. 1), его прочностные и пластические характеристики.

Принципиальная схема установки для гидромеханического ВП приведена на рис. 2.

При прессовании заготовка 1 продавливается через винтовую матрицу 2 с помощью плунжера 3. Канал матрицы 4 схематически показан в виде зачерченного прямоугольника. Матрица и заготовка размещаются в контейнере 5, имеющем две соединенные между собой камеры 6 и 7. В этих камерах находится жидкость под высоким (порядка 500–1000 МПа) давлением, которое

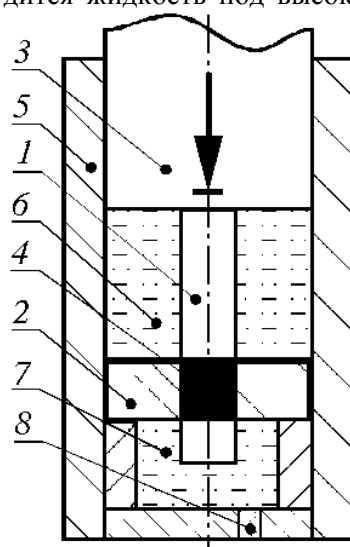


Рис. 2. Схема установки для гидромеханического ВП

создается путем сжатия жидкости плунжером. В камере 7 имеется клапан 8, позволяющий поддерживать постоянное давление жидкости. В результате одного цикла прессования заготовка перемещается из камеры 6 в камеру 7, а плунжер достигает матрицы. После этого плунжер поднимается, матрица с заготовкой переворачиваются так, что заготовка опять оказывается сверху матрицы, т.е. в камере 6. Затем осуществляется следующий цикл прессования и т.д. Высокое гидростатическое давление жидкости повышает технологическую пластичность металла и позволяет накапливать большие деформации без разрушения образца.

В качестве рабочей жидкости использовали индустриальное масло И-20.

Винтовая матрица имела следующие параметры: сечение 14×16 мм, угол наклона винтовой линии к оси прессования 60°, высота рабочей части 15 мм, высота калибрующего пояса 12 мм. Согласно [2] эквивалентную деформацию при ВП можно оценить по следующей формуле:

$$\varepsilon_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{tg} \gamma_{\max} \cdot$$

Таким образом, в нашем случае эквивалентная деформация за один цикл составляла $\varepsilon_i \approx 2$.

В табл. 1 приведены механические свойства ВТ1-0 после трех циклов ВП. Таблица 1

Механические свойства образцов титана ВТ1-0
после деформации ВП

№ п/п	σ_b , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	HV, МПа	ТО (отжиг 300°C, 1 h)	Направление вырезки образцов	База, mm
Исх. пост.	470	400	30	1850	Исх. сост.	Продольное	25
1	882	800	15	2660	Без ТО	Поперечное	5
2	790	725	19				
3	830	741	38	2480	После ТО		
4	900	733	37				
5	541	486	12	2170	Без ТО	Продольное	12
6	471	440	13				
7	473	417	15	1920	После ТО		
8	523	465	15				
9	—	—	—	2590	Без ТО		
10	—	—	—	2600		Поперечное	—

Примечания: 1. Исходное состояние – горячекатаный пруток.

2. На образцах 9 и 10 твердость измерялась на поверхностях заготовок.

На рис. 3 представлены структуры титана ВТ1-0 после ВП. Для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовали электронный микроскоп JEM-100В. Образцы для ПЭМ были получены электроискровой вырезкой пластинок толщиной 0.8–1.0 mm в продольном сечении относительно главной оси образца. После механического утонения из пластинок электролитическим методом изготавливали тонкие фольги. Микроструктуру фольг исследовали с ускоряющим напряжением 100 kV в светлоскопическом изображении.

Из табл. 1 видно, что после деформационной обработки наблюдается значительная анизотропия свойств в продольном и поперечном направлениях. Так, в направлении, параллельном оси заготовки, прочностные характеристики выросли незначительно при снижении пластичности почти в два

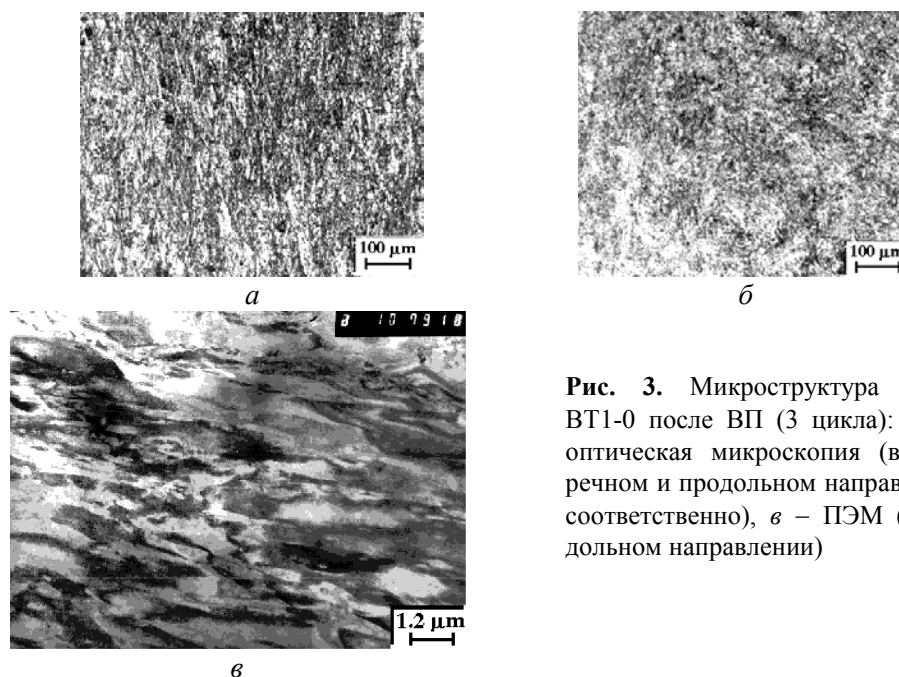


Рис. 3. Микроструктура титана VT1-0 после ВП (3 цикла): *а, б* – оптическая микроскопия (в поперечном и продольном направлениях соответственно), *в* – ПЭМ (в продольном направлении)

раза (образцы 5, 6), влияние термообработки (ТО) оказало слабое воздействие (образцы 7, 8). В направлении, перпендикулярном оси заготовки, пределы текучести и прочности титана выросли почти вдвое (образцы 1, 2), уровень пластических характеристик снизился от 30 до 15–19%. Низкотемпературный (300°C) отжиг в течение 1 h привел к росту как прочностных, так и пластических характеристик (образцы 3, 4). Интересен тот факт, что уровень δ стал даже выше (увеличился от 30 до 37–38%), чем в исходных образцах.

Наряду со значительным изменением механических свойств титановой заготовки, рис. 3 иллюстрирует также изменение кристаллической структуры. Средний размер зерен уменьшился от $\sim 25 \mu\text{m}$ в исходном состоянии до $\sim 1 \mu\text{m}$ и менее после ВП.

В продольном сечении (рис. 3, в) структура является фрагментированной. Наблюдается смешанная структура, состоящая из пластин и равноосных фрагментов.

Из заготовки, прошедшей деформацию ВП (3 цикла), вырезали в продольном направлении пластину размерами $30 \times 15 \times 2.5 \text{ mm}$, которую прокатали в этом же направлении в цилиндрических валках диаметром 100 mm за несколько циклов до степени деформации 50%.

Для проведения механических испытаний на растяжение из прокатанной пластины вырезали плоские гантелеподобные образцы в направлениях, продольном и поперечном относительно прокатки, с рабочими размерами $5 \times 2.5 \times 0.7 \text{ mm}$.

Механические испытания проводили при комнатной температуре на динамометре «Инстрон» со скоростью перемещения траверсы 0.5 mm/min .

Таблица 2
Механические свойства титана BT1-0 после комбинированной обработки

Состояние образцов	Направление вырезки образцов	σ_b , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
Винтовое прессование + холодная прокатка	Поперечное	795	760	27
	Продольное	780	750	30

Усредненные результаты по трем образцам сведены в табл. 2. Как видим, прокатка после деформации винтовым прессованием значительно увеличивает прочностные характеристики в продольном направлении, приближая к значениям в поперечном направлении, а величины удлинения даже превышают исходные. При этом анизотропия механических свойств в зависимости от направления уменьшилась (практически исчезла) по сравнению с состоянием до прокатки, что говорит о перспективности выбранной комбинации деформационной обработки.

Работа выполнена при поддержке гранта президента Украины для одаренной молодежи № 22.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. Я.Е. Бейгельзимер, Д.В. Орлов, в зб.: Удосконалення процесів та обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні, Донбаська державна машинобудівна академія, Краматорськ (2002), с. 235–244.
3. Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin, in: Proc. of TMS Annual Meeting in Seattle, WA, Feb. 17–21, 2002, p. 297–304.

V.V. Stolyarov, Kh.Sh. Salimgareyev, E.P. Soshnikova, Ya.E. Beygelzimer, D.V. Orlov, S.G. Synkov, A.Yu. Reshetov

STRUCTURE AND PROPERTIES OF TITANIUM BT1-0 UNDER COMBINED PLASTIC WORKING

The results are given of experimental investigations of structure and properties of titanium BT1-0 under combined plastic working. At the first stage, the samples were subjected to twist extrusion (TE), next the templates cut from the same samples were rolled. The TE followed by rolling is shown to considerably improve the strength characteristics in longitudinal direction making them closer to values in transverse direction, whereas the plasticity is even higher than the initial one. Moreover, anisotropy of the mechanical properties decreases, depending on the direction, as compared to the prerolling state, thus speaking of the combined deformational treatment as a prospective one.

Fig. 1. Initial structure of titanium BT1-0

Fig. 2. Schematic showing of the plant for hydromechanical twist extrusion

Fig. 3. Microstructure of titanium BT1-0 after TE (3 cycles): *a*, *б* – optical microscopy (cross- and longitudinal sections, respectively), *в* – TEM (longitudinal section)

PACS: 62.40.+i, 61.66.Dk

Т.Е. Константинова¹, Т.А. Рюмшина², И.К. Носолев¹,
Н.П. Пилипенко¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ VT22

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

²Донецкий национальный технический университет
83000, г. Донецк, ул. Артема, 58

Исследовано влияние различной термомеханической обработки титанового сплава VT22 на температурные зависимости внутреннего трения (ВТ) в области температур 80–300 К. В интервале 140–160 К обнаружен пик ВТ, появление которого связывается с существованием низкотемпературного мартенситного перехода. Исследовано влияние температуры отжига, одноосной деформации и гидроэкструзии на положение пика.

Метод измерения ВТ является одним из информативных неразрушающих методов исследования структуры и свойств материалов. Измерения затухания ультразвука, а именно логарифмического декремента затухания δ , в зависимости от частоты, амплитуды и других параметров позволяют изучать свойства материалов непосредственно в ходе процесса деформирования или фазового превращения в отличие, например, от методов металлографии, фиксирующих только статические этапы. В предлагаемой работе проведены исследования температурных зависимостей внутреннего трения в промышленном титановом сплаве переходного класса марки VT22 после различных режимов термомеханической обработки.

Брус сплава VT22, имеющего состав (%): 5Al, 5Mo, 5V, 1Cr, 1Fe, перед приготовлением образцов подвергли отжигу в течение 1 h при 900°C с последующим охлаждением с печью. Данный сплав является двухфазным, температурный интервал $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода составляет 840–870°C [1]. После исходной обработки материал находился в β -состоянии, размер зерен был ~ 100 μm . Затем изготовили образцы цилиндрической формы диаметром 3.2 mm и полуволновой длины (24–35 mm), которую подбирали экспериментально в зависимости от термомеханической обработки. Образцы повторно подвергли отжигу при температурах от 600 до 1200°C в течение 1 h с последующей закалкой в воду. Затем их деформировали гидроэкструзией или од-

ноосным растяжением до деформаций $\varepsilon = 10\%$. Поглощение ультразвука измеряли методом составного пьезоэлектрического вибратора, создающего в образце продольные колебания на частоте $f = 73$ kHz. Измерения проводили в области амплитудно-независимого внутреннего трения (АНЗВТ) при амплитуде колебаний $\varepsilon = 10^{-7}$, при нагревании образцов со скоростью 0.5 K/min от 78 K до комнатных температур. Погрешность измерений ВТ не превышала 5%.

Результаты эксперимента

Измерения показали, что в сплаве ВТ22 температурные зависимости внутреннего трения обнаруживают максимум в области температур 140–160 K. Параметры максимума существенно зависят от режимов термомеханической обработки. Понижение температуры отжига от 900 до 600°C приводит к смещению температуры максимума от 155 до 140 K, при этом величина логарифмического декремента затухания $\delta(T_{\max})$

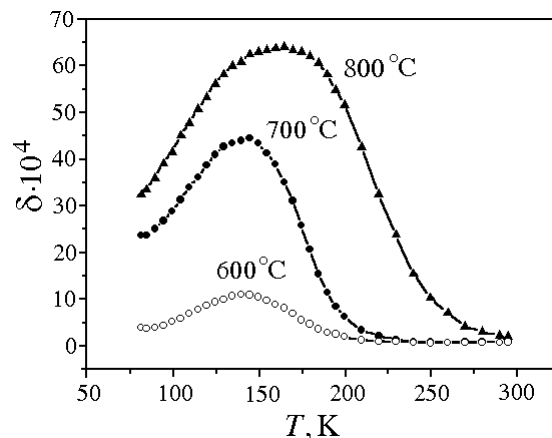


Рис. 1. Низкотемпературные зависимости ВТ для различных температур закалки, °C: о – 600, ● – 700, ▲ – 800

уменьшается почти на порядок (рис. 1). Дальнейшее (после отжига при 900°C) деформирование одноосным растяжением до 10% несколько повышает температурное положение максимума до 160 K (рис. 2,а). Также наблюдается увеличение интенсивности пика ВТ до 165 K при деформации гидроэкструзией до 12% (рис. 2,б).

Обсуждение результатов

Известно [2], что поглощение ультразвука связано с диссипацией энергии в материале, что обусловлено его вязкостью и теплопроводностью. Так как исследования ВТ проводились при относительно низких температурах, когда диффузионные процессы затруднены, можно полагать, что основной вклад в затухание дает поглощение, связанное с дефектной структурой материала, а формирование пика на зависимости $\delta(T)$ обусловлено происходящими изменениями в структуре.

Какова природа пика ВТ, наблюдаемого при низких температурах? Имеющаяся информация по этому вопросу очень противоречива. Так, в работе [3] подобный максимум ВТ при 130 K обнаружен в цирконии и его сплавах. Авторы связывали появление пика с пластической деформацией, обусловленной влиянием закалочных напряжений. Были отмечены такие закономерности: пик появлялся только в сплавах, содержащих β -фазу при комнатных температурах, и был обратимым. В работе [4] при исследовании электросопротивления сверхпроводящего сплава Ti–Nb обнаружен отрицательный коэффициент электросопротивления при 177 K, который объяснялся

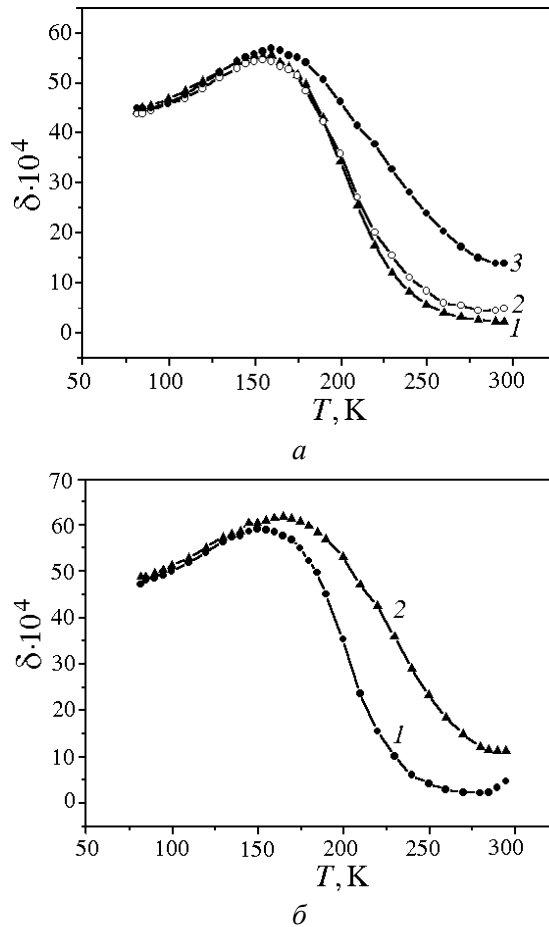


Рис. 2. Влияние одноосной деформации ε , % (а) и гидроэкструзии $\varepsilon_{\text{гс}}$, % (б) на температурные зависимости ВТ: а: 1 – 0, 2 – 5.4, 3 – 9.8; б: 1 – 0, 2 – 7.1

го из $\alpha+\beta$ -области ($< 850^\circ\text{C}$), представляла собой пластинчатые мелкие частицы α -фазы на фоне β -матрицы. С уменьшением температуры отжига под закалку количество α -фазы возрастало. После отжига при 800°C доля α -фазы составляла 25%, при 700°C – 65%, при 600°C – 75%. Данные наблюдений находились в согласии с данными, описанными в работе [1].

Происхождение низкотемпературного пика ВТ, судя по характеру его поведения, может быть связано, по нашему мнению, с низкотемпературным фазовым превращением $\beta \leftrightarrow \alpha''$, имеющим мартенситную природу. Перестройка решетки в области температуры мартенситного перехода T_m вызвала резкое возрастание поглощения ультразвука, что, в свою очередь, привело к формированию максимума затухания. Если мартенсит упругий, максимум должен быть обратимым как при повышении, так и при понижении температуры, что подтверждается экспериментом.

Как следует из рис. 1, количество β -фазы влияет на параметры максимума.

возможным обратимым мартенситным превращением. Наблюдаемые в [5] низкотемпературные пики в титане, облученном и деформированном при низких температурах, связывались с перерождением межузельных атомов и релаксацией скоплений дефектов. Все эти трактовки довольно противоречивы, поскольку нет ни прямых, ни косвенных данных, которые подтвердили бы высказанные предположения. В настоящей работе предпринята попытка объяснения природы наблюдаемых пиков ВТ.

Образцы, подготовленные к низкотемпературным испытаниям, имели различное исходное структурное состояние после проведенной термообработки. При закалке от температур 900 ; 1000 ; 1100 ; 1200°C структура образцов представляла собой β -фазу в форме крупных равноосных зерен размером $100\text{--}150\text{ }\mu\text{m}$. Структура сплава, закаленного

После отжига при 600°C, когда только 25% материала находится в β -состоянии, пик имеет наименьшую высоту, поскольку только 1/4 часть материала испытывает превращение. С повышением температуры отжига объемная доля β -фазы, претерпевающей фазовое превращение, увеличивается, и затухание растет, достигая своего максимального значения после отжига при 900°C, когда при комнатной температуре материал полностью находится в β -состоянии. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1200°C величину пика практически не изменяет, поскольку весь объем материала по-прежнему представлен только β -фазой. Корреляция между величиной пика ВТ и долей объема, занимаемой β -фазой, также указывает на обратимость превращения, происходящего именно в β -области.

Основным условием образования упругого мартенсита является механическая нестабильность фазы. После отжига при температуре выше 900°C сплав, находящийся в β -состоянии, является максимально нестабильным, и превращения в нем происходят наиболее легко [6]. Это находит свое отражение на зависимостях ВТ, поскольку именно после такого отжига высота пика ВТ имеет максимальное значение. Отжиг при более низких температурах увеличивает стабильность β -фазы, поскольку при этом происходит ее обогащение легирующими элементами. Уменьшение степени метастабильности β -фазы при снижении температуры отжига соответствует уменьшению величины максимумов.

Смещение максимума ВТ по температурной шкале при изменении фазового состава может быть обусловлено следующими причинами. Одним из этапов подготовки образцов является охлаждение жидким азотом перед проведением ультразвуковых исследований. Считается, что при таком охлаждении существующие границы фаз упрочняются под действием закалочных термических напряжений. Природа последних обусловлена различием в величине упругих модулей α - и β -фаз, степени их анизотропии, различии коэффициентов теплового расширения. Так, например, величина модуля Юнга разных фаз отличается в 1.5–2 раза, а фактор анизотропии, рассчитанный по данным работ [7–9], для гексагональной α -фазы составляет $A_1 = 1.33$, а для β -фазы (ОЦК-решетка) – $A_2 = 0.96$. Коэффициент термического расширения для α -фазы $\alpha^{(1)} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (по данным [7], в диапазоне температур 4–153 К $\alpha^{(1)} = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), для β -фазы – $\alpha^{(2)} = 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При охлаждении от комнатной до азотной температуры различие в термоупругой деформации разных фаз по обеим сторонам межфазных границ должно быть скомпенсировано дополнительной деформацией приграничных объемов, что повлечет за собой появление дополнительных граничных misfit-напряжений σ_{mf} . Величину последних в рамках линейной теории упругости можно оценить по формуле [10]:

$$\sigma_{mf} = \frac{\alpha^{(1)} - \alpha^{(2)}}{s_{ij}^{(1)} + s_{ij}^{(2)}} T, \quad (1)$$

где $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$ – коэффициенты термического расширения фаз; $s_{ij}^{(1)}$, $s_{ij}^{(2)}$ – модули податливости фаз; T – температура. С целью упрощения оценок вос-

пользуемся более приближенной формулой

$$\sigma_{mf} = \frac{E^{(1)}E^{(2)}}{E^{(1)} + E^{(2)}} (\alpha^{(1)} - \alpha^{(2)}) T, \quad (2)$$

где $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ – модули Юнга разных фаз. Используя значения $E^{(1)} = 110$ ГПа [8] и $E^{(2)} = 62$ ГПа [6], получаем $\sigma_{mf}/T \approx 0.2\text{--}0.3$ МПа·К^{−1}, т.е. если при охлаждении от комнатных до азотных температур их перепад составляет 200 К, то соответствующие напряжения $\sigma_{mf} \approx 40\text{--}60$ МПа. Модуль сдвига для сплава ВТ22 составляет $G = 40$ ГПа, а для зарождения дефектов необходимы напряжения на 2–4 порядка меньше [11]. Отсюда видно, что величины приграничных напряжений несоответствия достигают довольно высоких значений, не только упруго деформирующих приграничные области, но и достаточных для протекания актов пластической деформации. Следует отметить, что граничные напряжения носят сдвиговый характер и максимальны в плоскости границы. При азотных температурах в приграничных объемах misfit-напряжения в α -фазе являются сжимающими, а в β -фазе – растягивающими.

Как полагают многие авторы (см., напр., [6,12]), образование упругого мартенсита в титановых сплавах может происходить при достижении некоторой предельной ромбичности ОЦК-решетки под действием внешней нагрузки, причем наиболее эффективными являются сдвиговые напряжения. По всей вероятности, misfit-напряжения будут содействовать чисто «термическому» мартенситному превращению, оказывая свое влияние на температуру мартенситного перехода T_m . Это влияние проявляется как смещение температуры максимума на зависимостях $\delta(T)$. Температура перехода, определяемая по пику ВТ для образцов, отожженных при 900°C, находится в области 155 ± 2 К. С ростом доли α -фазы до 75% температура пика снижается до 140 К, что обусловлено действием растягивающих misfit-напряжений δ_{mf} , влияние которых захватывает все большую область β -фазы при увеличении количества межфазных границ. Поскольку насыщение матричной фазы легирующими элементами в процессе отжига при температуре ниже 850°C снижает точку мартенситного превращения, рост степени метастабильности β -фазы также может оказывать свое влияние.

Деформирование образцов одноосным растяжением после отжига при 900°C, фиксирующего в образце однофазное β -состояние с размером зерна 150 μm , мало изменяет зависимости ВТ. В области 155–160 К наблюдается устойчивый пик ВТ. Рост деформации приводит к повышению ВТ в области комнатных температур. Величина максимума почти не растет, а температура пика немного повышается до 160 К (рис. 2,а). При малых степенях деформации наблюдаемые структурные изменения состоят в появлении полос скольжения в благоприятно ориентированных зернах. С увеличением степени деформации такие полосы обнаруживаются в новых зернах. Считается, что в процессе деформации происходит и трансляционное скольжение, и двойникование. Может возникать и мартенсит, неотличимый от двойников при рассмотрении в оптическом микроскопе [6]. Влияние одноосного деформирования на кривые ВТ, по всей вероятности, обусловлено упрочнением материала.

ла, увеличением внутренних напряжений, что приводит к повышению температуры мартенситного перехода.

Обработка сплава с помощью высоких давлений (гидроэкструзия и пресование под давлением) немного повышает значение пика ВТ, который смещается в сторону высоких температур (рис. 2,б). При степени деформации гидроэкструзией до 12% температура пика увеличивается до 165 К. Как показано в работе [13], после деформирования гидроэкструзией до 15% в сплаве ВТ22 удалось зафиксировать мартенситную орторомбическую α'' -фазу. Этот важный факт показывает, что в данном сплаве мартенсит существует и является обратимым. Смещение пика ВТ в сторону более высоких температур обусловлено изменением структуры, а именно: дроблением и фрагментацией зерен β -фазы за счет $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращения под влиянием дополнительно возникающих границ. Деформирование проводилось под высоким давлением, которое повышает долю упругой деформации, что и могло привести к возрастанию температуры мартенситного перехода.

Следовательно, обнаруженный при низких температурах пик ВТ 140–160 К в сплаве ВТ22 свидетельствует о реализации в данном случае обратимого мартенситного перехода $\alpha'' \leftrightarrow \beta$. Согласно полученным результатам использование различных термических и механических обработок позволяет регулировать процессы, изменяющие структуру сплава таким образом, что ромбические искажения решетки, контролирующие зарождение мартенсита, могут изменяться в сторону как уменьшения, так и увеличения. К числу этих процессов следует отнести: возникновение дополнительных приграничных misfit-напряжений, обусловленных анизотропией упругих свойств и теплового расширения различных фаз; обогащение β -фазы легирующими элементами в связи с выделениями второй фазы (изменение степени метастабильности фазы); накопление напряжений и образование каналов сброса энергии при деформации. От их суммарного влияния с учетом знака misfit-напряжений зависит вероятность $\alpha'' \leftrightarrow \beta$ -перехода. То есть сочетание различных термических и механических обработок позволяет регулировать температуру мартенситного перехода.

Анализ полученных результатов дает возможность сделать вывод о том, что основное влияние на фазовые переходы оказывают характер напряженного состояния и степень метастабильности фаз.

1. *Титановые сплавы*, Металлография титановых сплавов, Металлургия, Москва (1980).
2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. VI, Наука, Москва (1988).
3. Г.Б. Федоров, Л.Е. Киссель, Ф.И. Жомов, в кн.: Релаксационные явления в твердых телах, Металлургия, Москва (1968).
4. V. Zwicker, Metall. **9**, 941 (1964).
5. R. Pishon, E. Bisogni, P. Moser, Radiation Effects **22**, № 3, 173 (1974).
6. Т.Е. Константинова, Мезоструктура деформированных сплавов, ДонФТИ НАН Украины, Донецк (1997).
7. И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.В. Бакута, Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов, Наукова думка, Киев (1982).
8. *Таблицы физических величин*. Справочник под ред. М.К. Кикоина, Атомиздат, Мо-

- сква (1976).
9. А.Л. Гуляев, *Металловедение*, Металлургиздат, Москва (1977).
 10. Т.А. Рюмишина, И.К. Носолев, *ФТВД* вып. 32, 45 (1989).
 11. *Современная кристаллография*, Т. 4. Физические свойства кристаллов, Наука, Москва (1981).
 12. М.И. Петржик, С.Г. Федотов, Доклады всесоюзной конференции по мартенситным превращениям в твердом теле, Киев (1992), с. 374.
 13. Т.Е. Константинова, А.А. Адамец, Г.К. Волкова, Доклады всесоюзной конференции по мартенситным превращениям в твердом теле, Киев (1992), с. 394.

T.E. Konstantinova, T.A. Ryumshina, I.K. Nosolev, N.P. Pilipenko

INVESTIGATION OF INTERNAL FRICTION IN TITANIUM ALLOY Ti-22

The influence of different thermomechanical treatment of titanium alloy Ti-22 on the temperature dependence of internal friction (IF) in the range of low temperatures 80–300 K was investigated. The peak of IF was revealed at 140–160 K. Its occurrence is due to low-temperature martensitic transition. Influence of annealing temperature, uniaxial strain and hydroextrusion on the peak position was investigated.

Fig. 1. Low-temperature dependences of the IF for different annealing temperatures, °C: o – 600, ● – 700, ♦ – 800

Fig. 2. Effect of uniaxial strain ϵ , % (a) and hydroextrusion ϵ_{he} , % (b) on IF temperature dependences: a: 1 – 0, 2 – 5.4, 3 – 9.8; b: 1 – 0, 2 – 7.1

PACS: 63.20.Kg, 64.70.-p, 64.90.+b, 71.70.-d, 71.70.Ch, 71.90.+q, 75.60.-d

В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА d -ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Исследуется расщепление энергетических уровней одного d -электрона в кристаллическом поле деформированного октаэдрического комплекса, являющегося основной составной частью сложной молекулярной системы. Сложное молекулярное соединение трактуется как упругий континуум, содержащий вкрапленные в него октаэдрические комплексы. Используется метод последовательной деформации исходной пространственной конфигурации. Искажения октаэдра описываются тензорами бесконечно малых деформаций, обусловленных внутренней деформацией комплекса (эффект Яна–Теллера) и упругим воздействием на октаэдр окружающей среды. Показано, что конкурентное влияние внутренней и внешней деформаций может приводить к нетривиальному поведению расщепления уровней энергии. Экстраполяция выводов модели на большее число d -электронов координированного иона позволяет предположить возможность (при определенных условиях) повышения вероятности высокоспиновых состояний (в молекулярных системах, содержащих индуцируемые температурой высокоспиновые комплексы переходных металлов) под влиянием внешнего давления.

1. Модель

Рассмотрим один внешний d -электрон иона (атома), занимающего центральное положение в октаэдрическом комплексе. Поле окружения создает потенциал V , расщепляющий основной терм $^{2S+1}D = ^2D$, пятикратно орбитально вырожденный и двукратно – по спину.

Предполагаем, что внутриатомные взаимодействия в значительной мере превышают взаимодействия искомого d -электрона с внешним полем. Поэтому для расчета влияния кристаллического поля на состояния d -электрона можно использовать теорию возмущений, которая приводит к секулярному уравнению 5-го порядка, давая поправки к энергии основного уровня:

$$\|V_{mm'} - \varepsilon \delta_{mm'}\| = 0, \quad (m, m' = 2, 1, 0, -1, -2). \quad (1)$$

Здесь матричный элемент возмущения \hat{V}

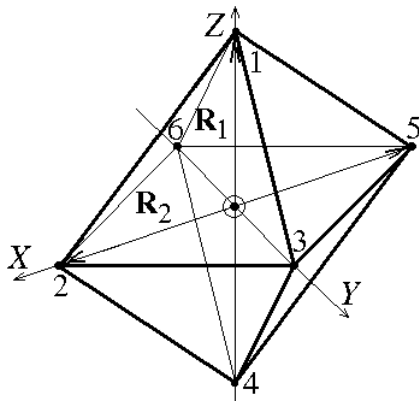


Рис. 1. Геометрическая конфигурация недеформированного октаэдрического комплекса ($R_1 = R_2$). Цифрами обозначены положения лигандов, окружающих центрированный ион

$$V_{mm'} = \sum_{i=1}^6 eq_i \int \frac{\Psi_m^* \Psi_{m'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} d\tau \quad (2)$$

вычисляем на волновых функциях d -электрона. Суммирование в (2) проводим по шести окружающим центральный ион лигандам, рассматриваемым в приближении кристаллического поля как точечные заряды q_i и расположенным на одинаковом расстоянии $|\mathbf{R}_i| = R_1 = R_2$ (рис. 1).

Искажения координат узлов октаэдра вследствие внутренних и внешних (по отношению к октаэдрическому комплексу) причин описываем заданием тензоров бесконечно малых деформаций. В результате последовательной деформации радиус-вектор \mathbf{R}_i трансформируем

вначале в $\mathbf{R}'_i = \mathbf{R}_i + \Delta\mathbf{R}'_i$, а затем – в $\mathbf{R}''_i = \mathbf{R}'_i + \Delta\mathbf{R}''_i$ ($\mathbf{R}_i = \sum_{n=1}^3 X_{(i)n} \mathbf{e}_n$, где

\mathbf{e}_n – орты ортогональной системы координат).

Предполагаем, что координаты преобразуются по закону

$$X'_\alpha = X_\alpha + \sum_{\alpha'} \varepsilon_{\alpha\alpha'} X_{\alpha'}, \quad X''_p = X'_p + \sum_q \beta_{pq} X'_q,$$

где $\varepsilon_{\alpha\alpha'}$ и β_{pq} – компоненты вышеуказанных тензоров деформации.

В результате последовательной деформации имеем

$$X''_\alpha = X_\alpha + \sum_{\alpha'} (\varepsilon_{\alpha\alpha'} + \beta_{\alpha\alpha'}) X_{\alpha'} + \sum_{\alpha''} \beta_{\alpha\alpha''} \varepsilon_{\alpha''\alpha'} X_{\alpha'}. \quad (3)$$

Разлагая потенциал $q_i/|\mathbf{r} - \mathbf{R}''_i|$ по смещениям до квадратичных членов включительно и опираясь на методологию [1], матричный элемент $V_{mm'}$ приводим к виду

$$V_{mm'} = V_{mm'}^{(0)} + V_{mm'}^{(1)} + V_{mm'}^{(2)}, \quad (4)$$

где каждое слагаемое, отмеченное цифрой сверху, отвечает соответствующему порядку разложения потенциала, а значит, и зависимости от компонент тензоров введенных бесконечно малых деформаций.

2. Предварительные результаты

Одним из результатов расчетов является аналитическая зависимость уровней энергии d -электрона от параметров кристаллического и упругого поля:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= V_{00} = E_0 + \frac{3}{5}\Delta + 2\tilde{D}_S + 3\tilde{D}_n + \frac{9}{8}\tilde{D}_\tau, \\
 \varepsilon_2 &= V_{22} + V_{2,-2} = E_0 + \frac{3}{5}\Delta - 2\tilde{D}_S + \frac{1}{2}\tilde{D}_n + \frac{19}{8}\tilde{D}_\tau, \\
 \varepsilon_3 &= V_{22} - V_{2,-2} = E_0 - \frac{2}{5}\Delta - 2\tilde{D}_S + \frac{1}{2}\tilde{D}_n - 2\tilde{D}_\tau, \\
 \varepsilon_{4,5} &= V_{11} = E_0 - \frac{2}{5}\Delta + \tilde{D}_S - 2\tilde{D}_n - \frac{3}{4}\tilde{D}_\tau.
 \end{aligned} \tag{5}$$

В выражениях (5) каждое слагаемое, будь-то энергия электрона в сферически распределенном зарядовом потенциале E_0 или основной параметр расщепления в кубическом поле $\Delta = 10Dq$, либо параметры $\tilde{D}_S, \tilde{D}_n, \tilde{D}_\tau$, по аналогии с (4) представляет собой линейную комбинацию трех компонент (см. прил. I).

Полученные значения энергетических уровней d -электрона (5) в зависимости от фактора, искажающего начальные координаты октаэдра, позволяют исследовать влияние на расщепления как локальных ($\varepsilon_{ik} \neq 0$), так и внешних ($\beta_{ik} \neq 0$) деформаций и их комбинаций.

Рассмотрены полносимметричная деформация (симметрия a_{1g}), изменяющая основной параметр расщепления Δ (в этом случае $\tilde{D}_S = \tilde{D}_n = \tilde{D}_\tau = 0$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2, \varepsilon_3 = \varepsilon_{4,5}$), и деформация, тетрагонально искажающая октаэдр (симметрия e_g), когда наблюдается последующее снятие вырождения ($\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ и $\varepsilon_3 \neq \varepsilon_{4,5}$). Причем в случае удлинения октаэдра вдоль оси Z (при этом $R_1 > R_2$), когда $\gamma_{33} > 0$ и $\gamma_{11} = \gamma_{22} = 0$ ($\gamma_{ik} = (\varepsilon_{ik} + \beta_{ik})\delta_{ik}$), параметры \tilde{D}_S и \tilde{D}_n связаны с аналогичными D_S и D_t из [1] предельными соотношениями $\lim_{R_1 \rightarrow R_2} D_S = -\tilde{D}_S^{(1)}$, $\lim_{R_1 \rightarrow R_2} D_t = -\frac{1}{2}\tilde{D}_n^{(1)}$. Отметим, что при прочих равных условиях сплющивание октаэдра вдоль оси Z (когда $\gamma_{33} < 0$ при $\gamma_{11} = \gamma_{22} = 0$) переворачивает уровни энергии ε_1 и ε_2 , аналогично ε_3 и $\varepsilon_{4,5}$. На рис. 2–4 представлены схематические интерпретации расщепления уровней вследствие воздействия кристаллического поля и деформации.

Кроме непосредственного воздействия деформации на расщепление уровней влияет и неточность кулоновского взаимодействия («расплывание заряда» или неортогональность d -состояний электрона к состояниям лигандов). Такое положение вещей можно качественно описать введением в теорию вместо целочисленных зарядов e, q_i их «средних» значений \bar{e}, \bar{q}_i , считая последние параметрами, зависящими, очевидно, от геометрии и физических характеристик структурных элементов комплекса.

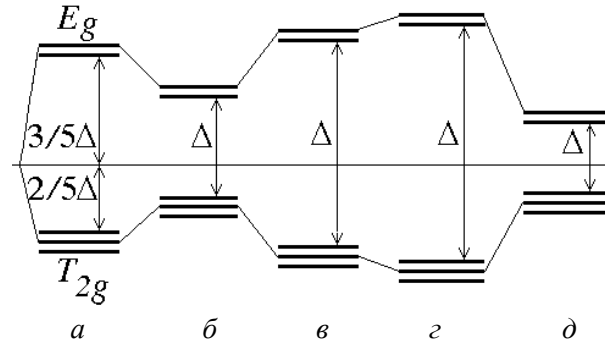


Рис. 2. Схематическое изображение расщепления d -орбиталей при полносимметричной деформации октаэдра: a – отсутствие деформации: $\varepsilon = \beta = 0 \Rightarrow \gamma = 0 \Rightarrow \Delta = \Delta^{(0)}$; $b, в$ – отсутствие деформации при гашении: $\gamma = 0, \varepsilon \neq 0$ и $\beta \neq 0$ при $\varepsilon = -\beta$; случай $\varepsilon\beta > 0 \Rightarrow \Delta^{(1)} = 0 \Rightarrow \Delta = \Delta^{(0)} + \Delta^{(2)}$, когда $\Delta^{(2)} < 0$ (b) и $\Delta^{(2)} > 0$ ($в$); $г$ – деформация типа $\gamma < 0 \Rightarrow$ сжатие ($\Delta^{(1)} > 0, \Delta^{(2)} \leq 0$); $д$ – деформация типа $\gamma > 0 \Rightarrow$ расширение ($\Delta^{(1)} < 0, \Delta^{(2)} \geq 0$)

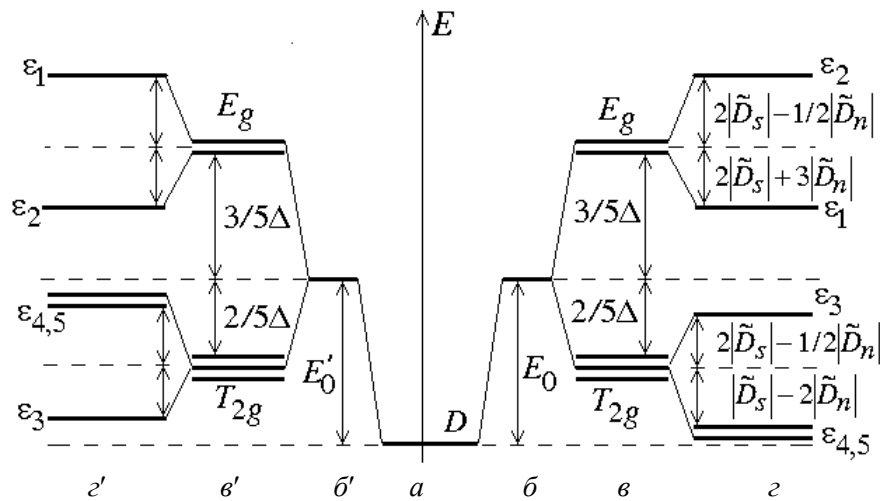


Рис. 3. Схематическое изображение расщепления и связи между параметрами расщепления d -уровней D -терма в бесконечно мало тетрагонально деформируемом октаэдре для случаев, когда ион находится: a – в свободном состоянии; $b, б'$ – в сферическом поле; $в, в'$ – в поле октаэдра; $г, г'$ – в поле тетрагонально искаженного октаэдра соответственно при удлинении вдоль оси z ($\gamma_{33} > \gamma$) и при укорачивании по оси z ($\gamma_{33} < \gamma$)

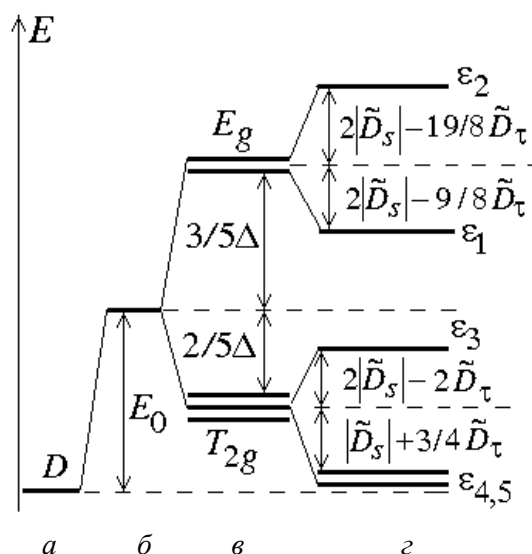


Рис. 4. Схематическое изображение расщепления уровней d -электрона и соотношения между параметрами в случае деформации типа $\gamma_{33} = \gamma$ (полносимметричная часть), $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \bar{\gamma} \neq \gamma$, когда $\bar{\gamma} < \gamma$ (экваториальное сжатие): a – свободный ион; b – сферическое поле; v – октаэдрическое поле ($\gamma \geq 0$); z – экваториально искаженный октаэдр

В заключение отметим, что переход к многоэлектронной задаче в приближении кристаллического поля требует введения такой величины, как средняя энергия спаривания [1]. В сравнении последней с основным параметром расщепления Δ и определяется в рамках данного метода преобладающее спиновое состояние (Low spin state (LS) or High spin state (HS)) в кроссоверных соединениях [1–3]. Очевидно, одноэлектронное приближение, не претендующее на безусловное обобщение, в то же время позволяет проще и нагляднее представить основные физические причины расщепления. В частности, дает возможность судить в какой-то мере о тенденции влияния внешнего давления. По крайней мере, можно сделать некоторые простые заключения, согласующиеся по идейным соображениям с положениями и выводами, развиваемыми и высказываемыми в [4–9]. Так, во-первых, на величину расщепления в определенной степени влияет конкурентный характер «внутренней» и «внешней» деформаций [4,6]; во-вторых, однородное внешнее давление в силу анизотропных свойств среды может приводить к заметному отклонению локальной геометрии комплекса от начальной, что ведет, по-видимому, к реальной возможности существования структурных фазовых превращений с достаточно «большими» временами релаксации и остаточными явлениями [5].

Вполне вероятно, что для некоторых соединений существуют определенные условия, когда HS индуцируется давлением [4,5]. Общепринято считать, что поскольку HS-фаза характеризуется большим объемом по сравнению с LS-состоянием, то, в общем-то, внешнее давление должно приводить к состояниям с низким спином, что и подтверждается экспериментально в подавляющем большинстве случаев [3–9]. Общепринятым также считается увеличение HS с изменением температуры и повышение температуры перехода LS \Rightarrow HS под давлением. В то же время в [7–9] впервые было показано уменьшение температуры перехода под давлением и сделана попытка объяснить такое явление с привлечением упругих свойств исследуемых железосодержащих металлоорганических соединений.

Если к этому добавить присутствие кооперативных эффектов в твердых соединениях данного типа, то становятся понятными и неординарность, и многоканальность явления spin crossover. Основой в объяснении этого явления должны выступать, по-видимому, низкая симметрия, кооперативность и упругий характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Приложение I

Определение параметров:

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}, \\ E_0^{(0)} &= eq6F_0, \quad E_0^{(1)} = eq2RF_0'(\gamma_{11} + \gamma_{22} + \gamma_{33}), \\ E_0^{(2)} &= eq\{RF_0'(\tilde{\gamma}_n^2 + \tilde{\gamma}_\tau^2) + R^2F_0''(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2 + \gamma_{33}^2)\}; \end{aligned} \quad (\text{П.I.1})$$

$$\begin{aligned} \Delta &= \Delta^{(0)} + \Delta^{(1)} + \Delta^{(2)}, \\ \Delta^{(0)} &= eq\frac{5}{3}F_4, \quad \Delta^{(1)} = eq\frac{5}{3}RF_4'\gamma, \quad \Delta^{(2)} = eq\frac{5}{3}\left[RF_4'\beta\epsilon + \frac{R^2}{2}F_4''\gamma^2\right]; \end{aligned} \quad (\text{П.I.2})$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}_S &= \tilde{D}_S^{(0)} + \tilde{D}_S^{(1)} + \tilde{D}_S^{(2)}, \\ \tilde{D}_S^{(0)} &= 0, \quad \tilde{D}_S^{(1)} = \frac{2}{7}eq\frac{1}{2}RF_2'(2\gamma_{33} - (\gamma_{11} + \gamma_{22})), \\ \tilde{D}_S^{(2)} &= \frac{2}{7}eq\frac{1}{2}\left\{RF_2'\left(\tilde{\gamma}_n^2 - \frac{1}{2}\tilde{\gamma}_\tau^2\right) + R^2F_2''\left(\gamma_{33}^2 - \frac{1}{2}(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2)\right)\right\}; \end{aligned} \quad (\text{П.I.3})$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}_n &= \tilde{D}_n^{(0)} + \tilde{D}_n^{(1)} + \tilde{D}_n^{(2)}, \\ \tilde{D}_n^{(0)} &= 0, \quad \tilde{D}_n^{(1)} = \frac{2}{21}eqRF_4'2(\gamma_{33} - \gamma), \\ \tilde{D}_n^{(2)} &= \frac{2}{21}eq\{RF_4'(\tilde{\gamma}_n^2 - 2\beta\epsilon) + R^2F_4''(\gamma_{33}^2 - \gamma^2)\}; \end{aligned} \quad (\text{П.I.4})$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}_\tau &= \tilde{D}_\tau^{(0)} + \tilde{D}_\tau^{(1)} + \tilde{D}_\tau^{(2)}, \\ \tilde{D}_\tau^{(0)} &= 0, \quad \tilde{D}_\tau^{(1)} = \frac{4}{21}eqRF_4'[(\gamma_{11} + \gamma_{22}) - 2\gamma], \\ \tilde{D}_\tau^{(2)} &= \frac{2}{21}eq\{RF_4'(\tilde{\gamma}_n^2 - 4\beta\epsilon) + R^2F_4''[(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2) - 2\gamma^2]\}. \end{aligned} \quad (\text{П.I.5})$$

Здесь F_k – функция от R (как и ее производные F_k' , F_k'') при $k = 0, 2, 4$ связана с радиальной частью волновой функции электрона $F_{n,l}(r)$ выражением

(см. [1]) $F_k(R) = R^{-(k+1)} \int_0^R r^k R_{n,l}^2(r) r^2 dr + R^k \int_R^\infty r^{-(k+1)} R_{n,l}^2(r) r^2 dr$. Для компонент деформации введены обозначения $\gamma_{ik} = (\varepsilon_{ik} + \beta_{ik})$; $\gamma = \gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33}$; $\tilde{\gamma}_n^2 \approx 2\beta_{33}\varepsilon_{33}$; $\tilde{\gamma}_\tau^2 \approx 2(\beta_{11}\varepsilon_{11} + \beta_{22}\varepsilon_{22})$.

1. И.Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).
2. А.А. Левин, П.Н. Дьячков, Электронное строение, структура и превращение гетеролигандных молекул, Наука, Москва (1990).
3. P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, Chem. Soc. Rev. **29**, 419 (2000).
4. T.J. Kambara, J. Chem. Phys. **70**, 4199 (1979); J. Phys. Soc. Jpn **50**, 2257 (1981); J. Chem. Phys. **74**, 4557 (1981).
5. Y. Garsia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich, J. Phys. Chem. **B104**, 5045 (2000).
6. Г.Г. Левченко, В.В. Шелест, А.В. Христов, ФТВД **11**, ¹ 3, 16 (2001); ¹ 4, 145 (2001) (спецвыпуск).
7. V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kuhn, Chem. Phys. Lett. **294**, 545 (1998).
8. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
9. Г.Г. Левченко, V.G. Ksenofontov, А.А. Ступаков, А.Н. Ульянов, H. Spiering, J.-F. Létard, Y. Garcia, P. Gülich, ФТВД **10**, ¹ 4, 115 (2000).

V.V. Shelest, A.V. Khristov, G.G. Levchenko

EFFECT OF DEFORMATION ON *d*-ELECTRON STATES OF THE CENTRAL ION IN OCTAHEDRAL COMPLEXES OF MOLECULAR COMPOUNDS

Splitting of *d*-electron energy levels in the crystalline field of deformed octahedral complex, that is the basic component of a complex molecular system, is investigated. Complex molecular compound is treated as the elastic continuum with the embedded octahedral complexes. The method of consecutive deformation of the initial spatial configuration is used. Octahedron distortions are described by tensors of infinitesimal strain caused by internal deformation of the complex (the Jahn-Teller effect) and environmental elastic action on the octahedron. It is shown that the competing action of internal and external deformation may result in nontrivial behaviour of the energy-level splitting. Conclusions of the model extrapolated to a greater number of *d*-electrons of the coordinated ion allow to assume that under definite conditions the probability of high-spin states (in molecular systems containing the temperature induced high-spin complexes of transition metals) can be higher under the influence of external pressure.

Fig. 1. Geometry of undeformed octahedral complex ($R_1 = R_2$). Numerals stand for positions of ligands surrounding the centered ion

Fig. 2. Schematic showing of *d*-orbital splitting under full-symmetrical deformation of octahedron: a – no deformation: $\varepsilon = \beta = 0 \Rightarrow \gamma = 0 \Rightarrow \Delta = \Delta^{(0)}$; \acute{a} , \hat{a} – no deformation in the presence of damping: $\gamma = 0$, $\varepsilon \neq 0$ and $\beta \neq 0$ for $\varepsilon = -\beta$; the case $\varepsilon\beta > 0 \Rightarrow \Delta^{(1)} = 0 \Rightarrow \Delta =$

$\Delta^{(0)} + \Delta^{(2)}$, when $\Delta^{(2)} < 0$ (δ) and $\Delta^{(2)} > 0$ (ϵ); ϵ – deformation of the type $\gamma < 0 \Rightarrow$ compression ($\Delta^{(1)} > 0, \Delta^{(2)} > 0$); δ – deformation of the type $\gamma > 0 \Rightarrow$ expansion ($\Delta^{(1)} < 0, \Delta^{(2)} > 0$)

Fig. 3. Schematic showing of splitting and binding between parameters of the D -term d -levels in octahedron infinitesimally low-deformed in the tetragonal plane, for the cases when the ion is in: \hat{a} – the free state; \hat{o}, \hat{o}' – spherical field; \hat{a}, \hat{o}' – the field of octahedron; \hat{a}, \hat{a}' – the field of octahedron distorted in the tetragonal plane upon elongation along axis z ($\gamma_{33} > \gamma$) and shortening along axis z ($\gamma_{33} < \gamma$), respectively

Fig. 4. Schematic showing of d -electron level splitting and of relation between parameters for the case of deformation of the $\gamma_{33} = \gamma$ type (full-symmetrical part), $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \bar{\gamma} \neq \gamma$, when $\bar{\gamma} < \gamma$ (equatorial compression): \hat{a} – free ion; \hat{a} – spherical field; \hat{a} – octahedral field ($\gamma > 0$); \hat{a} – octahedron distorted in the equatorial plane

PACS: 61.43.Dq, 64.60.Qb, 81.10.Aj, 82.20.Mj

С.Г. Рассолов, В.И. Ткач, В.Ю. Каменева, В.В. Попов

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ α -Fe
ПРИ ЛИНЕЙНОМ НАГРЕВЕ АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{85}B_{15}$

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

Методами рентгеновской дифрактометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и измерения электросопротивления исследован процесс образования кристаллов твердого раствора на основе α -Fe в аморфном сплаве $Fe_{85}B_{15}$ при нагреве с постоянной скоростью. Анализ экспериментальных данных проведен с помощью предложенной в работе аналитической модели, которая базируется на комбинации уравнения Колмогорова и соотношения, описывающего зависимость скорости контролируемого диффузией роста кристаллов от температуры и скорости нагрева. Оценены значения параметров модели, при которых экспериментальные и расчетные данные согласуются друг с другом, и предсказаны условия формирования нанокристаллической структуры в исследованном стекле.

1. Введение

Металлические сплавы с нанокристаллической структурой являются объектами многочисленных исследований благодаря высокому уровню физических свойств, привлекательных с точки зрения их практического использования [1,2]. Контролируемая кристаллизация аморфных металлических сплавов (АМС), получаемых закалкой из жидкого состояния, – это один из наиболее распространенных методов синтеза нанокристаллических материалов. В свою очередь, из широкого круга АМС наиболее перспективными с точки зрения формирования наномасштабных структур признаны стекла, кристаллизующиеся по первичному механизму [2].

Главной особенностью последнего является контролируемый диффузией рост кристаллов, состав которых отличен от состава аморфной матрицы, вследствие чего процесс перехода АМС в кристаллическое состояние протекает в несколько стадий. Несмотря на важную роль первичной кристаллизации для контроля структуры частично или полностью закристаллизованных стекол, аналитическое описание этого процесса разработано только для изотермических условий [3,4].

Основным препятствием для разработки модели первичной кристаллизации в неизотермических условиях было отсутствие соотношений, описывающих диффузионно-контролируемый рост кристаллов в зависимости от

температуры и скорости нагрева. Анализ, проведенный путем совместного решения уравнения баланса диффузионных потоков через границу растущего кристаллита и краевой диффузионной задачи [5], позволил получить достаточно простое выражение, определяющее рост кристаллита при непрерывном изменении температуры. В свою очередь, это соотношение открывает возможность для аналитического описания кинетики первичной кристаллизации АМС, что и было основной целью настоящей работы.

В качестве объекта исследования был выбран АМС $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$, кристаллизация которого изучена достаточно подробно (например, [6–8]), что позволяет рассматривать этот материал как модельный. Характерная особенность перехода АМС $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ в кристаллическое состояние – четко выраженный двухстадийный характер превращения, на первой стадии которого кристаллизуется твердый раствор на основе $\alpha\text{-Fe}$, а на второй – метастабильный борид Fe_3B . Как показано в работе [6], кристаллизация $\alpha\text{-Fe}$ протекает по механизму гомогенного зарождения и диффузионно-контролируемого роста. Именно эта стадия превращения и стала предметом количественного анализа, впервые проведенного в настоящей работе для условий нагрева с постоянной скоростью.

2. Методика эксперимента и основные результаты

Экспериментальные исследования процесса кристаллизации аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ были проведены на образцах быстроохлажденных лент толщиной 22 μm , полученных методом спиннингования расплава на вращающийся (2000 rpm) медный валок. Структуру образцов в исходном и термообработанном состояниях контролировали рентгенографически на стандартном дифрактометре ДРОН-3М в $\text{Co } K_\alpha$ -излучении. Кинетику кристаллизации при нагревах в диапазоне скоростей 0.167–0.67 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ исследовали методами ДСК (Perkin Elmer DSC7) и измерения электросопротивления. Более высоких скоростей нагрева (примерно 200 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$) достигали путем кратковременного погружения образцов в расплав NaCl , нагретый до температуры 1123 К. Температуру нагрева подбирали эмпирически таким образом, чтобы реализовать в образце первую стадию превращения и избежать процесса рекристаллизации кристаллов α -твердого раствора.

Рентгенографические исследования показали, что скорости охлаждения, достигнутые в процессе литья лент, были достаточными для практически полного подавления кристаллизации – все исходные образцы имели типичную для аморфных материалов структуру. На рис. 1 приведены кривая ДСК и производная ($-dR/dT$), рассчитанная по изменению электросопротивления при нагреве образцов аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ со скоростью 0.167 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$.

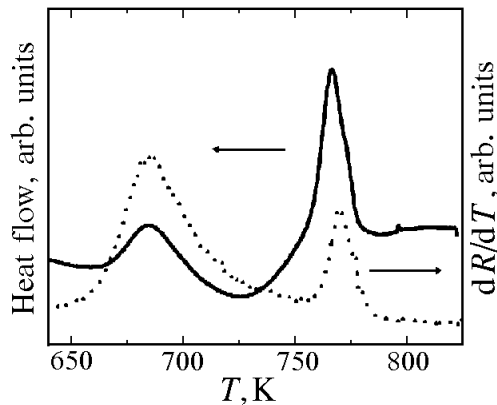


Рис. 1. Кривая ДСК (сплошная линия) и производная изменений электросопротивления dR/dT (пунктирная линия) для металлического стекла $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$, измеренные при непрерывном нагреве со скоростью $0.167 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$

увеличении скорости нагрева до $0.67 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ картина превращения качественно не меняется, лишь температуры, соответствующие максимумам скорости кристаллизации, сдвигаются в область более высоких температур (715 и 794 К соответственно для первой и второй стадий). Следует отметить, что описанные особенности процесса кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ и температуры максимумов скорости превращения находятся в хорошем согласии с литературными данными [6]. В то же время, как видно из рис. 1, интегральные интенсивности пиков тепловыделения и изменений электросопротивления на первой и второй стадиях превращения отличаются, что обусловлено различной природой измеряемых характеристик.

3. Анализ и обсуждение результатов

Из приведенных выше результатов следует, что на начальных стадиях кристаллизации аморфного сплава образуются кристаллы ОЦК-фазы, постоянная решетки которых близка к таковой для чистого $\alpha\text{-Fe}$ ($a = 0.28665 \text{ nm}$). Согласно [6,7] формирование кристаллов α -твердого раствора происходит по механизму гомогенного зарождения и диффузионно-контролируемого роста, поскольку составы растущих кристаллов отличны от аморфной фазы. Для количественного анализа кинетики этой стадии кристаллизации нами было использовано уравнение Колмогорова [9]:

$$X = 1 - \exp[-(\pi/3)IU^3t^4], \quad (1)$$

где X – относительная доля закристаллизованного объема, I – частота зарождения кристаллов, U – скорость роста, t – время. Строго говоря, модель Колмогорова применима для случая, когда составы образующихся кристаллов и матрицы одинаковы. Однако анализ, проведенный в [3], свидетельствует, что для рассматриваемого процесса соотношение (1) может быть использовано в

Как видно из рисунка, обе зависимости имеют два максимума (при температурах 685 и 767 К), что свидетельствует о двухстадийном характере процесса кристаллизации. Дифрактограммы образцов, быстроохлажденных от температуры 725 К, содержали линии ОЦК-фазы твердого раствора на основе железа с периодом $a = 0.2864 \pm 0.0002 \text{ nm}$ на фоне диффузных максимумов остаточной аморфной фазы. В то же время структура полностью закристаллизованных образцов представляла собой двухфазную смесь кристаллов $\alpha\text{-Fe}$ и борида Fe_3B с ОЦ-тетрагональной структурой. При

качестве верхней оценки доли превращенного объема.

Скорость диффузионно-контролируемого роста кристаллов в условиях непрерывного изменения температуры T со скоростью q может быть записана в виде [5]:

$$U_D(T) = (\lambda_n/2) [D(T)(qQ/T^2)]^{1/2}, \quad (2)$$

где λ_n – параметр, зависящий от концентрации легирующего элемента в растущем кристаллите C_P , а также в материнской фазе на границе раздела C_I и вдали от нее C_M ; D – коэффициент диффузии; Q – энергия активации диффузионного прыжка.

Несложно видеть, что выражение (2) формально совпадает с известным параболическим уравнением Зинера [4] для скорости роста, лимитируемого диффузией, в изотермических условиях, если величину T^2/qQ рассматривать в качестве эффективного времени при нагреве с постоянной скоростью. Следует отметить, что аналогичный параметр для неизотермических условий кристаллизации АМС был получен ранее [10] при анализе скоростей зарождения и роста кристаллов, контролируемых процессами на границе раздела.

Для диффузионно-контролируемого роста в условиях нагрева с постоянной скоростью величина параметра λ_n связана с концентрациями C_P , C_I и C_M следующими соотношениями [5]:

$$\lambda_n = -(1/4)k_n [1 + (1 - 16/k_n)^{1/2}], \quad (3a)$$

$$k_n = 2(C_I - C_M)/(C_P - C_I). \quad (3b)$$

Используя величину эффективного времени, запишем зависимость от температуры доли кристаллической фазы, образующейся в стекле путем гомогенного зарождения и диффузионно-контролируемого роста при непрерывном нагреве, в виде

$$X(T) = 1 - \exp \left\{ -(\pi/3)IU_D^3 [T^2/(qQ)]^4 \right\}. \quad (4)$$

Для проверки применимости соотношения (4) к описанию кинетики первичной кристаллизации АМС проведено сравнение кинетических кривых, рассчитанных по этому уравнению, с экспериментально измеренными зависимостями $X(T)$.

Для расчета скорости зарождения использовано классическое уравнение [4]:

$$I(T) = (N_V D/a_0^2) \exp \left[-(16\pi/3)\sigma^3 V_m^2 / (kT\Delta G^2) \right], \quad (5)$$

где N_V – число атомов в единице объема, a_0 – длина диффузионного прыжка (средний атомный диаметр), σ – удельная свободная энергия границы раздела зародыш–матрица, V_m – молярный объем, k – постоянная Больцмана, ΔG – разность термодинамических потенциалов жидкой и кристаллической фаз, рассчитанная по соотношению, предложенному Томсоном и Спейсеном [11]

для описания кристаллизации металлических стекол:

$$\Delta G(T) = 2\Delta H_m (T_m - T)/(T_m + T), \quad (6)$$

где ΔH_m и T_m – теплота и температура плавления сплава соответственно.

Совокупность соотношений (2)–(6), необходимая для расчетов кинетики кристаллизации α -твердого раствора в АМС Fe₈₅B₁₅, содержит достаточно большое количество параметров, значения которых взяты из справочников [12,13] и ранее опубликованных экспериментальных работ [7,10,14]. В качестве температуры плавления использована температура ликвидуса (1513 К) исследуемого сплава [13], а величина ΔH_m взята равной теплоте плавления чистого железа (13820 kJ·mol⁻¹) [12]. Расчет коэффициента диффузии выполняли по выражению

$$D = 6.5 \exp(-26820/T) \text{ [m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{]}, \quad (7)$$

поскольку оно лучше всего согласуется с экспериментально измеренными значениями скорости изотермического роста кристаллов α -Fe в сплавах системы Fe–B [14]. Эту же зависимость $D(T)$ использовали и для расчетов скорости зарождения по уравнению (5). Значение λ_n для состава Fe₈₅B₁₅ взято равным 1.4 [7], а величина молярного объема, рассчитанная для этого сплава, составляла 6.44·10⁻⁶ m³·mol⁻¹. Оценки значений σ (0.18 и 0.2 J·m⁻¹ для чистого Fe [15] и АМС Fe₈₀B₂₀ [10] соответственно) по кинетике кристаллизации показали, что она слабо зависит от концентрации, и в расчетах было использовано последнее значение.

На рис. 2 сплошными линиями представлены зависимости скорости кристаллизации α -Fe, полученные численным дифференцированием по температуре кривых $X(T)$, рассчитанных по соотношению (4) для двух скоростей нагрева. Сравнение температур максимумов скорости расчетных кривых формирования α -твердого раствора с соответствующими ДСК-кривыми (точки) показывает, что использованные для расчета параметры дают практически полное (± 1 К) согласие с экспериментом при скорости нагрева 0.167 K·s⁻¹. Однако для скорости нагрева 0.67 K·s⁻¹ температура максимума скорости кристаллизации расчетной кривой лежит примерно на 9 К ниже экспериментальной.

Хорошее согласие расчетных и экспериментальных кривых dX/dT для малой скорости нагрева свидетельствует о корректности как использованных в работе модельных представлений о характере первой стадии кристаллизации АМС Fe₈₅B₁₅, так и значений параметров, контролирующих этот

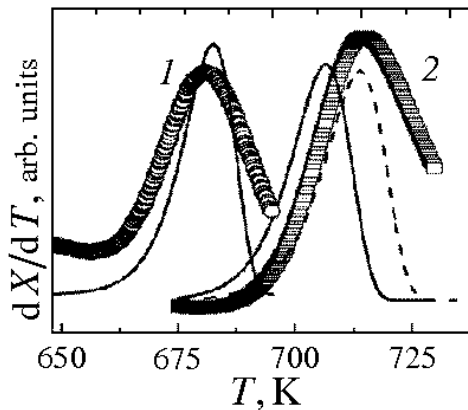


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) зависимостей скоростей кристаллизации dX/dT α -твердого раствора в металлическом стекле $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ при скоростях нагрева 0.167 (1) и $0.67 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (2). Расчетные кривые получены по соотношению (4) при значениях параметра λ_n , рассчитанных по уравнению (2), равных 1.4 (сплошные линии) и 0.86 (штриховая)

процесс. Одной из вероятных причин отклонения расчетной температуры максимума скорости кристаллизации при повышенных скоростях нагрева является изменение значений концентрации бора в кристаллической фазе и на фронте кристаллизации (C_P и C_I соответственно). Действительно, расчетная и экспериментальная температуры максимумов скорости кристаллизации α -Fe для скорости $0.67 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ совпадают при уменьшении значения параметра λ_n от 1.4 до 0.86 . Из анализа соотношений (3) следует, что при одинаковом (симметричном) отклонении концентраций растущего кристаллита и границы раздела от состава матрицы ($C_M = 0.15$) $\lambda_n = 1.28$, и это значение снижается при уменьшении степени пересыщения на границе раздела, т.е. по мере усиления неравенства $(C_I - C_M) < (C_M - C_P)$. К сожалению, отсутствие однозначно установленной взаимосвязи между концентрацией бора в твердом растворе на основе α -Fe и величиной постоянной решетки не позволяет определить значение C_P в закристаллизованных образцах. Однако изменение положения линии (110) в образце, закристаллизованном при скорости нагрева $\approx 200 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (рис. 3), свидетельствует о влиянии величины q на содержание бора в твердом растворе и, следовательно, на значение λ_n .

В частности, смещение рефлекса (110) в образце, закристаллизованном при относительно высокой скорости нагрева, в сторону больших углов свидетельствует об увеличении отклонения периода решетки от значения для чистого железа, т.е. о росте C_P . Кроме того, повышение скорости нагрева приводит к диспергированию структуры α -твердого раствора, что проявляется в заметном уширении линии (110) (рис. 3).

На первый взгляд, это очевидный эффект, поскольку, как следует из соотношения (8), размер первичного кристалла $R(T)$ пропорционален $q^{-1/2}$. Однако из рис. 2 видно, что при увеличении скорости нагрева температурный диапазон формирования α -твердого раствора смещается в область повышенных температур, и соответственно рост кристаллов происходит при более высоких значениях коэффициента диффузии. Для анализа влияния ве-

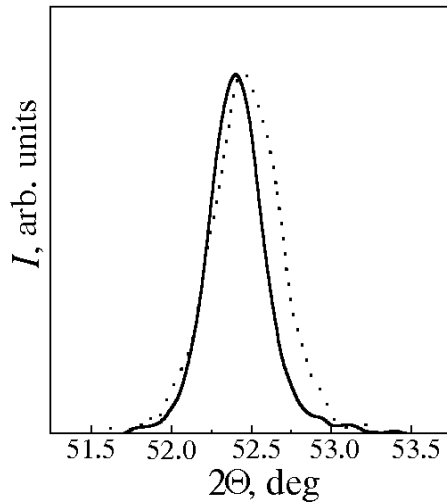


Рис. 3. Профили максимумов (110) на дифрактограммах (Со K_{α} -излучение) образцов аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$, нагретых до температур завершения первой стадии кристаллизации со скоростями 0.167 (сплошная линия) и $\sim 200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ (пунктирная)

личины q на размер кристаллитов R , формирующихся в аморфной матрице, были рассчитаны зависимости $R(T)$ для различных скоростей нагрева q с использованием соотношения [5]:

$$R(T) = \lambda_n \left[DT^2 / (qQ) \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Расчеты $R(T)$ проводили до окончания первой стадии кристаллизации T_{e1} , значения которой определяли путем экстраполяции данных ДСК в область высоких скоростей нагрева.

Результаты расчетов для $\lambda_n = 1.4$, приведенные на рис. 4, показывают, что, несмотря на увеличение T_{e1} от 700 до 850 К с ростом скорости нагрева от 0.167 до $10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, размер зерна α -твердого раствора уменьшается почти на порядок величины от 320 до 48 nm.

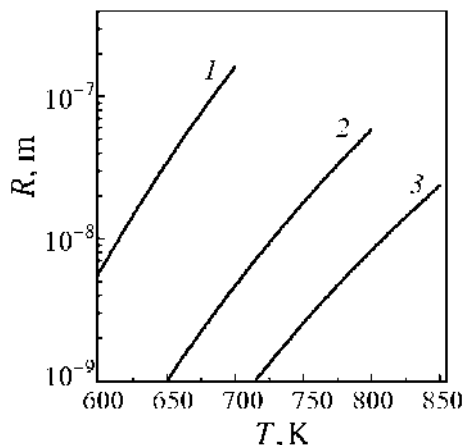


Рис. 4. Изменения радиуса зерен α -твердого раствора в металлическом стекле $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ как функция температуры, рассчитанные по соотношению (8) для различных скоростей нагрева, $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$: 1 – 0.167; 2 – 200; 3 – 10^4

Отметим, что результаты расчетов зависимостей $R(q, T)$ качественно согласуются не только с данными, приведенными на рис. 3, но также с имеющимися в литературе [2,8]. В частности, в работе [8] установлено, что при нагреве металлического стекла $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ со скоростью $10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ в нем формируются нанокристаллы α -твердого раствора с размерами 10–30 nm. Как следует из соотношения (8), полное количественное согласие расчетных значений R с оценками авторов работы [8] может быть достигнуто при уменьшении значения параметра λ_n примерно в 2.5 раза, что согласуется с отмеченной выше (рис. 2) тенденцией изме-

нения этого параметра в зависимости от температуры кристаллизации.

4. Выводы

1. На основе модели Колмогорова и уравнения диффузионно-контролируемого роста кристаллов разработан аналитический подход для описания кинетики первичной кристаллизации металлических стекол в условиях нагрева с постоянной скоростью.

2. Установлено, что кинетика формирования кристаллов α -твердого раствора на основе железа при непрерывном нагреве АМС Fe₈₅B₁₅ удовлетворительно описывается в рамках предложенной модели.

3. Расчеты показали, что с увеличением скорости нагрева размеры зерен первично кристаллизующейся в аморфной матрице фазы монотонно уменьшаются и при $q \geq 10^4$ K·s⁻¹ в исследованном сплаве должна формироваться нанокристаллическая структура, что согласуется с экспериментальными данными.

1. M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, *Progr. Mater. Sci.* **44**, 291 (1999).
2. T. Kulik, *J. Non-Cryst. Solids* **287**, 145 (2001).
3. В.З. Бельский, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации, Наука, Москва (1980).
4. Дж. Кристьян, Теория превращений в металлах и сплавах, ч. 1, Мир, Москва (1978).
5. S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, N.I. Selyakova, *J. Appl. Phys.* **92**, 6340 (2002).
6. У. Кёстер, У. Герольд, в кн.: Кристаллизация металлических стекол. Металлические стекла, Мир, Москва (1983), с. 323.
7. U. Kester, U. Herold, H.-G. Hillerbrand, J. Denis, *J. Mater. Sci.* **15**, 2125 (1980).
8. Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.А. Стельмух, *ФТТ* **33**, 3570 (1991).
9. А.Н. Колмогоров, *Изв. АН СССР. Сер. матем.* № 3, 355 (1937).
10. В.П. Набережных, В.И. Ткач, А.И. Лимановский, В.Ю. Каменева, *ФММ* № 2, 157 (1991).
11. C.M. Thompson, F. Spaepen, *Acta Metallurg.* **22**, 1855 (1979).
12. Свойства элементов. Справочник под ред. Г.В. Самсонова, ч. 1, Металлургия, Москва (1976).
13. O. Kubashewski, *Iron-binary alloy systems*, Springer, Berlin (1982).
14. В.Т. Борисов, В.М. Голиков, Г.В. Щербетинский, *ФММ* **17**, 881 (1964).
15. K.E. Kelton, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, Academic Press, New York, v. 45, 75 (1991).

S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, V.Yu. Kameneva, V.V. Popov

NUCLEATION AND GROWTH OF α -Fe CRYSTALS UPON LINEAR HEATING THE Fe₈₅B₁₅ AMORPHOUS ALLOY

The process of formation of the α -Fe solid solution crystals at constant-rate heating the Fe₈₅B₁₅ amorphous alloy has been studied by means of X-ray diffractometry, differential

scanning calorimetry (DSC) and resistance measurements. The experimental data have been analyzed using the proposed analytical model based on combination of Kolmogorov equation and the relation describing the dependence of the rate of diffusion-controlled crystal growth on temperature and heating rate. The values of the model parameters providing a good agreement between the calculated and experimental data have been estimated and the conditions required for nanocrystalline structure formation in the glass investigated have been predicted.

Fig. 1. The DSC curve (solid line) and derivative of the electrical resistance dR/dT (dotted line) for $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ metallic glass measured during continuous heating at $0.167 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 2. A comparison of the experimental (dots) and calculated (lines) dependencies of the crystallization rates dX/dT of α -solid solution in $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ metallic glass at heating rates of 0.167 (1) and $0.67 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (2). The calculated curves were obtained using relation (4) at values of parameter λ_n (Eq. 2) equal to 1.4 (solid lines) and 0.86 (dashed line)

Fig. 3. Profiles of the (110) peaks of the X-ray diffractograms ($\text{Co } K_{\alpha}$ -radiation) for the samples of the $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ amorphous alloy heated to temperatures of the first stage of crystallization completion at the rates of 0.167 (solid line) and $\sim 200 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (dashed line)

Fig. 4. Variations of the radius of α -solid solution grains in metallic glass $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ vs temperature calculated using relation (8) for different heating rates, $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$: 1 – 0.167 ; 2 – 200 ; 3 – 10^4

PACS: 62.90.+k

О.И. Дацко, В.С. Абрамов

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСОВ СЛАБОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ МИКРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ДЕФОРМАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ

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

Исследовалось влияние импульсов слабого магнитного поля (ИСМП) на характер процессов микропластической деформации (МПД) и деформационного старения (ДС) материала с помощью метода низкочастотного внутреннего трения (ВТ).

Полученные ранее результаты [1–4] показали, что уровни ВТ, измеренные в материале до (Q_1^{-1}) и после или во время (Q_2^{-1}) воздействия на него ИСМП, могут различаться (на 20–60%) либо совпадать в зависимости от структуры материала. Уровни ВТ различаются, когда дислокации взаимодействуют со стопорами, и совпадают, когда дислокации свободны от последних. Считается [2,5], что эффект воздействия ИСМП обусловлен реакцией примесно-дефектных комплексов (ПДК) типа дислокация–стопоры. В результате этой реакции изменяются характер и степень взаимодействия дислокаций со стопорами, что приводит к изменению уровня ВТ ($\Delta Q^{-1} = Q_2^{-1} - Q_1^{-1}$). Следует ожидать, что в результате механической, термической или другой обработки материала направленные изменения структурного состояния ПДК приведут к соответствующим изменениям величины разности рассматриваемых уровней ВТ (ΔQ^{-1}). По-видимому, кинетика поведения ΔQ^{-1} в этом случае может дать дополнительную информацию относительно изменений характера и степени взаимодействия дислокаций со стопорами, а также влияния ИСМП на структуру и свойства материала в процессе его различных обработок. С этих позиций подходящими объектами для исследований являются процессы МПД и ДС материала, во время которых в одном случае дислокации отрываются от стопоров (МПД), а в другом – закрепляются ими (ДС). Кроме того, вопрос о влиянии ИСМП на процессы МПД и ДС представляет самостоятельный интерес.

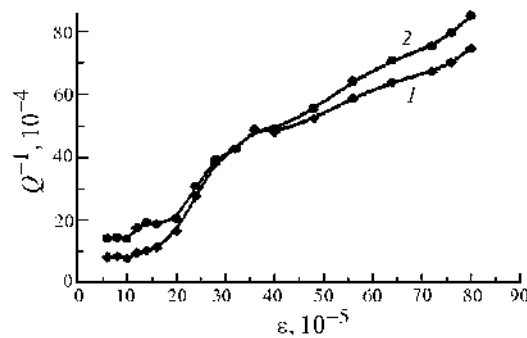
При решении поставленной задачи воздействие ИСМП на материал выполняли с амплитудой магнитного поля $\sim 3 \cdot 10^5$ А/м, длительностью переднего фронта импульса $\sim 10^{-4}$ с, частотой следования импульсов ~ 1 Нз, време-

нем воздействия порядка нескольких минут. Информацию о характере изменений дислокационной структуры материала получали с помощью низкочастотной установки ВТ типа обратного крутильного маятника с частотой около 1 Hz. Образцы для исследований в виде прямоугольных призм с размерами $3 \times 3 \times 60$ mm изготавливали путем механической обработки литых заготовок. Исследуемый образец являлся составной частью маятника, располагался в центре нагревательной печи, которая находилась внутри магнитного соленоида. Это позволяло без демонтажа образца осуществлять его МПД кручения, нагрев, воздействовать на него ИСМП, проводить измерения ВТ.

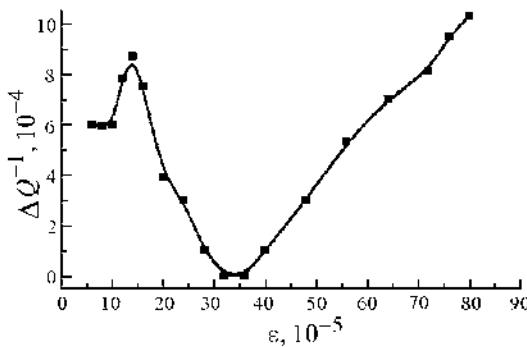
Исследования по МПД проводили на образцах из оловянистой бронзы (BrO12). Их деформацию осуществляли в интервале $(6-80) \cdot 10^{-5}$ путем ступенчатого увеличения амплитуды деформации ϵ при крутильных колебаниях маятника. Параллельно проводили измерения уровня ВТ в зависимости от задаваемой амплитуды деформации (по числу свободно затухающих колебаний за время уменьшения амплитуды деформации на 25–45%).

Время изменения уровня ВТ не превышало 1 min, а всей амплитудной зависимости – 20 min. Погрешность измерений составляла около 5%. Вначале проводили измерения амплитудной зависимости ВТ в обычных условиях (Q_1^{-1}), а затем – под воздействием на материал ИСМП (Q_2^{-1}). Последние измерения выполняли через несколько суток после первых, когда структурное состояние материала становилось аналогичным исходному.

На рис. 1,а представлены результаты измерений амплитудных зависимостей уровня ВТ. Зависимости имеют обычный характер, описываемый известными механизмами МПД [6,7]. Сравнение показывает, что амплитудная зависимость ВТ в условиях воздействия на материал ИСМП отличается от таковой при МПД в обычных условиях (кривая 1). Это проявляется в возникновении более высокого уровня ВТ (за исключением района амплитуд $\epsilon \approx \epsilon_c \approx 36 \cdot 10^{-5}$), понижении значения



а



б

Рис. 1. Амплитудная зависимость: а – уровня ВТ (в бронзе) в обычных условиях – Q_1^{-1} (1) и в условиях воздействия на материал ИСМП – Q_2^{-1} (2); б – разности уровней ВТ $\Delta Q^{-1} = Q_2^{-1} - Q_1^{-1}$

первой критической амплитуды деформации ε'_c (с $13 \cdot 10^{-5}$ до $10 \cdot 10^{-5}$), в уменьшении угла наклона касательной к кривой $Q^{-1}(\varepsilon)$ на интервале $\varepsilon'_c < \varepsilon < \varepsilon''_c$ и его увеличении при $\varepsilon > \varepsilon''_c$.

Наблюдаемое в результате воздействия ИСМП повышение уровня амплитудно-зависимого ВТ (за исключением района амплитуд $\varepsilon \approx \varepsilon''_c$), наиболее вероятно, связано с происходящими при этом изменениями магнитоактивных состояний ПДК типа дислокация–стопоры [3,5]. Изменения эти таковы, что степень взаимодействия дислокаций со стопорами уменьшается. Отсутствие изменений уровня амплитудной зависимости ВТ в районе амплитуд деформаций $\varepsilon \approx \varepsilon''_c$ обусловлено тем, что новые дислокации, возникающие при этих деформациях в материале, в течение некоторого отрезка времени остаются незаблокированными стопорами, а следовательно, не реагируют на воздействие ИСМП [3,4].

На рис. 1,б приведена зависимость $\Delta Q^{-1} = Q_2^{-1} - Q_1^{-1}$ от амплитуды деформации. Как видим, ее величина в процессе МПД изменяется немонотонно, обнаруживая аномальное поведение угла наклона φ касательной к кривой $\Delta Q^{-1}(\varepsilon)$, которое сопровождается изменением знака $\text{tg} \varphi$ при переходе через точки экстремумов (максимума и минимума) на кривой ΔQ^{-1} и постепенно возрастающими по величине интервалами деформаций, соответствующими этим изменениям (за исключением интервала $\varepsilon \approx \varepsilon''_c$).

Наиболее вероятно, что поведение ΔQ^{-1} обусловлено изменением степени взаимодействия дислокаций со стопорами:

- сохранение уровня ΔQ^{-1} при $\varepsilon < \varepsilon'_c$ – сохранением степени взаимодействия при движении дислокационных сегментов, закрепленных на концах стопорами;
- увеличение уровня ΔQ^{-1} при $\varepsilon > \varepsilon'_c$ – повышением степени взаимодействия в процессе отрыва дислокационных сегментов от стопоров в условиях, когда с ростом амплитуды деформации постепенно преодолеваются более мощные стопоры;
- уменьшение уровня ΔQ^{-1} при $\varepsilon'_c < \varepsilon < \varepsilon''_c$ – наложением двух процессов (ослабевающего, связанного с отрывом дислокационных сегментов от стопоров, и усиливающегося, вызванного рождением новых дислокаций), в результате которого степень взаимодействия постепенно понижается. Этот процесс происходит с более высокой скоростью, чем предшествующий;
- сохранение уровня ΔQ^{-1} при $\varepsilon \approx \varepsilon''_c$ – отсутствием взаимодействия новых дислокаций со стопорами, когда в течение некоторого времени после МПД дислокации остаются незакрепленными стопорами. Очевидно, в этот момент МПД материал приобретает наиболее высокий уровень пластичности (или сверхпластичности);
- повышение уровня ΔQ^{-1} при $\varepsilon > \varepsilon''_c$ – увеличением степени взаимодействия. Этот процесс идет вначале со скоростью, характерной для процесса, имеющего место при $\varepsilon'_c < \varepsilon < \varepsilon''_c$, а затем его скорость монотонно уменьшается.

Исследования процесса ДС осуществляли на образцах цинка технической чистоты после МПД материала амплитудами деформаций $\varepsilon > \varepsilon_c''$, равными $1 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ с выдержкой в течение 4 min (при этом в материале возникала остаточная деформация, равная $5 \cdot 10^{-5}$). Вначале МПД выполняли в обычных условиях, а затем (через несколько дней, когда материал возвращался в исходное состояние) – под воздействием на материал ИСМП. После прекращения МДП колебания маятника гасили и проводили измерения уровня ВТ в амплитудно-независимой области ($\varepsilon \leq 2 \cdot 10^{-5}$). На все это уходило не более 1 min. Затем осуществляли измерения уровня ВТ в зависимости от времени (в течение 40–60 min).

На рис. 2,а представлены результаты измерений временных зависимостей уровня ВТ. Зависимости имеют обычный характер [6], обусловлены процессами возврата и ДС [6,7], описываются известным [3,5] аналитическим выражением $Q_t^{-1} = Q_\infty^{-1} + [Q_0^{-1} - Q_\infty^{-1}][\exp(-t/\tau)^m]^4$. Сравнение (кривые 1, 2) показывают, что временная зависимость уровня ВТ после МПД в условиях воздействия на материал ИСМП отличается от временной зависимости уровня ВТ после МПД в обычных условиях. Это проявляется в более высоком уровне ВТ, более слабом и более продолжительном уменьшении уровня ВТ с течением времени.

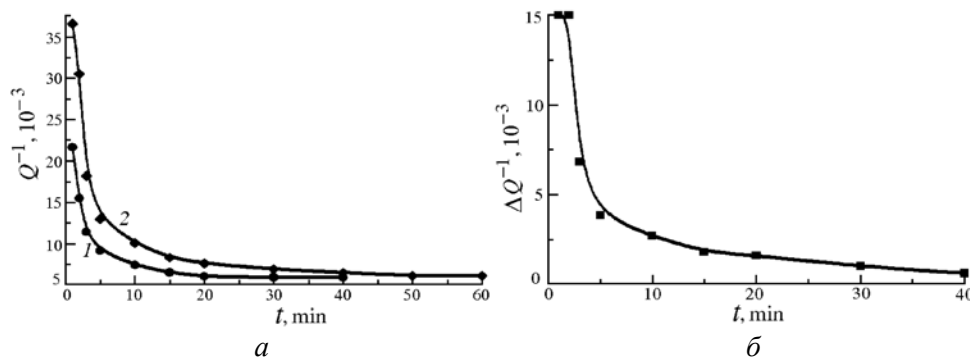


Рис. 2. Временная зависимость: а – уровня (амплитудно-независимого) ВТ (в цинке) после МПД материала в обычных условиях – Q_1^{-1} (1) и под воздействием на материал ИСМП – Q_2^{-1} (2); б – разности уровней ВТ $\Delta Q^{-1} = Q_2^{-1} - Q_1^{-1}$

Наблюдаемое в результате воздействия ИСМП повышение уровня ВТ, очевидно, обусловлено той же причиной, что была указана выше, в случае исследования МПД материала.

Зависимость ΔQ^{-1} от времени приведена на рис. 2,б. Ее величина в процессе возврата и ДС материала изменяется немонотонно. Наиболее вероятно, что поведение ΔQ^{-1} зависит от изменения степени взаимодействия дислокаций со стопорами. Так, сохранение уровня ΔQ^{-1} при $t \leq 2$ min обусловлено отсутствием этого взаимодействия, когда в течение некоторого времени после МПД дислокации остаются незакрепленными стопорами (напомним, что измерения уровня ВТ осуществляются в амплитудно-независимой области). Уменьшение уровня ΔQ^{-1} при $t > 2$ min связано с увеличением степени взаи-

модействия.

Сохранение уровня ΔQ^{-1} при $t < 2 \text{ min}$ имеет место тогда, когда уровни ВТ (Q_1^{-1} и Q_2^{-1}) резко уменьшаются с течением времени. Это свидетельствует о том, что в данных условиях в материале происходит резкое уменьшение плотности незаблокированных дислокаций, за которое, наиболее вероятно, ответственно явление возврата. Это положение позволяет считать, что процесс ДС в материале начинается через 2 min после МПД. В таком случае для $t_1 = 2 \text{ min}$ и $t_2 = 20 \text{ min}$ имеют место следующие экспериментальные значения уровня ВТ: $Q_0^{-1} = 150 \cdot 10^{-4}$; $Q_{\infty}^{-1} = 58 \cdot 10^{-4}$; $Q_{(2)}^{-1} = 108 \cdot 10^{-4}$; $Q_{(20)}^{-1} = 61 \cdot 10^{-4}$ (для ДС после МПД в обычных условиях – кривая 1 на рис. 2,а) и $Q_0^{-1} = 300 \cdot 10^{-4}$; $Q_{\infty}^{-1} = 60 \cdot 10^{-4}$; $Q_{(2)}^{-1} = 140 \cdot 10^{-4}$; $Q_{(20)}^{-1} = 73 \cdot 10^{-4}$ (для ДС после МДП в условиях воздействия ИСМП – кривая 2 на рис. 2,а). По этим значениям из выражений $m = \ln(\ln A_1 / \ln A_2) / \ln(t_1 / t_2)$ и $\tau^m = 4(t_1^m - t_2^m) / \ln(A_1 / A_2)$ (где $A = (Q_t^{-1} - Q_{\infty}^{-1}) / (Q_0^{-1} - Q_{\infty}^{-1})$) было соответственно получено, что $m_1 = 0.749$, $m_2 = 0.424$ и $\tau_1 = 24 \text{ min}$, $\tau_2 = 42 \text{ min}$.

Как видно, значения m у рассматриваемых процессов ДС отличаются от единицы. Это говорит о том, что каждый из них не описывается временной зависимостью типа экспоненты и одним механизмом. Более того, сами процессы отличаются друг от друга различными временными зависимостями, близкими к степенным, с различными временами релаксации, что свидетельствует в пользу представлений о наличии состояний с фрактальной структурой. Наиболее вероятно, что такое положение обусловлено наличием различных структурных состояний дислокаций или ансамбля дислокаций, возникших в материале после его МПД в обычных условиях и в условиях воздействия на материал ИСМП.

В этом случае в материале в результате МПД с $\epsilon > \epsilon_c''$ в условиях ИСМП должно возникать другое, новое структурное состояние ансамбля дислокаций и значений его параметров, в частности величины энергии активации движения дислокаций относительно исходного структурного состояния. Для проверки данного положения использовался следующий прием.

Как известно [6–8], уровень ВТ релаксационной природы может быть представлен выражением $Q^{-1} \approx \omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)$, где $\tau = \tau_0 \exp(H/RT)$. В случае, если $\tau\omega \gg 1$, $Q^{-1} \approx 1/\tau\omega$, зависимость $\ln Q^{-1} \sim -H/RT$ должна представлять собой прямую линию. Тогда величина энергии активации может быть найдена путем измерения уровня ВТ при различных температурах нагрева материала T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$) и расчета по формуле

$$H/R = (\ln Q_2^{-1} - \ln Q_1^{-1}) / (1/T_1 - 1/T_2).$$

При рассмотрении этого вопроса МПД материала в условиях воздействия ИСМП осуществляли при 20; 80; 140 и 200°C. Уровень ВТ измеряли в амплитудно-независимой области при различных температурах нагрева материала после его МПД. Каждое новое измерение уровня ВТ выполняли через некоторое время после МПД материала (1–2 дня) с целью снятия внутренних на-

пряжений, возникающих в материале в результате его МПД.

Исследования показали, что уровень ВТ в исходном материале составляет $6.8 \cdot 10^{-3}$, после МПД с $\varepsilon = 1 \cdot 10^{-3}$ и $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-3}$ – соответственно $11.3 \cdot 10^{-3}$ и $21.5 \cdot 10^{-3}$, а в условиях воздействия ИСМП – $15 \cdot 10^{-3}$ и $36.5 \cdot 10^{-3}$.

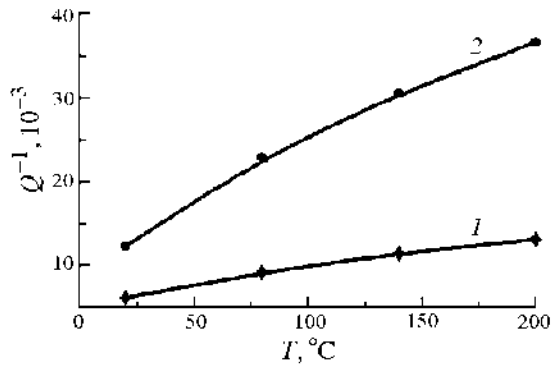


Рис. 3. Температурная зависимость уровня (амплитудно-независимого) ВТ (в цинке): 1 – в исходном материале, 2 – после МПД материала в условиях воздействия ИСМП

С ростом температуры нагрева уровень ВТ в материале в исходном состоянии (до МПД) и после МПД в условиях воздействия ИСМП монотонно повышается, обнаруживая более интенсивные изменения после МПД материала (рис. 3).

Полученные зависимости в координатах $\ln Q^{-1} \approx -H/RT$ имели линейный характер. Расчетные значения энергии активации движения дислокаций оказались равными $H = 0.05$ eV в исходном материале (до МПД) и $H = 0.06$ eV в материале, претерпевшем МПД в условиях воздействия ИСМП. Этот результат свидетельствует в пользу высказанного выше положения.

Выводы

1. Показано, что влияние ИСМП на структуру и свойства ПДК материала типа дислокация–стопоры зависит от степени взаимодействия дислокаций со стопорами и имеет экстремальный характер. Это положение позволяет предполагать, что влияние ИСМП на структуру и свойства ПДК материала типа дислокация–стопоры будет иметь экстремальный характер также в зависимости от различных режимов и условий воздействия ИСМП на материал.
2. Воздействие ИСМП на материал в процессе его МПД оказывает влияние на кинетику процесса МПД и кинетику последующего процесса – ДС материала.

1. О.И. Дацко, В.И. Алексеенко, А.Д. Шахова, ФТТ **38**, 1799 (1996).
2. О.И. Дацко, В.И. Алексеенко, ФТТ **39**, 1234 (1997).
3. О.И. Дацко, В.И. Алексеенко, В.Н. Варюхин, Металлофизика и новейшие технологии **21**, № 10, 60 (1999).
4. О.И. Дацко, ФТТ **44**, 289 (2002).
5. С.Н. Постников, В.П. Сидоров, А.Б. Иляхинский и др., в сб.: Прикладные проблемы прочности и пластичности, статика и динамика деформируемых систем, Горьковский ун-т, Горький (1980), с. 138.
6. В.С. Постников, Внутреннее трение в металлах, Металлургия, Москва (1974).
7. М.А. Кристал, С.А. Головин, Внутреннее трение и структура металлов, Металлургия, Москва (1976).
8. Кэ. Тин-суй, в сб.: Упругость и неупругость металлов, Иностранная литература, Москва (1954), с. 237.

O.I. Datsko, V.S. Abramov

INFLUENCE OF WEAK MAGNETIC FIELD PULSES
ON MICROPLASTIC DEFORMATION
AND DEFORMATION AGING PROCESSES

The low-frequency internal friction method has been used to investigate the influence of weak magnetic field pulses on the character of microplastic deformation, aging processes in materials.

Fig. 1. The amplitude dependence of: a – the internal-friction level (in bronze) in normal conditions – Q_1^{-1} (1) and under the influence of weak magnetic field pulses (WMFP) – Q_2^{-1} (2); δ – the difference of internal friction levels $\Delta Q^{-1} = Q_2^{-1} - Q_1^{-1}$

Fig. 2. The time dependence of: a – the level (amplitude-independent) of internal friction (in zinc) after the microplastic deformation under normal conditions – Q_1^{-1} (1) and in conditions of WMFP effect – Q_2^{-1} (2); δ – the difference of internal friction levels $\Delta Q^{-1} = Q_2^{-1} - Q_1^{-1}$

Fig. 3. The temperature dependence of the level (amplitude-independent) of internal friction (in zinc): 1 – in original material, 2 – past the microplastic deformation under the influence of WMFP

PACS: 71.10.-W

В.А. Надточий¹, И.В. Жихарев^{1,2}, Н.Н. Голоденко¹, Н.С. Киселев¹

РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ
В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ
И КРЕМНИЯ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПРИ 310 К

¹Славянский государственный педагогический университет
84116, Донецкая обл., г. Славянск, ул. Ген. Батюка, 19

E-mail: slavgpi@slav.dn.ua

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

Использован метод рентгеновской дифракции в стандартной геометрии Вульфа–Брэгга для исследования плотности дефектов в приповерхностных слоях деформированных монокристаллов германия и кремния. Исследования поверхности рентгеновских максимумов в системе подвижного образца и неподвижного детектора показали, что распределения интенсивностей пучков, отраженных от поверхностей деформированных и недеформированных кристаллов, отличаются. По виду кривых распределения интенсивностей в максимуме рентгеновских рефлексов эталонного и исследуемого образцов можно дать качественную оценку увеличения плотности дефектов.

Рентгеновские исследования приповерхностных слоев монокристаллов и пленочных структур в настоящее время проводятся преимущественно с использованием двух- и трехкристальной методик [1–4]. Эти методы основаны на динамической теории рассеяния рентгеновских лучей в кристалле.

В рамках представленной работы была оценена возможность применения метода рентгеновской дифракции, основанного на кинематическом рассеянии, для исследования дефектов в приповерхностных слоях монокристаллов германия и кремния.

Использовали монокристаллические германий (ГЭ-45ГЗ) и кремний (КЭС-0.1). Образцы вырезали в форме прямоугольных призм с размерами ребер 4×4.5×10 mm, ориентированных соответственно по направлениям [111], [112] и [110].

Исследуемые образцы были подвергнуты одноосному сжатию в направлении [110]. Деформацию осуществляли циклами сжатия-разгрузки при $T = 310$ К. Максимальное напряжение достигало 400 МПа, время одного цикла составляло 2 h, а полное время испытаний – 24 h. Одновременно с циклической деформацией образцы облучали ультразвуком на частоте 22.5 kHz при мощности 5 W.

Структурные исследования на деформированных образцах проводили оптическим и рентгенодифракционным методами. На рис. 1 представлен металлографический снимок образовавшихся дефектов структуры в Ge, выявленный избирательным химическим травлением. Наблюдаются ямки травления дислокационных полупетель (А) или триады ямок (Б), одна из которых в триаде соответствует включению, порождающему дислокационную петлю по механизму, описанному в работе [5]. Кроме того, деформация сопровождается интенсивным образованием кластеров, которые травлением не выявлены. Плотность структурных дефектов существенно неравномерна из-за неоднородности распределения напряжений: она максимальна у ребер и понижена в средней части боковых поверхностей образца. На основании оптических наблюдений и электрических измерений было показано [5], что в средней части боковых поверхностей образцов в Ge дислокации зарождаются в приповерхностном слое толщиной 5–10 μm , а толщина слоя, содержащего дислокации у ребер при указанных выше условиях деформации, может достигать 40–50 μm . Для Si глубина зарождения дислокаций на несколько микрометров меньше.

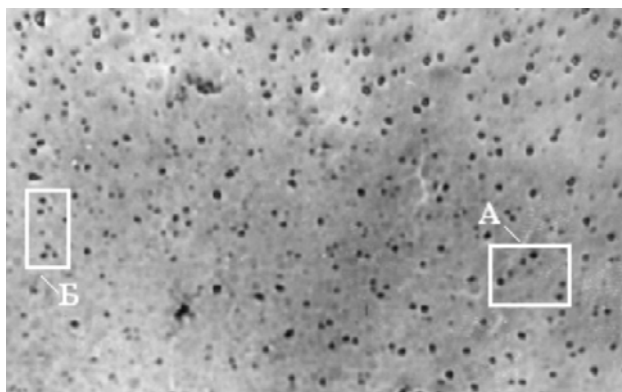


Рис. 1. Оптический снимок боковой грани (111) образца Ge ($\times 800$). На структуре видны дислокационные петли, выходящие на поверхность

Источниками дислокаций являются различного рода концентраторы напряжений в виде кислородных включений GeO_x или SiO_x для Ge и Si соответственно, поверхностные микровыступы, ямки травления на поверхности образцов и др.

Специфическая и определяющая роль поверхности в размножении дислокаций заключается в том, что она, будучи мощным источником и стоком вакансий, интенсифицирует процессы переползания (неконсервативного движения) дислокаций – единственно возможного механизма микропластичности при низких температурах и напряжениях в кристаллах Ge и Si, обладающих высоким потенциальным рельефом Пайерлса [6].

Рентгеновские исследования по определению относительного увеличения плотности дефектов проводили на дифрактометре ДРОН-3 со специальной монокристаллической приставкой. Сначала были сняты рентгенограммы отражений от плоскостей (111) деформированного (исследуемого) и недеформированного (эталонного) образцов германия. После этого сравнивали дифракционные максимумы на двух рентгенограммах. Разность в интегральной интенсивности оказалась в пределах погрешности измерений. Из теории рас-

сеяния рентгеновских лучей следует, что при плотности дислокаций порядка 10^2 – 10^4 cm^{-2} увеличение интегральной интенсивности стандартными методами рентгеноструктурного анализа обнаружить практически невозможно [7]. Таким образом, можно заключить, что пластическая деформация, которой были подвергнуты образцы, вызвала увеличение плотности дислокаций в среднем по поверхности не более 10^4 cm^{-2} .

В гониометрическую приставку поочередно помещали те же образцы, но измерения проводили в системе неподвижного детектора и подвижного образца, как показано на рис. 2. Направление падающего излучения ориентировалось в интервале углов, близких к углу Брэгга. Рентгенограммы для образцов Ge и Si, полученные этим методом, приведены на рис. 3.

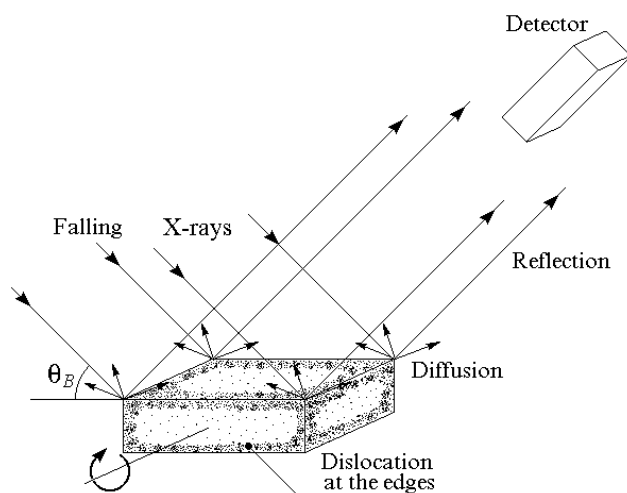


Рис. 2. Схема эксперимента в системе подвижный образец–неподвижный детектор. Точками на гранях образца изображены выходы на поверхность кристалла дислокационных полупетель. Их плотность велика у ребер и понижена в центре граней

Кривые распределения интенсивности дифрагированного излучения по углу склонения счетчика могут характеризовать увеличение плотности дефектов.

Из динамической теории рассеяния рентгеновских лучей следует, что величина длины экстинкции, характеризующей глубину проникновения рентгеновских лучей в кристалл при углах склонения, достаточно близких к углу Брэгга, составляет обычно всего несколько микрометров. Таким образом, можно утверждать, что полученные рентгенограммы несут информацию именно о приповерхностном слое образца на толщинах порядка нескольких микрометров.

Как видно из рис. 3, б, в, распределения интенсивностей пучков, отраженных от поверхностей деформированных кристаллов, имеют более резкие перепады. Так, для недеформированного образца германия кривая интенсивности имеет форму плато, а у деформированного образца такого относительного равенства интенсивностей уже не наблюдается.

Объяснить появление резких спадов в интенсивности волны, отраженной от поверхности деформированного кристалла, можно следующим образом. Присутствие в кристалле разного типа дефектов, как источников некогерентного рассеяния, приводит к ослаблению интенсивности отраженной волны в

определенных направлениях (см. рис. 2). Таким образом, увеличение плотности дефектов, ослабляющих интенсивность отраженной волны преимущественно в одном направлении, приводит к возникновению на полученных рентгенограммах участков с резким спадом интенсивности. По относительному контрасту на такой кривой можно фиксировать сам факт увеличения плотности дефектов, но дать количественную оценку этой величины затруднительно.

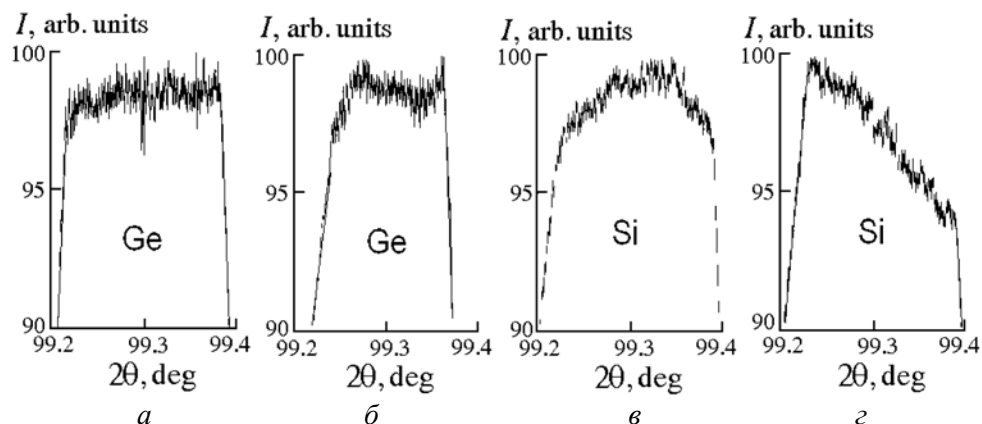


Рис. 3. Кривые распределения интенсивности отраженного излучения в максимуме рентгеновского пика: *а* – Ge недеформированный, *б* – Ge после деформации, *в* – образец Si после деформации, *з* – тот же образец Si после удаления химическим травлением дефектного поверхностного слоя толщиной 100 μm .

1. P.J. Halfpenny, G.S. Green, B.K. Tanner, J. Phys. **D26**, 1 4A–C, A65 (1993).
 2. A.P. Petracov, N.A. Tikhonov, S.V. Shilov, A.V. Shirokov, Поверхность 1 4, 321 (1996).
 3. Н.К. Сорокина, Вестник Мордовского университета № 3, 48 (1996).
 4. В.А. Сухинин, Л.М. Герт, Д.С. Горный, Заводская лаборатория **49**, № 7, 40 (1983).
 5. В.А. Надточий, Н.К. Нечволод, Д.Г. Суценко, ФТВД **11**, № 1, 104 (2001).
 6. В.П. Алехин, Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов, Наука, Москва (1983).
 7. В.И. Иверонов, Г.П. Ревкевич, Теория рассеяния рентгеновских лучей, Московский университет (1972).
 8. А.М. Афанасьев, П.А. Александров, Р.М. Имамов, Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев, Наука, Москва (1989).
- V.A. Nadtochy, I.V. Zhikharev, N.N. Golodenko, N.S. Kiselev

X-RAY INVESTIGATION OF STRUCTURE DEFECTS IN SUBSURFACE LAYERS OF GERMANIUM AND SILICIUM SINGLE CRYSTALS DEFORMED AT 310 K

X-ray diffraction method in standard Bragg geometry was used to investigate the density of defects in subsurface layers of deformed Ge and Si single crystals. X-ray maxima distribution was explored in the movable sample and motionless detector system. It was shown that intensity distributions of X-ray beams reflected from the surfaces of deformed and undeformed samples were different. Qualitative estimation of defects density in deformed crystal

can be made by examination of X-ray reflexes intensity distributions on deformed and undeformed samples.

Fig. 1. Optical microscopy image of lateral face (111) of Ge single crystal ($\times 800$). Dislocations loops coming to surface are seen

Fig. 2. Movable sample and motionless detector scheme. The outlets of the dislocations half-loops on crystal faces are shown by the points. The dislocation density is high at the edges and low at centers of the faces

Fig. 3. The intensity distributions of reflected radiation in X-ray peak maximum: \dot{a} – undeformed Ge; \acute{a} – Ge after deformation; \hat{a} – Si after deformation; \tilde{a} – the same Si single crystal after chemical etching of 100 μm layer

PACS: 81.40.Ef, 81.20.Jz, 81.40.-z

В.Н. Варюхин, А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, В.З. Спусканюк,
Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, Б.А. Шевченко, О.Н. Миронова

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УПРОЧНЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПАКЕТНОЙ ГИДРОЭКСТРУЗИЕЙ

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

Методом пакетной гидроэкструзии получены волокнистые материалы (ВМ): медь волокнистого строения (МВС) и волокнистый композиционный материал (ВКМ) Cu-NbTi с наноразмерными волокнами. Установлены закономерности упрочнения ВМ, и достигнуты сверхвысокие значения прочности. В области наноразмеров волокон после термических воздействий обнаружен нетривиальный характер процессов возврата свойств, рекристаллизации и диффузионного взаимодействия компонентов ВКМ.

Уникальные физические свойства материалов с нанокристаллической структурой породили огромный интерес как к созданию способов получения этих материалов, так и к исследованию закономерностей формирования, эволюции и устойчивости к внешним воздействиям их наноструктурного состояния. Одним из наиболее распространенных в последнее время методов получения наноструктурных материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД), осуществляемая различными способами [1]. Как правило, методами ИПД обрабатываются металлы и сплавы – естественные поликристаллы.

Задавшись целью иметь в качестве объектов исследования заведомо наноструктурные материалы (НМ), мы предприняли попытку создать их искусственно. Таковыми явились бы материалы волокнистого строения с надежно связанными между собой волокнами. В случае, если поперечное сечение волокон, обладающих естественными физическими границами, достигнет наноразмеров, а волокна, не потеряв индивидуальности, будут обладать собственной субструктурой, то такие материалы, безусловно, будут наноструктурными. При этом доля границ наверняка будет соизмеримой с объемом, что должно способствовать надежному проявлению эффектов, связанных с наноразмерностью.

Для изготовления подобных материалов необходимо применять методы, способные обеспечить решение поставленной задачи. Практически единственным таким способом является обработка с использованием высоких гид-

ростатических давлений (ВГД). Только гидростатические способы (гидроэкструзия, гидростатическое волочение), осуществляемые при уровне давлений, близких или превышающих предел текучести обрабатываемого материала, могут сформировать такое напряженно-деформированное и структурное состояние, которое будет способствовать обеспечению уникального комплекса свойств [2].

Пакетная гидроэкструзия является мощным инструментом для получения ВМ и ВКМ. В условиях ВГД без дополнительного термического воздействия обеспечиваются надежная связь элементов составных заготовок, пропорциональное их истечение в процессе совместной деформации и реализация сверхвысокой накопленной пластической деформации. При этом в силу условия гидростатичности автоматически осуществляется гексагональная плотная упаковка (ГПУ) составных элементов в пакете, что естественным образом обеспечивает большеугловые границы между ними. Все это в комплексе открывает путь к созданию принципиально нового класса материалов – НМ волокнистого строения с искусственно созданными границами. Исследование их свойств не только расширяет знания о физической природе наноструктурного состояния, но и является ключом к управлению свойствами НМ и к практическому их использованию.

Объекты исследования

Иллюстрацией эффективности выбранного направления являются результаты по созданию МВС и ВКМ с упрочняющими волокнами сплава NbTi в медной матрице. На рис. 1 схематично показаны этапы получения ВМ методом пакетной гидроэкструзии. Первоначально способами гидроэкструзии и волочения изготовлены медные (для МВС) или биметаллические Cu–NbTi (для ВКМ) стержни (этап 1). Затем осуществлены многократная пакетная гидроэкструзия и гидростатическое волочение (этапы 2–4). В процессе гидроэкструзии ВКМ постоянно обеспечивались условия, при которых максимально ограничивалась возможность межкомпонентного взаимодействия с образованием интерметаллидов. Более подробно процедура и деформационно-термические условия получения волокнистых НМ описаны в [3,4].

В результате изготовлены наборы образцов в виде проволок с плавно уменьшающимися поперечными размерами волокон и возрастающим уровнем накопленной деформации. Длина образцов достигала десятков метров. Минимальные размеры волокон по расчету составляли 5 nm. Величина максимально накопленной деформации $e = \ln R$ для МВС и ВКМ достигала значений 26 и 32 соответственно.

Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что волокнистое строение меди сохраняется вплоть до наноразмеров волокон. При этом обеспечивается стабильность по длине и пропорциональность изменения поперечных размеров всех компонентов ВМ.

Такие объекты являются особенно ценными благодаря тому, что размеры их структурных элементов можно легко регулировать в широких пределах и

плавно контролируемым образом изменять, что позволяет исследовать тонкие эффекты.

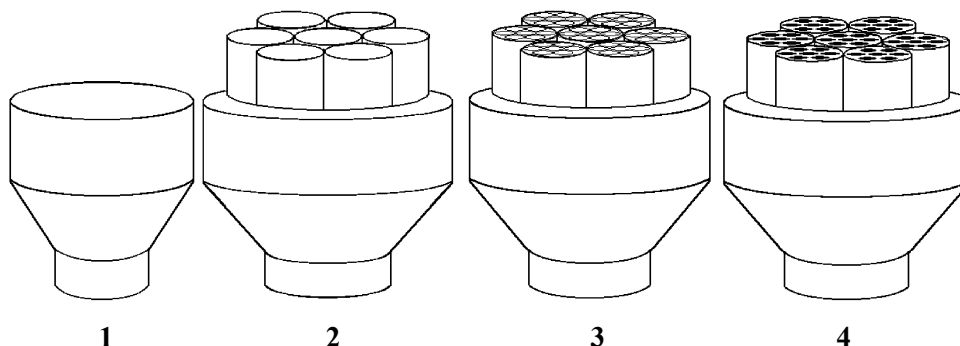


Рис. 1. Схема получения ВМ пакетным методом (1–4 – номера этапов)

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки поперечного сечения образцов обычной меди и МВС диаметром 3 мм с количеством волокон $N_f = 211^3$. Структура МВС условно характеризуется наличием трех групп зерен. В первую входят зерна размером 100–150 нм, практически свободные от дислокаций. В зернах второй группы (200–300 нм) наблюдаются отдельные хаотически расположенные дислокации. Наиболее крупные (400–500 нм) зерна третьей группы разделены на фрагменты с размерами 80–120 нм. Кольцевая структура с многочисленными рефлексами на микродифракционной картине свидетельствует о большеугловой разориентировке зерен, а сложный и неоднородный контраст – о значительных внутренних напряжениях.

Наиболее существенными результатами с точки зрения достижения особых свойств в ВМ, полученных с использованием ВГД, являются: высокие и сверхвысокие значения прочностных характеристик; нетривиальный характер деформационного упрочнения, возврата механических и электрических свойств при изохронных и изотермических отжигах; существенные изменения в протекании процессов взаимной диффузии в наноразмерном состоянии ВКМ.

У МВС с диаметром волокон $d_f < 100$ нм (что соответствует состоянию материала с $e > 23$) обнаружено резкое возрастание скорости деформационного упрочнения, и при $d_f \sim 25$ нм ($e \sim 25$) достигается предельно высокое значение продольной прочности $\sigma_b \approx 620$ МПа (рис. 3,а). Принимая во внимание объемную долю нановолокон $k \approx 30\%$ с дифференцированным учетом накопленной суммарной деформации остальными составными элементами МВС и соответствующей этим деформациям различной их прочностью [5], расчетным путем определили величину предела прочности собственно наноразмерных волокон, которая достигла аномально высокого значения ~ 890 МПа. Результаты измерений остаточного электросопротивления при азотной температуре коррелируют с результатами механических испытаний МВС. Эта характеристика возросла (максимально более чем в полтора раза) по сравнению с обычной медью в хорошо отожженном состоянии.

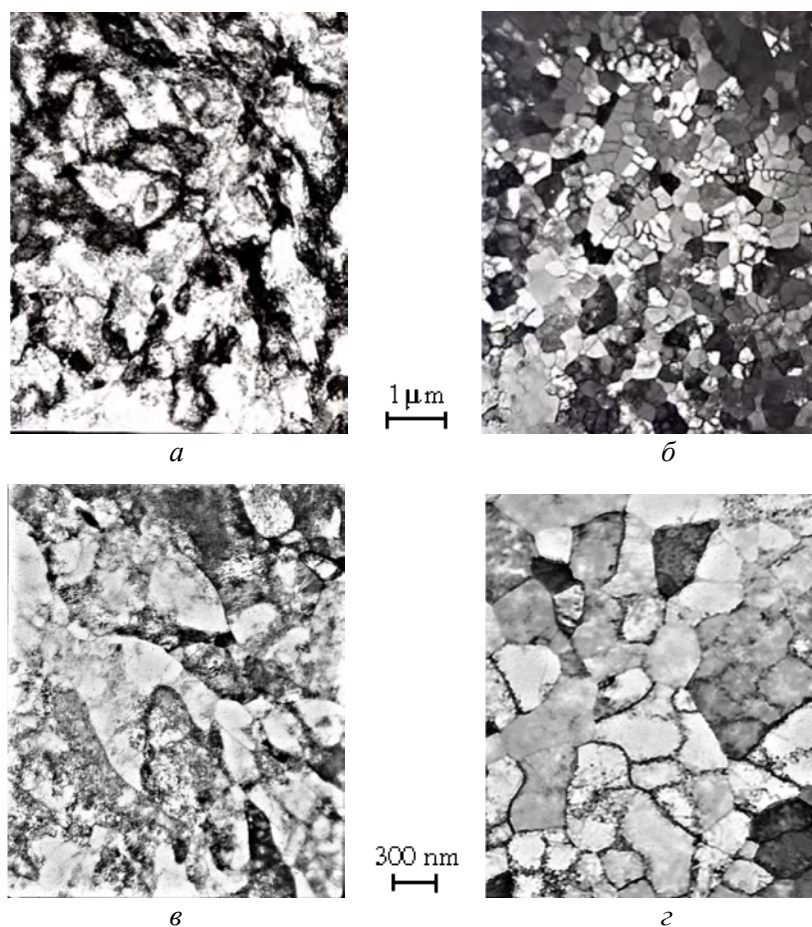


Рис. 2. ПЭМ-структура мономеди (*а, в*) и МВС (*б, г*) в образцах диаметром 3 мм (поперечное сечение)

Аналогичные закономерности упрочнения выявляются и в ВКМ Cu–NbTi. По мере накопления деформации прочность композита постепенно повышается (рис. 3,б), причем особенно существенно в диапазоне размеров ниобий-титановых волокон $d_f \approx 60\text{--}12\text{ nm}$, которому соответствует интервал величин $e = 28\text{--}32$. Однако превышение критического уровня интегральной деформации приводит к заметному снижению прочности по сравнению с ее максимальным значением. Максимальный уровень прочности $\sigma_b = 1.2\text{ GPa}$ при относительном удлинении $\delta = 2.0\text{--}2.5\%$ соответствует $e \sim 31.5$ ($d_f = 11\text{--}12\text{ nm}$). Несмотря на то, что объемная доля упрочняющих волокон всего $V_f = 0.1$, такой композит в два раза прочнее меди, а по электропроводности близок к ней.

По той же методологии, что и для волокон меди в МВС (с использованием экспериментальных данных о прочности ВКМ, медной матрицы и правила смеси), рассчитана максимальная величина продольной прочности ниобий-титановых нановолокон, которая достигает значений порядка 5.2 МПа [6], что существенно превышает все известные из литературы величины этой характеристики для данного материала.

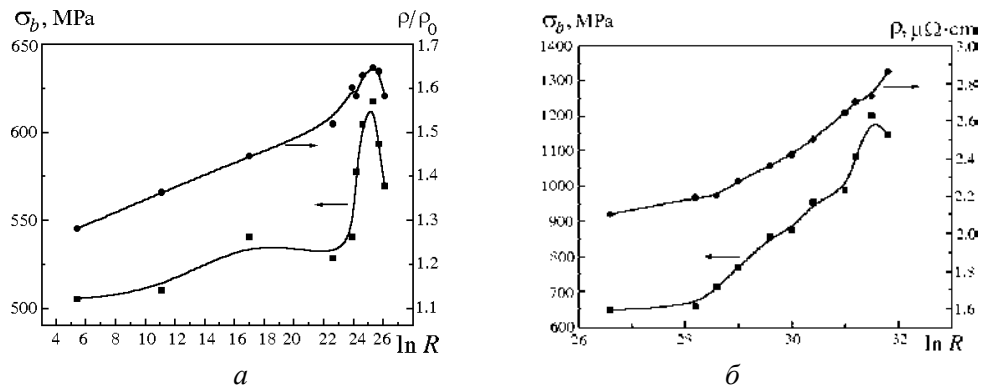


Рис. 3. Изменение прочности и электросопротивления в зависимости от величины накопленной деформации для MBC (а) и ВКМ Cu–NbTi (б)

Деформационное упрочнение композита обусловлено совокупностью изменений структуры и субструктуры компонентов ВКМ: медной матрицы и армирующих ниобий-титановых волокон. Известно, что деформация в условиях ВГД (гидроэкструзия) приводит к возрастанию объемного содержания ГПУ α -фазы в β -твердом растворе сплава НТ50 (Nb–50 wt.% Ti), а при давлении, превышающем некоторое пороговое значение, – дополнительно к возникновению ω -фазы [7]. Эти изначально наноразмерные структурные составляющие (СС) в процессе последующей глубокой деформации измельчаются, а сами волокна в конечном итоге также достигают наноразмеров.

В соответствии с соотношением Холла–Петча $\sigma_b(L) = \sigma_{b0} + kL^{-1/2}$ многократное возрастание твердости и прочности материалов происходит, когда зерна становятся наноразмерными. Мы распространили это соотношение на другие СС композита, а именно, блоки с размерами d_b , указанные выше выделения α -фазы с размерами d_α , собственно ниобий-титановые волокна, а также матричные прослойки между ними, размеры которых при накоплении пластической деформации непрерывно и плавно уменьшаются до 100–5 nm. Для обоих ВМ (МВС и ВКМ Cu–NbTi) деформационное упрочнение обусловлено как достижением наноструктурного состояния в материале воло

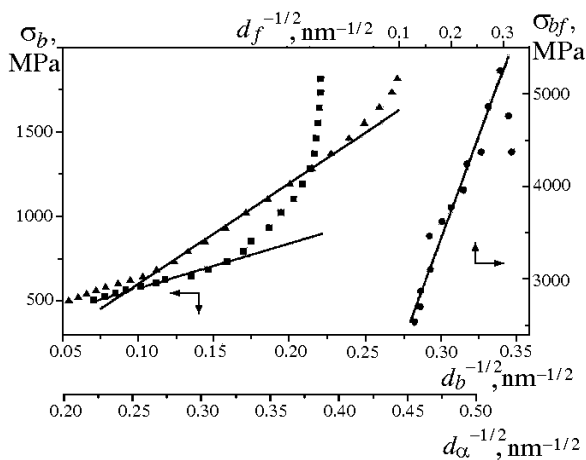


Рис. 4. Стадии упрочнения армирующих NbTi-волокон в координатах: ■ – $(\sigma_b, d_b^{-1/2})$; ♦ – $(\sigma_b, d_\alpha^{-1/2})$; ● – $(\sigma_b, d_f^{-1/2})$

кон, так и собственной их наноразмерностью. Подтверждение этому находим, используя известное соотношение Холла–Петча в качестве инструмента структурно-прочностного анализа исследуемых ВМ. Так, анализируя зависимость изменения прочности NbTi-волокон от e и учитывая экспериментальные данные о характере изменения в них всех СС (размеров блоков, фазовых включений, самих волокон) в области их наноразмеров, ранее [8] мы выявили несколько стадий упрочнения (рис. 4). Каждая из этих стадий характеризуется тем, что результаты экспериментов хорошо описываются указанным соотношением, если в качестве характеристического размера в нем последовательно используется размер той СС, которая наиболее интенсивно изменяется в нанообласти. Важно то, что последними достигают наноразмеров волокна. Общим для МВС и ВКМ является тот факт, что именно в диапазоне наноразмеров в координатах $(\sigma_b, d_f^{-1/2})$ наблюдается особенность. Она заключается в том, что в обоих случаях существует свое критическое значение диаметра волокон d_f , вплоть до которого в полном соответствии с соотношением Холла–Петча (в координатах $(\sigma_b, d_f^{-1/2})$) предел прочности увеличивается. Преодоление соответствующего критического размера приводит к разупрочнению, сопровождаемому отклонением от зависимости, предсказанной этим соотношением (рис. 5). Наиболее вероятной причиной такого немонотонного изменения прочностных характеристик мы считаем микропроскальзывание по границам соседних нановолокон в МВС или по границам компонентов в ВКМ, аналогичное зернограницному микропроскальзыванию в «обычных» НМ.

Подтверждением факта сохранения искусственно созданных границ или их остатков в наноразмерной МВС являются результаты металлографических и электронно-микроскопических исследований (рис. 6), а также особое поведение при термической обработке (по сравнению с обычной медью (мономедью)) возврата предела прочности, микротвердости, величины остаточных напряжений и электросопротивления [9].

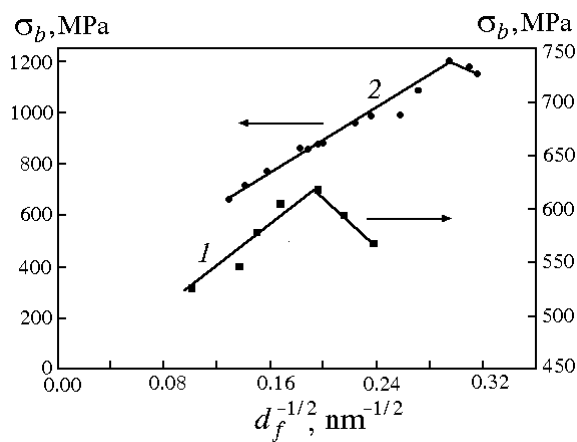


Рис. 5. Прочностные характеристики МВС (1) и ВКМ Cu–NbTi (2) в представлении Холла–Петча

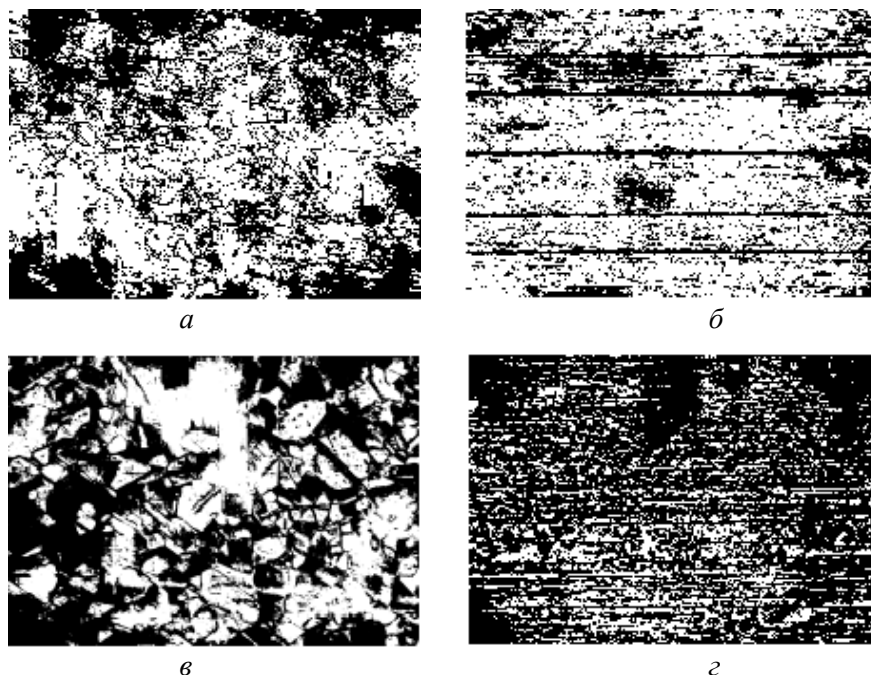


Рис. 6. Микроструктура поперечного (а, в) и продольного (б, г) сечений МВС после отжига в течение 1 h при температуре 250°C (а, б) и 400°C (в, г)

В МВС возврат указанных характеристик происходит менее интенсивно по сравнению с мономедью, не имеющей искусственно созданных границ (рис. 7). Несмотря на то, что у МВС величина накопленной деформации (и, соответственно, степень дефектности) несравненно выше, возврат растянут по температуре ($\Delta T = 300^\circ\text{C}$) и завершается при $T = 450^\circ\text{C}$, в то время как у мономеди возврат происходит в очень узком ($175\text{--}250^\circ\text{C}$) интервале температур. Барьерная роль границ проявляется в препятствии росту рекристаллизованных зерен (см. рис. 6, в, г). Вследствие этого у МВС в полностью рекристаллизованном состоянии электросопротивление и предел прочности

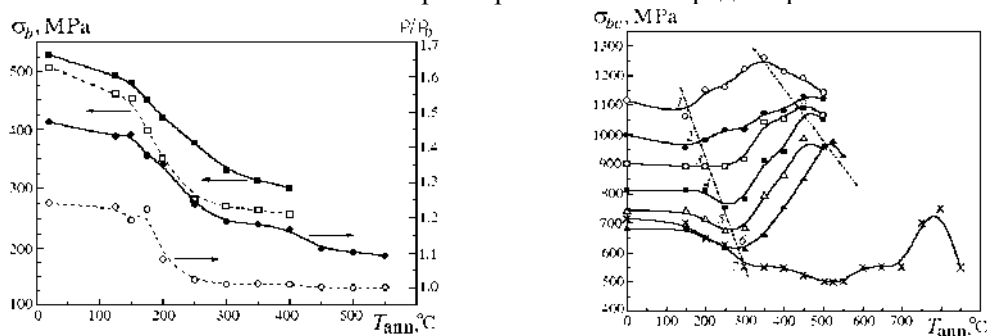


Рис. 7. Возврат характеристик прочности и электросопротивления при изохронных отжигах проволоки диаметром 0.5 mm: мономеди (---), МВС с $d_f = 100$ nm (—)

Рис. 8. Зависимость от температуры отжига прочности ВКМ с различной дисперсностью волокон d_f , μm : 1 – 0.012; 2 – 0.015; 3 – 0.020; 4 – 0.030; 5 – 0.040; 6 – 0.050; 7 – 20.0

на 20–30% выше, т.е. с точки зрения прочностных свойств этот материал обладает повышенной устойчивостью к термическим воздействиям по сравнению с обычной медью.

Аналогичные закономерности наблюдаются при возврате указанных характеристик в наноструктурном ВКМ Cu–NbTi [10]. Однако явления, происходящие в нем, несколько сложнее, так как на описанные выше процессы накладывается еще диффузионное взаимодействие компонентов [11]. На начальной стадии отжига в медной матрице преобладают возврат и рекристаллизация, полностью идентичные вышеупомянутому. При достижении температуры начала активного диффузионного взаимодействия характер зависимости $\sigma_{bc} = f(T_{\text{ann}})$ изменяется на противоположный (разупрочнение сменяется упрочнением) (рис. 8). При этом дополнительное приращение $\Delta\sigma_b$ составляет 10–50% по сравнению с нетермообработанным состоянием.

По мере увеличения дисперсности ВКМ в диапазоне $d_f = 60\text{--}10\text{ nm}$ характерными особенностями диффузионного взаимодействия в нанокompозите Cu–NbTi являются существенное возрастание скорости диффузии по сравнению с массивными компонентами, снижение температуры начала активного взаимодействия, а также то, что процесс завершается раньше по сравнению с макро- и микросостояниями. Так, упрочнение, связанное с образованием интерметаллидов, для ВКМ с размером волокон $d_f = 20\text{ }\mu\text{m}$ интенсивно происходит в интервале температур 500–800°C, с размером $d_f = 50\text{ nm}$ – в интервале 300–500°C, а с $d_f = 12\text{ nm}$ – в интервале 150–400°C.

При термической обработке нанокompозита с $d_f = 12\text{ nm}$ достигается максимальное ($\sim 1.25\text{ МПа}$) значение его прочности. Следует отметить, однако, что для получения такого эффекта необходимо использовать рациональные режимы термической обработки, поскольку чрезмерное развитие диффузионного взаимодействия приводит к охрупчиванию материала и снижению его свойств.

Заключение

Продemonстрирована роль высоких давлений и уникальные возможности пакетной гидроэкструзии в формировании структуры и получении наноразмерных ВМ с искусственно созданными границами. Впервые получены образцы МВС и ВКМ Cu–NbTi с размерами волокон до 5 nm и исследованы некоторые их свойства. Показано, что в диапазоне наноразмеров волокон возникает заметный эффект упрочнения ВМ.

Установлено существование критических размеров волокон в ВМ, ниже которых упрочнение сменяется разупрочнением, что сопровождается отклонением от нормального хода зависимости Холла–Петча в координатах $(\sigma_b, d_f^{-1/2})$ и коррелирует с поведением электросопротивления. Наиболее вероятной причиной этого эффекта является микропроскальзывание по границам волокон в МВС или по границам компонентов в ВКМ при соответствующих размерах волокон.

Наличие и сохранение границ наноразмерных волокон оказывает тормозящий эффект на рост зерен при рекристаллизации МВС, чем обусловлена ее повышенная термическая устойчивость.

Обнаружено существенное изменение характера межкомпонентного взаи-

модействия в наноразмерном ВКМ Cu–NbTi, проявляющееся в росте скорости процесса и снижении интервала температур упрочнения, связанного с образованием интерметаллидов.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, О.Н. Миронова, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, Б.А. Шевченко, ФТВД **10**, № 4, 11 (2000).
3. В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, Л.Ф. Сенникова, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, О.Н. Миронова, Б.А. Шевченко, ФТВД **11**, № 1, 124 (2001).
4. Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, ФТВД **8**, № 3, 122 (1998).
5. В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, А.И. Янчев, ФТВД **11**, № 3, 69 (2001).
6. В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Л.Ф. Сенникова, Э.А. Медведская, ФТВД **11**, № 3, 7 (2001).
7. В.П. Буряк, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, В.В. Стуканов, Е.Н. Малышев, Металлы № 5, 38 (1983).
8. А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, Е.А. Павловская, В.З. Спусканюк, Б.А. Шевченко, ФТВД **12**, № 1, 79 (2002).
9. В.З. Спусканюк, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Н.Н. Белоусов, Т.П. Заика, в сб.: Прогрессивные технологии и системы машиностроения, ДонГТУ, Донецк, вып. 21, 255 (2002).
10. Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, ФТВД **9**, № 1, 103 (1999).
11. Н.И. Матросов, Л.Ф. Сенникова, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, Э.А. Медведская, Т.А. Закорецкая, ФТВД **12**, № 3, 48 (2002).

V.N. Varyukhin, A.B. Dugadko, N.I. Matrosov, V.Z. Spuskanyuk, L.F. Sennikova, E.A. Pavlovskaya, B.A. Shevchenko, O.N. Mironova

REGULARITIES IN THE HARDENING OF FIBROUS NANOMATERIALS PRODUCED BY PACKET HYDROSTATIC EXTRUSION

Packet hydrostatic extrusion method was used to produce fiber materials (FM): copper of fibrous structure (CFS) and fibrous composite material (FCM) Cu–NbTi with fibers of nanosize. Regularities of FM strengthening have been determined and superhigh values of strength have been attained. In nanodimensional region, after thermal effects, a nontrivial character of such processes as the recovery of properties, recrystallization and diffusional interaction of FCM components has been revealed.

Fig. 1. Schematic showing of producing FM by packet method (1–4 – stage numbers)

Fig. 2. TEM-structure of monocopper (*a*, *â*) and CFS (*б*, *з*) of 3 mm diameter samples (cross section)

Fig. 3. Changes in strength and resistivity depending on value of accumulated strain for CFS (*a*) and FCM Cu–NbTi (*б*)

Fig. 4. Stages of hardening for reinforcing NbTi fibers within the coordinates: ■ – (σ_b ,

$d_b^{-1/2}$; $\blacklozenge - (\sigma_b, d_\alpha^{-1/2})$; $\bullet - (\sigma_b, d_f^{-1/2})$

Fig. 5. Strength properties of CFS (1) and FCM Cu–NbTi (2) within the Hall–Petch representation

Fig. 6. Microstructure of the CFS cross section (a, ϑ) and longitudinal section (\bar{o}, z) after annealing for 1h at 250°C (a, \bar{o}) and for 1h at 400°C (ϑ, z)

Fig. 7. Recovery of strength characteristics and of electrical resistance during the isochronic annealing of 0.5 mm diameter wire: monocopper (— — —), CFS with $d_f = 100$ nm (—)

Fig. 8. Annealing temperature dependence of FCM strength for different dispersivity of fibers $d_f, \mu\text{m}$: 1 – 0.012; 2 – 0.015; 3 – 0.020; 4 – 0.030; 5 – 0.040; 6 – 0.050; 7 – 20.0

PACS: 81.20.Ti, 81.40.-z

В.А. Белошенко¹, Н.Н. Белоусов¹, А.В. Глущенко¹, А.Б. Дугадко¹,
Н.И. Матросов¹, В.Г. Резанова², М.В. Цебренько²

ТВЕРДОФАЗНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИТЕЙ С УЛЬТРАТОНКИМИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫМИ ВОЛОКНАМИ

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

²Киевский национальный университет технологий и дизайна
01601, г. Киев, ул. Немировича-Данченко, 2

Исследовано влияние деформации волочением при различных баротермических условиях на твердофазную ориентацию композиционных нитей с ультратонкими полипропиленовыми (ПП) волокнами. Установлена взаимосвязь структурного состояния, механических свойств и параметров термоусадки с условиями обработки.

Введение

Известно [1], что под действием реологических сил в процессе экструзии расплавов смесей полимеров может быть сформирована композиционная нить, содержащая множество микроволокон одного полимера в другом. Это явление, получившее название «специфического» волокнообразования, открывает широкие возможности для производства ультратонких полимерных нитей. Последние получают путем экстрагирования матричного полимера и представляют собой пучки тончайших волокон – так называемые комплексные нити. Ранее было показано [2,3], что введение в смесь компатилизаторов позволяет существенно увеличить содержание в ней волокнообразующего компонента при сохранении механизма «специфического» волокнообразования. Это повышает выход микроволокон, уменьшает энергетические и материальные затраты на экстракцию матричного полимера и его регенерацию. Получаемые таким образом ультратонкие полимерные волокна обладают вполне приемлемым комплексом эксплуатационных характеристик, однако для расширения сферы применения таких материалов все же имеется потребность в их улучшении.

Настоящая работа посвящена исследованию возможностей регулирования свойств композиционных полимерных нитей за счет ориентационной вытяжки при различных баротермических условиях деформации.

Объекты исследования и экспериментальные методы

Объектами исследований являлись композиционные нити, включающие в качестве волокнообразующего компонента ПП-волокна и матрицу из сополиамида (СПА) [3]. Компатибилизатором служил олеат натрия. Исследовали нити ПП/СПА/олеат натрия состава (mass%) 40/60/3–6. Ориентационную вытяжку исходных (экструдированных из расплава смеси компонентов) нитей осуществляли волочением, в том числе волочением под давлением P до 20 МПа на установке гидростатического волочения УГВ-6ПЭ [4] через алмазные волокна, т.е. в условиях локализованной инструментом деформации. Разовые обжатия составляли $\varepsilon = 5\text{--}20\%$, суммарная вытяжка $R = 1.8\text{--}4.0$, диапазон температуры деформации $T = 18\text{--}90^\circ\text{C}$, скоростей деформации $V = 25\text{--}200\text{ mm/s}$. Структурный анализ выполняли с использованием оптического микроскопа «Неофот-3» и рентгеновского аппарата ДРОН-3. Механические испытания проводили на модифицированной компьютеризованной установке 2167Р-5, термическую усадку изучали по традиционной методике. По результатам механических испытаний определяли предел текучести σ_T , предел прочности σ_b и начальный модуль E_{in} , а также рассчитывали кратность изменения этих характеристик.

Результаты и обсуждение

Установлено, что в исходном состоянии (диаметр экструдированной композиционной нити 0.4 mm) среднестатистический размер ПП-волокон составляет 3–5 μm . Распределение волокон по сечению и длине неоднородно (рис. 1). Участки с плотной упаковкой чередуются с более рыхлыми, что является причиной непостоянства диаметра нитей. Наряду с длинными присутствуют короткие волокна и другие структурные образования. В отдельных местах наблюдается их выход на поверхность и распушивание.

Деформация волочением способствует ориентации ПП-волокон вдоль оси вытяжки, повышаются их плотность упаковки и однородность распределения. С увеличением степени вытяжки R диаметр волокон пропорционально уменьшается. Так, после деформации с $R = 2.56$ он уменьшился в 1.5 раза. При этом заметного увеличения обрывности (дробления) волокон не отмечается вплоть до $R = 4$. Дальнейшее повышение степени деформации сопровождается множественными разрывами волокон с выходом их на поверхность и распушиванием, что приводит к нарушению целостности композиционной нити.

Подъем температуры деформации выше температуры стеклования аморфной фазы ($70\text{--}90^\circ\text{C}$) способствует созданию еще более однородной структуры (рис. 2). Появляются волокна с характерной изогнутостью. Аналогично случаю холодного волочения деструкция наблюдается при превышении величины вытяжки $R = 4$. Как и волочение под давлением, увеличение скорости заметного влияния на деструкционные явления не оказывает.

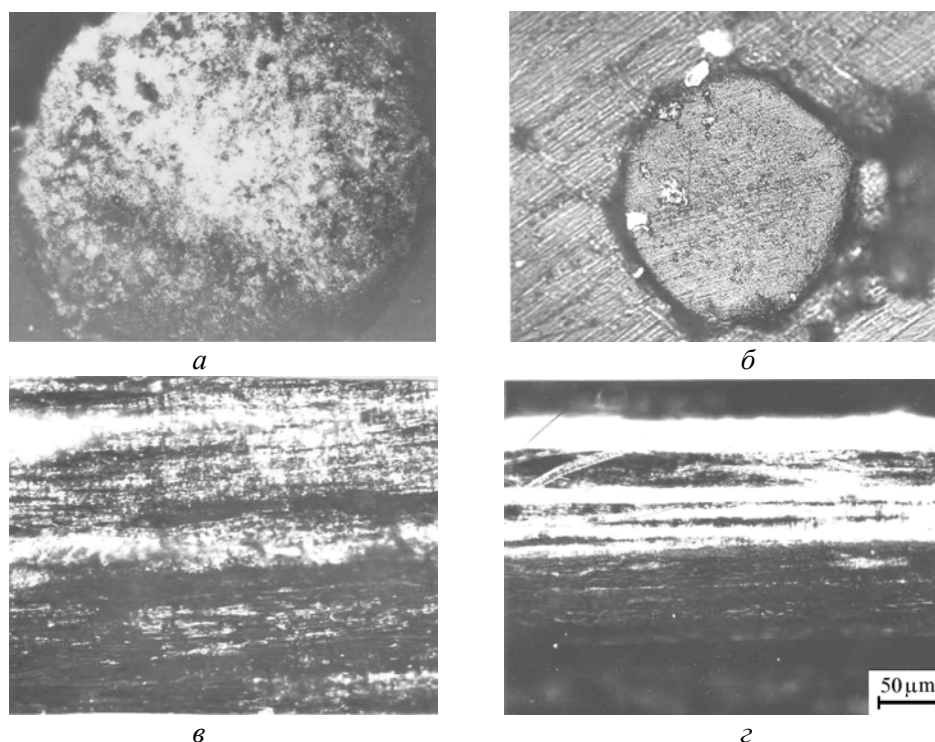


Рис. 1. Микроструктура композиционной нити в исходном состоянии (*а, в*) и после вытяжки с $R = 4.0$ при комнатной температуре (*б, з*); *а, б* – поперечный шлиф; *в, з* – продольный

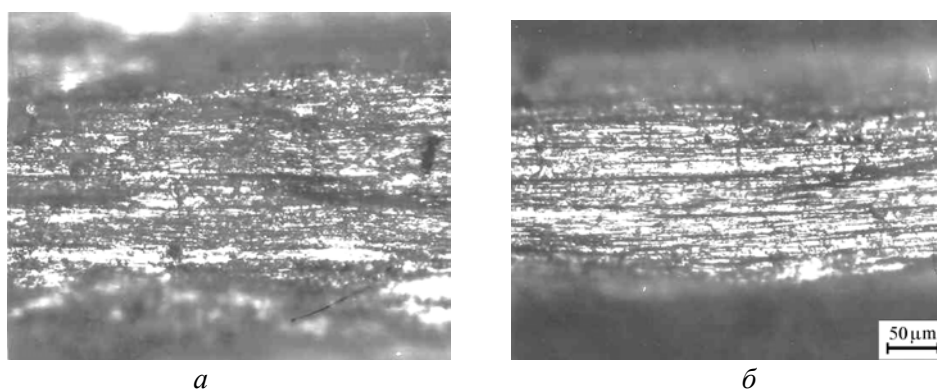


Рис. 2. Микроструктура композиционной нити (продольный шлиф) при $T = 70\text{--}90^\circ\text{C}$ после вытяжки R : *а* – 2.56; *б* – 4.0

Для композиций с другим содержанием олеата натрия в целом наблюдаются те же закономерности.

Изучение процесса термоусадки показало следующее. Максимальные значения усадочных характеристик (сокращение длины $S \approx 16\%$ и увеличение диаметра $\psi \sim 8\%$) композиционных нитей наблюдаются после волочения при $T = 70\text{--}90^\circ\text{C}$ с малыми вытяжками (рис. 3, *а*). Увеличение степени

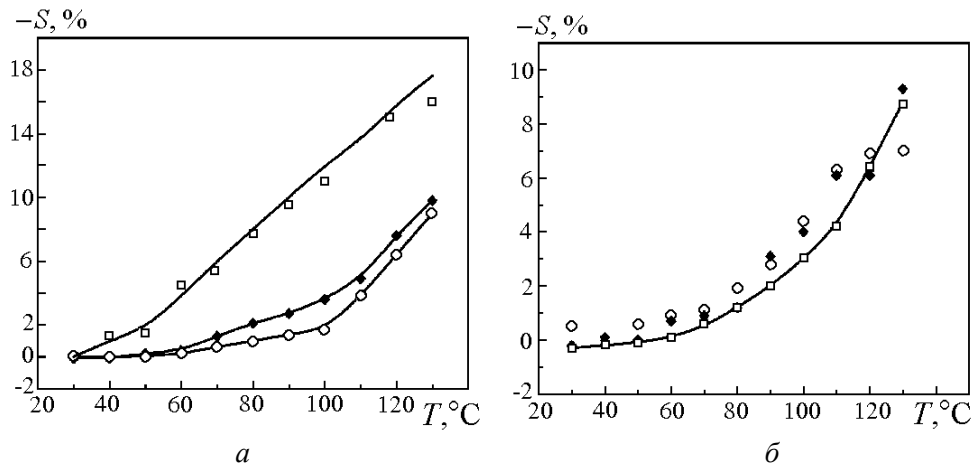


Рис. 3. Температурные зависимости параметров усадки для композиционной нити состава 40/60/6 с вытяжками R : 1.78 (\square), 2.56 (\blacklozenge) и 4.0 (\circ). Волочение осуществлялось при $T = 70-90^\circ\text{C}$ (а) и 20°C (б)

деформации способствует подавлению усадки. При вытяжках $R \geq 2.56$ последняя сравнима с усадкой нитей, деформированных с различными вытяжками при комнатной температуре (рис. 3, б).

Результаты рентгеноструктурных исследований композиционных нитей убедительно свидетельствуют о развитии процессов ориентации в ПП-волокнах (рис. 4).

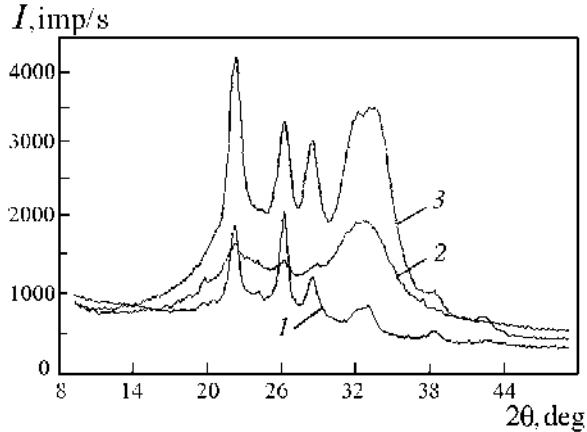


Рис. 4. Дифрактограммы ПП (1) и композиционной (2, 3) нитей: 2 – исходное состояние; 3 – после вытяжки с $R = 4.0$ при $T = 20^\circ\text{C}$

Наилучший комплекс механических свойств достигается в случае волочения при $T = 70-90^\circ\text{C}$ (рис. 5). Предельная вытяжка волочением при нормальных условиях (комнатная температура, атмосферное давление) обеспечивает девятикратное повышение прочности и более чем трехкратное увеличение жесткости при том, что пластичность по сравнению с этим ростом снижается менее интенсивно (таблица). Абсолютная величина (31.7%) удлинения остается достаточно высокой. Нетривиально воздействие гидростатического давления. Приводя к максимальному увеличению модуля упругости, волочение под давлением дает значительно меньший прирост упрочнения.

Аналогичные эффекты наблюдаются и при ориентационной вытяжке во-

лочением нитей состава 40/60/3. Термоориентационное вытягивание при $T = 135^\circ\text{C}$ в условиях нелокализованной инструментом деформации, обеспечивая более высокую жесткость нити, проигрывает ориентационной вытяжке волочением в абсолютных значениях прочности.

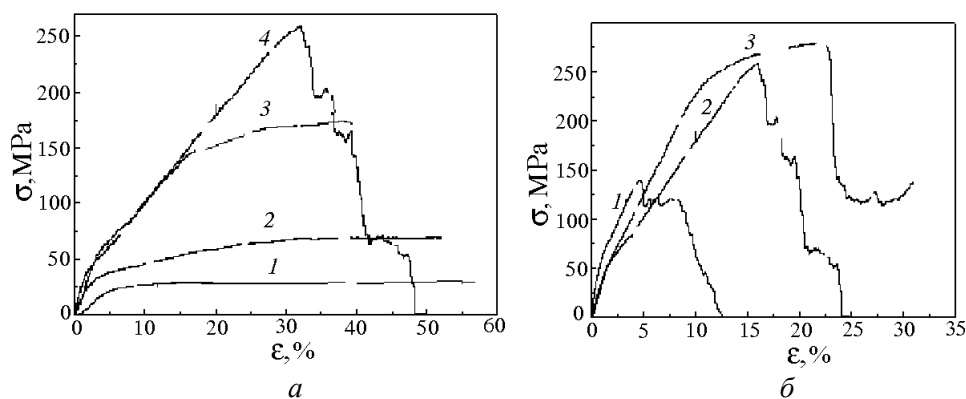


Рис. 5. Кривые растяжения композиционной нити состава 40/60/6: *a* – волочение при $P = 0.1$ МПа, $T = 20^\circ\text{C}$ с вытяжками R : 1.0 (1); 1.78 (2); 2.56 (3) и 4.0 (4); *б* – волочение с вытяжкой $R = 4.0$ при различных баротермических условиях: $P = 20$ МПа, $T = 20^\circ\text{C}$ (1); $P = 0.1$ МПа, $T = 20^\circ\text{C}$ (2) и $P = 0.1$ МПа, $T = 70\text{--}90^\circ\text{C}$ (3)

Таблица 1

Характеристики композиционных нитей*

Суммарная вытяжка R	Условия обработки			Характеристики			Кратность увеличения характеристик		
	V , mm/s	P , МПа	T , °C	σ_T , МПа	σ_b , МПа	E_{in} , МПа	σ_T	σ_b	E_{in}
Состав 40/60/6 (различные условия волочения)									
1.00	0	0.1	20	18	30	372	1	1	1
1.78	25			30	71	1277	1.7	2.4	3.4
2.56				38	175	1690	2.1	5.8	4.5
4.00				54	258	2000	3.0	8.6	5.4
	200			48	206	2080	2.7	6.9	5.6
			70–90	53	283	1980	2.9	9.4	5.3
	20	20	66	145	2780	3.7	4.8	7.5	
Состав 40/60/3 (волочение и термоориентационное вытягивание)									
1.00	0	0.1	20	17	33	422	1	1	1
4.00 (воло- чение)	100		20	75	193	1732	4.4	5.8	4.1
4.80 (тер- моори- ентация)	835		135	70	152	2880	4.1	4.6	6.8

* $R = 1$ – исходная нить

Наблюдаемый характер изменения механических свойств композиционной нити при ее твердофазной ориентации типичен для кристаллизующихся полимеров, поскольку для аморфных с ростом R отмечается существенное

увеличение пластичности при незначительном изменении жесткости и прочности [5]. Так как в качестве основного кристаллизующегося компонента выступает ПП (у СПА по сравнению с ПП степень кристалличности пренебрежимо мала), можно считать, что достигнутое улучшение комплекса свойств обуславливается прежде всего модификацией ПП-волокон.

Выводы

Твердофазная ориентация композиционных полимерных нитей обеспечивает существенное улучшение их механических свойств, обусловленное упорядочением ультратонких волокон и ориентацией макромолекул вдоль оси деформации. По-видимому, при соответствующих условиях экстрагирования матричного полимера предлагаемый способ модификации может быть пригоден и для получения упрочненных комплексных нитей из ультратонких полимерных волокон.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины Э.А. Медведской, В.Г. Слободиной, Т.П. Заике и В.П. Кравченко за помощь в приготовлении образцов и проведении исследований.

1. М.В. Цебренько, Ультратонкие синтетические волокна, Химия, Москва (1991).
2. М.В. Цебренько, Н.М. Резанова, И.А. Цебренько, Высокомолекулярные соединения **Б42**, 709 (2000).
3. И.А. Цебренько, Автореф. дисс. ... канд. хим. наук, КГУТИД, Киев (2000).
4. В.З. Спужанюк, Н.И. Матросов, Э.А. Медведская, А.Б. Дугадко, в сб.: Удосконалення процесів та обладнання обробки тиском в металургії та машинобудуванні, Краматорск (2001).
5. В.А. Белошенко, А.А. Аскадский, В.Н. Варюхин, Успехи химии **67**, 1044 (1998).

V.A. Beloshenko, N.N. Belousov, A.V. Glushchenko, A.B. Dugadko,
N.I. Matrosov, V.G. Rezanova, M.V. Tsebranko

SOLID-PHASE ORIENTATION OF COMPOSITE FILAMENTS WITH ULTRATHIN POLYPROPYLENE FIBRES

The influence of drawing under different barometric conditions on solid-phase orientation of composite filaments with ultrathin polypropylene (PP) fibres has been investigated. A correlation between the structural state, mechanical properties, parameters of thermal shrinkage and conditions of processing has been revealed.

Fig. 1. Microstructure of composite filament in the initial state (\hat{a} , \hat{a}) and after stretching with $R = 4.0$ under the room temperature (\hat{a} , \hat{a}); \hat{a} , \hat{a} – cross microsection; \hat{a} , \hat{a} – longitudinal microsection

Fig. 2. Microstructure of composite filament (longitudinal microsection) for $T = 70-90^\circ\text{C}$ after stretching R : $\hat{a} - 2.56$; $\hat{a} - 4.0$

Fig. 3. Temperature dependences of shrinkage parameters for composite filament of composition 40/60/6 with stretching R : 1.78 (\square), 2.56 (\blacklozenge), and 4.0 (\bullet). The drawing was done at $\dot{O} = 70-90^\circ\text{C}$ (\hat{a}) and 20°C (\hat{a})

Fig. 4. Diffraction patterns of PP (1) and composite filaments (2, 3): 2 – initial state; 3 – after stretching with $R = 4.0$ at $T = 20^\circ\text{C}$

Fig. 5. Tension curves for composite filament of composition 40/60/6: \dot{a} – drawing at $P = 0.1$ MPa, $\dot{O} = 20^\circ\text{C}$ with stretching R : 1.0 (1); 1.78 (2); 2.56 (3), and 4.0 (4); \dot{a} – drawing with $R = 4.0$ under different barometric conditions: $P = 20$ MPa, $\dot{O} = 20^\circ\text{C}$ (1); $D = 0.1$ MPa, $\dot{O} = 20^\circ\text{C}$ (2), and $D = 0.1$ MPa, $\dot{O} = 70\text{--}90^\circ\text{C}$ (3)

PACS: 81.40.-z

В.А. Шундалов, А.В. Шарафутдинов, В.В. Латыш,
И.Н. Михайлов, Л.О. Шестакова

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ И ВЫСОКОПРОЧНОГО СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССАХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Государственное унитарное предприятие «Научное конструкторско-технологическое бюро
«Искра» г. Уфа, Россия

Исследованы три технологические схемы интенсивной пластической деформации (ИПД): осадка с кручением, осадка–протяжка и осадка–протяжка в сочетании с прессованием. Описаны структуры и свойства образцов из молибдена и вольфрама, обработанных по этим схемам. Показано, что в исследованных образцах в результате ИПД по разным схемам формируются нанокристаллические (НК) структуры.

Получение в материалах НК-структуры привлекает пристальное внимание исследователей, конструкторов и технологов. Первых интересует взаимосвязь необычных механических, физических свойств и структурного строения материала; вторых – использование высокопрочных заготовок для изготовления деталей в авиационной, ракетной технике, медицине, машиностроении; третьих – способы получения крупных нанокристаллических заготовок и полуфабрикатов [1].

Так, например, в заготовках из технически чистого титана ВТ1-0 со средним размером микрозерна $0.15\ \mu\text{m}$ предел прочности σ_b повышен с 460 МПа (исходное горячекатаное состояние, средний размер микрозерен $15\ \mu\text{m}$) до 1100 МПа, при этом сохранены хорошие пластические свойства материала [2,3].

В материале с НК-структурой существенно изменяются и физические параметры: магнитные свойства, электросопротивление, теплоемкость, диффузионные свойства и т.д. [1].

Известен ряд способов получения НК-структуры в материалах: порошковая металлургия, закалка из расплава, ИПД, химический синтез и т.д. Большой интерес представляют деформационные методы, позволяющие реализовать уникальные свойства материалов в образцах малого размера и высокие свойства в достаточно массивных полуфабрикатах и заготовках.

В данной работе на примере получения НК-структуры в труднодеформируемых тугоплавких металлах (вольфраме, молибдене, титане) рассмотрена ИПД методами осадки с кручением и свободнойковки по схеме осад-

ка–протяжка в изотермических условиях с многократным изменением оси приложения деформирующего усилия.

Первый способ предполагает создание в деформируемой заготовке (как правило, небольшого размера: $\varnothing 5\text{--}20\text{ mm}$, толщиной $0.2\text{--}1.0\text{ mm}$) условий высокого квазигидростатического давления для обеспечения повышенной пластичности материала и деформации простого сдвига посредством приложения к заготовке крутящего момента. Для реализации данного метода специалистами ГУП НКТБ «Искра» в 1996 г. была спроектирована и изготовлена установка СКРУДЖ-60М (ее схема, описание работы и техническая характеристика приведены в [4]). Она позволяет получать НК-структуру в различных материалах и проводить экспериментальные работы по достижению наивысших механических и физических характеристик.

Технологическая схема ИПД осадкой–протяжкой с многократным изменением оси приложения деформирующего усилия (рис. 1) позволяет существенно повысить однородность деформации по сечению заготовки и предполагает поэтапное проведение осадки и протяжки в изотермических условиях.

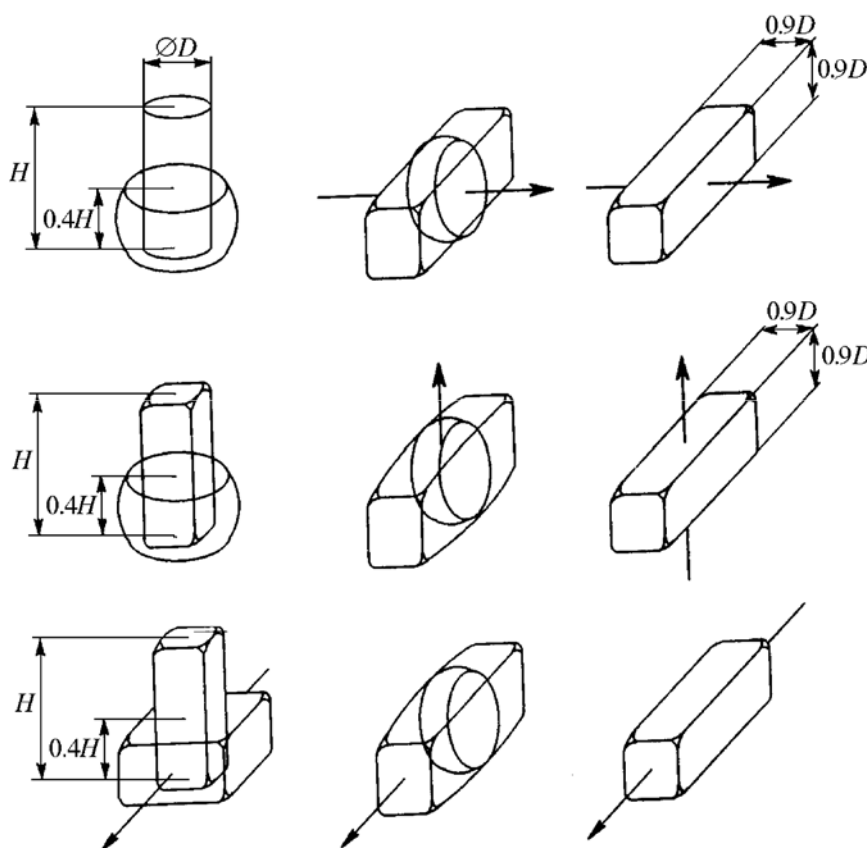


Рис. 1. Технологическая схема ИПД осадкой–протяжкой [1]

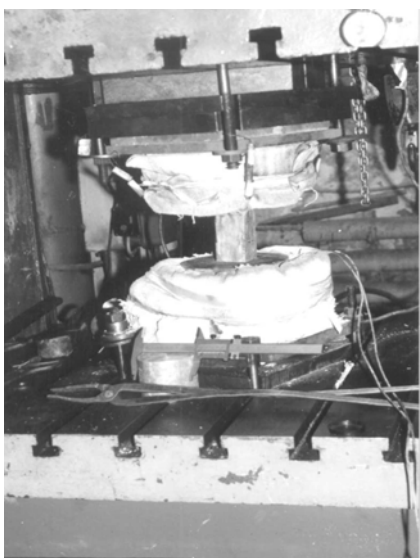


Рис. 2. Штамповая оснастка «Плоские бойки»

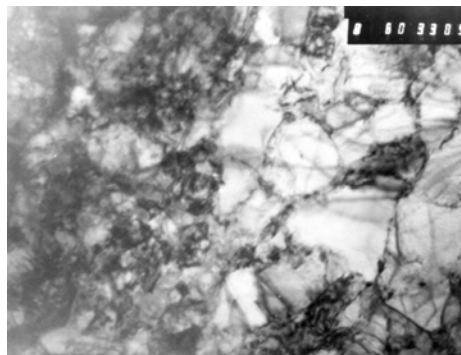
Для осуществления данной схемы разработана и изготовлена штамповая оснастка «Плоские бойки» (рис. 2). С помощью резистивного нагревателя на рабочих частях оснастки поддерживаются изотермические условия при температуре до 950°C. Оснастку монтировали в рабочей зоне пресса ДБ2434 усилием 2.5 MN.

Получение НК-структуры в заготовках из молибдена

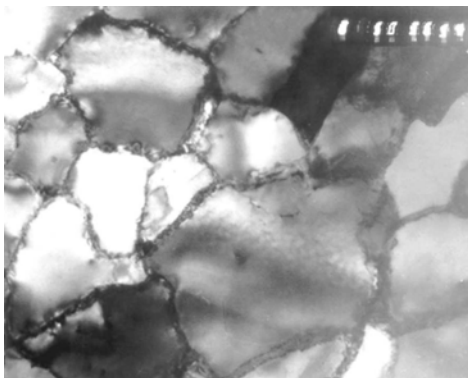
Для получения НК-структуры в молибдене использовали прутки квадратного сечения 17×17×300 mm со средним размером зерен 60 μm (рис. 3,а). Микротвердость исходного материала составляла HV = 1830 МПа.



а



б



в

Рис. 3. Микроструктура образца из молибдена (*а* – исходный прут, ×20000) после ИПД методами: *б* – осадки с кручением (×80000), *в* – осадки–протяжки в поперечном направлении (×50000)

После ИПД методом осадки с кручением (20°C, удельная нагрузка 6 GPa, угол поворота 10π rad) микротвердость образцов составила 7800 МПа. Микроструктура деформированного образца представлена на рис. 3,б.

Из прутков изготовили заготовки размером 17×17×45 mm, которые подвергли ИПД осадкой–протяжкой в изотермических условиях в интервале температур 1000–200°C.

Один цикл деформирования включал в себя осадку (со степенью деформации $\epsilon = 50\%$) и протяжку ($\epsilon = 50\%$). Образцы подвергнуты ИПД в объеме более 1000% суммарной дробной деформации. Скорость деформации составляла 10^{-4} – 10^{-3} s⁻¹. Типичная структура полученных образцов в поперечном направлении представлена на рис. 3,в. Средний размер зерен составил около 0.3 μm, микротвердость образца HV = 3900 МПа.

Получение НК-структуры в заготовках из вольфрама

В качестве исходного материала для получения образцов методами ИПД использовали прутки из вольфрама Ø 16 mm.

Структура исходного состояния образцов, наблюдаемая в просвечивающем микроскопе, характеризовалась средним размером зерен около 5 μm (рис. 4,а) и плотностью решеточных дислокаций $3 \cdot 10^9$ m⁻².

Образцы подвергали ИПД по следующим вариантам:

- 1) осадка с кручением;
- 2) осадка–протяжка (циклическое деформирование);
- 3) осадка–протяжка в сочетании с прессованием.

В связи с высокой химической активностью вольфрама при температурах выше 400°C с целью снижения газонасыщения на образцы перед деформированием наносили защитное технологическое многослойное покрытие.

Получение образцов ИПД методом осадки с кручением проводили при комнатной температуре и 300°C на установке СКРУДЖ-60М при следующих технологических параметрах: удельные нагрузки 5–6 GPa, угол поворота инструмента (нижнего бойка) 10π rad. Образцы Ø 8 mm имели толщину 0.15–0.18 mm.

После обработки при комнатной температуре внутри зерен наблюдали появление многочисленных субзерен и повышение плотности решеточных дислокаций (рис. 4,б). Средний размер зерен не изменился, что свидетельствует о слабом измельчении структуры при данном режиме обработки.

В результате обработки при температуре 300°C в структуре образцов появилась значительная разнотернистость (рис. 4,в). В частности, в ней наблюдались участки, в которых размер зерна уменьшился до 0.5 μm. В то же время были выявлены зерна с размером около 3 μm, содержащие субзерна, дислокации и контуры изгиба. Это указывает на возможность более сильного измельчения структуры образцов при повышенных температурах.

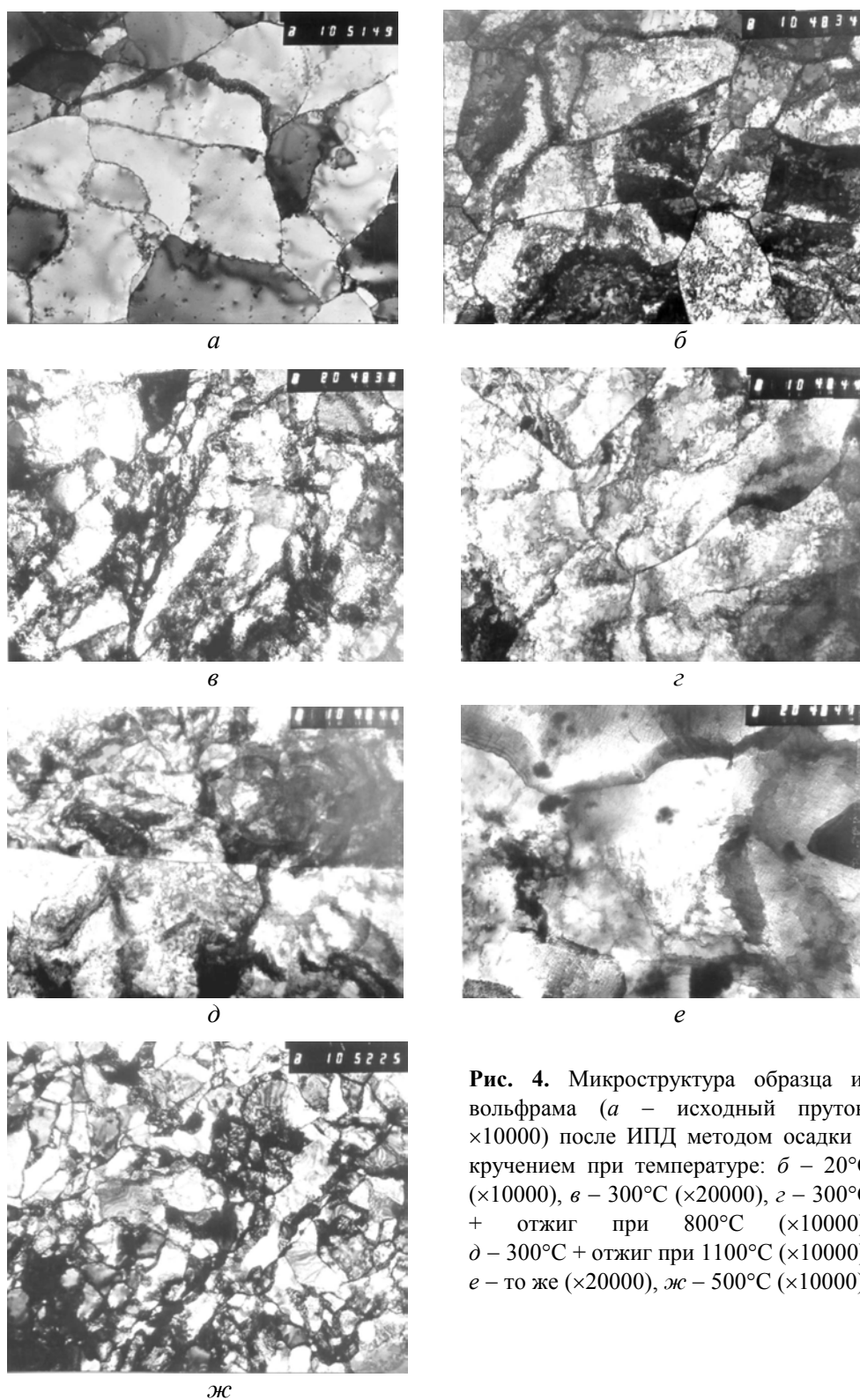


Рис. 4. Микроструктура образца из вольфрама (*а* – исходный пруток, $\times 10000$) после ИПД методом осадки с кручением при температуре: *б* – 20°C ($\times 10000$), *в* – 300°C ($\times 20000$), *г* – 300°C + отжиг при 800°C ($\times 10000$), *д* – 300°C + отжиг при 1100°C ($\times 10000$), *е* – то же ($\times 20000$), *ж* – 500°C ($\times 10000$)

С целью исследования термостабильности структуры образец, деформированный при температуре 300°C, подвергли вакуумному отжигу при 800 и 1100°C. Изучение структуры показало, что после отжига при 800°C наблюдался рост среднего размера зерна до величины 5 μm и более. Вместе с тем внутри зерен сохранились субзерна и повышенная плотность решеточных дислокаций (рис. 4,з). Отжиг при температуре 1100°C привел к еще большему росту среднего размера зерен при сохранении субзеренной структуры (рис. 4,д,е).

Деформацию образцов \varnothing 15 mm и толщиной 0.5 mm осуществляли при температуре 500°C со скоростью 1 min^{-1} , удельной нагрузке 6 GPa и угле поворота 10 π rad. Микротвердость вольфрама после этого повысилась до величины 6145 МПа. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердило измельчение субзеренной структуры (рис. 4,ж).

После деформации средний размер субзерен составил 0.5–0.6 μm . Изменилась тонкая структура металла. По фотографиям видно, что повысилась плотность внутризеренных и граничных дислокаций. При больших увеличениях можно наблюдать формирование ячеистой структуры с размером ячеек 0.15–0.3 μm , разделенных малоугловыми дислокационными границами.

ИПД осадкой–протяжкой проводили в интервале температур 1100–550°C в оболочке из конструкционной стали 45. На образцах (\varnothing 8.5 mm, длина 35 mm), подвергнутых такой циклической обработке с суммарной степенью деформации более 600% и последующему прессованию при температуре 550°C, получен средний размер микрзерен 0.8 μm .

ИПД осадкой–протяжкой с прессованием осуществляли в интервале температур 1100–530°C. Степень деформации при осадке составила 50–60% за один цикл. Прессование проводили со сменой оси приложения нагрузки на 90°. Образец после тройного цикла осадка–прессование имел \varnothing 9 mm, длину 120 mm и средний размер микрзерна 0.6–0.7 μm . Образцы из вольфрама после ИПД представлены на рис. 5.



Рис. 5. Внешний вид образцов из вольфрама после ИПД

Можно отметить, что вольфрам обладает удовлетворительной пластичностью в интервале температур 1100–530°C, но для его обработки давлением желательно использовать технологические схемы, обеспечивающие в образце условия всестороннего объемного сжатия.

Получение НК-структуры в образцах из титанового сплава ВТ1-0

Для получения НК-структуры использовались ИПД методом осадки с кручением и осадки–протяжки. В качестве исходного материала применяли горячекатаный прутки $\varnothing 50$ мм с размером микрзерна 50–80 μm и исходной микротвердостью $HV = 1600$ МПа. Микроструктура прутка из сплава ВТ1-0 представлена на рис. 6.

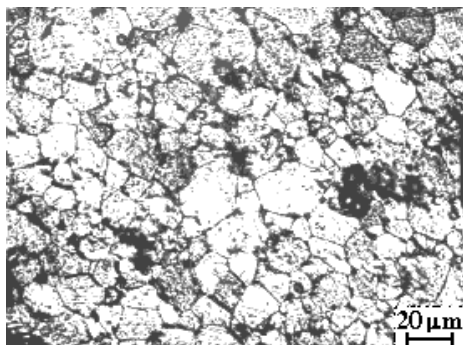


Рис. 6. Микроструктура прутка $\varnothing 50$ мм

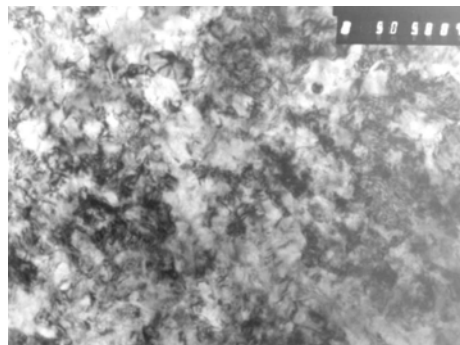


Рис. 7. Микроструктура образца из сплава ВТ1-0 после ИПД методом осадки с кручением

После проведения ИПД осадкой с кручением при комнатной температуре, удельных давлениях 6 ГПа и угле поворота 10π рад средний размер микрзерен уменьшился до 0.1–0.15 μm (рис. 7), а микротвердость возросла до значения $HV = 4000$ МПа.

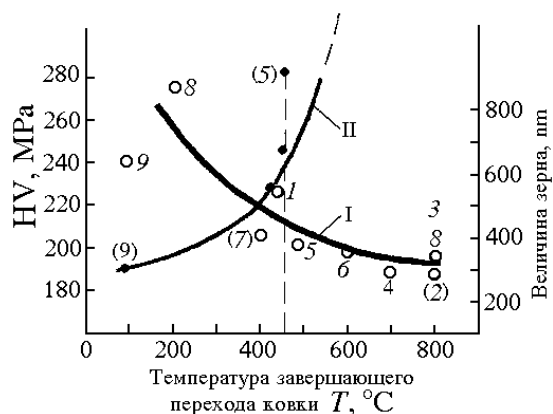


Рис. 8. График зависимости микротвердости (I, —●—) и размера микрзерен (II, —○—) от температуры завершающего перехода: 1–9 – порядковый номер образца

Циклическую ИПД осадкой–протяжкой проводили на цилиндрических заготовках ($\varnothing 45$ мм, длина 60 мм) в интервале температур 800–100°C в изотермических условиях. С уменьшением температуры обработки существенно уменьшались размеры микрзерен и повышалась микротвердость заготовок (рис. 8).

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. В.В. Латыш, Ф.Ф. Мухаметов, Г.И. Рааб, Р.З. Валиев, в сб.: Актуальные вопросы ортопедии и травматологии, Уфа (1997), с. 74.
3. V.S. Zhernakov, V.V. Latysh, V.V. Stolyarov, A.J. Zharikov, R.Z. Valiev, in: Proc. of the Fourth Conference on Nanostructural Materials (NANO-98), Stockholm (1998), p. 609.
4. А.В. Шарафутдинов, В.А. Шундалов, В.В. Латыш, Р.З. Валиев, И.Н. Михайлов, ФТВД 12, 1 4, 76 (2002).

*V.A. Shundalov, A.V. Sharafutdinov, V.V. Latysh,
I.N. Mikhailov, L.O. Shestakova*

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL METHODS FOR THE FORMATION OF NANOSTRUCTURE AND HIGH-STRENGTH STATE DURING SEVERE PLASTIC DEFORMATION PROCESSES

Three technological schemes of severe plastic deformation (SPD), such as torsional upsetting, upsetting–broaching and upsetting–broaching combined with extrusion have been investigated. Structure and properties of molybdenum and tungsten specimens treated according to the above schemes are described. It is shown that in the investigated specimens the nanocrystalline (NC) structures are formed as a result of SPD schemes.

Fig. 1. Technological scheme of upsetting–broaching [1]

Fig. 2. Die attachments «Flat block heads»

Fig. 3. Microstructure of molybdenum specimen (*a* – initial rod, $\times 20000$) after SPD by: *b* – torsional upsetting ($\times 80000$), *в* – upsetting–broaching in transverse direction ($\times 50000$)

Fig. 4. Microstructure of tungsten specimen (*a* – initial rod, $\times 10000$) after SPD by torsional upsetting at temperature: *b* – 20°C ($\times 10000$), *в* – 300°C ($\times 20000$), *г* – 300°C + annealing at 800°C ($\times 10000$), *д* – 300°C + annealing at 1100°C ($\times 10000$), *е* – the same ($\times 20000$), *ж* – 500°C ($\times 10000$)

Fig. 5. Appearance of tungsten specimens after SPD

Fig. 6. Microstructure of \varnothing 50 mm rod

Fig. 7. Microstructure of BT1-0 alloy specimen after SPD by torsional upsetting

Fig. 8. Microhardness (I, –●–) and micrograin size (II, –○–) versus temperature of final transition: 1–9 – ordinal number of specimen

PACS: 81.40.-z

В.А. Белошенко, Э.А. Медведская, Н.И. Матросов,
В.З. Спусканюк, Б.А. Шевченко, А.Б. Дугадко

ДЕФОРМИРУЮЩИЙ БЛОК ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ СДВИГОВОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

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

Разработан деформирующий блок, позволяющий осуществлять процесс сдвиговой деформации в дробном режиме. Исследованы его технологические возможности.

Одним из основных методов получения нанокристаллических материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД) в условиях, близких к простому сдвигу [1–4].

Известны различные методы ИПД (равноканальное угловое прессование, винтовое прессование, равноканальное угловое прессование с противодавлением, двойное равноканальное угловое прессование, деформация кручением под давлением и т.д.) и устройства для их реализации.

Настоящая публикация посвящена разработке и исследованию технологических возможностей деформирующего блока, позволяющего осуществить процесс сдвиговой деформации в дробном режиме деформирования.

На рис. 1 показано устройство деформирующего блока для реализации сдвиговой пластической деформации. Оно представляет собой набор из 4–8 толстостенных поворотных втулок одной высоты с пересекающимися деформирующими каналами одинакового диаметра. Угол пересечения каналов θ составляет 60–80°. Для сохранения направления движения заготовки каналы входной и выходной втулок выполнены соосными по вертикали. Втулки с наклонными каналами образуют попарно так называемое колено, положение которого в пространстве можно изменять с шагом 90° путем поворота втулок относительно их вертикальной оси. Таким образом регулируется положение плоскости сдвига в пространстве. Величина шага выбрана на основании известных представлений о влиянии маршрута прохождения заготовки при многоцикловом прессовании на эффективность упрочнения материала.

Втулки размещены в корпусной обойме. Их положение в радиальном направлении зафиксировано двумя направляющими шпонками, в осевом –

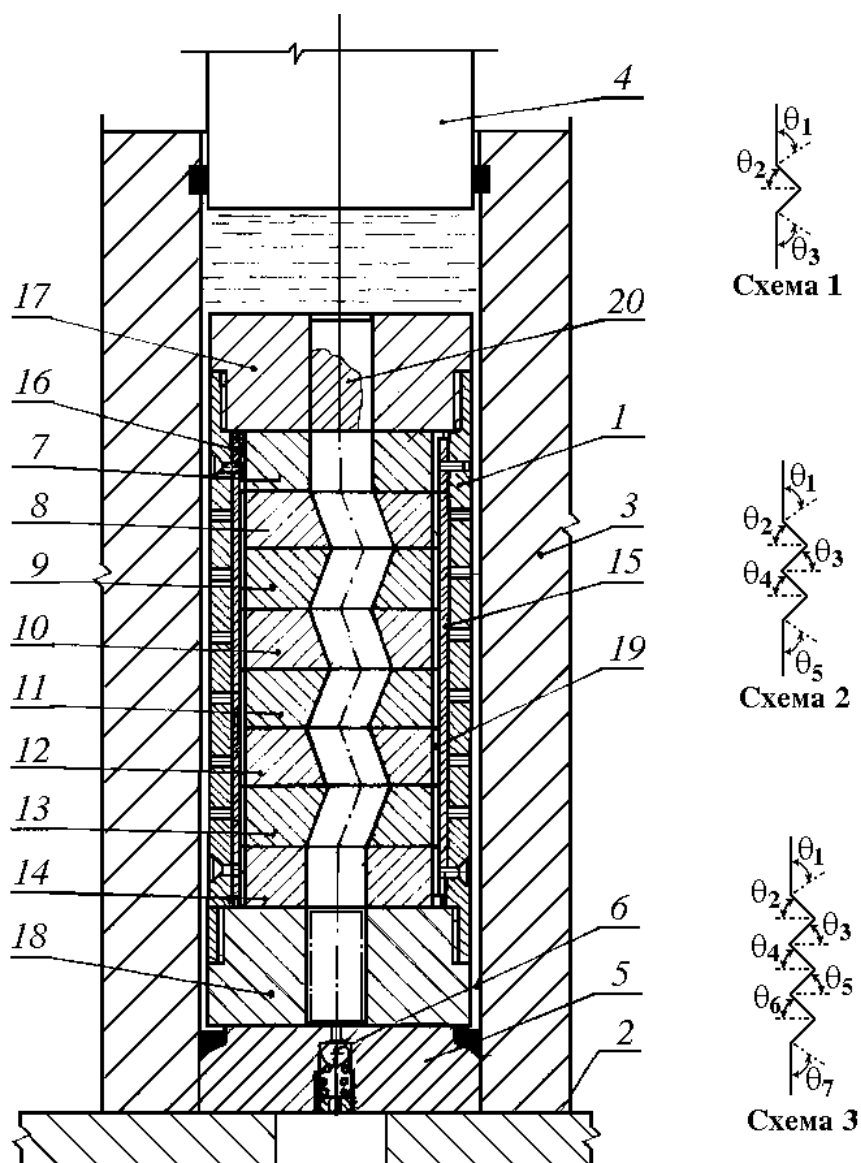


Рис. 1. Деформирующий блок и схемные варианты его выполнения: 1 – компакт-блок; 2 – траверза пресса; 3 – контейнер; 4 – пуансон; 5 – матрицедержатель; 6 – перепускной клапан; 7–14 – втулки; 15, 16 – шпонки; 17, 18 – опорные элементы; 19 – шпоночный паз; 20 – заготовка

опорными элементами-гайками. Основные размеры деформирующего блока: наружный диаметр $d_{\text{ext}} = 78 \text{ mm}$, диаметр деформирующего канала $d_{\text{ch}} = 15 \text{ mm}$, высота $H = 175 \text{ mm}$.

Описанный блок позволяет реализовать процессы дробной ИПД как традиционным прессованием (проталкиванием пуансоном), так и выдавливанием жидкостью высокого давления. В последнем случае компактный деформирующий блок размещается в контейнере для гидропрессования с каналом диаметром 80 mm.

Уплотнение деформирующего блока в контейнере осуществляется контактным методом за счет сопрягаемых поверхностей опорного элемента блока и матрицедержателя. Быстроразъемный контактный метод позволяет облегчить и ускорить операции переналадки в процессе технологических исследований.

На рис. 1 показаны угловые схемы каналов деформирующего блока: из 8 втулок (схема 1) с углами пересечения $\theta_1 = \theta_7 = 80-75^\circ$, $\theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = \theta_5 = \theta_6 = 70-60^\circ$; из 6 втулок (схема 2) – $\theta_1 = \theta_5 = 80-75^\circ$, $\theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = 70-60^\circ$; из 4 втулок (схема 3) – $\theta_1 = \theta_3 = 80-75^\circ$, $\theta_2 = 70-60^\circ$.

Предпочтительнее индивидуальный подход к каждому варианту с учетом свойств материала и гибкого регулирования условий его деформирования по переходам и эффективности обработки в целом.

В зависимости от выбранной схемы, количества деформирующих втулок и углов пересечения их каналов достигается деформация различной единичной и суммарной цикловой интенсивности.

Единичная интенсивность деформирования помимо указанных определяющих параметров зависит также от выбранной длины исходной заготовки.

При длине заготовки, равной высоте втулки, единичная интенсивность $\Delta\Gamma = 0.35-0.536$; при удвоенной длине $\Delta\Gamma = 0.71-1.69$; при утроенной – $\Delta\Gamma = 1.42-2.21$. Суммарная интенсивность деформации за один технологический цикл при этом достигается величиной в интервале $\Gamma_{\text{сум}} = 1.42-4.536$.

При проведении экспериментальных исследований конструкция деформирующего блока позволяет реализовать следующие преимущества:

- осуществлять прессование с различной разовой величиной пластической деформации за счет варьирования количества деформирующих матричных втулок и углов пересекающих их каналов;
- проводить прессование при варьировании в широких пределах уровня силового режима;
- достигать за один технологический цикл высокой суммарной степени деформации;
- осуществлять деформацию жидкостью высокого давления, в том числе с противодавлением, улучшая при этом трибологические условия процесса деформации и повышая эффективность структурообразования и упрочнения;
- реализовать разнообразные варианты пространственного развития деформации и образования текстур за счет изменения ориентации плоскостей сдвига, достигаемых разворотом соответствующих спаренных матричных втулок (колен).

Исследованы силовые характеристики процесса дробного режима пластической деформации простым сдвигом при схемах: с 2 пересекающимися каналами с $\theta = 75$ и 80° ($\Delta\Gamma = 0.53$ и 0.35 соответственно); с 3 каналами с $\theta_1 = 80^\circ$ и $\theta_2 = 70^\circ$ ($\Delta\Gamma = 1.08$) и $\theta_1 = 75^\circ$ и $\theta_2 = 60^\circ$ ($\Delta\Gamma = 1.69$), а также с 4 каналами с $\theta_1 = 80^\circ$, $\theta_2 = 70^\circ$, $\theta_3 = 80^\circ$ ($\Delta\Gamma = 1.42$).

Пластическую деформацию с дробным режимом деформации простым сдвигом проводили традиционным прессованием на образцах из меди диаметром 15 mm и длиной заготовок 30–60 mm с единичной интенсивностью

$\Delta\Gamma = 0.35; 0.536; 1.08; 1.42$ и 1.69 , эквивалентной: относительному обжатию (%) $\varepsilon = 18; 27; 46; 55; 62$, вытяжке $1.22; 1.36; 1.85; 2.25; 2.65$ и истинной деформации $e = 0.202; 0.309; 0.62; 0.82; 0.976$ соответственно.

Установлена количественная зависимость давления деформации меди от величины единичной интенсивности в диапазоне от 0.35 до 1.69 . Исследована механика процесса проталкивания через $n \geq 2$ пересекающихся каналов равного поперечного сечения, при котором ре-ализуется деформация простым

сдвигом. Процесс деформации характеризуется начальным пиковым давлением и более низким ($\approx 25\%$) по величине давлением установившейся стадии деформирования [5]. Отмечается важная роль фактора внешнего трения в характере истечения заготовки и уровня силового режима. Характер зависимости силового режима свидетельствует о значительном росте давления с увеличением единичной интенсивности и эквивалентной ей степени деформации. Исследуемые режимы позволяли получать бездефектные заготовки с постоянной геометрией сечения (диаметром) при реализации производительного способа пресования «заготовка за заготовкой».

Изучены силовые характеристики процесса дробного режима пластической деформации в процессе ее накопления в материале заготовки реализацией до 12 циклов проталкивания через деформирующий инструмент с единичной интенсивностью $\Delta\Gamma_1 = 1.08; \Delta\Gamma_2 = 1.42; \Delta\Gamma_3 = 1.69$ и достижения при этом суммарной интенсивности $\Gamma = 12.88-15.21$ (истинной деформации $e = 7.44-8.79$).

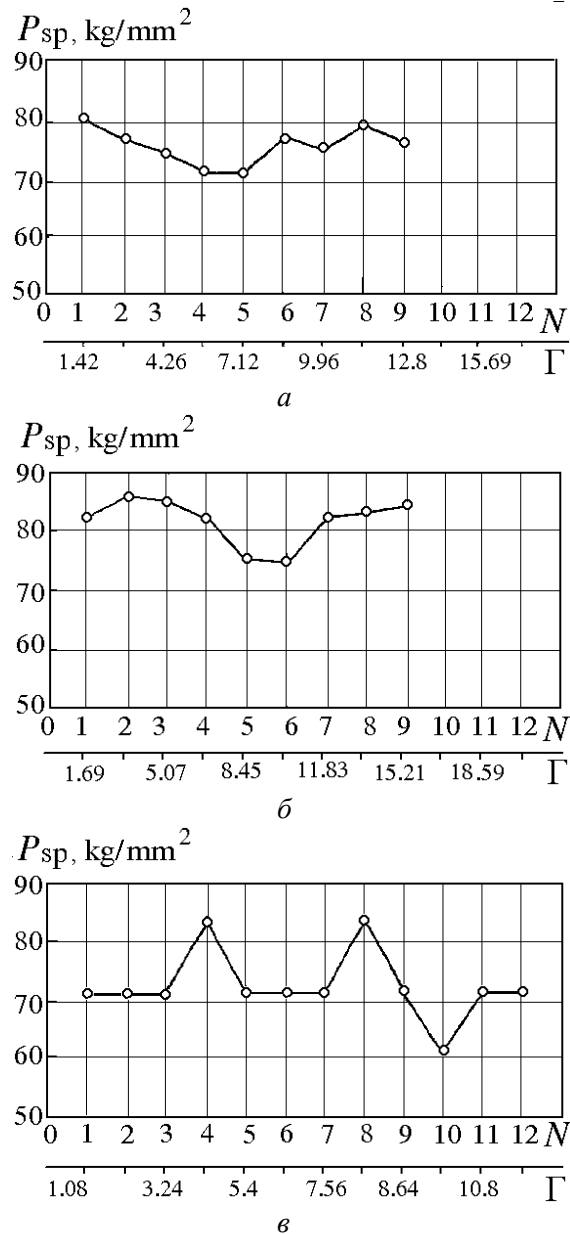


Рис. 2. Изменение давления пресования при многоцикловой обработке: а – $\Delta\Gamma = 1.42$; б – 1.69 ; в – 1.08

Наблюдается сложный немонотонный характер величины давления проталкивания в зависимости от суммарной накопленной деформации (количества циклов), отражающий процессы структурных изменений в деформируемом материале и их неоднозначное влияние на контактное трение заготовка–инструмент и сопротивление деформированию (рис. 2).

В процессе отработки технологических приемов деформирования с использованием описываемого устройства изготовлен ряд образцов для исследования. Так, из исходной крупнокристаллической меди М1 (режим отжига: 550°C, 1 h) получены образцы по схемам деформирования через три и четыре пересекающихся канала с величиной накопленной пластической деформации $e \leq 8.79$. В результате такой обработки в меди формируется субмикроструктурная структура. Данные о характере изменения размера зерен в зависимости от величины накопленной деформации и угла пересечения каналов приведены в [5].

По схеме деформирования через 4 и 8 пересекающихся каналов получены образцы из полимеров (полиэтилена низкой и высокой плотности) с величиной накопленной деформации $e \leq 16.53$. Деформация простым сдвигом в указанных условиях сопровождается заметным (до 2.5 раз) увеличением микротвердости образцов.

Кроме того, показана возможность использования данного устройства для изготовления биметаллических и композиционных (например, Cu–Al и Cu–NbTi) прутков, а также заготовок для получения листовых изделий из этих пар металлов. Их деформирование осуществлялось по схеме с 4 пересекающимися каналами, а величина накопленной деформации достигала значений $e = 6.82$. Примечательно, что в этой серии экспериментов полосчатая структура исходно деформированного состояния металлов проявляла тенденцию к преобразованию в близкую к равноосной мелкозернистую микроструктуру.

1. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **88**, № 1, 50 (1999).
2. В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский и др., Металлы № 1, 115 (1981).
3. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др., Пластическое структурообразование в металлах, Наука и техника, Минск (1994).
4. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
5. В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Б.А. Шевченко, Э.А. Медведская, Л.Ф. Сенникова, А.В. Спусканюк, Е.А. Павловская, ФТВД **12**, № 4, 31 (2002).

*V.A. Beloshenko, E.A. Medvedskaya, N.I. Matrosov, V.Z. Spuskanyuk,
B.A. Shevchenko, A.B. Dugadko*

A DEFORMING UNIT FOR THE SHEAR PLASTIC DEFORMATION REALIZATION

A deforming unit has been designed to realize the process of shear deformation in fractional regime. Technological potentialities of the unit have been investigated.

Fig. 1. Deforming unit and schematic modifications thereof: 1 – compact-unit; 2 – cross-piece at the press; 3 – chamber; 4 – punch; 5 – die holder; 6 – relief valve; 7–14 – bushes; 15, 16 – keys; 17, 18 – supporting elements; 19 – key slot; 20 – billet

Fig. 2. Changes in extrusion pressure upon many-cycle treatment: $a - \Delta\Gamma = 1.42$; $\bar{o} - 1.69$; $\bar{o} - 1.08$

УДК 621.762

В.С. Полищук

МАГНИТНО-АБРАЗИВНАЯ ОБРАБОТКА – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД В МАШИНОСТРОЕНИИ

Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины
83096, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров, 17а

Рассмотрены особенности и эффективность абразивной обработки с использованием магнитного поля и технологические методы получения композиционных магнитно-абразивных порошков с различным химическим и фазовым составом, структурой и формой. Показана целесообразность использования карбидов переходных металлов в качестве абразивной компоненты магнитно-абразивных порошков (МАП).

В последние годы интенсивно развивается метод финишной обработки металлов и сплавов с использованием магнитного поля. Изобретенный в России [1], он быстрыми темпами прогрессирует в Японии, США, ФРГ, Южной Корее и других развитых в техническом отношении странах.

Способность магнитного поля воздействовать на ферромагнитные тела с силой, достаточной для абразивного резания, позволила создать способ абразивной обработки, при котором энергия магнитного поля превращается в механическую работу резания непосредственно в зоне обработки без каких-либо промежуточных механизмов–преобразователей. Такой способ был назван *магнитно-абразивным* (МАО). Он позволяет не только интенсифицировать и автоматизировать весь процесс обработки, но и существенно повышать уровень качества и стойкость обрабатываемых изделий.

МАО имеет ряд преимуществ перед традиционной абразивной обработкой. Так, в частности, использование энергии магнитного поля позволяет мягко управлять сцеплением частиц абразивного порошка между собой и давлением на обрабатываемую поверхность, создает возможность объединения в одном рабочем цикле черновой, чистовой и финишной операций шлифования и полирования [2–7]. Непрерывный контакт абразивного порошка с поверхностью изделия снижает циклические нагрузки на систему и способствует повышению точности геометрических размеров и улучшению формы обрабатываемой поверхности. Отсутствие жесткого крепления абразивного зерна в связке способствует самопроизвольному нивелированию режущего инструмента относительно сложной конфигурации обрабатываемой поверхности, устраняет вероятность появления в зоне резания критических давлений и температур, что в ряде случаев принципиально важно для получения высокого качества поверхности. МАО позволяет существенно упрочнять

поверхностный слой материала изделия, что повышает износостойкость и долговечность изделий в 1.5–2 раза [7,8].

Важнейшим элементом в МАО является своеобразный инструмент – композиционный МАП, сочетающий в себе магнитные и абразивные свойства. От уровня этих свойств в значительной степени зависят производительность процесса и качество обрабатываемого изделия. Схемы абразивной обработки в магнитном поле и станок МАО показаны на рис. 1. Первоначально для целей МАО применяли однородные материалы (рис. 2, структура I): чугунную и стальную стружку, некоторые ферритовые материалы и др. Однако их эксплуатационные свойства из-за недостаточной твердости были весьма низкими, и их можно было использовать лишь для обработки мягких цветных металлов и сплавов, дерева и пластмасс.

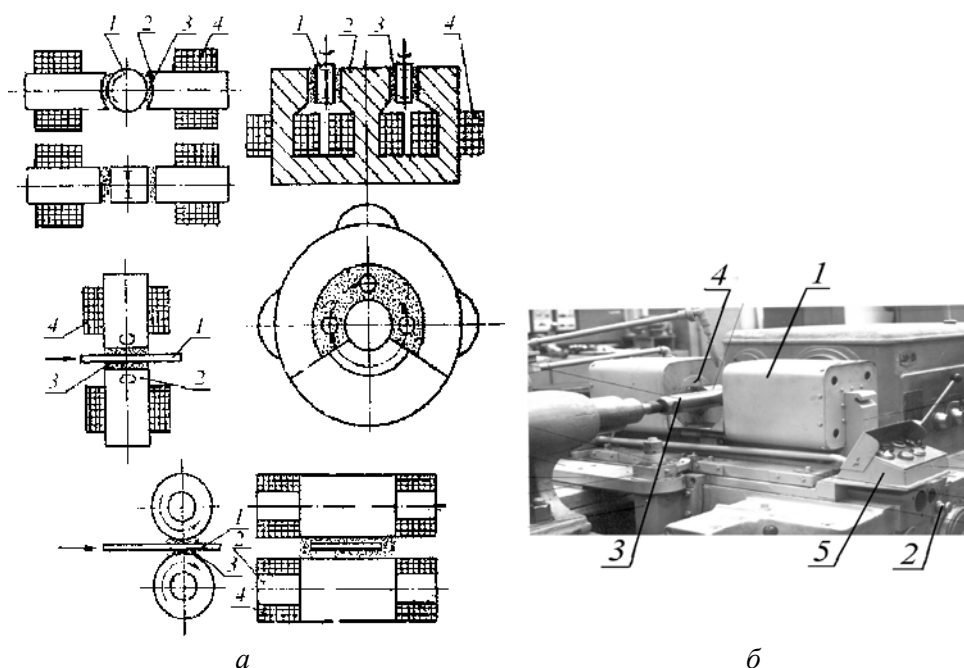


Рис. 1. Схемы (а) абразивной обработки в магнитном поле и станок (б) для ее реализации: а: 1 – обрабатываемая деталь, 2 – полюсный наконечник, 3 – ферромагнитный абразивный порошок, 4 – электромагнитные катушки; б: 1 – электромагнитные катушки, 2 – каретка, 3 – обрабатываемая деталь, 4 – полюсный наконечник, 5 – пульт управления

Существенным прорывом в этом направлении было создание Ю.М. Бароном (А. с. СССР № 234184) композиционных магнитно-абразивных материалов (КМАМ), состоящих из ферромагнитной основы и твердых немагнитных включений (режущих центров) (рис. 2, структуры II, III). На рис. 2 схематично изображены структуры композиционных МАП, синтезированных различными методами. Темными участками показано расположение абразива в магнитной матрице.

Исследование таких материалов выявило основные закономерности их эксплуатации и несомненные преимущества перед однородными.

Химический и фазовый составы магнитно-абразивного зерна, твердость,

размеры, форма и расположение абразивных частиц в магнитной матрице, уровень физико-химического взаимодействия и прочность связи между компонентами определяют основные эксплуатационные характеристики МАП – их режущую и полирующую способность, стойкость, магнитные свойства. Изменяя указанные параметры, можно в значительных пределах управлять свойствами этих порошков, что открывает широкие возможности в повышении эффективности МАО. В качестве магнитной компоненты МАП оптимальными являются железо и его сплавы с кобальтом, учитывая их удовлетворительные магнитные свойства и невысокую стоимость. Абразивными компонентами МАП могут быть алмаз, карбиды и нитриды кремния и бора, электрокорунд, тугоплавкие соединения переходных металлов и др. Так как все известные классические абразивы являются практически немагнитными, то магнитные свойства композиционного зерна определяются ферромагнитной матрицей.



Рис. 2. Различные структуры зерен МАП

В практике МАО обычно используют композиционные зерна порошков размером 40–500 μm , а абразивную компоненту в магнитной матрице – размером 3–28 μm .

Существует ряд методов синтеза композиционных МАП. Одним из основных является высокотемпературное спекание уплотненных в брикеты исходных порошков абразива и железа или их горячая прокатка. Полученный композит измельчают и классифицируют. Такой метод обеспечивает весьма высокие эксплуатационные характеристики МАП, однако может быть использован лишь в случаях, когда существует определенная совместимость абразивной и магнитной компонент синтезируемого композита.

При выборе компонентов композита необходима оценка конечных равновесных продуктов реакции, учет термостабильных состояний, анализ термодинамических условий химических и фазовых превращений в процессе синтеза для определения оптимальных длительностей контактирования фаз при получении композитных материалов или в условиях эксплуатации.

Так, например, алмаз не устойчив при температуре выше 1200°C, и его спекание с железом при атмосферном давлении затруднено. Карбиды бора и хрома уже при температуре 1200°C и выше активно вступают в химическую реакцию с железом с образованием сложных соединений, имеющих слабые абразивные и магнитные свойства [9,10]. В этих случаях требуются другие методы и приемы синтеза МАП с использованием специальных связок. В некоторых работах [10,12] для МАО применяли смеси алмазных и железных порошков. Такие смеси обладают весьма высокими абразивными свойствами, но в процессе работы они сегрегируют и быстро теряют работоспособность.

В [14–17] при обработке сталей и сплавов была показана перспективность использования в качестве абразивов карбидов переходных металлов. Помимо высокой твердости и хрупкости они обладают теплопроводностью, сравнимой с теплопроводностью обрабатываемых материалов, вследствие чего можно ожидать снижения локализации тепла на границе между абразивным зерном и объектом обработки и в результате – уменьшения вероятности прижогов. Большинство карбидов переходных металлов хорошо смачивается железом, что важно для образования прочной адгезионной связи на границе абразив–магнитная железная матрица. Наличие такой связи исключает необходимость введения дополнительной компоненты – связки, снижающей магнитные свойства.

При твердофазном спекании определяющими являются диффузионные процессы, вязкое и пластическое течение, рекристаллизация, протекающие сравнительно медленно, поэтому требуется довольно большое время для завершения технологического процесса синтеза КМАМ.

При разработке МАП мы применяли жидкофазное спекание, в процессе которого значительно увеличивается скорость диффузии компонентов, облегчается перемещение твердых частиц относительно друг друга. Вследствие этого происходит быстрое заполнение пор и капилляров жидким веществом, что обеспечивает высокие скорости завершения всех технологических процессов, связанных с образованием композита.

Кроме того, осуществление технологического процесса при наличии жидкой фазы может оказать существенное влияние на свойства синтезируемых КМАМ. В частности, обеспечивается контакт частиц абразива с магнитной матрицей практически по всей поверхности твердых частиц, что весьма важно для их прочного закрепления в матрице. Жидкофазное спекание позволяет получать более плотные образцы, что в конечном итоге определяет прочность и работоспособность КМАМ.

Управляя процессом жидкофазного спекания в сочетании с другими факторами (среда, температура и время нагревания), можно в широких пределах менять строение и форму КМАМ, а следовательно, и их свойства.

Образовавшаяся жидкость способствует возникновению сжимающих капиллярных усилий между частицами при определенной степени смачивания частиц жидкостью. Наличие последней не только обуславливает возникновение капиллярного давления, способствующего передвижению частиц, но и значительно облегчает его, так как жидкость, затекая в пространство между частицами, выполняет роль смазки, резко уменьшая трение и заклинивание частиц.

Высокое химическое сродство ряда переходных металлов с углеродом, быстротечность высокотемпературных процессов синтеза с участием жидкой фазы, определенная устойчивость некоторых карбидов (TiC, VC, ZrC, NbC, MoC, WC и др.) в жидком железе позволили разработать метод получения композиционных МАП непосредственно из простых веществ [9,18,19], что обеспечило их низкую стоимость при достаточно высоких эксплуатационных характеристиках (рис. 3).

При совместном нагревании смесей порошков $Me + C + Fe$ в широких концентрационных и температурных интервалах основными конечными про-

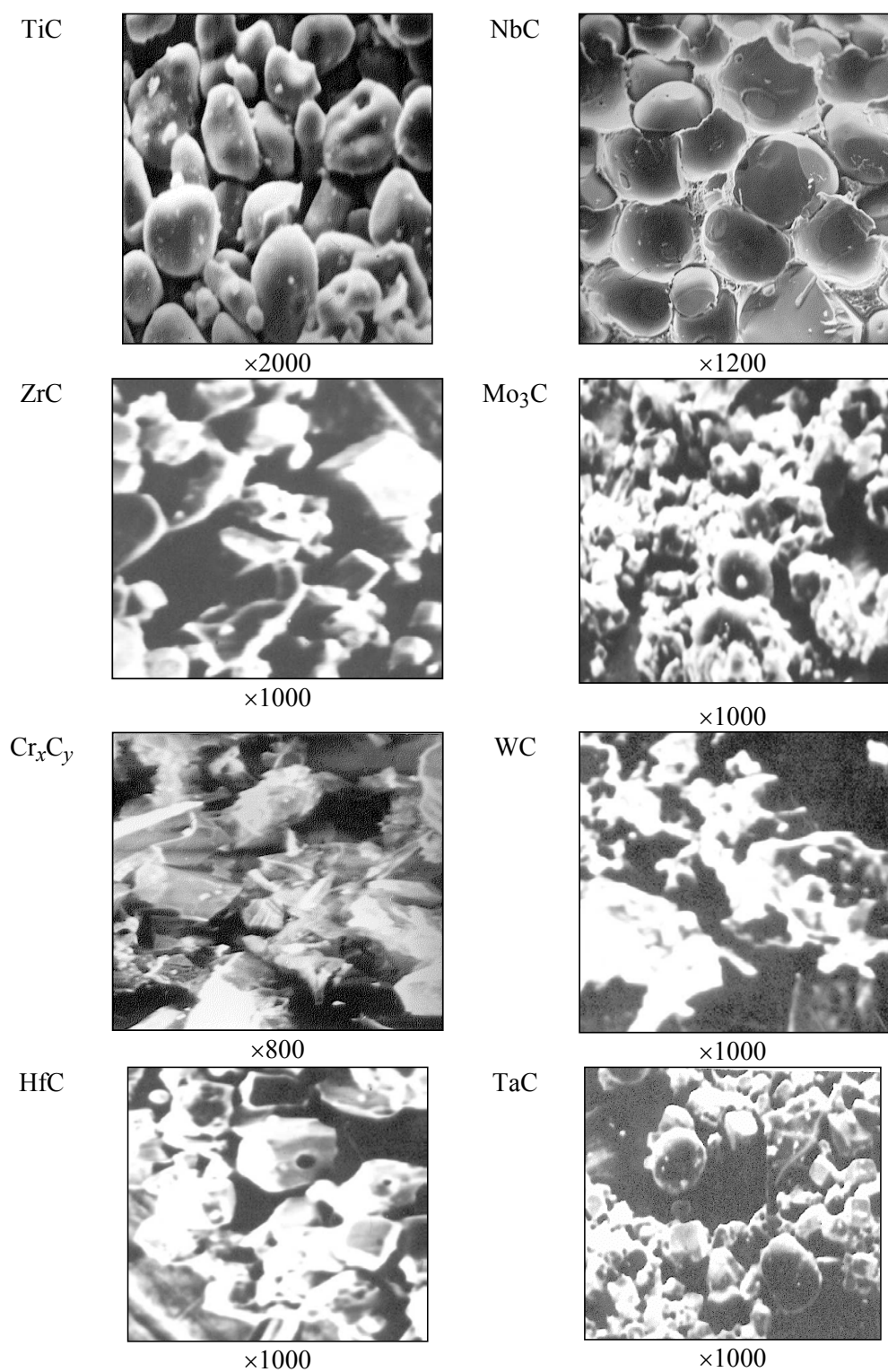


Рис. 3. Кристаллы карбидов переходных металлов, выделенные из железной матрицы КМАМ путем растворения железа в минеральных кислотах

дуктами химического взаимодействия исходных компонентов являются карбиды переходных металлов и α -железо. Таким способом были получены КМАМ на основе карбидов Ti, Zr, V, Cr, Hf, Mo, W и железа. Фазовый состав синтезированных КМАМ приведен в таблице, а внешний вид кристаллов синтезированных карбидов, выделенных из расплава железа растворением в минеральных кислотах, показан на рис. 3.

Таблица

Фазовый состав КМАМ на основе карбидов переходных металлов IV, V и VI групп, синтезированных из простых веществ

Исходные компоненты	Фазовый состав и параметры решетки композитов			Примечания
	MeC	Fe	Другие фазы	
Ti + C + Fe	$a_{\text{лит}} = 4.329 \text{ \AA}$ $a_{\text{эксп}} = 4.324 \text{ \AA}$	$a_{\text{лит}} = 2.869 \text{ \AA}$ (α -Fe) $a_{\text{эксп}} = 2.869 \text{ \AA}$	Не обнаружены	TiC стехиометричен. Дифракционные линии Fe узкие, параметры соответствуют литературным данным.
Zr + C + Fe	$a_{\text{лит}} = 4.698 \text{ \AA}$ $a_{\text{эксп}} = 4.681 \text{ \AA}$	$a_{\text{эксп}} = 2.865 \text{ \AA}$		Ионы Fe частично замещают ионы Zr в карбиде ZrC. Дифракционные линии узкие.
Hf + C + Fe	$a_{\text{лит}} = 4.641 \text{ \AA}$ $a_{\text{эксп}} = 4.634 \text{ \AA}$	$a_{\text{эксп}} = 2.868 \text{ \AA}$		HfC близок к стехиометрии. Некоторое замещение ионов Hf ионами Fe в карбиде.
V + C + Fe	$a_{\text{лит}} = 4.167 \text{ \AA}$ $a_{\text{эксп}} = 4.166 \text{ \AA}$	$a_{\text{эксп}} = 2.867 \text{ \AA}$	5–7% FeC	VC нестехиометричен. Линии α -Fe размыты.
Nb + C + Fe	$a_{\text{лит}} = 4.470 \text{ \AA}$ $a_{\text{эксп}} = 4.468 \text{ \AA}$	$a_{\text{эксп}} = 2.866 \text{ \AA}$	Не обнаружены	–
Ta + C + Fe	$a_{\text{лит}} = 4.455 \text{ \AA}$ $a_{\text{эксп}} = 4.456 \text{ \AA}$	$a_{\text{эксп}} = 2.868 \text{ \AA}$		TaC стехиометричен. Дифракционные линии узкие.
Cr + C + Fe	$a_{\text{лит}} = 13.890 \text{ \AA}$ $c_{\text{лит}} = 4.523 \text{ \AA}$ $a_{\text{эксп}} = 14.024 \text{ \AA}$ $c_{\text{эксп}} = 4.409 \text{ \AA}$	α -Fe отсутствует	(Fe, Cr) + FeCr	Высший карбид хрома Cr_3C_2 отсутствует. Практически отсутствует α -Fe.
Mo + C + Fe	$a_{\text{лит}} = 3.006 \text{ \AA}$ $a_{\text{эксп}} = 2.994 \text{ \AA}$	$a_{\text{эксп}} = 2.867 \text{ \AA}$	5–7% FeMo $a_{\text{лит}} = 4.730 \text{ \AA}$ $a_{\text{эксп}} = 4.722 \text{ \AA}$	В композите присутствует 5–7% FeMo. Mo_2C нестехиометричен.
W + C + Fe	$a_{\text{лит}} = 2.916 \text{ \AA}$ $c_{\text{лит}} = 2.844 \text{ \AA}$ $a_{\text{эксп}} = 2.907 \text{ \AA}$ $c_{\text{эксп}} = 4.409 \text{ \AA}$	$a_{\text{эксп}} = 2.867 \text{ \AA}$	10% FeW_3C	WC нестехиометричен. Дифракционные линии узкие.

Анализ строения зерен КМАМ (форма зерна, распределение абразивных частиц в магнитной матрице, их дисперсность и уровень взаимодействия с железом) и их физических свойств (микротвердость, прочность зерна, магнитная проницаемость, намагниченность насыщения) показывает, что эти характеристики взаимосвязаны и оказывают влияние на работоспособность МАП [7,9,18,19].

TiC–Fe

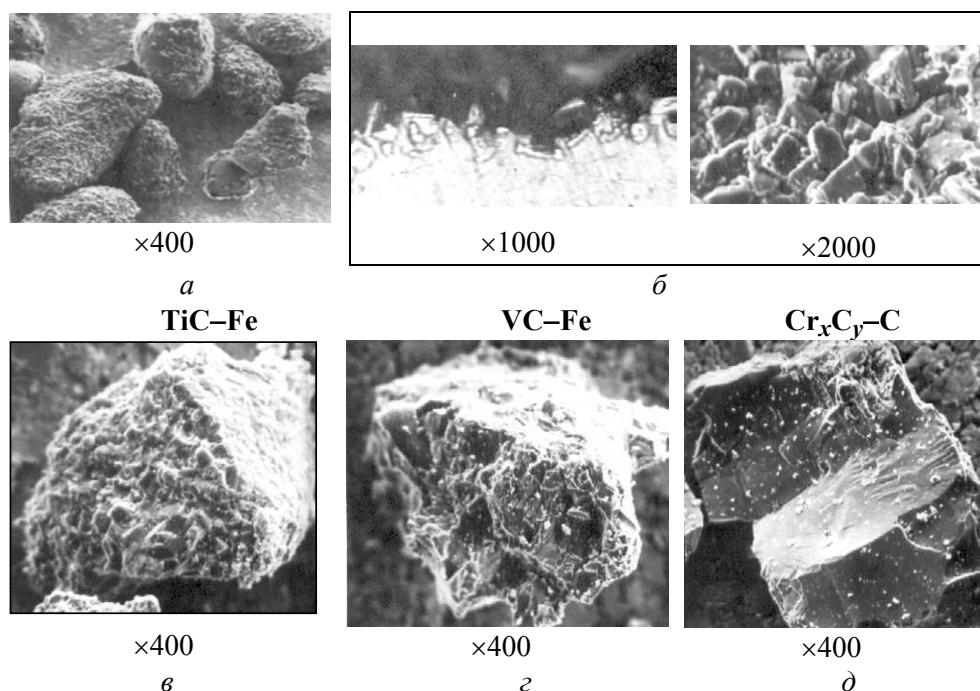


Рис. 4. Внешний вид частиц композиционных МАП с поверхностным (а, б) и объемным (в–д) расположением абразива (растровый электронный микроскоп «Микроскан-5»); а – частицы карбида титана на поверхности железной матрицы, б – контактная зона железная матрица–карбид титана

Хорошо в присутствии железа образуются карбиды металлов IV группы (Ti, Zr, Hf). Они имеют состав, близкий к стехиометрическому, дифракционные линии узкие, параметры решеток соответствуют справочным данным, практически не наблюдается заметного взаимодействия образовавшихся карбидов и железа. Хуже в присутствии железа образуются карбиды металлов V группы, у которых заметны некоторые отклонения от стехиометрического состава; несколько размыты дифракционные рентгеновские линии у α -железа, присутствуют зоны взаимного проникновения (особенно это характерно для VC–Fe). В присутствии железа высшие карбиды хрома вообще не образуются, если в шихте менее 70% карбидообразующих компонентов [9].

Синтез КМАМ непосредственно из простых веществ по схеме $Me + C + Fe \rightarrow MeC + Fe$ существенно упрощает и удешевляет их производство. В таких условиях абразивные центры из карбидов переходных металлов (TiC, VC, NbC, TaC и др.) формируются в железной матрице в виде глобулей с округленными

гранями (рис. 3, TiC, ZrC, NbC, HfC, TaC), что позволяет при МАО достигать минимальных (до 0.01 μm) микронеровностей обрабатываемой поверхности.

На рис. 4 показаны форма и строение композиционных магнитно-абразивных зерен на основе карбидов титана, ванадия и хрома с поверхностным (*а, б*) и объемным (*в-д*) расположением абразива.

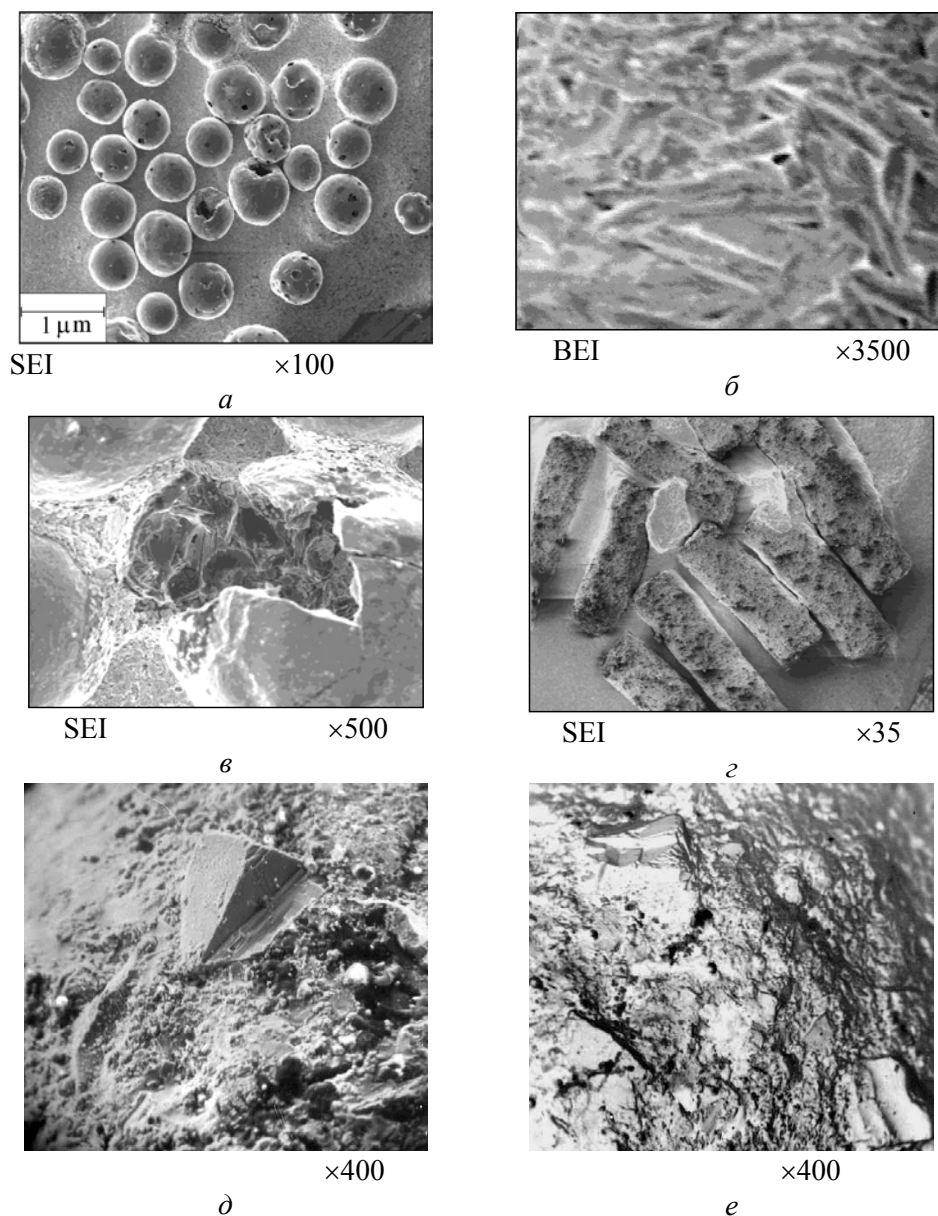


Рис. 5. МАМ состава 50% TiC + 50% Fe, синтезированный из классифицированных порошков карбида титана и железа жидкофазным спеканием: *а-в* – шарообразные МАП (*а* – внешний вид, *б* – поверхность, *в* – излом); *г* – столбчатые МАП; *д, е* – частицы карбида титана на поверхности железной матрицы. SEI – контраст во вторичных электронах, BEI – в отраженных

При измельчении в щековой дробилке или вибромельнице разрушение спеков КМAM, синтезированных с участием жидкой фазы железа, происходит по железной матрице, при этом на поверхности обнажаются грани карбидов (рис. 5, *d,e*), что обеспечивает высокие режущие свойства таких МАП (рис. 6). На рис. 5, *a–в* показан внешний вид частиц МАП, имеющих шарообразную и цилиндрическую форму, которые получены жидкофазным спеканием карбида титана и железа.

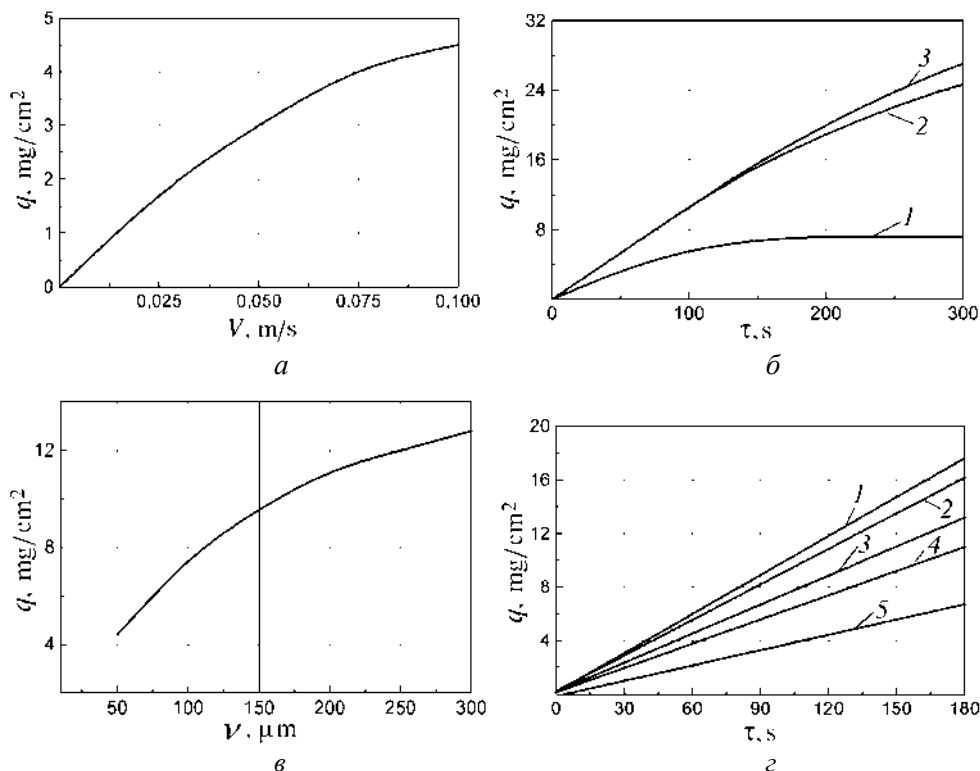


Рис. 6. Эффективность работы КМAM (Fe + 50% TiC), синтезированного из простых веществ: *a* – зависимость удельного съема q от скорости резания V для фракции 180/100; *б* – зависимость удельного съема q от времени τ (стойкость КМAM) для фракций 100/40 (1), 180/100 (2), 315/180 (3); *в* – зависимость удельного съема q от размеров зерен КМAM ν ; *г* – зависимость удельного съема металла от длительности полирования сталей У8 (1, 2, 3), Р6М5 (4) и 12Х18Н10Т (5) с твердостью: 1 – НВ 185–187, 2 – HRC 43–45, 3 – HRC 63–65, 4 – HRC 63–65, 5 – НВ 146–148. Условия испытаний: обрабатываемый материал – сталь У8 (HRC = 35–40); исходная шероховатость поверхности $R_a = 0.4$; длительность обработки $\tau = 120 \text{ s}$

Особенно эффективен метод жидкофазного синтеза МАП при наличии хорошего смачивания абразивных частиц железом. В этом случае предварительно подготовленные агломераты смеси порошка железа и абразива размерами 40–500 μm на короткое время вводятся в область с температурой, на 50–100°C превышающей температуру плавления железа, а затем закаливаются в вакууме. Вследствие незначительных размеров частицы МАП мгновенно принимают температуру окружающей среды, железная матрица плавится, и

за счет сил поверхностного натяжения синтезируемый композит приобретает форму шара (рис. 5,а,в). Ввиду быстротечности процесса смачивания и растекания такой метод может быть использован для синтеза композиционных порошков с термодинамически нестабильными системами, например B_4C-Fe и Cr_3Cr_2-Fe . Варьируя температурные и временные факторы синтеза МАП, можно обеспечить такие условия, при которых реализуется смачивание абразива магнитной компонентой, а химическое взаимодействие между ними будет ограничено.

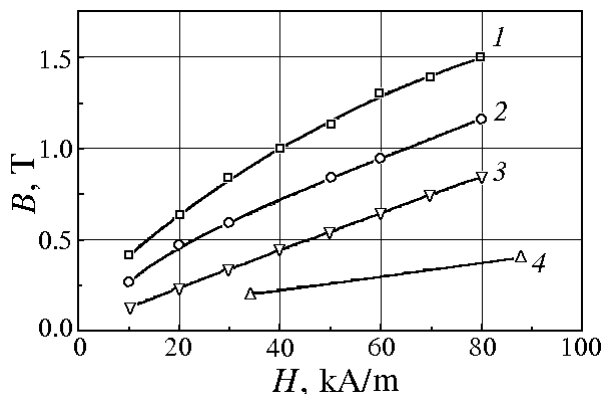


Рис. 7. Кривые намагничивания МАМ: 1 – 50% TiC + Fe; 2 – 50% VC + Fe; 3 – 50% Cr_xC_y + Fe; 4 – КЕРМЕТ 23АМ40 Fe80

Из рис. 6 следует, что эффективность МАО зависит от многих факторов: размера и строения зерна МАП, скорости резания, твердости обрабатываемой детали, длительности процесса. Магнитные свойства МАП, обеспечивающие удержание абразивных частиц в рабочей зоне, определяются их химическим и фазовым составом (рис. 7).

Таким образом, разработанный комплекс технологических методов и приемов позволяет создавать МАП различного химического и фазового состава, строения и формы, что обеспечивает возможность рационального и эффективного их использования в различных схемах МАО как мягких, так и сверхтвердых материалов.

1. Г.С. Шулев, Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, ФТИ АН БССР, Минск (1965).
2. Е.Г. Коновалов, Г.С. Шулев, Чистовая обработка деталей в магнитном поле ферромагнитными порошками, Наука и техника, Минск (1967).
3. H. Zhen-Bing, R. Komanduri, J. Tribology **120**, 660 (1998).
4. П.И. Яцерицын, М.Т. Забавский, Л.М. Кожуро, Л.М. Акулович, Алмазно-абразивная обработка и упрочнение изделий в магнитном поле, Наука и техника, Минск (1988).
5. П.И. Яцерицын, Л.М. Кожуро, А.П. Ракомсин и др., Технологические основы обработки изделий в магнитном поле, ФТИ, Минск (1997).
6. E. Wantuch, H. Zutze, Neue Fertigungstechnologien **5**, 232 (2002).
7. Ю.М. Барон, Магнитно-абразивная и магнитная обработка изделий и режущих инструментов, Машиностроение, Ленинград (1986).
8. Ю.М. Барон, в сб.: Вопросы судостроения. Сер. Технология и организация производства судового машиностроения, вып. 23, (1980).
9. В.С. Полищук, Г.Д. Наливка, Н.Г. Кисель, Порошковая металлургия № 3, 93 (1983).
10. Р.З. Власюк, В.Б. Деймонтович, А.А. Мамонова, И.Д. Радомысельский, Порошковая металлургия № 10, 26 (1981).
11. Ю.М. Барон, Технология абразивной обработки в магнитном поле, Машиностроение, Ленинград (1975).
12. N.S. Chomich, Beschichten von Metall und Kunststoff **12**, 936 (1995).

13. Н.Я. Скворчевский, в кн.: Магнитно-абразивная обработка деталей машин. Тез. докладов БНИИНТИ, Минск (1979), с. 5–7.
14. Г.В. Самонов, В.В. Стасовская, Абразивы и алмазы № 15, 5 (1965).
15. П.С. Кислый, Л.С. Голубяк, О.В. Заверуха, Порошковая металлургия № 9, 94 (1970).
16. А.А. Адамовский, Порошковая металлургия № 5, 49 (1974).
17. Г.В. Самсонов, А.С. Притуляк, А.Н. Степанчук, А.А. Адамовский, Вестник Киевского политехнического института. Сер. Машиностроение № 11, 158 1(974).
18. Г.В. Самсонов, В.С. Полищук, Г.Д. Наливка, Н.И. Гончарова, Способ получения порошков магнитно-абразивных материалов, А.с. СССР № 693812, 11.10.1976.
19. Г.Д. Наливка, В.С. Полищук, А.Н. Степанчук, Порошковая металлургия № 8, 83 (1979).

V.S. Polishchuk

MAGNETICALLY ABRASIVE TREATMENT AS A HIGH-EFFICIENT METHOD IN MACHINE BUILDING

Peculiarities and efficiency of the abrasive treatment in the presence of magnetic field and technological methods for the production of composite magnetically abrasive powders of various chemical and phase composition, structure and form have been considered. Transition-metal carbides are shown to be appropriate abrasive component of magnetically abrasive powders (MAP).

Fig. 1. Schemes of the abrasive treatment in the presence of magnetic field (*a*) and machine tool for its realization (*b*): *a*: 1 – workpiece, 2 – pole piece, 3 – ferromagnetic abrasive powder, 4 – electromagnetic coils; *b*: 1 – electromagnetic coils, 2 – carriage, 3 – workpiece, 4 – pole piece, 5 – control desk

Fig. 2. Various structures of MAP grains

Fig. 3. Crystals of transition-metal carbides segregated from composite magnetically abrasive materials (CMAM) iron matrix by dissolution of iron in mineral acids

Fig. 4. Appearance of composite MAP particles with abrasive located on the surface (*a*, *b*), in the bulk (*в*–*д*) (scanning electron microscope «Microscan-5»); *a* – titanium carbide particles on the surface of iron matrix, *b* – zone of iron matrix–titanium carbide contact

Fig. 5. Magnetically abrasive materials (MAM) of 50% TiC + 50% Fe composition synthesized from classified titanium carbide powders and iron by means of liquid-phase sintering: *a*–*в* – ball-like MAP (*a* – appearance, *b* – surface, *в* – fracture); *г* – pole-like MAPs; *д*, *е* – titanium carbide particles on the surface of iron matrix. SEI – secondary electron image, BEI – back-scattered one

Fig. 6. Efficiency of operation of CMAM (Fe + 50% TiC) synthesized from elementary substances: *a* – dependence of specific removal of material *q* on rate of cutting *V* for the 180/100 fraction; *б* – dependence of specific volume *q* on time τ (CMAM stability) for the 100/40 (*1*), 180/100 (*2*), 315/180 (*3*) fractions; *в* – dependence of specific removal of material *q* on CMAM grain size *v*; *г* – dependence of specific removal of metal on duration of У8 (*1*, *2*, *3*), P6M5 (*4*) and 12X18H10T (*5*) steel polishing. Hardness of steels: *1* – HB 185–187, *2* – HRC 43–45, *3* – HRC 63–65, *4* – HRC 63–65, *5* – HB 146–148.

Testing conditions: the processed material – steel У8 (HRC = 35–40); initial surface roughness $R_a = 0.4$; duration of processing $\tau = 120$ s

Fig. 7. Magnetization curves for MAM: 1 – 50% TiC + Fe; 2 – 50% VC + Fe; 3 – 50% Cr_xC_y + Fe; 4 – CERMET 23AM40 Fe80

PACS: 621.785

В.І. Алімов, В.М. Кримов, А.П. Штихно

ПІДВИЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШВИДКОРІЗАЛЬНИХ СТАЛЕЙ ШЛЯХОМ ПОВЕРХНЕВОЇ ОБРОБКИ

Донецький національний технічний університет
83000, м. Донецьк, вул. Артема, 58

Досліджували вплив деформування гідроекструзією, поверхневої плазмової обробки та різних видів термічної обробки на структуру і властивості деяких швидкорізальних сталей. Встановлено, що гідроекструзія є ефективним засобом підвищення властивостей порошкових швидкорізальних сталей. Плазмове поверхнєве зміцнення може стати додатковим способом покращення експлуатаційних властивостей інструмента.

Використання порошкових швидкорізальних сталей є ефективним засобом підвищення загальної стійкості інструменту: вона у 1.5–3 рази вище, ніж у інструмента із сталі традиційного металургійного виробництва [1]. Найбільш розповсюдженими способами компактування порошку швидкорізальних сталей являються гаряче газостатичне пресування та гаряча екструзія, а іноді гідроекструзія. Електрошлаковий переплав (ЕШП) дозволяє отримати метал з низьким вмістом газів, неметалевих включень та сприятливою орієнтацією дендритів. Серед методів поверхневого зміцнення інструмента з швидкорізальних сталей відома обробка лазерним випромінюванням і низькотемпературною плазмою. Така обробка дозволяє підвищити властивості сталі за рахунок подрібнення структури і особливо карбідів, але ці дані небагато-чисельні.

Метою цієї роботи є вивчення впливу вихідного холодного гідропресування і температурно-часових параметрів гартування, а також плазмового впливу на структуру і властивості порошкових і монолітних швидкорізальних сталей.

Матеріалами для досліджень були сталі Р6М5К5, Р6М5К5-МП (порошкова), а також Р18, Р6М5, Р18-Ш, Р6М5-Ш (отримані ЕШП). Зразки зі сталей Р6М5К5 і Р6М5К5-МП піддавали гідропресуванню зі ступенями деформації 15; 35; 50%. Після цього зразки піддавали різним видам термічної обробки: рекристалізаційному відпалу, гартуванню з різних температур і наступному триразовому годинному відпуску при 560°C. Зразки сталі Р18, Р18-Ш, Р6М5, Р6М5-Ш обробляли плазмою з використанням графітового електрода при струмі 150 А та напрузі 220 В. Після плазмового впливу зразки сталі Р18 де-

формували прокаткою на лабораторному стані 100 з нагрівом до 1080–1100°C. Ступінь деформації складав 25%.

Після гідроекструзії структура сталей принципово не змінюється і складається із сорбіту і карбідів, які утворились після попереднього відпалу цих сталей. При цьому твердість порошкової сталі приблизно на 1–1.5 HRC менше, ніж у сталі, отриманої металургійним способом при всіх ступенях деформації.

Для вивчення впливу рекристалізаційного відпалу на структуру і властивості сталей їх піддавали рекристалізаційному відпалу при 780°C на протязі 1.5 h. Вимірювання твердості показали, що порошкова сталь знеміцнюється в меншій мірі. Її твердість для всіх ступенів деформації однакова і складає 27.5 HRC, в той час як сталі Р6М5К5 – 26–26.5 HRC.

Для визначення впливу температури аустенізації на структуру сталі її загартовували з температур 1160, 1200 і 1240°C в маслі. Аналіз структури полягав у визначенні середнього діаметру зерна аустеніту і розмірів надлишкових карбідів.

Гартована структура сталей складається з мартенситу, карбідів і залишкового аустеніту. У сталі Р6М5К5-МП спостерігали більш дрібні, однорідні карбіди, середній розмір яких складав 1–1.2 μm , а найбільший не перевищував 2.8 μm . У сталі Р6М5К5 карбіди були більшими – найбільший розмір їх досягав 5.6 μm . Зерно порошкової сталі при однакових параметрах гартування у всіх випадках дрібніше. Після гартування з різних температур і триразового відпуску при 560°C сталь Р6М5К5-МП має твердість на 1.5 HRC більшу, ніж сталь Р6М5К5, і складає 65–67.5 HRC.

Структура порошкової сталі після відпуску відрізняється більшою дисперсністю і рівномірністю розташування карбідів. Смогастість монолітної сталі зберігається і після термообробки.

Після гартування з температури 1200°C відпалена сталь має більший діаметр зерна аустеніту, чим деформована. При цьому середній діаметр зерна порошкової сталі складає 6 μm , а звичайної сталі – 8 μm . На твердість загартованої сталі рекристалізаційний відпал при обраному режимі не впливає, але цього не можна стверджувати для інших параметрів такого відпалу, наприклад таких, при яких складається полігонізована структура.

Дослідження структури швидкорізальної сталі після плазмового впливу і деформації при 1100°C показало, що поверхневий шар був оплавлений і його структура являє собою дисперсну дендритну будову. Дендрити складені з мартенситу і залишкового аустеніту, а евтектика є аустеніто-карбідна суміш, розташована між дендритами (рис. 1). Структура зони термічного впливу складається з мартенситу, залишкового аустеніту і надлишкових карбідів. Твердість зони оплавлення безпосередньо після дугорозрядної обробки нижче, ніж зони термічного впливу, через підвищення вмісту аустеніту.

Після гартування мікроструктура шару, обробленого плазмою, являє собою мартенсит, залишковий аустеніт і надлишкові карбіди. Середній діаметр зерна аустеніта в обробленому шарі складає 3.2 μm (менш ніж 13-й номер за ГОСТ 5639–82). В зоні термічного впливу середній розмір зерна складає ~ 10 μm (10-й номер), в той час як розмір зерна аустеніта у вихідній структурі від-

повідаеть 11-му номеру. Після триразового годинного відпуску при 560°C структура обробленого шару відрізняється більшою дисперсністю карбідів. При цьому мікротвердість зміцненого шару після всіх режимів термічної обробки вище, ніж мікротвердість вихідного металу. Мікротвердість обробленого шару після іспиту на червоностійкість (4-кратний годинний нагрів при 630°C) перевищує мікротвердість вихідної структури.

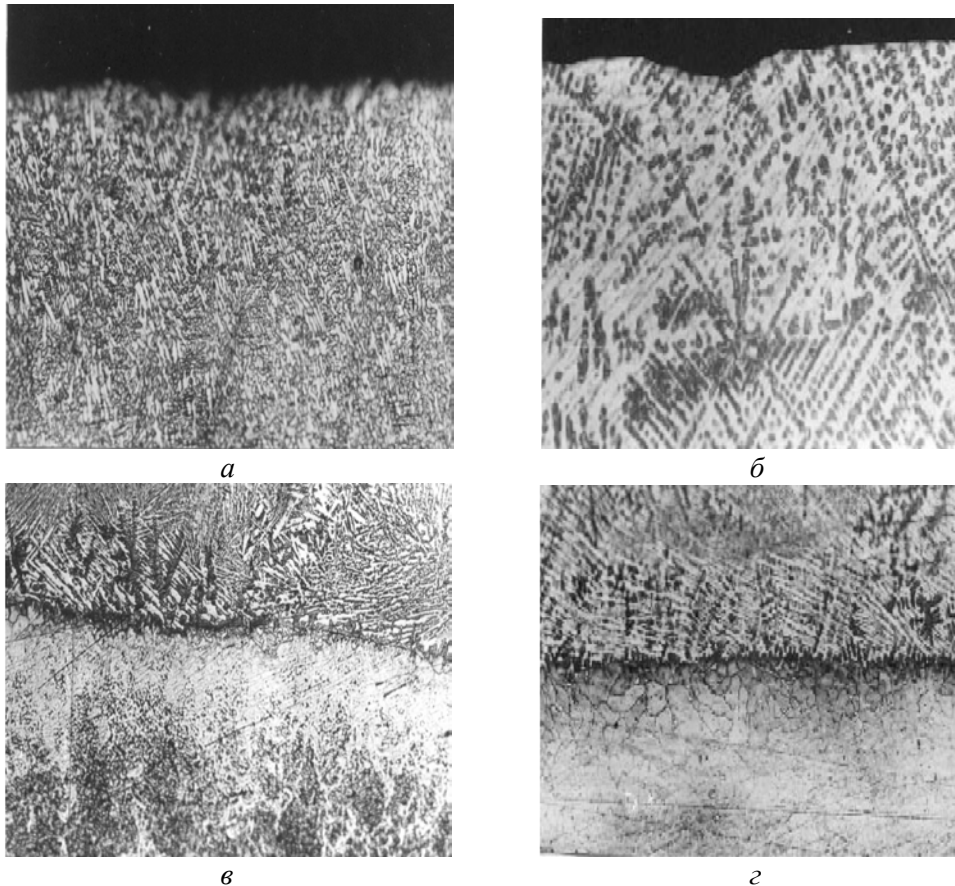


Рис. 1. Мікроструктура зміцненої поверхні сталей Р6М5 (а, в) і Р18 (б, г), $\times 500$: а, б – зона опалвлення; в, г – границя зони опалвлення з вихідною структурою

Порівняння мікротвердості сталей, отриманих традиційним способом і методом ЕШП, показало, що мікротвердість звичайних сталей трохи вище. Можлива причина цього – більш висока чистота металу після ЕШП. Як видно з рис. 1, структура зони опалвлення сталі Р18 містить більшу кількість ледебуриту. Незважаючи на це, мікротвердість зони опалвлення сталі Р6М5 трохи вища, очевидно, через більш високий вміст залишкового аустеніту.

Працездатність ріжучого інструмента при інших рівних умовах визначається зносостійкістю його ріжучих кромek. Шляхом відновлюючої обробки досягаються багаторазове використання інструмента й підвищення сумарної працездатності. Відновлення шляхом заточки й термічної обробки супрово-

джується комплексними процесами механотермічного, термомеханічного і термічного зміцнення [2–4], що найбільш повно відбувається в багатовуглецевих складнолегованих сплавах [5]. Особливо значні зміни відбуваються під час багаторазово повторених обробок, що включають цикли експлуатації [6].

У роботі виконали порівняльне дослідження впливу кратності деформації заточенням і термічною обробкою шляхом відпуску на зміцнення–зміцнення швидкорізальних сталей Р6М5 і Р6М5К5. На відміну від [4], у даній роботі після циклу «заточення + додатковий відпуск» термоциклічну обробку, що імітує умови експлуатації інструмента на кромкостругальному верстаті, не проводили. Тим самим була зроблена спроба розділити ефекти зміцнення–зміцнення при відновленні інструмента і при експлуатації.

Для проведення експериментів відібрали різці зі швидкорізальних сталей трубного виробництва, що працюють на кромкостругальному верстаті Харцизького трубного заводу. Різці були піддані спочатку загартуванню від температури 1200°C і триразовому відпуску при 560°C тривалістю по 1 h кожний. З частини різців, що ріже, виготовляли зразки розміром 10×10×15 mm. Зразки заточували на глибину 0.7–0.8 mm на абразивному колі протягом 10 min із використанням води для охолодження. Після цього зразки піддавали додатковому відпуску при 560°C протягом 1 h. Цикли заточення і додаткового відпуску проводили 4 рази. Потім виготовляли шліфи, вивчали мікроструктуру і вимірювали мікротвердість на приладі ПМТ-3 через кожні 0.02 mm. Розподіл мікротвердості показаний на рис. 2. Внаслідок заточення і відпуску твердість на поверхні зразків зі сталі Р6М5 підвищується, при чому ефект зміцнення зростає при збільшенні кількості циклів «заточення–відпуск», причиною цього може бути як зменшення кількості залишкового аустеніту, так і зменшення розмірів блоків, що викликають зміну фізичного розширення лінії (220) [4]; при цьому параметр кристалічної решітки α -фази завдяки відпуску також зростає. Результатом цих процесів є формування субструктури тонкого поверхневого шару.

В міру збільшення відстані від поверхні мікротвердість знижується. Однак на глибині 0.1 mm спостерігається її явно виражений максимум. Це пов'язано з додатковим вторинним твердінням при заточенні, що викликається розігрі-

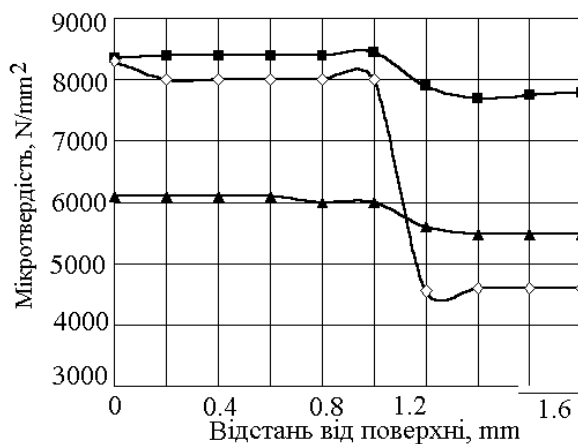


Рис. 2. Розподіл мікротвердості по перетину після деформаційно-плазмової обробки сталі Р18: \blacktriangle – з деформацією; \diamond – з гартуванням; \blacksquare – з гартуванням і відпуском

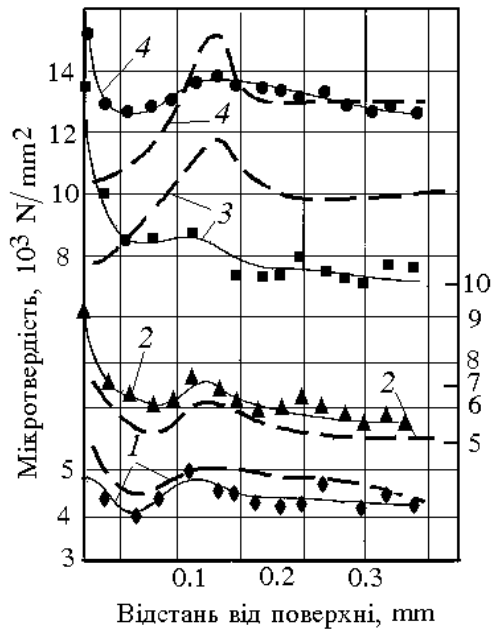


Рис. 3. Розподіл мікротвердості в зразках сталі Р6М5 (суцільні криві) і Р6М5К5 (штрихові) після заточення і відпуску. Кількість циклів заточення і відпуску: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4

вом і деформацією при заточенні. Тобто, на цій глибині мають місце процеси механо-термомеханічного зміцнення–знеміцнення; більш глибокі шари (більш 0.15 mm) характеризуються стабільною мікротвердістю, чисельне значення якої змінюється (збільшується) зі збільшенням кількості циклів «заточення–відпуск».

Характер зміцнення сталі Р6М5К5 (рис. 3) після перших двох циклів «заточення–відпуск» аналогічний. Однак при 3–4 циклах істотно змінюється – зміцнення відбувається безперервно аж до глибини 0.1–0.2 mm. При цьому досягаються дуже високі значення мікротвердості. Такий характер зміни мікротвердості може бути обумовлений присутністю в сталі кобальту, що знижує теплопровідність сталі і впливає на стійкість аустеніту в сталі, у тому числі залишкового.

Висновки

Гідропресування забезпечує збільшення структурної неоднорідності порошкової швидкорізальної сталі, подрібнення карбідів, а для сталі Р6М5К5 – зниження карбідної неоднорідності. Внаслідок гідроекструзії порошкової сталі можливо одержання меншого на один номер розміра зерна аустеніта з причини здрібнення карбідів та збільшення їхньої питомої кількості. Плазмова обробка поверхні і наступна деформаційно-термічна обробка сприяють одержанню в поверхневому шарі більш дисперсної структури в порівнянні з порошковою сталлю. При цьому одержані значення твердості і червоностійкості поверхневого шару перевершують відповідні значення порівняльного металу. Це доводить про доцільність використання плазми, а особливо разом з деформацією для зміцнення інструмента з швидкорізальних сталей. В перспективі можливим є легування вуглецевої сталі з використанням плазми з метою отримання в поверхневому шарі складу швидкорізальної сталі. Багаторазові деформаційно-термічні впливи шляхом заточення і додаткового відпуску на зразки зі швидкорізальних сталей Р6М5 і Р6М5К5, що імітують кромку інструмента, який ріже, призводять до зміцнення на глибині до 0.3 mm від поверхні заточення з максимумом на глибині 0.1–0.12 mm у зв'язку з процесами вторинного твердіння, що розвиваються при заточенні. Розходження в поведінці мікротвердості після 3–4 циклів «заточення–відпуск» у цих сталях викликані наявністю кобальту в сталі Р6М5К5.

1. И.Я. Кондратов, Б.Е. Натапов, Е.Н. Смирнова, в кн.: Структура и свойства инструментальных и подшипниковых сталей, Металлургия, Москва (1975), с. 22–28.
2. В.И. Алимов, В.Г. Оноприенко, И.К. Ткачева, Изв. вузов. Черная металлургия № 8, 93 (1986).
3. В.И. Алимов, В.И. Негляд, В.Г. Оноприенко и др., Металлургическая и горнорудная промышленность № 1, 27 (1988).
4. В.І. Алімов, В.Г. Онопрієнко, С.І. Марчук, Металознавство та обробка металів № 1–2, 12 (1996).
5. В.И. Алимов, Н.Т. Егоров, А.П. Штыхно, Металлургическая и горнорудная промышленность № 2, 56 (2001).
6. Л.Н. Чеховой, В.И. Куманин, в кн.: Современное состояние и технология термической и химико-термической обработки материалов, МДНТП (1989), с. 56–60.

V.I. Alimov, V.N. Krymov, A.P. Shtikhno

IMPROVEMENT OF HIGH-SPEED STEEL PROPERTIES BY SURFACE TREATMENT

Influence of deformation by hydroextrusion, plasma processing of the surface and thermal treatment of different kinds on structure and properties of some high-speed steels has been investigated. Hydroextrusion is shown to be an effective method of improving the properties of powder high-speed steels. Surface strengthening by plasma can be used as an additional method for the improvement of operational properties of tools.

Fig. 1. Microstructure of strengthened surface of steels R6M5 (*a*, *в*) and R18 (*б*, *г*), $\times 500$: *a*, *б* – zone of melting; *в*, *г* – boundary of the zone of melting and initial structure

Fig. 2. Distribution of microhardness across section after plasma-deformation treatment of steel R18: \blacklozenge – with deformation; \blacklozenge – with quenching; \blacksquare – with quenching and tempering

Fig. 3. Distribution of microhardness in the specimens of steel R6M5 (solid curves) and R6M5K5 (dotted curves) after grinding and tempering. Quantity of grinding and tempering cycles: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4

PACS: 62.20.Fe, 62.80.+f

В.Л. Бусов

АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ В ОПЫТАХ ПОД НАГРУЗКОЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО РАЗВИТИЯ

Краматорский экономико-гуманитарный институт
84300, г. Краматорск, ул. Парковая, 43а

Рассмотрен акустический метод обратного рассеяния (схема прозвучивания, алгоритмы обработки осциллограмм принятого сигнала), предложено его практическое использование. Кратко описаны три возможных направления применения данного метода контроля образцов и изделий в условиях эксплуатации под нагрузкой.

Успехи физики пластичности и разрушения за последнюю четверть века в немалой степени связаны с широким применением электронной микроскопии (ЭМ) в различных экспериментах, особенно под нагрузкой. Необходимость использования тонких фольг, напыленных пленок, деформирование образцов в колонне микроскопа в условиях вакуума существенно ограничивают диапазон применения метода ЭМ [1].

В последнее время все чаще используется его аналог – метод акустической микроскопии, для которого существует принципиальная возможность на частотах от 100 до 50000 МГц наблюдать объекты размером от 30 до 0.1 μm , т.е. изучать формирование фрагментированной структуры и эволюцию одиночного фрагмента при пластической деформации. Однако пока он уступает методу ЭМ: известны лишь отдельные разработки акустических микроскопов на частотах 25–200 МГц [2].

Давно существуют и другие акустические методы – ультразвуковой (УЗ), акустической эмиссии, структуроскопии, измерения скорости распространения УЗ-волн [3], а также обратного рассеяния.

В последнем методе УЗ-пучок от пьезопреобразователя, работающего в режиме излучения–приема, вводится через иммерсионный слой в образец. Амплитуда сигнала A , рассеянного от структуры, служит основной характеристикой для определения величины коэффициента рассеяния УЗ-волн α_s [m^{-1}] и распределения его по глубине образца. Согласно [4]

$$A^2(x) = A_0^2 \delta \alpha_s(x) \exp(-2\overline{\alpha_{sx}}x), \quad (1)$$

где A_0 и $A(x)$ – амплитуды соответственно падающей волны на поверхности образца и обратного рассеяния на расстоянии x от этой поверхности из

рассеивающего импульсного объема; δ – пространственная длительность импульса УЗ-волн; $\overline{\alpha_{sx}}$ – средний коэффициент рассеяния на интервале x ,

$$\overline{\alpha_{sx}} = \frac{1}{x} \int_0^x \alpha_s(z) dz. \quad (2)$$

Применимость выражения (1) ограничена рядом условий: пренебрегают многократным рассеянием; коэффициент поглощения α_a либо равен нулю, либо как систематическая поправка входит в показатель экспоненты из (1): $\overline{\alpha_{sx}} + \alpha_a$.

Существуют две модификации метода обратного рассеяния [5–7]:

- а) ввод УЗ-пучка по нормали к поверхности образца;
- б) ввод УЗ-пучка под углом, превышающим первый критический угол, или ввод поперечных УЗ-волн. Здесь сигнал, рассеянный от структуры, отделен от сигнала, рассеянного от поверхности.

Первая модификация метода [6] была создана американскими учеными из Carnegie Mellon University. Она позволила установить надежную корреляционную связь между значениями коэффициента затухания α_d УЗ-волн, а также пределов текучести $\sigma_{0.2}$ и прочности σ_b .

Вторую модификацию применил и описал немецкий инженер Я. Коппельман [5]. В дальнейшем его развили К. Goebbel и Н. Willems [7] в институте Фраунгофера (Германия), применившие метод для определения величины (балла) исходного зерна и разнотекстурности в поликристаллическом образце. Основной особенностью этого подхода является достаточно высокая локальность контроля, позволяющая зафиксировать изменение α_s в пределах интервалов длин 30–300 μm на частотах заполнения 10–100 МГц.

В данной работе использована вторая модификация метода обратного рассеяния. С помощью данного метода нами получена кривая зависимости коэффициента рассеяния УЗ-волн α_s от числа циклов N_c при усталостных испытаниях стальных образцов – акустическая кривая усталости [8]. Для ее построения используют выражение (1) и ряд алгоритмов обработки сигналов, рассеянных от структуры волн, в основе которых лежит дискретизация огибающей эхо-сигнала и последующая статистическая обработка точечного массива на персональном компьютере [9]. Мы применили упрощенный алгоритм: экспоненциальный член из выражения (1) подвергли разложению по степеням $(\overline{\alpha_{sx}}x)$; обе части (1) усредняли согласно (2); A и A_0 выражали в децибелах с помощью ступенчатого аттенюатора дефектоскопа. В результате пришли к выражению для $\overline{\alpha_{sx}}$ (коэффициент α_a принимали равным нулю, флуктуациями $\alpha_s(x)$ на длине x пренебрегали):

$$\overline{\alpha_{sx}} = \frac{2\overline{A_x}}{A_0\delta^* \left(1 + \sum_i \eta_i(\overline{\alpha_{sx}}) \right)} = \frac{\overline{\alpha_x(0)}}{1 + \sum_i \eta_i(\overline{\alpha_{sx}})}, \quad (3)$$

где $\overline{A_x}$ – средняя амплитуда обратного рассеяния; δ^* – эффективная длительность импульса ($\delta^* = 3 \text{ mm}$); $\sum_i \eta_i$ – сумма последующих i -х членов разложения экспоненты (здесь ограничились $i = 4$); $\overline{\alpha_x}(0) = 2\overline{A_x}/A_0\delta^*$ при $\sum_i \eta_i = 0$. Искомое значение $y = \overline{\alpha_{sx}} [\text{mm}^{-1}]$ при $x = 5 \text{ mm}$ найдем из уравнения

$$\frac{\overline{\alpha_{sx}}(0)}{y} = 1 - 10y + 50y^2 - \frac{10^3}{6}y^3 + \frac{10^4}{24}y^4. \quad (4)$$

Зависимость $\alpha_s = \alpha_s(N_c)$, типичная для всех исследованных объемов образцов и нагрузок, приведена в [8]. Акустические кривые усталости экспериментально получены для сплавов Al–Mg–Si, серых чугунов, для низко- и среднелегированных марок сталей [10]. В [8,11] показано, что известная теория коэффициента рассеяния УЗ-волн [12] может быть использована только при существенных ограничениях (импульсное прозвучивание, квазистатическое приближение и т.д.). Обоснование характера поведения акустической кривой усталости возможно с помощью динамических уравнений эволюции [1,13–16] и последующей доработки теории рассеяния.

В настоящее время выделяются три направления применения метода обратного рассеяния в опытах под нагрузкой:

1. Прогнозирование долговечности и остаточного ресурса образцов и реальных изделий в условиях эксплуатации с помощью акустической кривой усталости.

2. Определение начала роста микротрещин и построение акустического аналога кривой роста трещин. В процессе роста микротрещины перед ее вершиной возникает цепочка субмикротрещин (СМТ), которые раскрываются и захлопываются в соответствующих полуциклах силового воздействия. Затем микротрещина необратимо раскрывается путем объединения СМТ [17]. В работе [10] был предложен метод осцилляций (частота вынужденных колебаний 50–100 Hz) принятого сигнала, возникающего при прозвучивании образцов поверхностными волнами двумя пьезопреобразователями по схеме излучатель–приемник. Построена зависимость относительного изменения амплитуды осцилляций сигнала от числа циклов при различных нагрузках [10], которая, по-видимому, является акустическим аналогом известной кривой роста усталостных трещин [18]. Обоснование данного соответствия и теория этого метода отсутствуют.

3. Оценка уровня остаточных напряжений в изделиях осесимметричной формы после поверхностной закалки и в условиях эксплуатации. Регрессионные кривые $\sigma_{0,2} = \sigma_{0,2}(\alpha_s)$, $\sigma_b = \sigma_b(\alpha_s)$, полученные в области Рэлея ($\lambda/D > 2\pi$, λ – длина УЗ-волны, D – средний диаметр зерна) для всего объема образцов из углеродистых (0.06–0.35% C) слаболегированных (содержание Mn, Si < 0.35%) сталей [6], позволяют указать интервал, в котором лежат значения компонент деформирующего напряжения $\bar{\sigma}_i$ как интегральной ме-

ры сопротивления деформации: $\sigma_{0.2} < \sigma_i < \sigma_b$. В закаленном слое валков экспериментально (методом многократных отражений на плоскопараллельных темплатах) получено распределение коэффициента затухания УЗ-волн α_d по глубине образца (рис. 5.1; 5.2; 5.8; 5.14 [19]). Характер поведения данного распределения определяется режимом поверхностной закалки: при числе подогревов свыше трех оно является осциллирующим, так же меняется и вилка с σ_j . Подобную форму имеет и огибающая рассеянного сигнала (рис. 8.1, 8.13 [19]). Ясно, что такая оценка σ_j как уровня остаточных напряжений является грубой. Для повышения ее точности необходимо найти строгое выражение $\bar{\sigma}_i = \bar{\sigma}_i(\alpha_s)$.

1. Е.А. Попов, В.С. Иванова, В.Ф. Терентьев, в сб.: Синергетика и усталостное разрушение металлов, В.С. Иванова (ред.), Наука, Москва (1989), с. 153.
2. В.М. Левин, Лабораторный малогабаритный акустический микроскоп, Институт биохимической физики РАН (1999).
3. Методы неразрушающих испытаний, Р. Шарп (ред.), Мир, Москва (1972).
4. J. Koppelman, B. Fay, Acustica **29**, 297 (1973).
5. J. Koppelman, Materialprüfung **9**, 11, 401 (1967).
6. R. Klinman, G.R. Wabster, F.J. March, E.T. Stephenson, Material Evaluation **38**, № 10, 26 (1980).
7. H. Willems, K. Goebbels, Characterization of microstructure by scattered ultrasonic waves, 10th World Conference on Non-destructive Testing, **1A-30**, 39 (1982).
8. В.Л. Бусов, Т.Д. Шермергор, ФТВД **12**, № 1, 60 (2002).
9. Д. Даджион, Р. Мерсеро, Цифровая обработка многомерных сигналов, Мир, Москва (1988).
10. А.А. Рыбник, И.Н. Ермолов, Труды ЦНИИТмаш **165**, 42 (1981).
11. В.Л. Бусов, А.Н. Хабаров, ФТВД **12**, № 2, 95 (2002).
12. Т.Д. Шермергор, Теория упругости микронеподородных сред, Наука, Москва (1977).
13. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Ч. 1, Наука, Москва (1976).
14. А.И. Олемской, В.А. Петрунин, Изв. вузов. Физика **30**, № 1, 82 (1987).
15. О.М. Градов, Е.А. Попов, в сб.: Синергетика и усталостное разрушение металлов, В.С. Иванова (ред.), Наука, Москва (1989), с. 138.
16. В.Е. Панин, В.В. Федоров, Р.В. Ромашов и др., там же, с. 29.
17. И.В. Владимиров, Физическая природа разрушения металлов, Металлургия, Москва (1984).
18. С. Коцаньда, Усталостное растрескивание металлов, Металлургия, Москва (1990).
19. Л. Бусов, Дисс. ... канд. техн. наук, ЦНИИТмаш, Москва (1991).

V.L. Busov

AN ULTRASONIC BACKWARD SCATTERING METHOD
IN EXPERIMENTS UNDER LOAD AND ITS PROSPECTS

An ultrasonic backward scattering method and its ultrasonic test configurations, mathematical models for backward scattering signal processing, use in industrial fields are presented. Three possible ways for method using *in situ* for controlling the specimens and wares at maintenance conditions are considered.

PACS: 73.61.-r, 62.50.+p

П.И. Поляков, С.С. Кучеренко

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПОЛОЖЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ И ТОЧЕК В ИЗМЕНЕНИЯХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
poljakov@mail.fti.ac.donetsk.ua

Проведен анализ корреляции электропроводности и ферромагнетизма в поли- и монокристаллических манганитах, выделены критические линии и точки. В изменениях структурного фазового перехода (ФП) и свойств под влиянием P и H выявлена роль термо- и магнитоупругой анизотропий. Определено значение упругоанизотропных деформирующих (УАД) напряжений в изменениях структурного ФП и свойств до и после него при смене приоритетов влияния H и T .

Введение

Разнообразие и переплетение свойств и физических процессов, корреляция электропроводности и магнетизма в манганитах представляют собой интереснейшие явления в физике твердого тела. Им посвящено значительное число работ [1,2] и обзоров [3,4], однако окончательно так и не установлена взаимосвязь магнитных и электрических свойств.

В последние годы наблюдается тенденция изучения резистивности под влиянием не только температур T и магнитного поля H , но и высоких гидро- и квазигидростатических давлений P . Получены значимые результаты, обнаружены новые эффекты и закономерности [5–12]. Обобщающий анализ результатов изменения ФП и свойств резистивности и магнитострикции магнитных полупроводников под влиянием T – H – P , выявление критических линий, точек и закономерностей их положения в поликристаллическом $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [8] и монокристаллическом LaMnO_3 [13] – основная цель данной работы.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. В установленном многообразии экспериментальных результатов поликристаллических и пленочных образцов, представленных в работах [10–12], отметим их последовательность. Так, в [10] впервые были обнаружены баро-

и баромагниторезистивный эффекты, проведены оценки соответствия влияния $T-H-P$ на удельное сопротивление поликристаллических образцов, установлена роль термодинамических УАД-механизмов. В работе [11] впервые выявлены «охлаждающий» и «нагревающий» эффекты влияния давления и магнитного поля и их роль в закономерностях изменений зависимостей $T_{ms}(P)$, $T_{ms}(H)$. Найдена закономерность постоянства максимумов магнито-, баро-, и баромагниторезистивного эффектов при одной и той же температуре T_{PP} , совпадающей с температурой ФП T_{ms} . По результатам изменений ФП, резистивных и магнитострикционных свойств, представленных в работе [11], установлена знакопеременность влияния $T-H-P$ на свойства и эффекты в магнитных полупроводниках, определено соответствие зависимости $H_g(T)$ и T_{ms} . По данным магнитострикции выявлены критические точки P_X и T_X . В [12] показана усовершенствованная методика получения высоких гидростатических давлений и представлены датчики давлений до 25 kbar на основе пленочных образцов магнитных полупроводников.

2. В подтверждение универсальности методологии анализа [9–11] параметры оценок влияния $T-H-P$ на удельное сопротивление в образцах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, рассматриваемых в работе [9], составляют 5.1 К–2.42 kOe–1 kbar.

Поскольку в магнитных полупроводниках наблюдаемое линейное смещение зависимостей $T_{ms}(H)$ и $T_{ms}(P)$ под влиянием $T-H-P$ является закономерностью упругих напряжений, оценим соответствие влияния $T-H-P$ на ФП по удельному сопротивлению поликристаллического образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (рис. 1,а): магнитное поле величиной 2.42 kOe изменяет температуры T_{ms} на такую же величину, как и приложенное гидростатическое давление в 1 kbar.

В данном образце максимумы баро-, магнито- и баромагниторезистивного эффектов (рис. 1,б), как и в работах [10,11], соответствуют температуре T_{PP} , совпадающей с температурой ФП T_{ms} . Из этого следует, что основным фактором, формирующим ФП, являются термоУАД-напряжения, а магнито- и бароУАД-напряжения реализуют «охлаждающий» и «нагревающий» эффекты.

Используя метод аппроксимации, выделим критическую точку P'_X (рис. 1,а) на пересечении продолжений зависимостей удельного сопротивления от температуры при различных H и P . Эти же закономерности можно было бы выявить и в работах [5–7] на температурных зависимостях удельного сопротивления при различных H и P , что не противоречит логике эксперимента.

3. Выявлены оценки соответствия влияния T и H (5.1 К и ~2.5 kOe) и уточнены положения критических линий и точек в магнитострикционных зависимостях LaMnO_3 (рис. 2), показанные в работе [11]. Эти оценки позволяют связать изменения T_{ms} в свойствах температурных зависимостей удельного сопротивления (рис. 1) с изменениями $H_g(T)$ в магнитострикционных свойствах (рис. 2) и установить соответствие критических линий и точек, показанных на рис. 1, параметрам $T_{ms}(H)$, $T_{ms}(P)$, P'_X , T_{ms} , а на рис. 2 – T_C , T_{ms} , H_{T_X} , P_X , T_X .

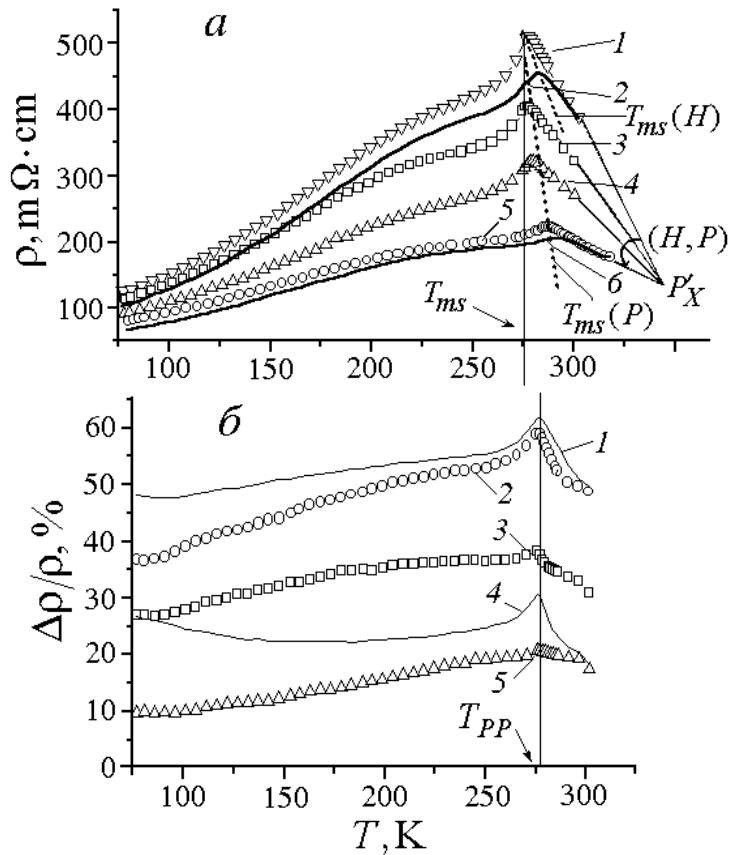


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления (а) и магнито-, баро-, баромагниторезистивного эффектов (б) поликристаллического образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ под влиянием магнитного поля и гидростатического давления: а: 1 – $P = 0$, $H = 0$; 2 – $P = 0$, $H = 8$ kOe; 3 – $P = 6$ kbar, $H = 0$; 4 – $P = 12$ kbar, $H = 0$; 5 – $P = 17$ kbar, $H = 0$; 6 – $P = 17$ kbar, $H = 8$ kOe; б: 1 – $P = 17$ kbar, $H = 8$ kOe; 2 – $P = 17$ kbar, $H = 0$; 3 – $P = 12$ kbar, $H = 0$; 4 – $P = 6$ kbar, $H = 8$ kOe; 5 – $P = 6$ kbar, $H = 0$; 6 – $P = 0$, $H = 8$ kOe

4. В настоящее время отсутствует последовательный анализ явлений, реализуемых в критических линиях и точках. Аналитические методы изучения изменений параметров и свойств, являющихся признаками критических точек как в физически доступной, так и недоступной областях, являются недостающим звеном в цепи научных изысканий (в то время как экспериментальное обнаружение изменений намагниченности, магнитной восприимчивости, резистивных свойств, в той или иной степени проявляющихся в критических точках с различной степенью точности, отражает простоту классификаций). Анализ признаков и общности приведенных результатов позволяет установить истинную особенность термодинамических процессов в общей задаче изучения механизмов, реализующих физические закономерности непосредственно при исследовании многообразия критических линий и точек (явлений).

5. Обобщим на примере зависимостей изменения удельного сопротивления магнитных полупроводников методы построения критических линий и точек в изменениях ФП и свойств резистивности (рис. 1,а):

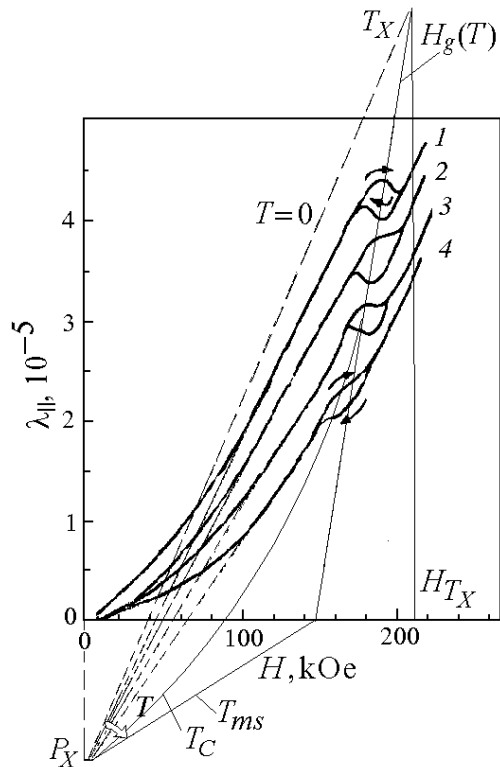


Рис. 2. Полевая зависимость продольной магнитострикции монокристалла LaMnO_3 [13]

рикции; она связывает динамику изменения свойств со структурой образца;

T_X – критическая точка пересечения построенной зависимости $H_g(T)$ и изменения магнитострикции при $T = 0$;

T_C – температура Кюри, соответствующая критической точке пересечения кривой $H_g(T)$ с осью изменений H на магнитострикционной зависимости. Точка T_C фиксирует структурный ФП при равенстве термо- и магнитоупругой анизотропий.

Выделенные критические точки P_X , P'_X , T_X и линия $H_g(T)$, приведенные на рис. 2, обращают внимание на значительные изменения магнитострикции после ФП. Резкий рост наклона зависимостей при повышении температуры и магнитного поля определяет изменения характера намагниченности до и после ФП, что является закономерностью термоУАД-напряжений, а магнитоУАД-напряжения в структуре реализуют «охлаждающий», «нагревающий» эффекты в изменениях ФП и свойств магнитного полупроводника.

6. Анализ выделенных критических линий и точек в исследуемых системах выявляет еще одну важную закономерность – знакопеременность и компенсирующие соответствия механизмов упругих и магнитоупругих свойств и анизотропий в изменениях ФП и свойств под влиянием H и T .

Особенности изменения удельного сопротивления (рис. 1,а) связаны с приоритетом термоУАД-напряжений, где упругая анизотропия реализует скачок проводимости в области структурного фазового перехода ме-

$T_{ms}(H)$, $T_{ms}(P)$ – зависимость изменения ФП под влиянием H и P ;

P'_X – критическая точка пересечения изменений зависимостей удельного сопротивления от температуры под влиянием P и H ;

$T_{ms} = T_{PP}$ – температура реализации ФП совпадает с максимумами зависимостей баро-, магнито-, баромагниторезистивного эффектов (рис. 1).

Следует отметить, что все критические линии и точки являются закономерностью химического состава, связей и симметричных особенностей структуры.

Рассмотрим критические линии и точки в изменениях магнитострикции под влиянием магнитного поля и температуры (рис. 2):

$H_g(T)$ – критическая линия изменений поля гистерезиса;

P'_X – точка пересечения аппроксимированных линейных полевых зависимостей магнитострикции;

талл–полупроводник при температуре T_{ms} и напряженности магнитного поля $H = 0$. Влияние магнитного поля проявляется в свойствах и изменениях зависимости $T_{ms}(H)$ через «охлаждающий» эффект.

Изменения магнитострикции под воздействием «нагревающего» эффекта магнитного поля (рис. 2) показывают приоритет магнитоУАД-напряжений, а свойства магнитоупругой анизотропии при $T = 0$ реализуют ФП в критической точке T_C при $H_C(T = 0)$. Последующее влияние конкурирующего механизма термоУАД-напряжений проявляется в изменениях параметра гистерезиса. Это есть закономерность различия термо- и магнитоупругих анизотропий на зависимости $H_g(T)$ – смещение полей гистерезиса от температуры.

Наиболее важный результат – это знакопеременность приоритетов влияния H и T в изменениях структурного ФП и свойств. Из приведенных ранее оценок соответствия изменений H и T , отнесенных к параметрам давления, можно установить следующую закономерность. Линейность и нелинейность критических линий зависимостей $T_{ms}(H)$, $H_g(T)$, а также изменения параметров гистерезиса объясняются сменой приоритетов конкурирующего влияния H и T , а критическая точка T_C есть следствие положения структурного ФП при равенстве упругой и магнитоупругой анизотропий.

Проведенный анализ устанавливает и логически объясняет роль УАД-напряжений в формировании и изменении ФП и свойств, а также связь этих механизмов через критические линии и точки с особенностями состава и симметрии структуры исследуемых классов веществ. Это позволяет объяснить любые изменения свойств как под влиянием давления, температуры и магнитного поля, так и при варьировании параметрами состава и структуры в многокомпонентных системах через связь критических точек T_C и P_C , T_{ms} , T_C и линий $T_{ms}(H)$, $H_g(T)$.

Заключение

Анализ результатов экспериментальных исследований резистивных свойств в массивном поликристаллическом $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и свойств магнитострикции в монокристалле LaMnO_3 позволил установить:

- соответствия влияния T – H – P на свойства резистивности, и T – H – на свойства магнитострикции;
- закономерности изменения $T_{ms}(H)$ и $H_g(T)$ и роль «охлаждающего», «нагревающего» эффектов;
- знакопеременность в изменении приоритетов влияния T и H , проявляющегося в линейной и нелинейной зависимостях критических линий $T_{ms}(H)$ и $H_g(T)$ и критической точки T_C – результата компенсирующего равенства термо-, магнитоупругих анизотропий;
- роль и значение критических точек P_C , T_C и P'_C и соответствий в изменениях свойств под влиянием температуры и магнитного поля.

Из этого следует, что знакопеременность влияния T и H объясняет изменения резистивных свойств, закономерность поведения критической точки T_{ms} и динамику критической линии $T_{ms}(H)$ как приоритет термоУАД-напряжений. Изменения же магнитных свойств, динамика критической ли-

нии $H_g(T)$ и точки T_C трактуются как смена приоритетов влияния магнитного поля через механизмы магнитоупругих стрикций. Температура T_C есть закономерность соответствующего равенства термо- и магнитоупругих анизотропий. Параметр T_{PP} остается постоянной температурой структурного ФП и является основополагающим фактором разделения свойств.

Авторы выражают искреннюю благодарность Н.П. Бойко за интерес, внимание и помощь в работе.

1. G.H. Jonker, J.H. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
2. J.H. Van Santen, G.H. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
3. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
4. C.N.R. Rao, B. Raveau, *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, World Scientific (1999), p. 345.
5. M.B. Salamon, M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
6. V. Moshnyaga, S. Klimm, E. Gommert, R. Tidecks, S. Horn, K. Samwer, *J. Appl. Phys.* **88**, 5305 (2000).
7. I.V. Medvedeva, K. Bärner, G.H. Rao, N. Hamad, Yu.S. Bersnev, J.R. Sun, *Physica* **B292**, 250 (2000).
8. С.С. Кучеренко, В.И. Михайлов, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, В.А. Штаба, В.П. Дьяконов, *Письма в ЖТФ* **27**, вып. 15, 38 (2001).
9. С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, С.И. Харцев, В.А. Штаба, *Письма в ЖТФ* **27**, вып. 11, 24 (2001).
10. P.I. Polyakov, S.S. Kucherenko, *JMMM* **248**, 396 (2002).
11. П.И. Поляков, С.С. Кучеренко, *ФНТ* **28**, 1041 (2002).
12. P.I. Polyakov, V.P. Pashchenko, S.S. Kucherenko, *Defect and Diffusion Forum* **208–209**, 307 (2002).
13. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьева, К.И. Камилев, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.М. Балбашов, *ФТТ* **42**, 1077 (2000).

P.I. Polyakov, S.S. Kucherenko

REGULARITIES IN THE LOCATION OF CRITICAL LINES AND POINTS IN CHANGES OF PHASE TRANSITIONS AND PROPERTIES OF MAGNETIC SEMICONDUCTORS

A correlation of electric conduction and ferromagnetism in poly- and single-crystalline manganites has been analyzed and critical lines and points have been localized. The role of thermo- and magnetoelastic anisotropies in changes of structural phase transition and properties under the influence of P and H has been revealed. A significance of elastically anisotropic deforming stresses in changes of PT and properties before and after the transition with changes in priority of H and T effects has been determined.

Fig. 1. Temperature dependence of resistivity (ρ) and magneto-, baro- baromagneto-resistive effects (δ) for polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ specimen under the influence of magnetic field and hydrostatic pressure: a : 1 – $P = 0$, $\dot{I} = 0$; 2 – $P = 0$, $H = 8$ kOe; 3 – $P = 6$ kbar, $H = 0$; 4 – $P = 12$ kbar, $\dot{I} = 0$; 5 – $\dot{D} = 17$ kbar, $\dot{I} = 0$; 6 – $\dot{D} = 17$ kbar, $\dot{I} = 8$ kOe; δ : 1 – $P = 17$ kbar, $\dot{I} = 8$ kOe; 2 – $P = 17$ kbar, $\dot{I} = 0$; 3 – $\dot{D} = 12$ kbar, $\dot{I} = 0$; 4 – $\dot{D} = 6$ kbar, $\dot{I} = 8$ kOe; 5 – $P = 6$ kbar, $H = 0$; 6 – $P = 0$, $H = 8$ kOe

Fig. 2. Field dependence of longitudinal magnetostriction for LaMnO_3 single crystal [13]

**К 75-летию со дня рождения
Бориса Ивановича БЕРЕСНЕВА**



Борис Иванович Береснев, выдающийся ученый, много и плодотворно работавший в области физики и техники высоких давлений, стоявший у истоков создания метода гидроэкструзии в СССР, родился 26 марта 1928 г. в городе Кургане. После окончания Московского института химического машиностроения он работал (1952–1953 гг.) в Институте физики металлов УрО АН СССР (ИФМ) в качестве инженера-конструктора. Здесь его заметил (в один из своих визитов в ИФМ) и пригласил к себе в аспирантуру Леонид Федорович Верещагин – академик, основатель и директор Института физики высоких давлений (ИФВД) Академии наук СССР (г. Москва). С 1953 по 1957 гг. Борис Иванович учился в аспирантуре ИФВД, а в 1960 – защитил диссертацию. В этом же году вышла монография Береснева Б.И., Верещагина Л.Ф., Рябининой Ю.Н., Лифшица Л.Д. «Некоторые вопросы больших пластических деформаций металлов при высоких давлениях» (Москва: Изд-во АН СССР), которая сразу же была замечена мировым научным сообществом, переведена на английский язык и выпущена в 1963 г. издательством Pergamon Press Ltd.

С 1961 г. он работал старшим научным сотрудником в Институте физики Земли АН СССР в Москве. В 1970 г. академик Сергей Васильевич Вонсовский предложил ему организовать в ИФМ лабораторию высоких давлений. Здесь Борис Иванович и проработал до 1978 г.

Научные труды Б.И. Береснева посвящены изучению особенностей пластической деформации твердых тел при высоких давлениях и созданию принципиально новых технологических процессов. Им разработаны научные основы процесса гидроэкструзии металлических материалов (1954–1959 гг.),

в том числе метод гидростатического прессования хрупких металлов (вольфрама, хрома, молибдена, бериллия), исследованы особенности формирования структуры, физико-механические свойства металлов при растяжении, сжатии, характеристики ползучести твердых тел под давлением (1954–1977 гг.).

26 марта 1978 г. – в день своего 50-летия – Борис Иванович избирается членом-корреспондентом Академии наук Украины и с 1978 г. связывает свою деятельность с Донецким физико-техническим институтом АН УССР.

Здесь, в Донецке, его талант организатора и ученого проявился в еще большей степени. Под его руководством было создано отделение «Гидростатическая обработка материалов», в состав которого вошли несколько вновь образованных отделов и лабораторий. Постоянная забота об эксперименте – фундаменте научных исследований – была одной из главных его задач. Благодаря неутомимой деятельности Бориса Ивановича значительно улучшилась научно-исследовательская и экспериментальная база отделения и института в целом.

Под его руководством выполнены исследования закономерностей гидроэкструзии тугоплавких металлов, нержавеющей стали, полимеров и композитов, поведения металлических материалов в мегабарном диапазоне давлений, созданы новые технологии на основе пакетного и низкотемпературного гидропрессования.

Б.И. Береснев – автор более 200 научных публикаций, ряда монографий, среди которых

1. B.I. Beresnev, L.F. Vereschagin, Yu.N. Ryabinin and L.D. Livshits. Some Problems of Large Plastic Deformation of Metals at High Pressures. – Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press Ltd., 1963. – 80 p.

2. Береснев Б.И., Мартынов Е.Д., Родионов К.П. и др. Пластичность и прочность твердых тел при высоких давлениях. – М.: Наука, 1970. – 160 с.

3. Береснев Б.И., Трушин Е.В. Процесс гидроэкструзии. – М.: Наука, 1976. – 200 с.

4. Береснев Б.И., Езерский К.Н., Трушин Е.В. Физические основы и практическое применение гидроэкструзии. – М.: Наука, 1981. – 240 с.

5. Влияние высоких давлений на вещество: В 2 т. – Киев: Наук. думка, 1987. – Т. 1. Влияние высоких давлений на структуру и свойства веществ А.В. Курдюмов, В.Ф. Дегтярева, Е.Г. Понятовский, Б.И. Береснев и др. /Под ред. Пилянкевича А.Н. 1987. – 232 с.

6. Влияние высоких давлений на вещество: В 2 т. – Киев: Наук. думка. – Т. 2. Физика и техника деформирования при высоких давлениях /В.И. Зайцев,

В.В. Токий, Б.И. Береснев и др. /Под ред. Береснева Б.И. 1987. – 256 с.

7. Береснев Б.И., Езерский К.Н., Трушин Е.В., Каменецкий Б.И. Высокие давления в современных технологиях обработки материалов. – М.: Наука, 1988. – 245 с.

8. Береснев Б.И., Гайворонский А.Т., Замараев В.К., Хамитов А.А. Гидропрессование. – Екатеринбург, УрО РАН, 1998. – 242 с.

Профессор Борис Иванович Береснев – создатель научной школы по исследованию процессов пластической деформации материалов с использованием высоких гидростатических давлений. Под его руководством защищено более десятка кандидатских и докторских диссертаций.

Он много сделал для практического применения разработок ДонФТИ на промышленных предприятиях СССР, руководил и активно участвовал вместе с сотрудниками отделения в реализации ряда научно-технических программ стран-членов Совета Экономической Взаимопомощи. С 1981 г. институт становится головной организацией в СССР по гидроэкструзии.

Научную и научно-организационную работу Б.И. Береснев сочетал с общественной деятельностью, являясь членом научного совета по физике твердого тела АН СССР, научного совета «Получение и использование высоких давлений» Госкомитета СССР по науке и технике, заместителем главного редактора журнала «Физика и техника высоких давлений». При его непосредственном участии были организованы и проведены всесоюзные конференции «Гидростатическая обработка материалов» в период 1979–1990 гг.

Борис Иванович своей деятельностью заслужил признание советских и зарубежных ученых, со многими из которых он поддерживал постоянный контакт и личную дружбу. В 1981 г. он был избран членом-корреспондентом Международной ассоциации по развитию исследований при высоких давлениях (AIRAPT).

Щедрой души человек, благородный, интеллигентный, безотказный в стремлении помочь людям Борис Иванович Береснев пользовался любовью и глубоким уважением всех, кто его знал.

Редколлегия журнала

**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2004 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

Тематика журнала

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением.
- Физические процессы горного производства.
- Ударные волны.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

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

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

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

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 7-й, 97-й или 2000-й версий шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А-4.

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).

Желательно представление электронной версии статьи на дискете, кроме того, возможна передача электронной версии по электронной почте:

(E-mail: sibarova@host.dipt.donetsk.ua).

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подписуемые надписи, 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 десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы желательно набирать в редакторе уравнений.

Все индексы должны быть на английском языке. В формулах и обозначениях необходимо разметить буквы, сходные по начертанию (С с, К к, О о, Р р, S s), подчеркнув прописные двумя черточками снизу, а строчные – сверху. Отдельно стоящий 0 (ноль), математические функции подчеркнуть снизу квадратной скобкой. Экспоненту писать как «exр», а не как «е» в степени. Греческие буквы подчеркнуть снизу красной чертой, рукописные – желтой, векторы – синей. Индексы и показатели степени размечаются дужками сверху и снизу (\cup , \cap). Разметка формул выполняется в одном экземпляре рукописи.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. Для сканирования без угловых искажений оси графиков на рисунках необходимо чертить параллельно краю листа. При подготовке иллюстраций на компьютере используйте лазерный принтер. Необходимо предоставить в редакцию графические файлы рисунков в черно-белом варианте. Ни в коем случае не следует вставлять графические файлы в текст или страницы. Допустимо применение следующих расширений: BMP, PCX, TIF, GEM, MAC, HPG, CGM, JPJ, PIC, все расширения Microsoft Exel, Origin, CorelDraw и Corel Photo-Paint. При этом размер рисунка по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть 900–950 пиксел. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости указать «верх» и «низ».

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском и английском языках (на отдельных страницах). Авторы могут продублировать аннотацию и на украинском языке.

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

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

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

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

V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, and D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

7. Подрисуночные подписи так же, как и аннотации, представляются на двух языках.

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

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- служебные и домашние адреса и телефоны авторов;
- E-mail и адрес Internet.

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

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

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Аннотации каждого выпуска ФТВД на русском и английском языках размещаются соответствующими фирмами в Internet, что делает журнал доступным для англоязычных специалистов.

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

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2003 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

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

Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:

– для физических лиц	на 3 месяца – 20
	на 6 месяцев – 40
	на 12 месяцев – 80
– для юридических лиц	на 3 месяца – 40
	на 6 месяцев – 80
	на 12 месяцев – 160

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

Адрес редакции журнала:

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться
по телефону (0622) 55–42–02.

Индекс 74528

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

Отпечатано в ООО «НОРД компьютер»
83000, г. Донецк, б. Пушкина, 23

Подп. в печать 29.03.2003 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 12,52. Уч.-изд. л. 14,25. Тираж 130 экз.