

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



Физика и Техника Высоких Давлений

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

3 том 13
2003

Содержание

<i>BABUSHKIN A.N., HOCHHEIMER H.D., KORIONOV I.V., VOLKOVA Y.Y., WOLF G.H.</i> High-pressure <i>dc</i> resistance of ZrO_2	7
<i>БРИТУН В.Ф., КУРДЮМОВ А.В., ПЕТРУША И.А.</i> Влияние условий нагружения на прямые фазовые превращения в нитриде бора при высоких давлениях.....	11
<i>ЛЕВЧЕНКО Г.Г., ЗУБОВ Э.Е., ШЕВЧУК А.В., GASPAR A.B., REAL J.A.</i> Квантовое туннелирование намагниченности в молекулярном кластере Mn_{12}^{ac} под давлением.....	19
<i>MYSHLYAEV M.M.</i> The effect of nonequilibrium structure state on the creep and superplastic behaviour of materials.....	27

<i>ФИРСТОВ С.А., ПОДРЕЗОВ Ю.Н., ДАНИЛЕНКО Н.И., БОРИСОВСКАЯ Е.М., МИНАКОВ Н.В.</i> Роль процессов релаксации в упрочнении нанокристаллических материалов, полученных глубокой пластической деформацией.....	36
<i>ЯНУШКЕВИЧ К.И., ДЕМИДЕНКО О.Ф., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., ДАНИЛЕНКО И.А.</i> Магнетизм нанопорошков легированного диоксида циркония.....	48
<i>ДЕРЯГИН А.И., ЭФРОС Б.М., ЗАВАЛИШИН В.А., ЛОЛАДЗЕ Л.В., ЭФРОС Н.Б., ПИЛЮГИН В.П.</i> Влияние интенсивной пластической деформации на образование α -мартенсита в метастабильных и стабильных аустенитных сталях.....	55
<i>КИРЕЕВА И.В., ЧУМЛЯКОВ Ю.И., ЛУЗГИНОВА Н.В., КИРИЛЛОВ В.А.</i> Мартенситные γ - ϵ - α -превращения при пластической деформации монокристаллов аустенитной нержавеющей стали с низкой энергией дефекта упаковки.....	68
<i>СПУСКАНЮК В.З., ДУГАДКО А.Б., КОВАЛЕНКО И.М., МАТРОСОВ Н.И., СПУСКАНЮК А.В., ШЕВЧЕНКО Б.А.</i> Особенности равноканальной многоугловой экструзии.....	85
<i>ПАШИНСКАЯ Е.Г., ПАШИНСКИЙ В.В., ДОМАРЕВА А.С., ТИЩЕНКО И.И., СЫНКОВ С.Г.</i> Особенности пластической деформации меди под влиянием комбинированного нагружения «кручение-растяжение».....	97
<i>ИВЧЕНКО В.А., ЭФРОС Б.М., ПОПОВА Е.В., ЭФРОС Н.Б., ЛОЛАДЗЕ Л.В.</i> Полевая ионная микроскопия металлов при интенсивном внешнем воздействии.....	109
<i>ГРИНЕВ В.Г., КУДИНОВА О.И., НОВОКШОНОВА Л.А., ЩЕГОЛИХИН А.Н.</i> Переработка и свойства полимеризационно наполненных композитов, содержащих сверхвысокомолекулярный полиэтилен.....	117
<i>ПРОХОРОВ А.А., НЕЙЛО Г.Н., КАРНАЧЕВ А.С.</i> Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$ при высоких давлениях.....	126

Contents

<i>BABUSHKIN A.N., HOCHHEIMER H.D., KORIONOV I.V., VOLKOVA Y.Y., WOLF G.H.</i> High-pressure <i>dc</i> resistance of ZrO_2	7
<i>BRITUN V.F., KURDYUMOV A.V., PETRUSHA I.A.</i> Effect of loading conditions on the direct phase transformations in boron nitride under high pressures.....	11
<i>LEVCHENKO G.G., ZUBOV E.YE., SHEVCHUK A.V., GASPARGAR A.B., REAL J.A.</i> Quantum tunneling of magnetization in high-spin $\text{Mn}_{12}^{\text{ac}}$ molecular cluster under pressure.....	19
<i>MYSHLYAEV M.M.</i> The effect of nonequilibrium structure state on the creep and superplastic behaviour of materials.....	27
<i>FIRSTOV S.A., PODREZOV YU.N., DANILENKO N.I., BORISOVSKAYA E.M., MINAKOV N.V.</i> The role of relaxation processes in hardening the nanocrystalline materials produced by deep plastic deformation.....	36
<i>YANUSHKEVICH K.I., DEMIDENKO O.F., KONSTANTINOVA T.E., DANILENKO Y.A.</i> Magnetism of doped zirconia	

nanopowders.....	48
<i>DERYAGIN A.I., EFROS B.M., ZAVALISHIN V.A., LOLADZE L.V., EFROS N.B., PILYUGIN V.P.</i> Influence of severe plastic deformation on the formation of α -martensite in metastable and stable austenitic steels.....	55
<i>KIREYEVA I.V., CHUMLYAKOV YU.I., LUZGINOVA N.V., KIRILLOV V.A.</i> γ - ϵ - α martensite transformations at plastic deformation of austenitic stainless steel single crystals with low stacking fault energy.....	68
<i>SPUSKANYUK V.Z., DUGADKO A.B., KOVALENKO I.M., MATROSOV N.I., SPUSKANYUK A.V., SHEVCHENKO B.A.</i> Peculiarities of equal-channel multiangular extrusion.....	85
<i>PASHINSKAYA E.G., PASHINSKYI V.V., DOMAREVA A.S., TISHCHENKO I.I., SYNKOV S.G.</i> Peculiarities in plastic deformation of copper under a combined torsional-tensile loading.....	97
<i>IVCHENKO V.A., EFROS B.M., POPOVA E.V., EFROS N.B., LOLADZE L.V.</i> Field ionic microscopy of metals under severe external influences.....	109
<i>GRINEV V.G., KUDINOVA O.I., NOVOKSHONOVA L.A., SHCHEGOLIKHIN A.N.</i> Processing and properties of polymerization filled composites based on ultrahigh-molecular polyethylene.....	117
<i>PROKHOROV A.A., NEILO G.N., KARNACHEV A.S.</i> Mn^{2+} EPR spectrum in $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$ at high pressure.....	126

Зміст

<i>BABUSHKIN A.N., HOCHHEIMER H.D., KORIONOV I.V., VOLKOVA Y.Y., WOLF G.H.</i> High-pressure <i>dc</i> resistance of ZrO_2	7
<i>БРИТУН В.Ф., КУРДЮМОВ А.В., ПЕТРУША І.А.</i> Вплив умов навантаження на прямі фазові перетворення у нітриді бору при високому тиску	11
<i>ЛЕВЧЕНКО Г.Г., ЗУБОВ Е.С., ШЕВЧУК А.В., GASPARD A.B., REAL J.A.</i> Квантове тунелювання намагніченості у молекулярному кластері Mn_{12}^{ac} під тиском.....	19
<i>MYSHLYAEV M.M.</i> The effect of nonequilibrium structure state on the creep and superplastic behaviour of materials.....	27
<i>ФІРСТОВ С.А., ПОДРЕЗОВ Ю.Н., ДАНИЛЕНКО Н.І., БОРИСОВСЬКА Є.М., МІНАКОВ Н.В.</i> Роль процесів релаксації в зміцненні нанокристалічних матеріалів, отриманих глибокою пластичною деформацією.....	36
<i>ЯНУШКЕВИЧ К.І., ДЕМИДЕНКО О.Ф., КОНСТАНТИНОВА Т.Є., ДАНИЛЕНКО І.А.</i> Магнетизм нанопорошків легового діоксиду цирконію.....	48
<i>ДЕРЯГІН А.І., ЕФРОС Б.М., ЗАВАЛШИН В.А., ЛОЛАДЗЕ Л.В., ЕФРОС Н.Б., ПЛЮГІН В.П.</i> Вплив інтенсивної пластичної деформації на утворення α -мартенситу у метастабільних і стабільних аустенітних сталях.....	55

<i>КІРЄЄВА І.В., ЧУМЛЯКОВ Ю.І., ЛУЗГІНОВА Н.В., КИРИЛОВ В.А.</i> Мартенситні γ – ε – α -перетворення при пластичній деформації монокристалів аустенітної нержавіючої сталі з низькою енергією дефекта упаковки.....	68
<i>СПУСКАНЮК В.З., ДУГАДКО О.Б., КОВАЛЕНКО І.М., МАТРОСОВ М.І., СПУСКАНЮК О.В., ШЕВЧЕНКО Б.О.</i> Особливості рівноканальної багатокутової екструзії	85
<i>ПАШИНСЬКА Є.Г., ПАШИНСЬКИЙ В.В., ДОМАРЄВА А.С., ТИЩЕНКО І.І., СИНКОВ С.Г.</i> Особливості пластичної деформації міді під впливом комбінованого навантаження «кручення-розтягування».....	97
<i>ІВЧЕНКО В.А., ЕФРОС Б.М., ПОПОВА Е.В., ЕФРОС Н.Б., ЛОЛАДЗЕ Л.В.</i> Польова іонна мікроскопія металів при інтенсивному зовнішньому впливі.....	109
<i>ГРИНЬОВ В.Г., КУДІНОВА О.І., НОВОКШОНОВ Л.А., ЩЕГОЛІХІН А.Н.</i> Переробка і властивості полімерізаційно наповнених композитів, що містять надвисокомолекулярний поліетилен.....	117
<i>ПРОХОРОВ А.О., НЕЙЛО Г.М., КАРНАЧОВ О.С.</i> Спектр ЕПР іона Mn^{2+} в $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$ при високому тиску.....	126

PACS: 71.30.+h, 71.55.Ht, 72.20.-i

A.N. Babushkin¹, H.D. Hochheimer², I.V. Korionov²,
Y.Y. Volkova², G.H. Wolf³

HIGH-PRESSURE DC RESISTANCE OF ZrO₂

¹Department of Physics, Ural State University
Ekaterinburg, 620083, Russia

E-mail: alexey.babushkin@usu.ru

²Department of Physics, Colorado State University
Fort Collins, CO 80523, USA

³Department of Chemistry and Biochemistry, Arizona State University
Tempe, AZ 85287, USA

Received July 7, 2003

The resistance and thermoelectromotive force (TEMF) of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ have been investigated in the pressure and temperature range between 15 and 50 GPa, and 77 and 400 K, respectively. At a pressure of about 35 GPa the resistance of the sample decreases by 3–4 orders of magnitude. At a pressure of about 42 GPa the anomalies in the pressure dependence of the resistance, TEMF and of the parameters which depend on the concentration, mobility, and activation energy of the charge carriers were found.

1. Introduction

Zirconia has rather interesting properties. This material is the major component in the best-known fuel cell materials. Furthermore, it has been suggested that high-density ZrO₂ is a candidate for potentially very hard materials [1]. At high temperatures, pure ZrO₂ crystallizes in the cubic fluorite structure. On cooling, it undergoes a displacive transformation to a related tetragonal fluorite structure and then, via a martensitic transition, to a monoclinic baddeleyite-type structure. The cubic and tetragonal fluorite phases, which exhibit the highest ionic conductivities, can be stabilized at room temperature by the addition of a small amount (< 15 mol %) of Y₂O₃ (or other oxides). Previous studies on the high-pressure behavior of pure ZrO₂ indicate successive transformations to two different orthorhombic phases (ortho-I and ortho-II) [2]. Ortho-I is a distorted fluorite structure and ortho-II is a dense PbCl₂-type structure. Recent work by Ohtaka et al. [1] suggests that the monoclinic-ortho-I and ortho-I-ortho-II phase boundaries occur at about 4 and 12 GPa, respectively, for pure ZrO₂ near the room temperature. However, the latter (reconstructive) transition is extremely sluggish and a large pressure range of me-

tastability is observed.

In this paper we report the results of an investigation of the electrical properties of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 in the pressure range between 15 and 50 GPa and temperature range between 77 and 400 K.

2. Experiment

The *dc* conductivity measurements were carried out in a diamond anvil cell (DAC) with anvils of the «rounded cone-plane» (Verechagin–Yakovlev) type made of synthetic carbonado-type diamonds [3], consisting of dielectric grains of synthetic diamonds in layers of conducting materials. These anvils are good conductors, permitting measurement of the resistance of samples placed between the anvils in the DAC by using the anvils as the electrical contacts to the sample. The resistance of the anvils in a *dc* setup does not exceed 10 Ohms and has a negligible temperature dependence. Each anvil has two wires attached, but the sample is only in contact with the anvils. Therefore we do not perform strictly four-point measurements and the contact resistance is not eliminated. Before the resistance measurements the voltage-current characteristic of the system is determined and the resistance measurements are then done in the linear region at a *dc* voltage below 10 mV. This is important because a larger voltage can lead to a breakdown of the sample due to the fact that it is very thin.

The determination of the pressure in the DAC is not easy, since the applied pressure depends on the elastic properties of the compressed layer and anvils as well as on the anvil geometry. The procedure for the determination of the pressure reached in a DAC of the «rounded cone-plane» type has been described in [4,5].

Measurements were made on a compacted powder sample of «partially stabilized» tetragonal ZrO_2 containing 5 mol % Y_2O_3 . The sample was synthesized by the Daiichi Kigensou Company (Japan, lot # NEY-5M LO524).

3. Experimental results and discussion

In Fig. 1 the pressure dependence of the resistance of ZrO_2 is displayed. At a pressure of about 35 GPa the resistance of the sample decreases by 3–4 orders of magnitude. Based on the fact that this result could be reproduced using different samples and different DACs, we are sure that this effect is not caused by a shortening of the anvils nor by a dielectric breakdown of the sample with increasing pressure.

In Fig. 2 the temperature dependence of the resistance at constant pressure is shown. It can be seen that the temperature dependence of the resistance has regions characterized by different slopes when displayed in a $\log-1/T$ plot. They correspond to activation processes described by

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

with E_a , the activation energy and R_0 , a parameter which depends on the mobility and concentration of the charge carriers. The curves change with increasing pressure. At temperatures above ~ 320 K the resistance increases again with increasing temperature.

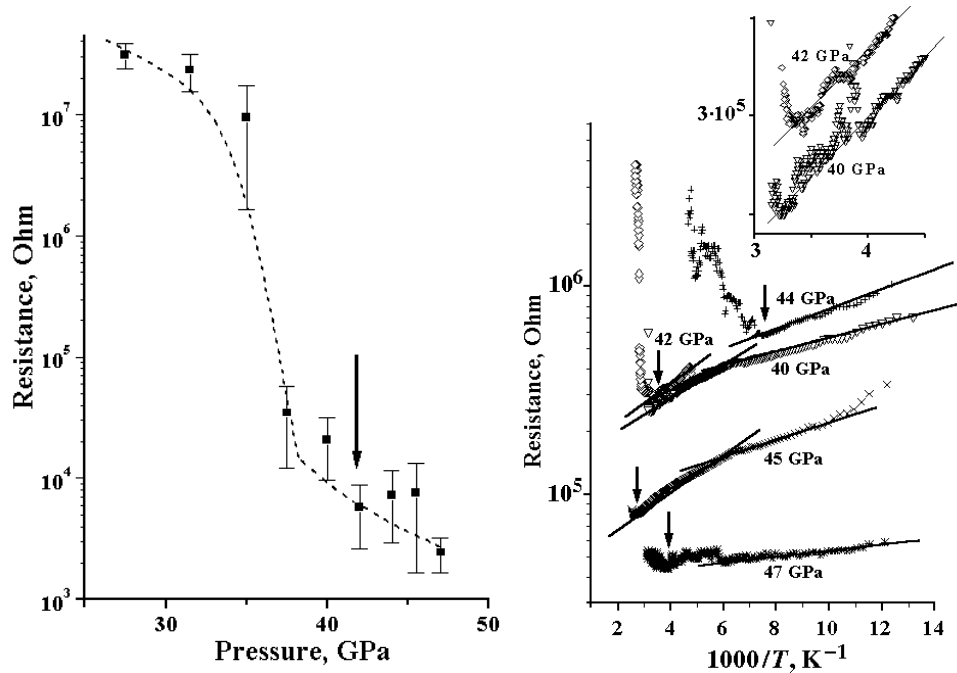


Fig. 1. Resistance of ZrO_2 in the pressure range between 25–48 GPa at ambient temperature. The errors are estimated by averaging results obtained on different samples. The arrow indicates the pressure at which anomalies of the parameters R_0 and E_a (see the text and Figs. 3 and 4) are found

Fig. 2. Isobaric temperature dependence of the resistance of ZrO_2 . The arrows mark the temperature where the resistance starts to increase again with increasing temperature. (Insert – resistance at 40 and 42 GPa at temperatures close to ambient)

In Fig. 3 the pressure dependence of E_a and R_0 are shown. It is well known that R_0 is connected with the concentration and mobility of the charge carriers. A decreasing value of R_0 is usually accompanied by an increase of the mobility and of the concentration of the charge carriers. One can see in Fig. 2, that E_a and R_0 have anomalies near 42 GPa. At the same pressure the features in behavior of resistance and TEMF are found (Fig. 4).

The large drop in the sample resistance may be associated with the ortho-I–ortho-II phase transformation. Although the equilibrium phase boundary in pure

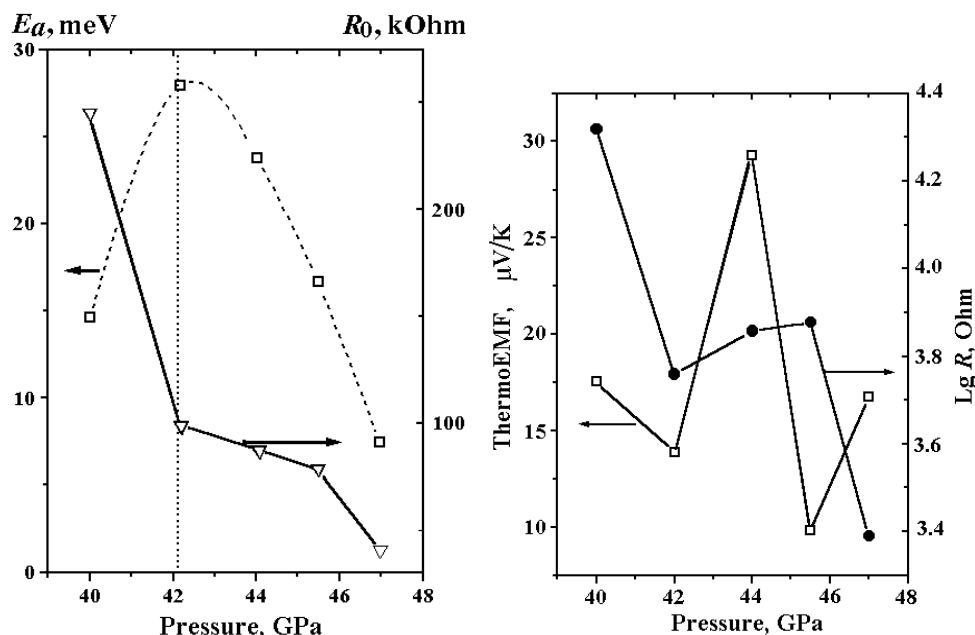


Fig. 3. Pressure dependence of parameters E_a and R_0 , in Eq. 1. Right arrows on curves indicate curves to correspond to R_0 , left arrows indicate curves to correspond to E_a

Fig. 4. Resistance and TEMF of ZrO_2 in the pressure range between 40–48 GPa at ambient temperature

ZrO_2 occurs at much lower pressures (~ 12 GPa), this transition is extremely sluggish at room temperature and is reported to appear above 30 GPa under room temperature compression [6].

Our results provide a first hint that the structural phase transition may be connected with changes in the electronic spectrum, but further work is necessary to corroborate this claim and to determine the nature of the electronic changes.

Acknowledgments

The research was made possible in part by grants RBRF No. 01-03-96494 and CRDF No. REC-005.

1. O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisava, T. Funakashi, W. Utsumi, T. Irifune, K. Kuroda, T. Kikegawa, *Phys. Rev.* **B63**, 174108 (2001).
2. J.M. Leger, P.E. Tomaszewski, A. Atouf, A.S. Pereira, *Phys. Rev.* **B47**, 14075 (1993).
3. E.N. Yakovlev, B.W. Vinogradov, G.N. Stepanov, Yu. Timofeev, *Rev. Phys. Chem. Japan* **50**, 243 (1980).
4. A.N. Babushkin, *High Pressure Research* **6**, 349 (1992).
5. A.N. Babushkin, Y.A. Kandrina, O.L. Kobeleva, S.N. Schkerin, Y.Y. Volkova, in: *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, H.D. Hochheimer, B. Kuchta, P.K. Dorhout, J.L. Yarger (eds.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht–New York–London (2001), p. 131.
6. S. Desgreniers, K. Lagarec, *Phys. Rev.* **B59**, 8467 (1999).

PACS: 81.30.Kf, 81.40.Vw

В.Ф. Бритун¹, А.В. Курдюмов¹, И.А. Петруша²

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАГРУЖЕНИЯ
НА ПРЯМЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В НИТРИДЕ БОРА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины
03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3
E-mail: dep.20@ipms.kiev.ua

²Институт сверхтвердых материалов НАН Украины
04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2

Статья поступила в редакцию 28 марта 2003 года

Проведено сравнительное исследование прямых фазовых превращений графитоподобных модификаций нитрида бора (BN_z и BN_p) в условиях гидро- и негидростатического сжатия. Давление во всех экспериментах составляло 7.7 GPa, температура изменялась от 200 до 2500 °C. Исходные образцы представляли собой высокотекстурированные поликристаллические пластины BN, полученные методом химического осаждения из газовой фазы. Показано, что отклонение от гидростатических условий сжатия смещает кривые превращения в сторону более низких температур, причем этот эффект особенно сильно проявляется в случае превращений BN_z . Полученные результаты согласуются со сравнительными оценками «механического вклада» в движущие силы превращений для бездиффузионных механизмов гофрировки и продольного изгиба при наличии компоненты одноосного сжатия.

О существенном влиянии условий нагружения на развитие фазовых превращений слоистых структур при высоких давлениях сообщалось неоднократно. Так, например, ромбоэдрическая графитоподобная модификация (BN_p) в условиях гидростатического сжатия при 20 °C необратимо превращается в плотную алмазоподобную фазу только при давлении выше 50 GPa [1], хотя *in situ* образование этой фазы наблюдалось при давлении ~ 8 GPa; плотная фаза была идентифицирована как кубическая сфалеритная (BN_{cf}). При сжатии BN_p в негидростатических условиях необратимое превращение в плотную фазу фиксировалось при давлении около 7 GPa [2], причем в этом случае образовывался вюрцитный нитрид бора (BN_v). Существенные различия в протекании превращений при различных условиях сжатия обнаружены и для графита [3].

Заметим, однако, что экспериментальные данные, демонстрирующие за-

висимость развития превращений от особенностей сжатия, получены на различных установках (в различных камерах высокого давления) и с использованием исходных фаз с различной степенью дефектности, которая, как правило, не принималась во внимание. Вместе с тем, степень трехмерной упорядоченности исходной структуры играет определяющую роль при развитии бездиффузионных превращений (а именно такие превращения должны давать основной вклад в выход плотных фаз при протекании фазового перехода в условиях сравнительно невысоких температур). Отметим также, что многие сравнительные эксперименты проводились с использованием алмазных наковален. В этих случаях размеры образцов очень малы (диаметр обычно не превышает 300 μm , а толщина – 20 μm), что не позволяет осуществить детальные структурные исследования объектов и точно фиксировать начальные этапы превращений.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования прямых фазовых превращений различных графитоподобных модификаций нитрида бора в одинаковых условиях при гидро- и негидростатическом сжатии. В качестве исходных образцов использовали пиролитический графитоподобный BN гексагональной и ромбоэдрической модификаций. BN_Γ получали из пиролитического BN_ρ при температуре 2500°C под давлением 3 GPa. Образцы для сжатия имели форму дисков диаметром 5 mm и толщиной 1.5 mm. Превращения графитоподобных фаз ($\text{BN}_{\Gamma\rho}$) в плотные алмазоподобные модификации ($\text{BN}_{\text{пл}}$) осуществляли в аппарате типа «белт» при давлении 7.7 GPa и температурах от 200 до 2500°C. Сжатию подвергали одновременно оба вида исходных образцов, которые располагали в камере высокого давления (осью текстуры образца параллельно оси сжатия). В качестве передающей давление среды (ПДС) использовали NaCl для создания квазигидростатических условий сжатия до температуры плавления соли и гидростатических условий при температурах выше температуры плавления ($T_{\text{пл}} \approx 1600^\circ\text{C}$ при 7.7 GPa). В случае использования спрессованного BN_Γ в качестве ПДС специфика сжимающего действия заключалась в возникновении компоненты осевого сжатия, т.е. отклонения от квазигидростатических условий. Время изотермической выдержки при температурах до 1400°C составляло 10 min; для экспериментов при более высоких температурах использовали двухступенчатый нагрев с выдержками по 5 min при 1400°C и при конечной температуре. Структуру исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр HZG-4) и просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ПЭМ-У). Изучение текстуры проводили по методике [4].

Структурные исследования исходных образцов показали, что для них характерна неограниченная осевая текстура (ось текстуры [001] перпендикулярна поверхности диска) с малым рассеянием. Текстурограммы исходных BN_Γ и BN_ρ приведены на рис. 1. Степень трехмерной упорядоченности γ , определенная по методике [5], для BN_Γ была близка 1, т.е. в структуре практически отсутствовали турбостратные дефекты упаковки, а для BN_ρ $\gamma \approx 0.85$. Благодаря высокой степени упорядоченности исходных структур, превращения BN_ρ и BN_Γ в $\text{BN}_{\text{пл}}$ осуществлялись по бездиффузионным меха-

низмам, что привело к формированию текстуры образовавшихся плотных фаз с закономерной ориентировкой по отношению к исходным фазам. Подробно эти ориентировки и связанные с ними механизмы превращений описаны в работах [2,4]. Здесь лишь отметим, что превращение $BN_{\Gamma} \rightarrow BN_{\text{в}}$ протекает по механизму гофрировки слоев с ориентировкой $(001)_{\text{в}} \parallel (001)_{\Gamma}$, а превращение $BN_{\text{р}} \rightarrow BN_{\text{в}}$ – по механизму продольного изгиба слоев, для которого характерно соотношение $(001)_{\text{в}} \parallel (101)_{\Gamma}$. Превращения $BN_{\text{в}} \rightarrow BN_{\text{сф}}$ в обоих случаях протекают одинаково (путем послойной перестройки), что приводит к различным ориентировкам кубической фазы в текстурированных образцах, полученных из BN_{Γ} и $BN_{\text{р}}$.

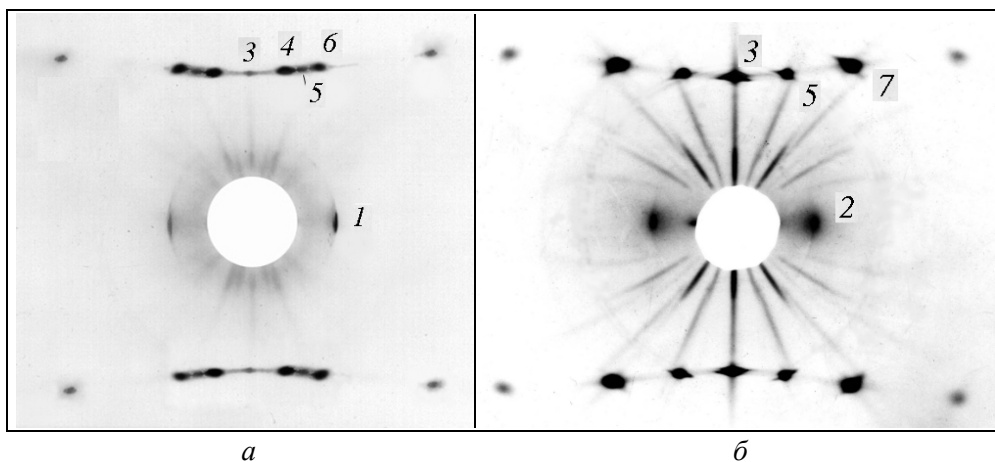


Рис. 1. Рентгеновские текстурogramмы исходных образцов: *а* – $BN_{\text{р}}$, *б* – BN_{Γ} . Съемка на просвет, ось $[001]$ перпендикулярна первичному пучку; 1 – $003_{\text{р}}$, 2 – 002_{Γ} , 3 – 100_{Γ} , 4 – $101_{\text{р}}$, 5 – 101_{Γ} , 6 – $012_{\text{р}}$, 7 – 102_{Γ}

Ввиду текстуры образцов на дифрактограммах присутствовали отражения только от тех плоскостей, которые оказались перпендикулярными оси текстуры. При проведении фазового анализа по таким рентгенограммам вводили допущение, что степень текстуры различных фаз одинакова, т.е. отражающие способности плоскостей Q равны значениям Q для нетекстурированного поликристалла [6], поделенным на соответствующий фактор повторяемости. При анализе превращений $BN_{\text{р}}$ использовали линии $003_{\text{р}}$, $100_{\text{в}}$ и $111_{\text{сф}}$, а при анализе превращений BN_{Γ} – линию 004_{Γ} и «смешанную» линию от плотных фаз $002_{\text{в}} + 111_{\text{сф}}$ (из-за текстуры другие линии $BN_{\text{пл}}$ на дифрактограммах отсутствуют или значительно ослаблены). Использование «смешанной» линии давало возможность определить суммарное количество $BN_{\text{в}}$ и $BN_{\text{сф}}$, но не позволяло определить их соотношение.

На рис. 2 представлены температурные зависимости степени превращения $BN_{\text{р}}$ и BN_{Γ} в плотные фазы. Из приведенных данных видно, что отклонение от гидростатических условий сжатия смещает кривые превращения в сторону более низких температур. Так, при 1600°C в условиях гидростатики степень

перехода BN_Γ не превышала 5%, тогда как в негидростатических условиях сжатия она составила более 90%. Вторая особенность превращений $\text{BN}_{\Gamma\text{p}} \rightarrow \text{BN}_{\text{пл}}$, которую можно видеть на рисунке, состоит в том, что при обоих видах нагружения BN_p испытывает превращение при более низких температурах, чем BN_Γ (можно полагать, что если бы исходный BN_p имел такую же степень упорядоченности структуры, как BN_Γ , этот эффект проявился бы еще сильнее).

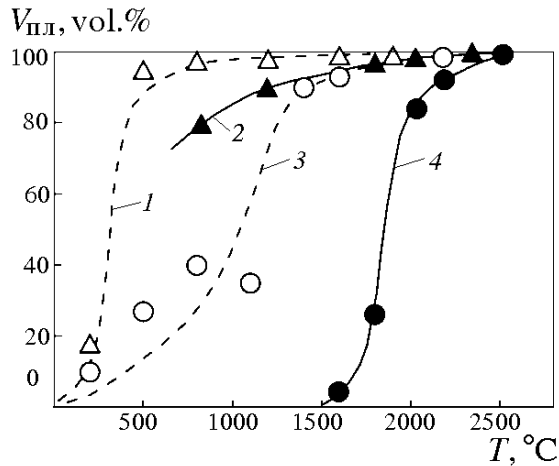


Рис. 2. Температурные зависимости степени превращения BN_p (кривые 1 и 2) и BN_Γ (кривые 3 и 4) в плотные фазы при 7.7 ГПа в условиях гидро- (сплошные линии, заштрихованные значки) и негидростатики (штриховые линии, значки без штриховки)

Рассмотрим возможные причины наблюдаемых закономерностей превращений с учетом их механизмов. Известно, что на развитие бездиффузионных превращений существенное влияние должен оказывать характер внешних напряжений [7,8]. Это учитывается введением в выражение величины A (механической движущей силы) для изменения термодинамического потенциала системы (на единицу объема) при превращении:

$$\Delta G(f_\beta^0 - f_\alpha^0) + A + E_e. \quad (1)$$

Здесь $(f_\beta^0 - f_\alpha^0)$ – разность удельных свободных энергий фаз при нормальном давлении; E_e – удельная упругая энергия, возникающая из-за различия решеток исходной и образующейся фаз;

$$A = A_1 + A_2 = -\varepsilon_{ij}^0 \sigma_{ij} - \frac{1}{2} \sigma_{ij} \Delta S_{ijkl} \sigma_{kl}. \quad (2)$$

В (2) первое слагаемое пропорционально работе внешних сил по деформации решетки на величину ε_{ij}^0 (характеристическая деформация превращения [7]), а второе слагаемое равно разности удельных упругих энергий фаз, находящихся под воздействием внешнего поля напряжений, задаваемого тензором σ_{ij} ; ΔS_{ijkl} – разность упругих податливостей фаз. Поскольку $(f_\beta^0 - f_\alpha^0)$ не зависит от условий нагружения, различия в движущих силах превращений

ΔG при гидро- и негидростатическом сжатии определяются величинами A и E . Оценим эти величины для превращений BN_Γ и BN_ρ в вюрцитную фазу при различных условиях нагружения.

Запишем характеристические деформации ε_{ij}^0 в системе координат, связанных с исходной фазой: $x_1 \parallel [100]$, $x_2 \parallel [210]$, $x_3 \parallel [001]$. Для превращения $\text{BN}_\Gamma \rightarrow \text{BN}_\text{в}$ компоненты тензора представим в виде таблицы:

$$\varepsilon_{ij}^0 = \begin{vmatrix} +0.018 & 0 & 0 \\ 0 & +0.018 & 0 \\ 0 & 0 & -0.365 \end{vmatrix}.$$

Для превращения $\text{BN}_\rho \rightarrow \text{BN}_\text{в}$ (модель сдвига по плоскостям (101)):

$$\varepsilon_{ij}^0 = \begin{vmatrix} +0.018 & 0 & 0 \\ 0 & -0.0056 & -0.105 \\ 0 & -0.105 & -0.354 \end{vmatrix}.$$

Поскольку для BN_Γ в литературе нет данных об S_{ijkl} , примем, что эти величины у нитрида бора такие же, как у графита [9].

Величину упругой энергии E_e определяли по формулам [10]:

$$E_e(V) = \frac{\mu V^\beta}{(1-\nu)} \left\{ \frac{2(1+\nu)}{9} \Delta^2 \right\}, \quad (3)$$

$$E_e(s) = \mu V^\beta \left(\frac{y}{R} \right) s^2, \quad (4)$$

где $E_e(V)$ и $E_e(s)$ – упругие энергии несоответствия, связанные с объемным эффектом превращения и с наличием сдвиговой компоненты ε_{32} соответственно. В формуле (3) Δ – относительное изменение объема, μ – модуль сдвига матричной фазы, ν – коэффициент Пуассона. За величину μ взята постоянная C_{44} (минимальное табличное значение) [11]. При этом учитывали зависимость C_{44} от давления: $C_{44} = C_{44}^0 + 1.6p$ (p – давление в ГПа). В формуле (4) коэффициент формы y/R (где y – толщина зародыша, R – его радиус) принят равным единице (что близко значениям, наблюдаемым экспериментально у наиболее мелких кристаллов плотной фазы).

В таблице приведены оценки $A + E$ для превращений BN_Γ и BN_ρ в вюрцитный BN при различных условиях сжатия. Сравним вначале превращения различных исходных модификаций при гидростатических условиях. Из таблицы видно, что термодинамически более выгодным является превращение BN_Γ , однако эксперимент показывает более легкое превращение BN_ρ (см. рис. 2). Такой эффект можно объяснить кинетическими особенностями превращений: переход $\text{BN}_\rho \rightarrow \text{BN}_\text{в}$ протекает по механизму продольного изгиба, и барьер образования зародыша при этом согласно [12] ниже, чем для пере-

хода $\text{BN}_\Gamma \rightarrow \text{BN}_\text{в}$, протекающего по механизму гофрировки. Заметим, что различие удельных свободных энергий BN_Γ и $\text{BN}_\text{р}$ мало ($\sim 0.2 \text{ kJ/mol}$ [13]) и его учет не изменит соотношения движущих сил для рассматриваемых превращений.

Таблица
Механическая часть движущей силы превращений $|A + E| \text{ (kJ/mol)}$

Превращение	Варианты нагружения*			
	1	2	3	4
$\text{BN}_\Gamma \rightarrow \text{BN}_\text{в}$	6.4	6.4	7.4	7.4
$\text{BN}_\text{р} \rightarrow \text{BN}_\text{в}$	6.1	7.1	7.1	8.1

*При расчетах величины A были рассмотрены следующие варианты нагружения: 1 – гидростатическое сжатие ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = 8 \text{ GPa}$); 2 – сочетание гидростатики и сдвига ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = 8 \text{ GPa}$, $\sigma_{32} = 1 \text{ GPa}$); 3 – сочетание гидростатической компоненты с осевой вдоль [001] ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 8 \text{ GPa}$, $\sigma_{33} = 9 \text{ GPa}$); 4 – сочетание гидростатической компоненты со сдвигом и осевой компонентой вдоль [001] ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 8 \text{ GPa}$, $\sigma_{33} = 9 \text{ GPa}$, $\sigma_{32} = 1 \text{ GPa}$).

Сравним теперь превращения при гидро- и негидростатических условиях. Видно, что отклонения от гидростатики повышают движущую силу превращения. При этом для превращений ромбоэдрической модификации увеличение движущей силы может обеспечиваться как наличием компонент σ_{32} , так и добавками к σ_{33} , а увеличение движущей силы для превращения гексагональной модификации возможно только за счет компоненты одноосного сжатия. Наконец, следует отметить, что отклонения от гидростатики могут способствовать пластической деформации на межфазных границах и вызывать более легкий срыв когерентной связи фаз. Это, в свою очередь, может приводить к устранению возможности обратного превращения и, как следствие, к увеличению выхода плотных фаз.

Проведенные расчеты движущих сил выполнены для монокристаллических объектов, находящихся под воздействием высокого давления. В поликристалле (или порошке) только часть зерен ориентирована благоприятно относительно внешнего воздействия, и только для этой части зерен будет наблюдаться эффект возрастания движущей силы. В нашем случае использовался высокотекстурированный поликристалл, в котором практически все зерна ориентированы благоприятно относительно оси сжатия. Именно поэтому наблюдался значительный эффект ускорения превращения.

Результаты проведенных исследований показали, что использование высокотекстурированных поликристаллов как исходного сырья для синтеза плотных фаз в сочетании с негидростатическим сжатием позволяет снизить p -, T -параметры синтеза и увеличить степень превращения графитоподобного нитрида бора в плотные модификации.

1. *M. Ueno, K. Hasegawa, R. Oshima et al.*, Phys. Rev. **B45**, 10226 (1992).
2. *A.V. Kurdyumov, V.F. Britun, I.A. Petrusha*, Diamond and Related Materials **5**, 1229 (1996).
3. *В.Д. Бланк, Н.Ф. Боровиков, Н.Р. Серебряная*, Влияние высоких давлений на вещество, ИПМ НАНУ, Киев (1994), с. 10.
4. *В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов, В.Б. Зелявский, И.А. Петруша*, Сверхтвердые материалы № 4, 7 (2001).
5. *А.В. Курдюмов*, Кристаллография **20**, 969 (1975).
6. *А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич*, Фазовые превращения в углероде и нитриде бора, Наукова думка, Киев (1979).
7. *А.Л. Ройтбурд*, ФТТ **25**, № 1, 33 (1983).
8. *В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов*, ФТВД **11**, № 3, 34 (2001).
9. *С.В. Шулепов*, Физика углеграфитовых материалов, Металлургия, Москва (1972).
10. *Дж. Кристиан*, Теория превращений в металлах и сплавах, Т. 1, Мир, Москва (1978).
11. *А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков и др.*, Полиморфные модификации углерода и нитрида бора, Металлургия, Москва (1994).
12. *J.B. Riter*, J. Chem. Phys. **59**, 1538 (1973).
13. *В.М. Даниленко, А.В. Курдюмов, А.В. Мейке*, Порошковая металлургия № 6, 91 (1981).

V.F. Britun, A.V. Kurdyumov, I.A. Petrusha

EFFECT OF LOADING CONDITIONS ON THE DIRECT PHASE TRANSFORMATIONS IN BORON NITRIDE UNDER HIGH PRESSURES

The comparative study of direct phase transformations of boron nitride graphite-like modifications (BN_h and BN_r) in the identical conditions of hydro- and nonhydrostatic compression was carried out for the first time. The pressure in all experiments was 7.7 GPa and the temperature was changed from 200 to 2500°C. As the starting samples were used high-textured polycrystalline plates of BN produced by chemical precipitation from gas phase. It was shown that the deviation of compression conditions from hydrostatic ones shifts transformation curves to lower temperatures and this effect becomes more prominent for BN_h transformations. The results obtained are in agreement with comparative evaluation of «mechanical part» of transformation driving forces for diffusionless mechanisms of puckering and buckling when uniaxial component exists.

Fig. 1. X-ray texture photographs of starting samples: $a - \text{BN}_r$, $\acute{a} - \text{BN}_h$ Transmission microscopy, axis $[001]$ is normal to primary beam; $1 - 003_r$, $2 - 002_h$, $3 - 100_h$, $4 - 101_r$, $5 - 101_h$, $6 - 012_r$, $7 - 102_h$

Fig. 2. Effect of temperature on degree of BN_r ($1, 2$) and BN_h ($3, 4$) transformation into dense phases at 7.7 GPa for hydrostatic (solid lines, shaded symbols) and nonhydrostatic (dash lines, symbols with no shading) conditions

PACS: 61.46, 74.25.Na

Г.Г. Левченко¹, Э.Е. Зубов¹, А.В. Шевчук¹,
A.B. Gaspar², J.A. Real²

КВАНТОВОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ В МОЛЕКУЛЯРНОМ КЛАСТЕРЕ $\text{Mn}_{12}^{\text{ac}}$ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

²Institut de Ciència Molecular /Departament de Química Inorgànica, Universitat de València
Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

Статья поступила в редакцию 16 января 2003 года

Изучено явление квантового туннелирования намагниченности в соединении $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$. Исследования проводились с точки зрения изучения влияния давления на поведение намагниченности при температурах ниже температуры блокировки в режимах field cooling (FC) и zero field cooling (ZFC). В эксперименте были измерены температурные и полевые зависимости намагниченности в интервале температур 300–2 К и магнитных полей 0–5 Т. Показано, что на кривых намагничивания наблюдаются скачки, связанные с туннелированием. Эти скачки отчетливо проявляются как при нулевом, так и при отличном от нуля давлениях. В рамках модели, учитывающей спин-фононную связь и поперечное магнитное поле, проведена оценка микроскопических параметров взаимодействия. Получено качественное и количественное согласие результатов теории и эксперимента.

Квантовое туннелирование намагниченности является предметом пристального внимания с 1980 г., когда оно было предсказано теоретически [1–3]. Данный вопрос представляет интерес с точки зрения установления границ проявления применимости квантового подхода при переходе от микро- к макроскопическим объектам. В этом плане актуально изучение явления туннелирования в высокоспиновых молекулах, в частном случае в соединении $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$, часто в литературе называемом Mn_{12} [4–12].

Эти исследования интересны по структурным соображениям (молекула имеет тетрагональную симметрию с параметрами $a = 17.3 \text{ \AA}$ и $c = 12.39 \text{ \AA}$ и является как бы мостом между атомным и мезоскопическим масштабами), а также с точки зрения магнетизма. Молекула содержит двенадцать атомов Mn, из которых четыре иона Mn^{4+} ($S = 3/2$) находятся в центре тетраэдра, окруженного восемью ионами Mn^{3+} ($S = 2$). Кислородные мосты обеспечивают косвенный обмен между ионами Mn тем, что в молекуле они упорядочиваются ферромагнитно – спины четырех ионов Mn^{4+} направлены противоположно

ориентации спинов восьми ионов Mn^{3+} так, что суммарный спин в основном состоянии равен десяти ($S = 10$). Молекула ведет себя как одиночный объект, имеющий спин 10.

В работах [5–10] было показано, что монокристаллы Mn_{12} проявляют суперпарамагнитное поведение, обладают большой магнетокристаллической анизотропией и имеют температуру блокировки ~ 3 К. Ниже этой температуры Mn_{12} обладает довольно широким гистерезисом в магнитном поле [5,10,11]. Причем на кривых намагничивания наблюдаются скачки с расстоянием между ними $\Delta U = D/g\mu_B \sim 0.44$ Т. Авторы [5,10,11] связывают эти скачки с температурно-ассистированным квантовым туннелированием между S_m - и S_{m+n} -состояниями через барьер одноионной анизотропии (ОА). И хотя в общих чертах физически картина поведения Mn_{12} при изменении температуры и магнитного поля ясна, все же, на наш взгляд, представляет интерес изучение влияния давления на это поведение. Этот интерес вызван выяснением как возможности управления давлением квантового туннелирования, так и влияния сжатия на релаксационные процессы.

Образец был изготовлен по традиционной методике [13]. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов размером до 10 μm показал их идентичность с кристаллами, полученными ранее [13]. В эксперименте измеряли температурные и полевые зависимости намагниченности с использованием SQUID-магнетометра в диапазоне температур 300–2 К и магнитных полей 0–5 Т. Давление создавали в специально сконструированной для этих измерений камере высокого давления (КВД), позволившей получить давление до 10 kbar при гелиевых температурах. Передающей давление средой в камере было силиконовое масло, а камера имела конструкцию типа цилиндр–поршень.

Монокристаллики Mn_{12} упаковывали в специально изготовленную капсулу, которую помещали в КВД, заполненную силиконовым маслом. При комнатной температуре включали магнитное поле величиной 5 Т и температуру опускали до 20–30 К. Затем поле уменьшали до нуля, после чего измерения проводили при режимах FC и ZFC. Поле 5 Т выстраивало легкую ось кристаллов вдоль оси соленоида, а замерзшее силиконовое масло удерживало их в этой ориентации.

На рис. 1 представлены полевые зависимости намагниченности образца, измеренной при $P \sim 1$ bar и 9.5 kbar. Видно, что ступеньки, связанные с туннелированием, отчетливо проявляются и при отличном от нуля давлении. Последний скачок на кривой $M(H)$ при $P = 9.5$ kbar выражен очень слабо.

Из рис. 2, где приведены гистерезисные кривые при $P = 1$ bar; 5.8 и 8.5 kbar, видно, что с увеличением давления петля гистерезиса уменьшается, а ступеньки проявляются также отчетливо.

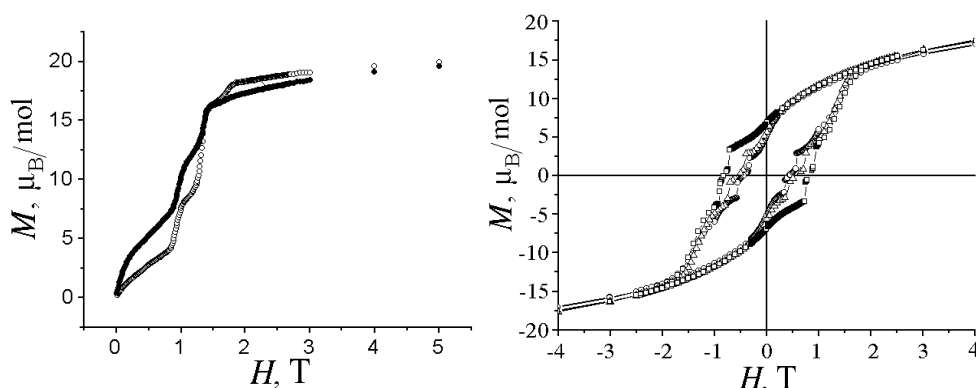


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности образца при давлениях $P = 1$ bar (○) и 9.5 kbar (●)

Рис. 2. Кривые намагниченности Mn_{12} как функция магнитного поля при $T = 2$ К и давлениях $P = 1$ bar (□), 5.8 kbar (Δ) и 8.2 kbar (○)

Как известно [14,15], квантовая теория термодинамического поведения магнитного кластера с ОА в поле предсказывает, что поворот намагниченностей кластеров, ориентированных противоположно направлению внешнего поля, может происходить скачком в отличие от непрерывного классического поведения.

Действительно, спиновый гамильтониан молекулы можно записать в виде:

$$H = -DS_z^2 - \mu_B g(H_z S_z + H_x S_x), \quad (1)$$

где D – параметр ОА; H_z , H_x – компоненты внешнего магнитного и дипольного полей на осях z и x соответственно. При этом предполагается, что $H_x \ll H_z$. Если пренебречь H_x , то видно, что в полях $H = H_k = kD$ (где k – целые числа) реализуются пересечения уровней ϵ_m и $\epsilon_{m'}$ с квантовыми числами $m' = -m - k$ и $m < 0$ для двух потенциальных ям с магнитными моментами соответственно вдоль и противоположно направлению магнитного поля. С ростом температуры преодоление потенциального барьера для спинов противоположной ориентации осуществляется за счет теплового возбуждения, сопровождающегося одно- и двухфононными процессами поглощения и эмиссии.

Наличие потенциального барьера между двумя устойчивыми состояниями магнитного момента приводит к появлению сильных релаксационных эффектов в температурном и полевом поведении намагниченности. В классическом случае Неель [16] показал, что для супермагнитных частиц время релаксации подчиняется закону Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U}{k_0 T}, \quad (2)$$

где $U = DS^2$ – высота потенциального барьера; τ_0^{-1} – характерная частота прецессии магнитного момента в поле, которая в данной работе полагалась равной $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. На основе (2) легко найти температуру T_B блокировки маг-

нитного момента частицы, ниже которой время измерения t в эксперименте становится соизмеримым с τ :

$$T_B = \frac{DS^2}{k_B \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)}. \quad (3)$$

Экспериментальные значения $T_B \approx 3.2$ К (рис. 3), $D/k_B = 0.69$ К [17] и время эксперимента $t \approx 22$ s. Тогда из (3) получаем величину $\tau_0 = 10^{-8}$ s.

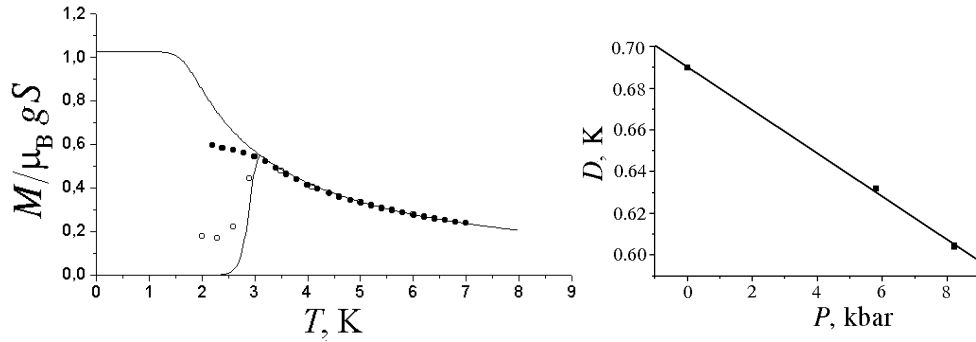


Рис. 3. Теоретические (линии) и экспериментальные (точки) температурные зависимости намагниченности при режимах FC (●) и ZFC (○)

Рис. 4. Зависимость параметра ОА от давления

Оценим величину коэрцитивной силы. Ниже температуры T_B это поле определяется по формуле [18]:

$$H_{\text{coer}}(T) = H_{\text{coer}}(0) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} \right) K. \quad (4)$$

При $T = 0$ коэрцитивная сила $H_{\text{coer}}(0) = 2U / M = 2DS / \mu_B g = 2H_A$, где $M = \mu_B g S$ – магнитный момент молекулы, $H_A = DS / \mu_B g$ – поле анизотропии. Коэффициент K в (4) учитывает хаотичность в распределении по направлениям магнитных моментов молекул даже в сильных магнитных полях. Это определяет различие в величинах полей насыщения и коэрцитивной силы. Можно показать, что если полярные оси магнитных моментов направлены случайным образом, то $K = 0.5$. Используя (2) при $t = \tau = 22$ s, легко найти

$$H_{\text{coer}}(0) = \frac{43k_B T_B}{M}. \quad (5)$$

Подставляя в (5) экспериментальное значение T_B , получаем величину поля насыщения $H_{\text{sat}} = H_{\text{coer}}(0) \approx 102$ kOe.

С другой стороны, зная величину D , имеем значение $H_A = 51$ kOe, т.е. в 2 раза меньше, чем H_{sat} . Это согласуется с экспериментом с учетом соотноше-

ния между H_A и H_{sat} .

Теперь можно построить барическую зависимость константы D . Действительно, из эксперимента находим величины коэрцитивной силы при различных давлениях в предположении, что K не меняется (см. рис. 1). Подставляя эти значения в (4), с учетом (5) находим $T_B(P)$, а затем, используя (3), определяем $D(P)$. На рис. 4 представлена полученная барическая зависимость константы ОА, которая имеет достаточно хороший линейный характер. Видно, что с ростом давления ОА уменьшается.

Наличие слабой дипольной компоненты H_x эффективного поля, перпендикулярной оси анизотропии, приводит к смешиванию резонансных состояний m и m' , и вероятность изменения неустойчивого состояния m в устойчивое по полю m' резко возрастает. Вид уравнений для заселенностей уровней в двух потенциальных ямах аналогичен классическому. Только теперь он охватывает конкретно квантовые резонансные уровни m и m' .

Для определения соотношения числа спинов в двух ямах необходимо провести суммирование заселенностей по всем квантовым уровням в каждой яме. Квантовомеханическое обобщение теории Нееля с учетом однофононного и рамановского рассеяний на магнитном моменте позволяет установить [19] отличительные особенности обратного времени релаксации Γ . В полях, сравнимых с величиной межуровневого интервала в спектре магнитного состояния иона, происходит резкое уменьшение Γ , связанное с резонансным излучением фонона магнитным поглощением. Однако квантовое туннелирование приводит к обратному эффекту – резкому увеличению скорости релаксации.

Таким образом, скорость релаксации в магнитном поле осциллирует с максимумами в полях $H_k = kD$ (где $k = 0, \dots, s$). Даже в поле $H = 0$ мы имеем достаточно большую скорость релаксации, что объясняет экспериментально наблюдаемый достаточно быстрый рост намагниченности в слабых полях в отличие от классического аналога, когда блокировка магнитного момента происходит уже в слабых полях $H \ll D$ и мы имеем медленный рост намагниченности. Это экспериментально подтверждает уменьшение величины анизотропии за счет всестороннего сжатия. Кроме того, очевидно, что увеличение начального наклона кривой $M(H)$ также связано и с ростом скорости релаксации за счет уменьшения высоты потенциального барьера U .

Для построения теоретических зависимостей $M(H)$ предварительно рассчитывали скорость релаксации Γ с учетом туннельных эффектов. Скорость изменения магнитного поля равнялась примерно 1 Gs/s. Это задавало интервал времени $\Delta t = 137.5$ s, в начале которого изменялось внешнее поле, и на который разбивался весь временной интервал эксперимента. На каждом отрезке Δt_i задавали начальные условия согласно релаксации n_i к своему равновесному значению.

На рис. 5 представлены результаты расчета неравновесного среднего магнитного момента молекулы в единицах $\mu_B g S$ при температуре $T = 2$ К. Предполагалось, что дипольное поле H_x зависит от величины внешнего поля H .

Ниже и выше 10 kGs мы брали значения $\mu_B g H_x / k_B$, равные соответственно 0.035 и 0.001. Из рисунка видно хорошее качественное и количественное соответствие теории и эксперимента. Подобным образом построены теоретические температурные зависимости равновесного (FC) и неравновесного (ZFC) магнитных моментов молекулы (см. рис. 3) в поле $H = 100$ Oe. При этом использованы найденные выше значения параметров H_{sat} , D и τ с учетом эффектов туннелирования. Получено довольно хорошее согласие теории и эксперимента при выборе коэффициента $K = 0.6$. Из рисунка следует, что расчетный максимум намагниченности соответствует температуре блокировки $T_B \sim 3$ K.

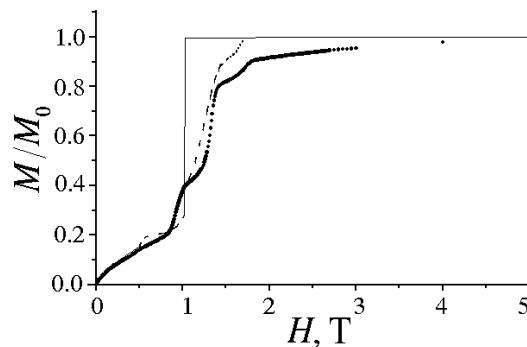


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные (при $D = 0.69$ K) зависимости намагниченности Mn_{12} от магнитного поля при $T = 2$ K; $P = 1$ bar; $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ s; M_0 – намагниченность насыщения: • – эксперимент; сплошная линия – при $H_x = 0.035$ K, пунктирная – $H_x = 0.001$ K

Итак, результатом работы является исследование влияния давления на квантовое туннелирование магнитного момента в Mn_{12} . Показано, что давление приводит к уменьшению петли гистерезиса и к смещению кривой намагничивания в область меньших магнитных полей. Проведенное теоретическое рассмотрение на основе учета спин-фононной связи позволяет объяснить наблюдаемые явления уменьшением ОА и поперечного поля H_x под давлением.

1. E.M. Chudnovsky, L. Gunther, Phys. Rev. Lett. **60**, 661 (1988).
2. M.ENZ, R. Schilling, J. Phys. **C19**, 1765 (1986).
3. J.L. van Hemmen, A. Sütö, Europhys. Lett. **1**, 481 (1986); Physica **B141**, 37 (1986).
4. B. Barbara, W. Wernsdorfer, L.C. Sampaio, J.G. Park, C. Paulsen, M.A. Novak, R. Ferré, D. Mailly, R. Sessoli, A. Caneschi, K. Hasselbach, A. Benoit, L. Thomas, J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 1825 (1995).
5. C. Paulsen, J.-G. Park, in: Quantum Tunneling of Magnetization, L. Gunther, B. Barbara (eds.), Kluwer, Dordrecht (1995), p. 189.
6. C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, J. Magn. Magn. Mater. **140–**

- 144, 379 (1995).
7. M.A. Novak, R. Sessoli, in: Quantum Tunneling of Magnetization, L. Gunther, B. Barbara (eds.), Kluwer, Dordrecht (1995), p. 171.
8. A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.L. Barra, L.C. Brunel, M. Guillot, J. Am. Chem. Soc. **113**, 5873 (1991).
9. R. Sessoli, H.-L. Tsai, A.R. Schake, S. Wang, J.B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D.N. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. **115**, 1804 (1993).
10. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, Nature **365**, 141 (1993).
11. C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 1891 (1995).
12. M.A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Magn. Magn. Mater. **146**, 211 (1995).
13. T. Lis, Acta Cryst. **B36**, 2042 (1980).
14. J.L. Hemmen, A. Sütö, Europhys. Lett. **1**, 481 (1986).
15. D.A. Garanin, E.M. Chudkovsky, Phys. Rev. **B56**, 11102 (1997).
16. L. Neel, Compt. rend. **228**, 664 (1949).
17. F. Luis, J. Bartolome, J.F. Fernandez, PRB **57**, 505 (1998).
18. C.P. Bean, J.D. Livingston, J. Appl. Phys. **30**, 120S (1959).
19. F. Hartman-Boutron, P. Politi, J. Villain, Int. J. Mod. Phys. **10**, 2577 (1996).

G.G. Levchenko, E.Ye. Zubov, A.V. Shevchuk, A.B. Gaspar, J.A. Real

QUANTUM TUNNELING OF MAGNETIZATION IN HIGH-SPIN $\text{Mn}_{12}^{\text{ac}}$ MOLECULAR CLUSTER UNDER PRESSURE

A phenomenon of quantum tunneling of magnetization in compound $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ has been studied. Researches were carried out from the point of view of studying the pressure influence on magnetization behavior at temperatures below blocking temperature in two modes: field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC). In experiment, the temperature and field dependencies of magnetization in the temperature (300–2 K) and magnetic field (0–5 T) ranges were measured. It was shown that the steps connected with the tunneling were presented in magnetization curves. These steps are clearly shown at zero and nonzero pressure. Microscopic parameters of interaction were estimated in the framework of the model taking into account the spin-phonon coupling and a cross magnetic field. The qualitative and quantitative agreement of theoretical and experimental results was obtained.

Fig. 1. The field dependencies of magnetization at pressure $P = 1$ bar (o) and 9.5 kbar (●)

Fig. 2. Magnetization loops of Mn_{12} as a function of magnetic field at $T = 2$ K under pressures $P = 1$ bar (□), 5.8 kbar (Δ) and 8.2 kbar (o)

Fig. 3. Theoretical (lines) and experimental (dots) temperature dependencies of magnetization at FC (●) and ZFC (○) modes

Fig. 4. Dependence of single-ion anisotropy parameter on pressure

Fig. 5. Experimental and calculated for $D = 0.69$ K magnetization of Mn_{12} as a function of magnetic field at $T = 2$ K; $P = 1$ bar; $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ s; M_0 – saturation magnetization:
● – experiment; solid line for $H_x = 0.035$ K, dotted line for $H_x = 0.001$ K

PACS: 62.20.Fe

M.M. Myshlyayev

THE EFFECT OF NONEQUILIBRIUM STRUCTURE STATE
ON THE CREEP AND SUPERPLASTIC BEHAVIOUR OF MATERIALS

Institute of Solid State Physics RAS
142432 Chernogolovka, Russia

Fax 7 096 5249701, myshlyae@issp.ac.ru

Baikov Institute of Metallurgy and Material Science
49 Leninsky Prospekt, 119991 Moscow, Russia

Mechanical behaviour at creep and superplasticity of large-grain and monocrystalline aluminum under torsion, large-grain molybdenum, fine-grain zinc alloy and amorphous cobalt alloy under tension are discussed from unified positions. It is shown that realization of their superplasticity requires fulfilment of structure-kinetic principle.

Introduction

At present the investigators pay still more attention to the nature of superplastic flow of metals and alloys. Usually, the ability of samples to a stable uniform plastic flow to anomalous high ductilities under a uniaxial tension with the constant strain rate is interpreted by superplasticity (SP). Here SP is characterized by a strong dependence of stress σ on strain rate $\dot{\epsilon}$ determined by the parameter $m = d\log\sigma/d\log\dot{\epsilon}$. It is related to the materials with a fine grain with the size of less than 10 μm and grain boundary sliding as the basic deformation mechanism. Often, SP with the mentioned features manifests itself on the materials with phase transformations.

However, lately there have appeared a lot of experimental data, showing that the mechanical behaviour typical of SP manifests itself on other different materials as well: large grained polycrystals, monocrystals, amorphous alloys. SP flow was observed at different kinds of deforming tension, torsion and other kinds of testing (deforming with a constant strain rate, creep). The investigation [1–10] can serve as an example.

The available experimental data make it possible to regard SP as an alternative to fracture in the course of deforming, when an optimum kinetic correspondence is reached between the processes resulting in deformation, on the one hand, and preventing from fracture, on the other hand. Under such conditions a stable uniform plastic flow appears as a result of maximum plasticity realization in each local mi-

crovolume of the sample, leading to the intensive delocalization of deformation over the whole sample¹ and, as a result, to the flow to exhausting the sample plasticity as a whole.

The more markedly are expressed the nonequilibrium of the structural or phase state and dynamic activity of structural elements, i.e. carriers of plastic deformation and/or relaxation of stresses, the more vividly the above correspondence and SP flow manifest themselves and the longer they are preserved in the course of deformation. On the whole, proceeding from the above, one can think that in order to realize SP it is necessary to fulfil a principle of structural-kinetic correspondence.

Results and discussion

SP of aluminum and its alloys at torsion² under a constant torque at 450°C illustrates this fact visually. A new stationary stage, i.e. stage of SP flow, which corresponded to the basic deformation of the sample and its high creep rate (Fig. 1) fol-

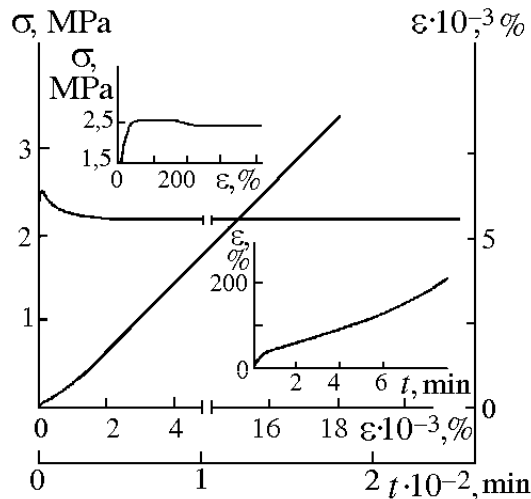


Fig. 1. The creep curve at $\sigma = 2.5$ MPa and the σ - ϵ -diagram at $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $T = 450^\circ\text{C}$. Al was annealed for 3 h at 500°C

lowed the ordinary observed three stages of creep. SP stage vanished and there came usual creep with the deviation from 450°C or decrease of stress. Four stages, adequate to those of creep, also corresponded to the stress-strain diagram at a constant strain rate. During loading and in the primary stage there was formed a structure of cells of approximately $4 \mu\text{m}$ in size with the tangle boundaries of dislocations of the density of more than 10^9 cm^{-2} . During the first steady state stage there were formed thin dense boundaries embracing dozens of cells, and their unstable boundaries were destroyed. At the third stage the process took place

intensively and subgrains were formed³. During these three stages the grains grew

¹ At tension the decrease of the value m corresponds to the increase of the sample tendency to deformation localization, a decrease of a local sample cross-section with the formation of the neck and SP loss. At torsion deformation localization does not change the sample cross-section, the parameter m is unessential for SP.

² Al (99.92%) with the grains of $200 \mu\text{m}$ was mainly investigated. Deformation and stress were referred to the sample surface, recalculating torsion angle and torque in the approach to the ideal-plastic body. The equivalent results are obtained on tube and cylindric samples.

³ In the centre of samples the structure corresponded to small deformations.

up to 600 μm .

The structure of subgrains of about 70 μm in size, misoriented up to 7° and including the structure elements inherent in a different way in the previous stages, corresponded to the SP flow. Subgrains increased with SP deformation and with the decrease of stress or creep rate. Subboundaries and boundaries of the cells were essentially nonequilibrium and dynamic. While observing them in the electron microscope they often changed, turned, migrated and destroyed. If the samples underwent SP flow, the peak of the internal friction at 450°C appeared on them. Hardening of samples under the load resulted in the formation of numerous dislocation loops. The boundaries of the grains were also nonequilibrium and active, sliding over them and their migration were observed. On the surface of samples in grains, over their boundaries and subboundaries there were small cracks, inside the samples there were small voids and cracks. The density of the metal at SP flow decreased. The length of the samples did not affect the ductility value. A stable uniform SP flow along the whole length of the samples was observed.

Temperature deviation from the optimal one and decrease of the deformation rate or stress resulted in the formation of other structures, more intensive decompaction and appearance of deformation localization in the flow process, a decrease in ductility ψ , its dependence on the length of the sample and SP vanishing (Fig. 2). Al alloying also decreased the height and width of the peak ψ . Outside the peak at decreased temperatures the structure consisted of fragments and the samples were fractured due to the nucleation and propagation of cracks. At elevated temperatures subgrains were commensurable with grains, subboundaries were low-angled, fracture occurred due to the nucleation and growth of voids on the subboundaries and grain boundaries.

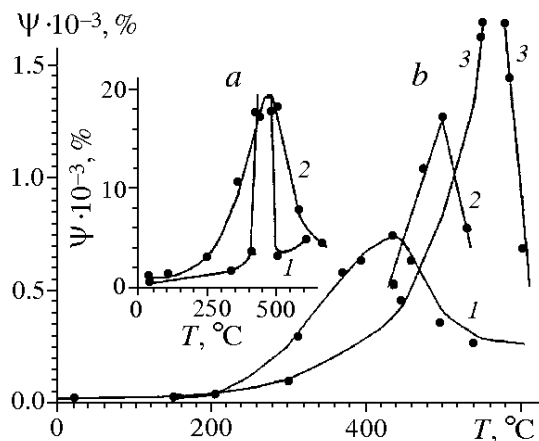


Fig. 2. The temperature dependences of Al ductility: *a* – a single crystal, $\dot{\epsilon} = 0.2 \text{ s}^{-1}$, torsion axis $\langle 100 \rangle$ (1) and a polycrystal, $\dot{\epsilon} = 0.2 \text{ s}^{-1}$ (2); *b* – a polycrystal, tension rate was $8.3 \cdot 10^{-4}$ (1), $1.7 \cdot 10^{-2}$ (2), $1.7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (3)

The analysis has shown that SP flow is due to in-situ dynamic recrystallization at the level of subgrains. It consists in cycle continuously repeated in the course of the flow, including sequentially a generation of dislocations, their interaction and formation of cells, rearrangement of dislocations in their boundaries, destruction and migration of the latter, formation of subboundaries, their reorganization, destruction and migration with the appearance of new volumes free from dislocations where the cycle is repeated, i.e. in a continuous balanced repetition of the processes, occurring at three stages up to SP flow and causing strengthening and

disstrengthening of the metal. The continuity of the cycle stages, their mutual balanced imposing and simultaneous realization in the whole volume of the sample provide a dynamic equilibrium in the structure under the conditions of high non-equilibrium and mobility of all structural elements, especially, dislocation collectives. Migration of grain boundaries and sliding over them make their contribution into polycrystals.

Reaching of the anomalous ψ at SP flow is caused by the fact that under the conditions of high-mobile dynamic structure the dislocation non-diffusion fracture processes, related to cracks (pronounced at $T < 400^\circ\text{C}$), are markedly hindered due to the realization of a great number of degrees of freedom for the relaxation of stresses. Meanwhile, diffusional processes of fracture, related to voids (pronounced at $T > 500^\circ\text{C}$) are not provided kinetically, since diffusion rate is not enough to ensure nucleation and growth of voids on rapidly moving elements of the structure, especially on subboundaries and grain boundaries.

The peak ψ of SP flow manifested itself most vividly for the local elongation in the neck of Al samples at tension and at torsion of Al (99.999%) monocrystals, Fig. 2.

The samples having undergone SP flow and with the nonequilibrium structure, manifested a considerably larger plasticity and a later deformation localization at a room temperature than the ones annealed or deformed under the conditions not corresponding to SP (Table). The values of the local deformations ε_l and their segments in the process of deformation vary relative to the

Table

Dependence of the value of torsional strain, $T = 20^\circ\text{C}$, corresponding to the onset of stable local deformation φ and to fracture ψ for Al (99.92%) samples preannealed for 1 h at 660°C and subjected to torsion to deformation ε at rate $\dot{\varepsilon}$ and temperature T

Preliminary deformation regime							
$T, ^\circ\text{C}$	350	450	600	350	450	600	600
$\dot{\varepsilon}, \text{s}^{-1}$	0.001	0.001	0.001	0.1	0.1	0.1	0
$\varepsilon, \%$	2700	2700	2000	2000	2000	2000	0
Deformation							
$\varphi, \%$	180	500	0	250	600	350	0
$\psi, \%$	600	710	475	670	820	700	595

average value corresponding to the accumulated macroscopic deformation ε , Fig. 3, what contributes to the deformation delocalization over the length of the samples. Stable deviations ε_l of ε and hence deformation localization take place not long before the fracture.

The behaviour ε_l of other samples relative ε was different, Fig. 3. A concentration of the deformation ($\varepsilon_l > \varepsilon$) in some segments and a stable prevention of the deformation ($\varepsilon_l < \varepsilon$) in others were observed implying an early deformation localization.

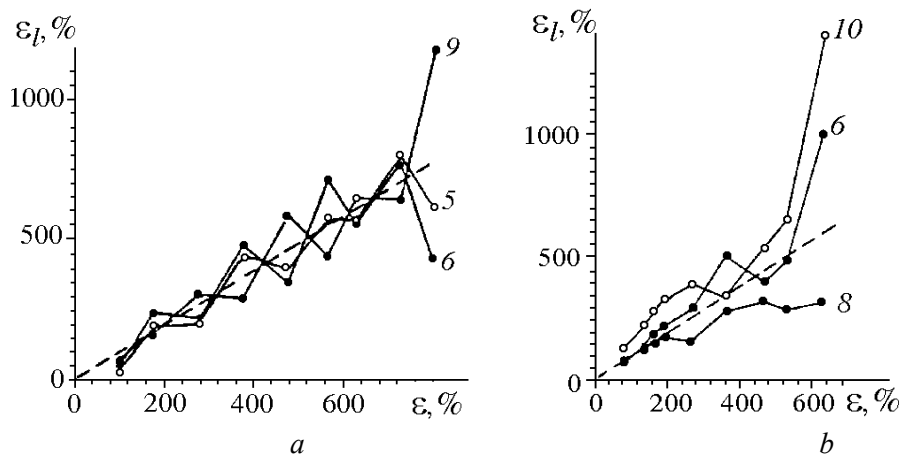


Fig. 3. Local deformations as a function of macroscopic deformation at 20°C and $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ of SP deformed (a) and annealed (b) samples. The figures stand for the number of local regions

A decisive role of the dynamic activity of the nonequilibrium grain boundaries in SP flow realization manifested itself at creep of a fine-grained alloy Zn–0.4 wt.% Al at tension at a room temperature. Its SP flow is determined by the grain boundary sliding (GBS) [11]. A nonequilibrium structure in the samples was created by rolling. By a subsequent aging at 20°C it was transformed into a more equilibrium state.

After rolling at 20 and 150°C in the samples the average size of grains was $D = 0.8$ and $1.2 \text{ }\mu\text{m}$, respectively, and there were spontaneously distributed small particles of the Al phase. At creep the samples showed SP, accumulating large ψ with a high rate, m up to 0.43, Fig. 4. An intensive GBS, migration of boundaries, a considerable growth of grains, absence of dislocations in grain boundaries, dislocation substructure and gliding lines in grains were typical of their creep. Dislocations moved easily in grains and were accepted by their boundaries. Grain boundary diffusion in zinc controlled SP flow. It stopped when a growth of grains stopped. However, at high stresses there were 10^9 cm^{-2} dislocations in grains. They were observed in the grain boundaries, grain growth intensity decreased.

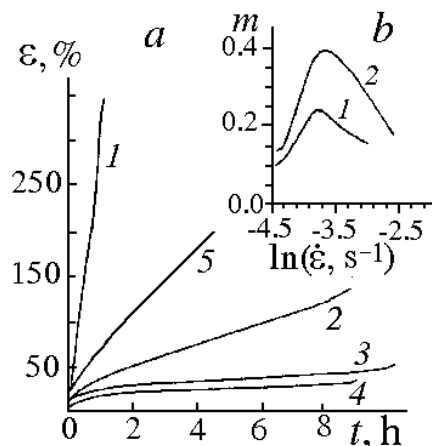


Fig. 4. a – the creep curves of Zn–0.4% Al sample rolled at 20°C (1) of those aged for 3 (2), 6 (3), 12 (4) months and sample rolled at 150°C (5); $\sigma = 90 \text{ MPa}$, 17°C. b – changes in m with creep rate at 17 (1) and 28°C (2)

dislocation substructure and gliding lines in grains were typical of their creep. Dislocations moved easily in grains and were accepted by their boundaries. Grain boundary diffusion in zinc controlled SP flow. It stopped when a growth of grains stopped. However, at high stresses there were 10^9 cm^{-2} dislocations in grains. They were observed in the grain boundaries, grain growth intensity decreased.

Aging within 3, 6, 12 months of the alloy rolled at 20°C resulted in the growth of grains up to $D = 1.1$, 1.2 and 1.4, respectively, a predominant location of particles on the grain boundaries and their junctions, a decrease of m down to 0.18, 0.12 and 0.1, respectively, a decrease of creep rate and ψ , Fig. 4, and

SP disappearance. Gliding lines and dislocation substructure in the majority of grains and high density of lattice dislocations in the grain boundaries were typical of the creep. Volume self-diffusion in zinc controlled creep rate. There was no migration of boundaries and growth of grains. GBS was expressed weakly.

As can be seen, fine grain is not enough for SP. SP is caused by nonequilibrium and dynamic activity of grain boundaries, which are higher immediately after rolling.

SP flow is determined by GBS. However, the latter is strongly hindered in aged samples. Really, if after rolling boundaries are essentially nonequilibrium, then, during their migration in the course of aging their nonequilibrium decreases markedly. However, sliding takes place over equilibrium boundaries more slowly than over nonequilibrium ones [12]. Equilibrium boundaries are bad sewers for lattice dislocations and dislocations entering them hinder GBS [13]. Moreover, migrating boundaries meet inclusions and are enriched with them. At aging there occurs Al atom segregation from solid solution on the grain boundaries. These both factors hinder GBS.

Due to the above said, in grains there occurs dislocation structure, intensive gliding of dislocations, lines and bands of gliding are formed, the number of lattice dislocations in grain boundaries grows. Deformation is connected with the dislocation motion in grains, and GBS plays the role of accommodation process. It is scarcely developed and ψ is not high.

At SP flow GBS was realized under optimum deformation rates, given by the optimum stresses, and determined high values of ψ and m . At small stresses their decrease correlates with the reduction of grain boundary role in deformation with respect to intensity increase of grain growth in the process of creep. Their decrease under high stresses can be related to the growth of dislocation density with the stress increase [11]. Then there grows the number of dislocations, approaching the boundaries. However, the boundaries are not in time to assimilate them. Lattice dislocations are being accumulated in the boundaries and GBS is hindered [13].

The importance of the dynamic activity of the nonequilibrium grain boundaries to realize SP manifested itself markedly at creep of the polycrystal molybdenum (with the grain size of 15 μm), stimulated by the excitation of grain boundaries with a diffusional flow of nickel atoms over them. The samples were subject to tension in the vacuum at 1100°C [9]. Diffusant-nickel was deposited on the sample surface electrolytically. The values of the structure parameters, creep and SP, degree of GBS and its contribution to the deformation were determined by standard methods.

Fig. 5 presents the results. It can be seen that under some conditions of steady-state creep a flow with all SP features corresponds to the samples covered with nickel in contrast to the ones without covering. Really, the sigmoidal dependence $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$, $m > 0.3$, a considerable increase of ψ and degree of deformation homogeneity (ψ/δ , where δ is a narrowing in the neck) at a simultaneous decrease of deformation resistance, an essential growth of contribution GBS, h , to deformation correspond to some intervals of deformation rate. Correlation of the above parameters with the migration velocity of grain boundaries V is also seen.

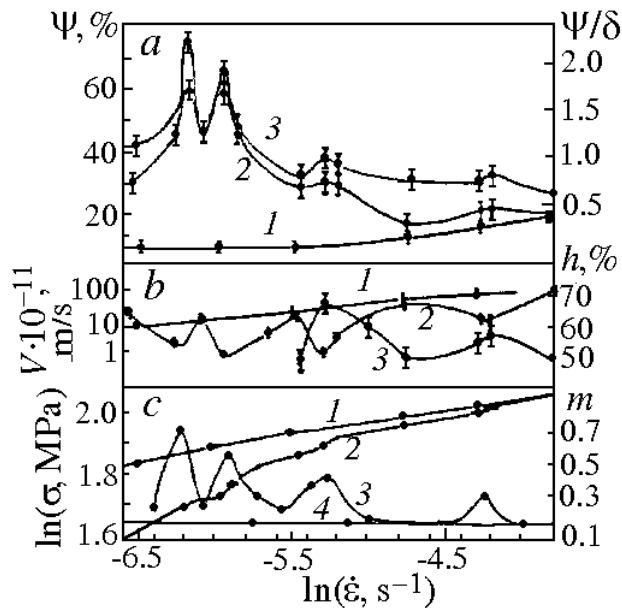


Fig. 5. Dependence on creep rate: *a* – ductility ψ for Mo (1), Mo-Ni (2) and deformation homogeneity degree ψ/δ for Mo-Ni (3); *b* – grain boundary migration velocity V for Mo (1), Mo-Ni (2) and GBS contribution h for Mo-Ni (3); *c* – flow stress for Mo (1), Mo-Ni (2) and the parameter m for Mo-Ni (3), Mo (4)

The experiments have also shown a correspondence of the creep activation energy of samples with covering under SP conditions to the activation energy of the molybdenum grain boundary self-diffusion. SP manifested itself only when a non-compensated diffusional flow of nickel atoms appeared on the migrating grain boundaries and the difference between concentrations of the latter on the boundaries and in the volume was maximum. That fact can be the reason of the appearance of stresses, sufficient for dislocation generation in the boundaries and, as a result, resistance decrease for GBS.

A complex character or change of SP characteristics with the deformation rate, Fig. 5, including SP disappearance, seems to be caused by the corresponding changes of grain boundary migration velocity, resulting in the change of character of nickel diffusion within boundaries. Then in order to realize SP, grain boundaries are necessary, on the one hand, and observation of a kinetic correspondence between migration processes of grain boundaries and impurity diffusion at the boundaries, on the other, which, in their turn, depend on deformation rate. Grain size does not have any effect. However, such complex behaviour $V(\dot{\epsilon})$ needs explanation.

Structural state nonequilibrium at tensile deformation with $\dot{\epsilon} = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ of the amorphous alloy $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ determined its SP flow at 563°C , Fig. 6, being characterized by a uniform deformation and high ductility ($\psi \approx 180\%$), low deforming stress, $m \approx 0.4$, a strong dependence of ductility yield stress on strain rate. In the experiments [10] the samples were made of ribbon with the thickness of $30\text{--}40 \text{ }\mu\text{m}$ obtained with spinning method. A structural state was controlled by electron microscopy and X-raying. Heating up to test temperature was carried out with the rate $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Deformation was performed when the required temperature was reached. Starting crystallization temperature was 563°C .

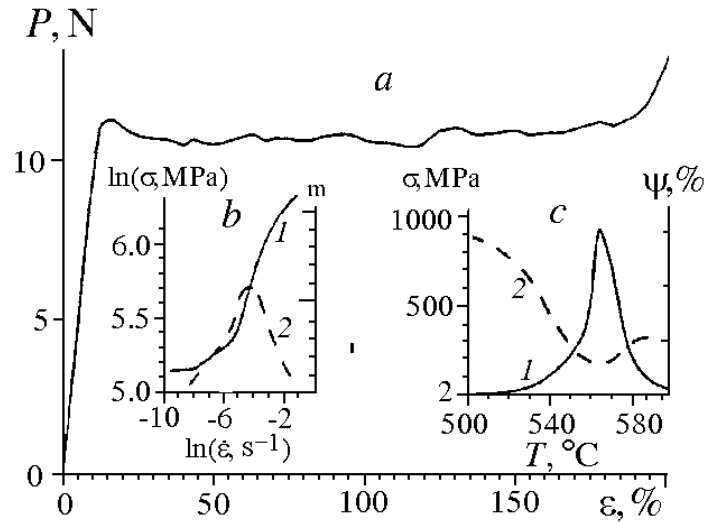


Fig. 6. Tension diagram at 563°C and $\dot{\epsilon} = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (a). The dependence of flow stress (1) and parameter m (2) on strain rate at 563°C and $\dot{\epsilon} = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (b). Temperature dependence of ductility (1) and flow stress (2) at $\dot{\epsilon} = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (c). $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ alloy

In the process of SP flow of samples their amorphous state was preserved up to $\epsilon \approx 60\%$. Then their crystallization started and was being developed. Before fracture the samples were practically crystalline. At $T > 630^\circ\text{C}$ crystallization intensification took place, the samples were brittly fractured ($\psi = 0$). At $T < 530^\circ\text{C}$ the samples were fractured in the amorphous state, a strong deformation localization manifested itself. In both cases SP vanished.

It follows from the above data that in order to realize SP it is necessary to observe a kinetic correspondence between the processes resulting in deformation and the ones of the structure reconstruction, contributing to relaxation of stresses, as well as a dynamic activity of structure elements responsible for crystallization in the field of mechanic stresses.

Conclusion

Finally, let us emphasize that a realization of a structural-kinetic principle is in the basis of the above considered kinds of SP, in other words, the necessity to create a sufficiently dynamic structure, on the one hand, and kinetic conditions for the maximum manifestation of its dynamics, on the other. Detailed aspects of principle might differ in different cases, the same are SP forms. A realization of the dynamic cooperative-regeneration processes of structure behaviour can ensure practically an unlimited plastic flow.

1. V.A. Likhachev, M.M. Myshlyaev, O.N. Sen'kov, in: Problems of Mechanics of Deformed Solids, University, Leningrad (1982), p. 179–210.
2. V.A. Likhachev, M.M. Myshlyaev, O.N. Sen'kov, in: Proceedings of 5-th Symposium on Metallography, Part 2, Vysoke Tatry, CSSR (1983), p. 205–212.
3. V.A. Likhachev, M.M. Myshlyaev, O.N. Sen'kov, in: Electron Microscopy, vol. 1, Buda-

- pest (1984), p. 739–740.
4. *M.M. Myshlyaev, O.N. Sen'kov*, Fiz. Met. Metalloved. **59**, 1215 (1985).
 5. *O.N. Sen'kov, M.M. Myshlyaev*, Fiz. Met. Metalloved. **61**, 172 (1986).
 6. *V.A. Likhachev, M.M. Myshlyaev, O.N. Sen'kov*, Fiz. Met. Metalloved. **63**, 1045 (1987).
 7. *V.A. Likhachev, M.M. Myshlyaev, O.N. Sen'kov*, Problems of Strength № 8, 40 (1987).
 8. *R.Z. Valiev, M.M. Myshlyaev, D.R. Chalaev*, Metallofizika **3**, № 4, 72 (1981).
 9. *Yu.R. Kolobov, I.V. Ratochka*, Fiz. Met. Metalloved. № 8, 185 (1990).
 10. *V.A. Zelenskii, V.A. Khonik*, Metallofizika **8**, № 6, 11 (1986).
 11. *O.A. Kaibyshev*, Superplasticity of Industrial Alloys, Metallurgiya, Moscow (1984).
 12. *R.Z. Valiev, O.A. Kaibyshev, S.K. Khananov*, Phys. Status Solidi **A52**, 447 (1979).
 13. *R.Z. Valiev, O.A. Kaibyshev*, Phys. Status Solidi **A44**, 477 (1977).

PACS: 81.40.-x

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко,
Е.М. Борисовская, Н.В. Минаков

РОЛЬ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ В УПРОЧНЕНИИ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ГЛУБОКОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Институт проблем материаловедения НАН Украины
03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3

Статья поступила в редакцию 8 апреля 2003 года

Проанализированы особенности протекания процессов возврата при упрочнении материалов в области средних и больших деформаций и определена их роль в структурообразовании и формировании свойств. Показано, что закономерности изменения механических свойств деформированного материала определяются эффектами релаксации напряжений деформационной и тепловой природы.

В последнее десятилетие резко возрос интерес к материалам с нанокристаллической структурой. Хотя несомненный приоритет здесь принадлежит изделиям функционального назначения, используемым для разработки миниатюрных электронных схем, механическое поведение этого класса объектов также является предметом пристального внимания исследователей. Согласно физической теории прочности диспергирование кристаллической структуры приводит к существенному упрочнению материала с одновременным повышением его низкотемпературной пластичности. Экстраполяция уравнения Холла–Петча

$$\sigma_{ysl} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (1)$$

(где σ_{ysl} – предел текучести, σ_0 – сопротивление трения решетки, k_y – коэффициент, характеризующий способность границы передавать деформацию, d – размер зерна) или аналогичной зависимости для субзерен деформационного происхождения

$$\sigma_{ysl} = \sigma_0 + k_y d^{-1} \quad (2)$$

на наноразмеры дает очень высокие значения упрочнения. Например, для железа $\sigma_{ysl} = 6000$ МПа при $d = 10$ nm (рис. 1).

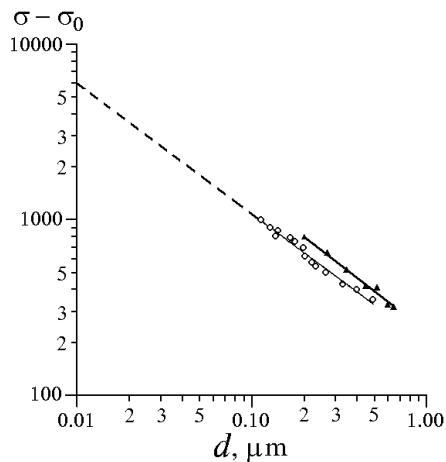


Рис. 1. Влияние размера зерна на предел текучести сильнодеформированного армко-железа после РКУ-прессования (о) и волочения (•)

К сожалению, эти теоретические предсказания не подтверждаются экспериментально. Результаты испытаний по исследованию структурной чувствительности сильнодеформированных проволок из малолегированных сталей, выполненных в 60–70-е гг., обобщены Томпсоном в работе [1]. В ней автор сделал важные выводы о взаимосвязи процессов структурообразования и упрочнения при больших пластических деформациях. Во-первых, он обнаружил тенденцию к смене закона упрочнения от соотношения (1) к зависимости (2) при размерах зерен меньше 0.4 μm и предложил обобщенную схему такого перехода. Во-вторых, предсказал теоретическую возможность получения сверхвысокой прочности в нанокристаллическом железе. Об этом свидетельствует экстраполяция экспериментальных зависимостей на малые значения размеров зерен (рис. 1). И, в-третьих, показал практическую невозможность реализовать в железе деформационные структуры с размером зерна меньше 0.1 μm .

Именно последний экспериментальный факт ограничил возможности использования деформационного упрочнения железа для получения сверхпрочной проволоки. В дальнейшем проблема получения высокопрочной проволоки была решена за счет использования механизма комплексного упрочнения на сильнодеформированных ($\sigma_{\text{ysl}} = 3000\text{--}6000$ МПа) легированных сталях [2]. При этом размер структурного элемента в таких сталях тоже редко достигает величины меньше 0.1 μm .

Существуют две основные модели, объясняющие ограничения в измельчении структуры при пластической деформации. Одна основана на представлениях о возврате структуры в ходе пластической деформации [1–3]. Согласно этой модели аннигиляция дислокаций на границах ячеек постепенно приводит к исчезновению одних границ и к увеличению угла разориентировки других. В работе [3] Лангфорд с сотрудниками показали, что процессы возврата активизируются с некоторой критической степенью деформации e_c . Начиная с этой деформации, относительное количество ячеек f (отнесенное к начальному количеству ячеек) в поперечном сечении деформированного образца начинает резко сокращаться (рис. 2). При этом уменьшение размера ячеек с ростом деформации резко замедляется. Предложенная модель все же сохраняет определенную надежду на получение наноструктуры в условиях глубокой пластической деформации при целенаправленном воздействии на процессы возврата.

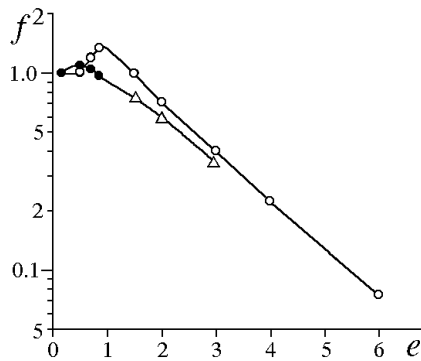


Рис. 2. Зависимость параметра f от степени деформации: ● – прокатка, Δ – РКУ-прессование, о – волочение [3]

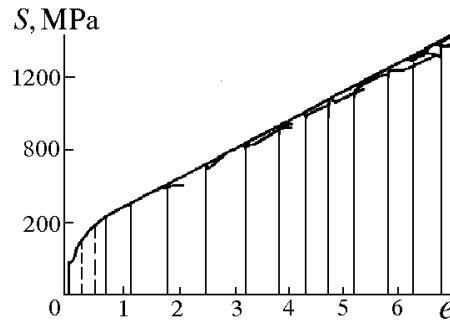


Рис. 3. Кривые упрочнения деформированной железной проволоки, испытанной на растяжение после каждого прохода волочения при 20°C [3]

Вторая модель, разработанная В.В. Рыбиным с сотрудниками [4], основана на анализе микромеханических напряжений вокруг дислокаций. Согласно данной модели размер структурного элемента деформационного происхождения не может быть меньше определенной величины (для ОЦК-металлов – 0.2 μm). При достижении такого размера в процесс деформации включаются ротационные моды деформации, не требующие диспергирования структуры. В определяющие уравнения модели входят некоторые константы материала (вектор Бюргерса, теоретическая прочность на сдвиг, энергия дефекта упаковки и т.п.), допускающие вариацию критического размера ячейки в зависимости от материала. Поэтому положения данной теории не противоречат результатам экспериментов последних лет, в которых на сплавах на основе Al, Ni методом РКУ-прессования были получены деформационные структуры с размером субзерен 30–50 nm.

Таким образом, обе модели дают достаточно пессимистические прогнозы относительно возможностей диспергирования кристаллитов деформационного происхождения до очень малых значений.

Отмеченные особенности структурообразования деформированных материалов определяют их механические свойства. Напомним, что в классических работах по структурной чувствительности кривых деформационного упрочнения [5–7] структурные изменения в деформированном материале сопоставляются с характером кривой упрочнения, получаемой непосредственно в процессе нагружения. Иными словами, каждое структурное состояние материала следует из предыдущего состояния, а деформационное упрочнение является следствием непрерывной эволюции структуры.

Кривые упрочнения обычно определяют по результатам испытаний на одноосное растяжение. Характер этих кривых достаточно хорошо согласуется со структурными изменениями, происходящими при малых и средних ($e < 0.3$) степенях деформации [5,6]. Однако при появлении в образце шейки ($1.0 > e > 0.3$) анализ результатов значительно осложняется из-за трехосного напряженного состояния, учитываемого напряжением Бриджмена, и процессов разрыхления в очагах предразрушения. При деформациях $e > 1.5$ задача ста-

новится неразрешимой ввиду разрушения образца.

Для преодоления этих ограничений при анализе кривых упрочнения сильнодеформированных материалов часто используется методология, предложенная Лангфордом в работе [3]. В основе метода лежит известный постулат механики деформирования, согласно которому истинная кривая упрочнения, получаемая при непрерывном нагружении, может быть заменена линией, огибающей кривые повторного нагружения образцов, предварительно подвергнутых различным степеням деформации (рис. 3).

Однако строгое выполнение этого постулата вызывает сомнения для сильнодеформированных материалов, особенно в тех случаях, когда перестройка структуры сопровождается поперечным скольжением [8]. Кроме того, деформированные материалы при повторном растяжении склонны к локализации деформации (шейкообразованию) уже на ранних стадиях нагружения, что также искажает результаты повторного деформирования.

Эксперименты, выполненные на Al и Ti методом одноосного сжатия, показали, что упомянутый выше постулат механики достаточно хорошо выполняется лишь для материалов с малой склонностью к поперечному скольжению в диапазоне малых и средних деформаций. Например, он достаточно надежно подтвердился в наших экспериментах на интерметаллидах системы Al-Ti-Cr, проведенных в условиях одноосного сжатия (рис. 4, а, кривые 1-3). Но этот постулат не выполняется для материалов, имеющих склонность к поперечному скольжению, что подтвердили результаты исследований алюминия технической чистоты (рис. 4, б). Кривая, полученная при однократном нагружении (рис. 4, б, кривая 1), была сравнена с аналогичными кривыми после второго (кривая 3) и третьего (4) сжатия. Эксперименты показали, что после разгрузки и повторной нагрузки образец демонстрирует более низкие предел текучести и коэффициент упрочнения.

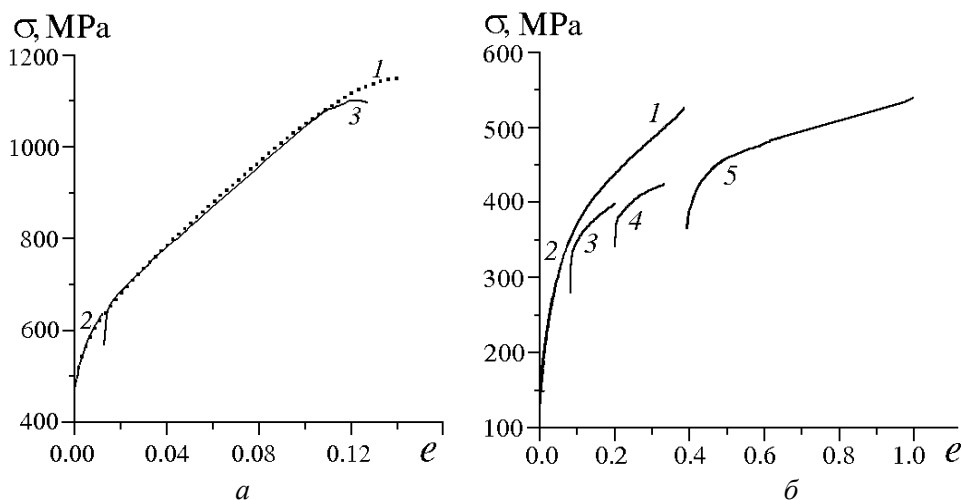


Рис. 4. Кривые упрочнения сплава Al-Ti-Cr (а) и Al (б): 1, 2 – непрерывная деформация; 3-5 – повторная

К сожалению, проверить работу постулата в условиях непрерывного нагружения при больших ($> 50\%$) степенях деформации не представляется возможным, поскольку при сжатии нарушаются условия одноосной деформации, а при растяжении начинается процесс шейкообразования. С целью получения единой кривой упрочнения для сильнодеформированного алюминия в условиях единой схемы нагружения мы сошлифовали боковые грани деформированного образца, снова придав ему форму прямоугольника, и построили суммарную кривую упрочнения путем состыковки результатов последовательных нагружений.

Из рис. 4,б видно, что кривая деформационного упрочнения после повторного сжатия (кривая 5) располагается значительно ниже первичной кривой (1), полученной при непрерывном нагружении. Однако ее исходная позиция совпадает с концом предыдущей кривой (4), полученной при повторном деформировании. Таким образом, суммарная кривая упрочнения предварительно продеформированного материала может быть построена объединением результатов нескольких последовательных циклов нагружения. Коэффициент деформационного упрочнения в этом случае оказывается значительно ниже, чем при непрерывном нагружении из-за процесса возврата.

С целью продления кривых упрочнения в область средних и больших деформаций нами предложена методика многократного повторного сжатия продеформированных образцов. Для того чтобы перед повторным нагружением образцам придать требуемую форму, их сошлифовывали (или срезали искорезным станком) в поперечном направлении до восстановления требуемого соотношения между высотой и поперечными размерами (высота образца в 1.5–2 раза больше поперечных размеров). Естественно, что при каждом следующем испытании деформируемый образец уменьшал свои размеры. Поэтому, чтобы достичь высоких степеней деформации, исходный образец изготавливали достаточно большим, благодаря чему после 4–5 повторных сжатий в нем накапливалась $\epsilon \sim 1.5\text{--}2$.

Эксперименты выполняли на титане технической чистоты. Первоначально получили кривую упрочнения титана при непрерывном сжатии до деформации $\epsilon < 30\%$ (рис. 5,а кривая 1), которую сопоставили с кривыми повторного нагружения при малых деформациях. Кривые упрочнения 2 и 3 на рис. 5,а построили по результатам испытания образца с разгрузкой после каждых 10% деформации (повторные нагружения осуществляли без извлечения образца из испытательной машины). Эти кривые после повторного нагружения проходят несколько ниже, чем кривая 1, характеризующая упрочнение титана при непрерывном сжатии. Как и в случае алюминия, на титане технической чистоты разгрузка образца и его повторное нагружение

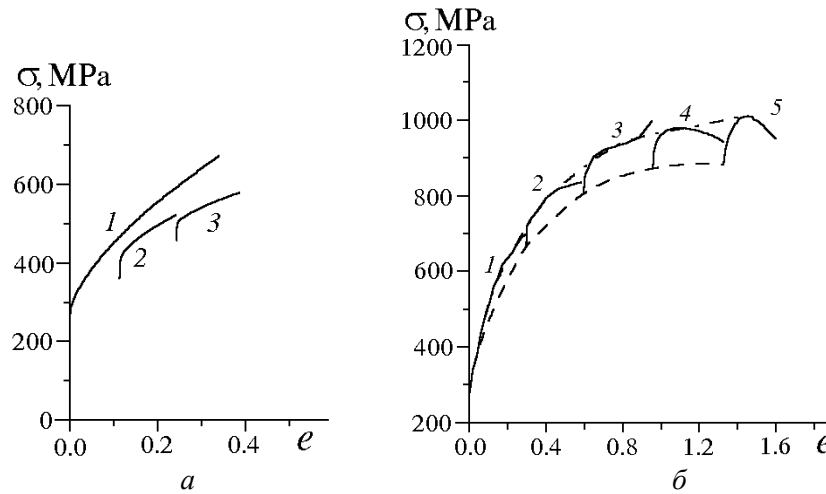


Рис. 5. Кривые деформационного упрочнения титана при сжатии (а) без корректировки размеров (1 – непрерывное нагружение; 2, 3 – повторное нагружение) и повторном нагружении (б) с корректировкой размеров (номер кривой соответствует количеству нагружений)

привели к уменьшению параметров упрочнения уже на начальных стадиях деформаций. Эффект, по-видимому, связан с релаксацией напряжений и частичной перестройкой структуры при разгрузке образца. Отметим, что на ранних стадиях упрочнения этот эффект незначителен.

Для построения кривых упрочнения при повторном нагружении до больших степеней деформации использовали исходный титановый образец размерами $15 \times 9 \times 9$ мм, который испытывали на сжатие до относительной деформации 30%, записывая кривую упрочнения (рис. 5, б, кривая 1). После этого деформированный образец разгружали и на искорезном станке ему снова придавали форму параллелепипеда ($10 \times 6 \times 6$ мм). Затем его снова испытывали на сжатие, записывая кривую упрочнения (рис. 5, б, кривая 2). Такую процедуру повторяли еще 3 раза (рис. 5, б, кривые 3–5), после чего высота образца уменьшалась до 2 мм, что позволило накопить в нем деформацию сжатия $e = 1.7$. Соотношение высоты с поперечными размерами подбирали так, чтобы после каждого сжатия образец превращался приблизительно в куб. В этом случае форма образца оказывала минимальное влияние на вид кривой упрочнения.

Кривые упрочнения на графике (рис. 5, б) располагаются таким образом, что начальная точка каждой кривой повторного сжатия соответствует величине полной предшествующей деформации образца (подобно методологии Лангфорда [3]). При таком варианте расположения кривых повторного нагружения удастся построить результирующую кривую упрочнения при нагружении сжатием по точкам, соответствующим пределу текучести. Используя методологию Лангфорда [3], можно построить также огибающую кривых упрочнения образцов, подвергнутых повторному сжатию. Соответствующие кривые представлены на рис. 5 штриховой и штрихпунктирной линиями. Из анализа этих кривых следует, что после 5 повторных испытаний образца на одностороннее сжатие в нем достигается предел текучести 880 МПа, а мак-

симальное деформирующее напряжение в образцах на сжатие приближается к 1000 МПа. Эти величины сравнимы с наиболее высокими значениями упрочнения деформированного титана, полученными на образцах после интенсивной пластической деформации [9,10] методами РКУ-прессования и винтовой экструзии. Отметим, однако, что указанные величины существенно уступают результатам, полученным при одноосном растяжении без разгрузки.

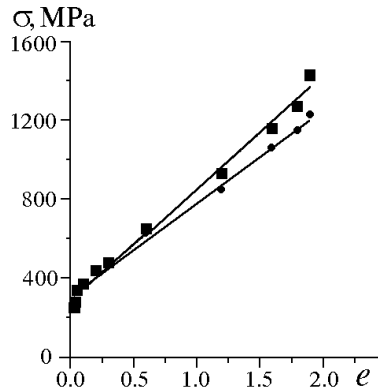


Рис. 6. Кривая деформационного упрочнения титана при одноосном растяжении: ■ – исходная кривая; ● – кривая, полученная с учетом перенапряжения в шейке

Кривая упрочнения образцов, испытанных на одноосное растяжение, представлена на рис. 6. На начальных стадиях нагружения (до момента шейкообразования) кривая упрочнения может быть аппроксимирована степенной зависимостью $\sigma_{\text{true}} = Ne^n$, где N и n – соответственно коэффициент и показатель деформационного упрочнения. На стадии шейкообразования она лучше аппроксимируется линейной зависимостью. Величина истинного разрушающего напряжения достигает величины 1450 МПа.

Как известно, на стадии шейкообразования полученные значения деформирующего напряжения несколько завышены за счет трехосности напряженного состояния в шейке. Величину этого перенапряжения

Бриджмен [11] предложил определять из выражения

$$\sigma_{xy} = \sigma(1 - \beta), \quad (4a)$$

в котором

$$\beta = (1 + 4R/d)[\ln(1 + d/4R)], \quad (4б)$$

где D – диаметр образца в шейке, а R – радиус профиля шейки. Путем фотометрирования было установлено, что в момент разрушения $d = 1.54$ mm, а $R = 3$ mm. Подставляя эти значения в уравнение (4б), получаем величину $\beta = 0.12$, т.е. в момент разрушения перенапряжение не превышает 12% от найденного значения напряжения. Текущие значения перенапряжения еще ниже. С учетом эффекта Бриджмена в момент разрушения, наступающий при истинной деформации $\epsilon = 1.75$, в непрерывно нагружаемом образце достигается напряжение $\sigma_{\text{true}} = 1250$ МПа, что значительно больше, чем максимальные значения при повторном нагружении образцов, продеформированных сжатием, и чем значения прочности сильнодеформированного титана технической чистоты [11].

Несомненно, в данном случае следует учитывать различия в схемах нагружения и текстуре образцов, однако только этим нельзя объяснить слишком большую разницу в свойствах образцов при непрерывном нагружении и после повторной деформации. По-видимому, наиболее существенным фактором, способствующим разупрочнению, являются процессы релаксации

структуры, которые идут не только во время деформации, но и в процессе разгрузки образца. Законы релаксации структуры и роль внутренних напряжений в процессе снятия нагрузки с сильнодеформированного образца, а также закономерности восстановления структуры при повторном нагружении требуют тщательного изучения.

Еще более существенная разница проявляется при сопоставлении кривых упрочнения, полученных при одноосном растяжении и сжатии, с результатами упрочнения этого материала методами глубокой прокатки (рис. 6) [12]. Технически чистый титан к моменту разрушения упрочняется: при одноосном растяжении – до 1250 МПа, при многократном сжатии – до 800–1000 МПа, а в образцах, предварительно деформированных прокаткой, упрочнение не превышает 600–700 МПа. По-видимому, важным фактором, активизирующим процессы разупрочнения, является разогрев образца в процессе «холодной» деформации, который имеет место при глубокой прокатке.

Для того чтобы наглядно проиллюстрировать роль нагрева при деформации, нами было проведено тестирование на твердость продольных сечений образцов, предварительно испытанных на растяжение при температурах 20; 100 и 200°C. Образцы с шейкой разрезали в продольном направлении и методом фотометрирования определяли деформацию в каждом сечении. Измерения проводили в восьми выбранных сечениях, находящихся на разных расстояниях от центра шейки. Для каждого сечения рассчитывали величину истинной деформации.

В выбранных сечениях от центра образца к краю с помощью прибора ПМТ-3 был нанесен ряд уколов. Чтобы поля от соседних уколов не перекрывались, расстояние между уколами должно составлять не менее 5 размеров отпечатков. Микротвердость измеряли при нагрузке 20 г, размер отпечатков составлял 10–20 μm . Поэтому расстояние между уколами составляло примерно 120 μm , а количество уколов в каждом сечении – от 9 до 17 (в зависимости от диаметра исследуемого сечения).

Значения твердости в зависимости от степени деформации для образцов, испытанных на растяжение при разных (20–200°C) температурах, а также для образца, испытанного при комнатной температуре, но отожженного затем при 200; 400 и 500°C, приведены на рис. 7. Из полученных данных следует, что незначительное повышение температуры деформации до 100 и 200°C практически полностью нивелирует процесс упрочнения (т.е. зависимость твердости от степени деформации практически отсутствует). В то же время простой нагрев деформированного при комнатной температуре материала до 400–500°C лишь незначительно понижает деформационное упрочнение в сильнодеформированных участках образца.

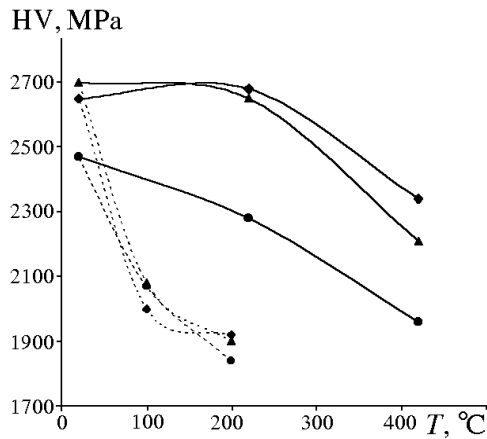


Рис. 7. Влияние температуры деформации (---) и температуры отжига (—) на микротвердость в шейке образцов, деформированных растяжением: \blacklozenge — $e = 1.3$; \star — 0.98; \bullet — 0.24

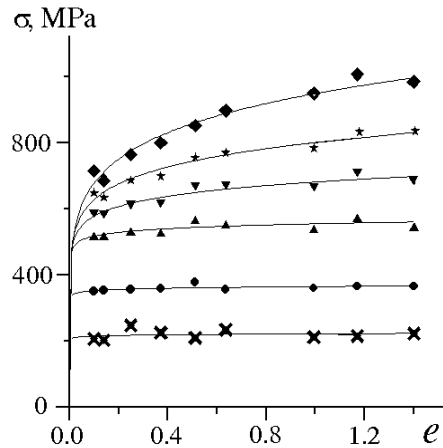


Рис. 9. Зависимость деформирующего напряжения от степени предварительной деформации при разных уровнях микропластичности: \times — $1 \cdot 10^{-5}$, \bullet — $1 \cdot 10^{-4}$, \star — $5 \cdot 10^{-4}$, \blacklozenge — $1 \cdot 10^{-3}$, \pounds — $2 \cdot 10^{-3}$, \blacklozenge — $5 \cdot 10^{-3}$

Следовательно, эффект разогрева образца в деформационной оснастке или на стадии приготовления объектов для последующего тестирования деформированного материала активизирует процессы релаксации напряжений и деформационной структуры в технически чистом титане. Эффекты релаксации напряжений деформационной и тепловой природы предопределяют закономерности эволюции всех механических свойств деформированного материала.

Важная особенность поведения кривых микродеформации была обнаружена нами [13] при исследовании микротекучести прокатанного молибдена. Оказалось, что на начальной стадии микродеформации кривые микропластичности материалов, подвергнутых широкому диапазону степеней деформации (прокатка от 9 до 75%), практически не чувствительны к величине предварительной деформации, а значит, и к характеру субструктуры (рис. 8, 9). Различия начинают наблюдаться, лишь начиная с деформации

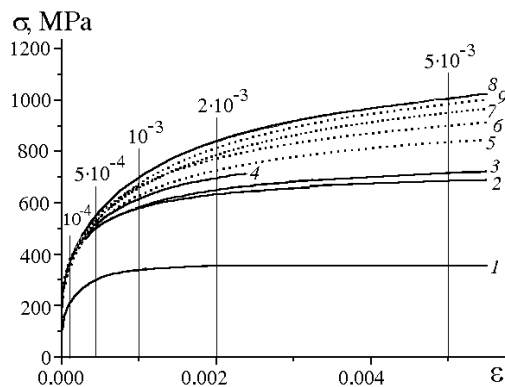


Рис. 8. Кривые микропластичности молибдена, продеформированного прокаткой до различных степеней деформации, %: 1 — исходное состояние, 2 — 9, 3 — 13, 4 — 23, 5 — 39, 6 — 53, 7 — 63, 8 — 68, 9 — 73

0.2%, и достигают достаточно большой и стабильной величины при деформации 0.5%. Этот эффект свидетельствует о сложном характере вовлечения первичной дислокационной структуры, сохранившейся в материале после разгрузки, в процесс повторной деформации.

Таким образом, представленные в данной работе результаты свидетельствуют о важной роли процессов релаксации при упрочнении материалов в области средних и больших деформаций. Особенности протекания этих процессов и их роль в формировании механических свойств следует учитывать при создании адекватной модели упрочнения сильнодеформированных материалов.

Выводы

1. Структурная релаксация, инициированная процессами возврата как во время пластической деформации, так и при разгрузке, приводит к разупрочнению материала, подвергнутого большим степеням деформации.

2. Постулат механики деформирования о том, что деформирующее напряжение, достигаемое в материале при повторном нагружении, совпадает с деформирующим напряжением в момент разгрузки, выполняется только для материалов, не склонных к поперечному скольжению. В противном случае деформирующее напряжение при повторном нагружении существенно ниже, чем при первичном. Такое разупрочнение связано с процессами возврата структуры на стадии разгрузки.

3. На начальных стадиях повторной деформации подвергнутая возврату ячеистая структура взаимодействует с подвижными дислокациями особым образом, так что на уровне микродеформации деформирующее напряжение практически не зависит от степени предшествующей деформации. Только при увеличении микродеформации выше предела текучести наблюдается возрастание деформирующего напряжения с повышением предшествующей деформации.

1. *A.W. Thompson*, Met. Trans. **A8**, 833 (1977).
2. *R.C. Clenn, G. Langford, A.S. Keh*, ASM Trans. Quart. **62**, 285 (1969).
3. *G. Langford M. Cohen*, Trans. ASM **62**, 623 (1969).
4. *В.В. Рыбин*, Проблемы материаловедения **29**, № 1, 11 (2002).
5. *J. Bell*, Experimental Bases of the Mechanics of Deformed Bodies, Part 1, London (1984).
6. *В.И. Трефилов, Ю. В. Мильман, С.А. Фирстов*, Физические основы прочных тугоплавких металлов, Наукова думка, Киев (1975).
7. *В.И. Трефилов, В.Ф. Моисеев, Э.П. Печковский и др.*, Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических материалов, В.И. Трефилов (ред.), Наукова

- думка, Киев (1987).
8. Л.Н. Ларионов, Залечивание дефектов в металлах, Наукова думка, Киев (1980).
 9. Р.З. Валиев, И. В. Александров, Нанокристаллические материалы, полученные путем интенсивной пластической деформации, Логос, Москва (2000).
 10. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, D. Orlov, B. Efros, A. Salimgareyev, V. Stolyarov, in: Proc. of TMS Annual Meeting in Seattle, WA, Feb. 17–21, 2002, p. 43–46.
 11. Б. Бриджмен, Исследование больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во иностр. лит., Москва (1955).
 12. Ю.Н. Подрезов, Н.В. Минаков, Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ, Киев, № 9, 60 (1998).
 13. Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Д.Г. Вербило, Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ, Киев (1996).

S.A. Firstov, Yu.N. Podrezov, N.I. Danilenko,
E.M. Borisovskaya, N.V. Minakov

THE ROLE OF RELAXATION PROCESSES IN HARDENING THE NANOCRYSTALLINE MATERIALS PRODUCED BY DEEP PLASTIC DEFORMATION

Features of the course of recovery processes in materials upon hardening in the region of medium and high deformations have been analysed, their role in the formation of structure and properties has been determined. It is shown that regularities in changes of the mechanical properties of materials are determined by stress relaxation effects of deformational and thermal nature.

Fig. 1. Influence of grain size on yield strength of highly deformed armco-iron after ECA-extrusion (○) and drawing (•)

Fig. 2. Dependence of parameter f on deformation degree: ● – rolling, Δ – ECA-extrusion, ○ – drawing [3]

Fig. 3. Hardening curves for deformed iron wire after tensile tests after each cycle of drawing at 20°C [3]

Fig. 4. Hardening curves for Al–Ti–Cr-alloy (α) and Al ($\bar{\sigma}$): 1, 2 – continuous deformation; 3–5 – repeated deformation

Fig. 5. Strain hardening curves for titanium under compression (α) with no correction of dimensions (1 – continuous loading; 2, 3 – repeated loading) and that with correction of dimensions ($\bar{\sigma}$) (curve number corresponds to the quantity of loadings)

Fig. 6. Strain hardening curve for titanium under uniaxial tension: ■ – initial curve; ● – curve resulted from the account of overtension in the neck

Fig. 7. Influence of the temperature of deformation (---) and annealing (—) on microhardness in the neck for specimens under tensile deformation: ♦ – $e = 1.3$; • – 0.98; ● – 0.24

Fig. 8. Microplasticity curves for molybdenum deformed by rolling to different deformation degrees, %: 1 – initial state, 2 – 9, 3 – 13, 4 – 23, 5 – 39, 6 – 53, 7 – 63, 8 – 68, 9 – 73

Fig. 9. Deforming stress as a function of prestraining for different levels of microplasticity:

$\times - 1 \cdot 10^{-5}$, $\bullet - 1 \cdot 10^{-4}$, $\circ - 5 \cdot 10^{-4}$, $\blacklozenge - 1 \cdot 10^{-3}$, $\circ - 2 \cdot 10^{-3}$, $\blacklozenge - 5 \cdot 10^{-3}$

PACS: 75.30.Kz, 75.62.-d, 61.46.+w

К.И. Янушкевич¹, О.Ф. Демиденко¹, Т.Е. Константинова²,
И.А. Даниленко²

МАГНЕТИЗМ НАНОПОРОШКОВ ЛЕГИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

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

²Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 17

Статья поступила в редакцию 1 августа 2003 года

Исследована магнитная восприимчивость нанопорошков составов (mol.%) $ZrO_2 + 3Y_2O_3$ и $ZrO_2 + 3Y_2O_3 + 2Cr_2O_3 + 0.5Pr_2O_3$. Нанопорошки обоих составов были монофазными, соответствовали тетрагональной модификации и имели примерно одинаковый размер частиц, равный 11–12 нм. Магнитная восприимчивость χ измерялась в поле 8.6 кОе в диапазоне температур 293–1200 К. Обнаружено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости сложнолегированного нанопорошка диоксида циркония, содержащего кроме Y ионы Cr и Pr, имеет вид, характерный для парамагнетиков. Для порошка, легированного только Y, обнаруживается зависимость $\chi(T)$, характерная для диамагнетика. Оценка величины магнитного момента образцов с Cr и Pr дает $\sim 0.4\mu_B$. Установлено, что магнитная восприимчивость сложнолегированных образцов имеет максимум в интервале 430–680 К, который, вероятно, связан с парамагнитным вкладом Cr и Pr в суммарную магнитную восприимчивость.

1. Введение

Особенности магнитных свойств наночастиц связаны с дискретностью их электронных и фононных состояний. Для парамагнитных металлов такой особенностью является осцилляционная зависимость магнитной восприимчивости наночастиц от напряженности магнитного поля. Кроме того, по причине малых размеров частиц парамагнетизм Кюри может заметно перекрывать парамагнетизм Паули [1].

Магнитные свойства малых парамагнитных частиц исследованы недостаточно главным образом из-за затруднений измерения слабой магнитной восприимчивости χ образцов даже в присутствии сильных пара- и ферромагнитных примесей [2]. Большая часть работ по изучению магнитных свойств наноматериалов выполнена на металлических материалах, полученных с помощью интенсивной пластической деформации [3]. Так, например, в [4] проведено детальное исследование магнитных свойств нанокристаллической

меди с примесью 0.01 at.% Fe. Обнаружена немонотонная зависимость положительных значений χ с максимумом в области 425–950°C, исчезающая при обратном температурном ходе. Авторы связывают наблюдаемые особенности магнитных свойств меди с изменением магнитного вклада от примеси железа, выделяющейся в виде наночастиц в стыках зерен меди.

Из неметаллических чаще изучают материалы, обладающие ферромагнетизмом, частицы которых при переходе к наноразмеру проявляют супермагнетизм [5]. Диа- либо парамагнитные неметаллы в наноструктурном состоянии мало привлекают внимание исследователей магнетизма. Однако как для магнитных свойств, так и для электропроводности представляет большой интерес проблема изучения влияния магнитных примесей в системах с делокализованными электронами.

Поскольку известно, что структурные изменения и фазовые переходы, как правило, сопровождаются изменениями магнитной восприимчивости [6], настоящая работа посвящена исследованию магнитной восприимчивости в нанопорошках на основе ZrO_2 , стабилизированного 3 mol.% Y_2O_3 и легированного 2 mol.% Cr_2O_3 и 0.5 mol.% Pr_2O_3 , в сравнении с $ZrO_2 + 3 \text{ mol.\% } Y_2O_3$.

Диоксид циркония в последние годы привлекает все большее внимание как материал, обладающий уникальным сочетанием свойств: высокой прочностью, трещино-, износо-, термо- и химической стойкостью, стабильностью к радиационному излучению и нейтронному потоку, ионной проводимостью, сорбционными и каталитическими свойствами, биологической совместимостью и т.д. Этот огромный набор разнородных свойств обуславливает широкое применение данного материала для конструкционного, инструментального и функционального назначения.

Легирование диоксида циркония элементами-стабилизаторами, например иттрием, существенно влияет на температуры фазовых переходов и при определенных концентрациях может обеспечить стабилизацию высокотемпературных фаз: тетрагональной (при содержании $< 6 \text{ mol.\% } Y_2O_3$) и кубической ($> 6 \text{ mol.\% } Y_2O_3$). Влияние третьих компонент на фоне основного стабилизатора исследовано только в одиночных работах, в частности в [7], связанной с процессами роста зерна в керамике.

Авторами данной статьи ранее изучалось влияние Sr и Pr на размер зерна в керамике, а также с помощью ЭПР исследовалась роль Sr в процессах изменения вакансионной подсистемы при нагреве ZrO_2 [8]. Влияние сегрегации примесей на ионную проводимость тетрагонального диоксида циркония изучалось в [9], однако физическая природа влияния третьих элементов на свойства ZrO_2 далеко не выяснена.

Особенно большой интерес в последние годы вызывает диоксид циркония в связи с созданием топливных элементов с твердотельным оксидным электролитом (solid oxide fuel cell – SOFC) [10,11]. В SOFC стабилизированный диоксид циркония используется как хороший ионный проводник в качестве электролита, а также участвует в проводимости и каталитических реакциях на аноде и катоде. В связи с этим представляет интерес исследование физических свойств, чувствительных к присутствию примесей.

2. Экспериментальные методы

Порошки диоксида циркония получены в Донецком физико-техническом институте НАН Украины методом совместного осаждения растворов оксинитрата циркония, иттрия, хрома и празеодима [9]. В качестве осадителя использовали раствор аммиака. Для предотвращения образования жестких агломератов применяли микроволновой нагрев (2.45 Hz), ультразвуковое диспергирование и обработку импульсным магнитным полем продуктов совместного осаждения. Прокаливание гидроксидов осуществляли при 700°C в течение 2 h. Размер частиц (область когерентного рассеяния) и фазовый состав определяли методами рентгеноструктурного анализа и трансмиссионной электронной микроскопии.

Измерения магнитной восприимчивости χ и намагниченности μ проводили на установке, созданной в лаборатории физики магнитных материалов Института физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси. Восприимчивость определяли путем измерения пондеромоторной силы, действующей на исследуемый образец в градиентном магнитном поле. Для этого образец на кварцевом подвесе помещали в термостате между полюсами электромагнита. Термостат позволял изменять температуру в диапазоне 80–1300 K. Низкие температуры достигались продувкой паров кипящего азота, высокие – нагревом в среде аргона. Поле на образце составляло 8.6 kOe, а градиент – 1600 Gs/cm. Форма полюсных наконечников электромагнита рассчитывалась по методике, предложенной в работе [12], и обеспечивала постоянство пондеромоторной силы на размерах образца. Силу на образец со стороны магнитного поля определяли электронными прецизионными аналитическими весами Sartorius BP 310 S с допустимым весом нагрузки 310 g и ценой деления 0.001 g. Калибровку установки при измерении намагниченности проводили по образцу никеля, а при измерении магнитной восприимчивости – по соли Мора. Чувствительность установки является столь высокой, что позволяет изучать восприимчивость парамагнетиков и антиферромагнетиков при массе образцов 1 g и 2–3 g соответственно.

3. Результаты

Результаты экспериментов показали, что для наноразмерных порошков легированного диоксида циркония составов $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{ mol.}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ mol.}\% \text{ Pr}_2\text{O}_3$ во всем исследуемом интервале температур (293–1200 K) магнитная восприимчивость χ положительна по знаку (рис. 1,а), что характерно для парамагнетиков

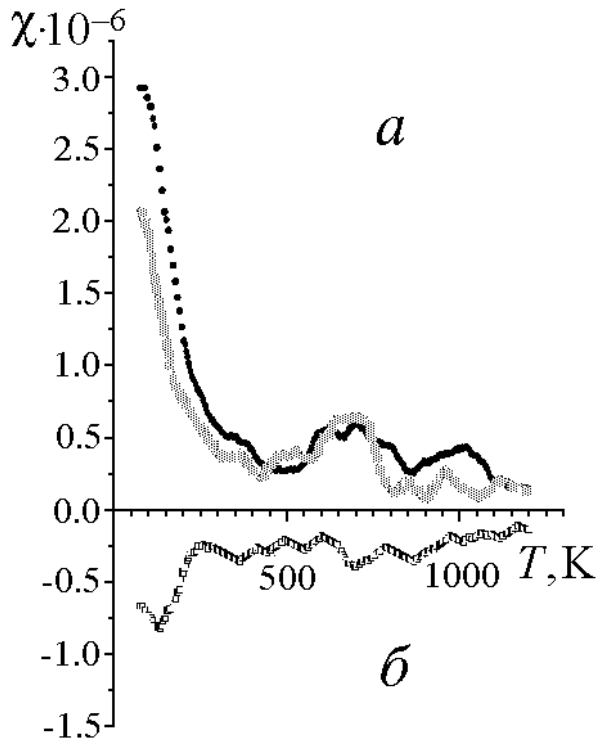


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = f(T)$ наноразмерных порошков составов (mol.%) $\text{ZrO}_2 + 3\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Pr}_2\text{O}_3$ (a) и $\text{ZrO}_2 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$ (б) в магнитном поле 8.6 kOe при нагреве (\square , \blacksquare) и охлаждении (\blacksquare)

[13–15]. Порошок был монофазным, кристаллическая решетка соответствовала тетрагональной модификации и, согласно данным рентгеноструктурного анализа по оценке областей когерентного рассеяния, частицы имели средний размер ~ 11 nm. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что порошки имеют малый (± 10 –15%) разброс по размерам и ассоциированы в виде рыхлых пористых агрегатов. Учитывая, что изучаемый порошок является оксидом, сопоставим величины магнитной восприимчивости из температурной зависимости $\chi = f(T)$ исследуемого состава со значениями восприимчивости чистых переходных металлов циркония и иттрия. В работе [13, с. 167, табл. 11] для цирко-

ния $\chi \cdot 10^6 = 8.40$, а для иттрия $\chi \cdot 10^6 = 8.17$. Следовательно, можно говорить о значениях магнитной восприимчивости нанопорошка при комнатной температуре, меньших, как минимум на порядок, по отношению к поликристаллическим порошкам. Это согласуется с представлениями о магнитных характеристиках наноматериалов [16].

Анализируя кривую зависимости $\chi = f(T)$, представленную на рис. 1, a, на фоне характерного для парамагнетика уменьшения магнитной восприимчивости с повышением температуры можно наблюдать аномальное возрастание парамагнитной восприимчивости в интервале температур 430–680 K.

Для определения величины эффективного магнитного момента полученная зависимость была построена в координатах $1/\chi = f(T)$ (рис. 2).

Анализ этой зависимости показывает, что закон Кюри для магнитной восприимчивости исследуемого состава выполняется лишь в узком интервале температур 77–200 K. В этом интервале величина эффективного магнитного момента может быть определена из выражения

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83(MC)^{1/2} \mu_B, \quad (1)$$

где M – молекулярный вес состава; C – постоянная Кюри, которую опреде-

ляют, используя тангенс угла наклона прямолинейного участка зависимости $1/\chi = f(T)$ к оси температур (см. вставку на рис. 2):

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta(1/\chi) / \Delta T = 1/C. \quad (2)$$

Эксперимент дает значение постоянной Кюри $C = 151 \cdot 10^{-6}$. Молекулярный вес исследуемого состава $M = 127.5$, тогда согласно (1) $\mu_{\text{eff}} \approx 0.4 \mu_B$.

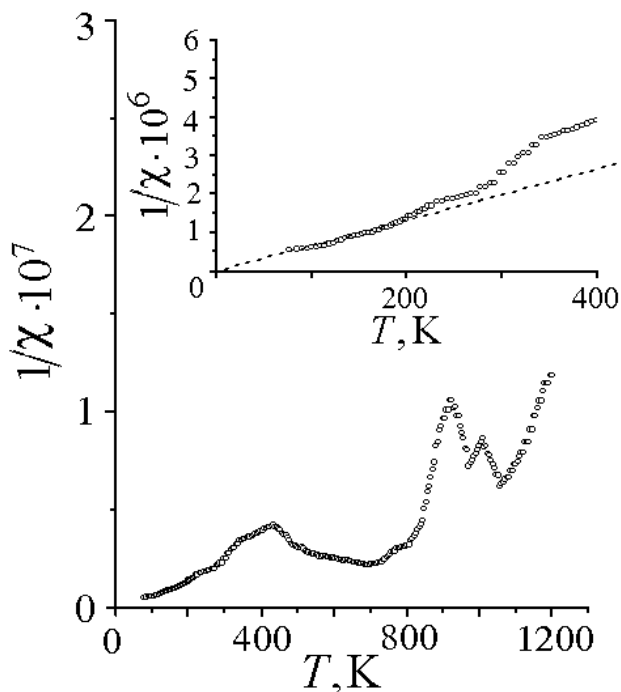


Рис. 2. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi = f(T)$ наноразмерного порошка композита $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.\% Y}_2\text{O}_3$ в магнитном поле 8.6 kOe

Аномалия магнитной восприимчивости наблюдается в том же температурном интервале и при охлаждении порошка. Характер изменения магнитной восприимчивости от температуры для порошков $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.\% Y}_2\text{O}_3$ приведен на рис. 1,б. Образцы нанопорошков диоксида циркония, легированные только иттрием, в отличие от легированных хромом и празеодимом, обнаруживают зависимость, типичную для диэлектриков. Средний размер частиц составлял $\sim 12 \text{ nm}$, морфология подобна порошкам с Cr и Pr.

С целью сопоставления полученных результатов для нанопорошков были исследованы образцы измельченной керамики с размером зерна $0.5\text{--}0.7 \text{ }\mu\text{m}$, спеченной из нанопорошков, указанных выше, а также порошков, в которых содержится либо хром ($\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.\% Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{ mol.\% Cr}_2\text{O}_3$), либо празеодим ($\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.\% Y}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ mol.\% Pr}_2\text{O}_3$). Вид кривых, полученных для измельченных керамических порошков, подобен тому, что наблюдался для исходных нанопорошков. Присутствие Cr и Pr в относительно малых (2 и 0.5 mol.% соответственно) количествах обеспечивает парамагнетизм как при одновременном, так и при раздельном легировании этими элементами.

Появление парамагнитных свойств в диамагнитном тетрагональном нанокристаллическом диоксиде циркония при легировании Cr и Pr можно свя-

зать с парамагнитным вкладом этих легирующих элементов в суммарную магнитную восприимчивость. Что касается аномального пика возрастания магнитной восприимчивости в сложнолегированных порошках, то можно предположить, что в этом интервале наблюдается фазовый переход, природу которого предстоит выяснить.

Порошки диоксида циркония, стабилизированные 3 mol.% Y, при получении их химическими методами кристаллизуются сразу в высокотемпературной тетрагональной модификации, которая при нагреве сохраняется вплоть до температур спекания. Отсутствие фазовых превращений при нагреве, связанных со сменой кристаллической решетки, в исследуемых порошках подтверждается данными дифференциально-термического анализа. Следовательно, наблюдаемый пик в области температур 420–680 К нельзя объяснить фазовым переходом из тетрагональной модификации в моноклинную или кубическую.

Из общих соображений и анализа литературных данных можно предположить, что наблюдаемая аномалия может быть связана с обратимым изменением валентности хрома или празеодима в этом интервале температур. Такое изменение, в свою очередь, может привести к фазовому переходу высокий спин–низкий спин, наблюдаемому в сложных оксидных системах [17]. Вероятность высказанных предположений будет выяснена с помощью дальнейших экспериментов с привлечением других физических методов исследования.

Полученные результаты свидетельствуют также о больших возможностях методики определения магнитной восприимчивости в широком диапазоне температур для изучения влияния легирования диоксида циркония на физические свойства этого перспективного в практическом отношении материала.

1. А.И. Гусев, А.А. Ремпель, Нанокристаллические материалы, Наука, Москва (2001).
2. Ю.И. Петров, Кластеры и малые частицы, Наука, Москва (1986).
3. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **89**, № 1, 91 (2000).
4. А.А. Ремпель, А.И. Гусев, С.З. Назарова, ДАН СССР **347**, 750 (1996).
5. D. Vollath, D.V. Szabo, R.D. Taylor, Nanostuct. Mater. **6**, 941 (1995).
6. Э.А. Завадский, В.М. Ицук, Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках, Наукова думка, Киев (1987).
7. Shyh-Lung Hwang, I-Wei Chen, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 3269 (1990).
8. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, А.В. Горюх, Г.К. Волкова, Огнеупоры и техническая керамика № 3, 12 (2001).
9. T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, G.K. Volkova, A.A. Dobrikov, V.V. Tokiy, S.V. Gorban, CIMTEC, 10th Int. Ceramic Congress, Florence, July 14–18 (2002), p. 5.
10. E. Djurado, F. Boulch, L. Dassemmond, Elecrtochem. Soc. Preceed., PV 2003-07, 160 (2003).
11. I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, N.P. Pilipenko, A.A. Dobrikov, 9th CIMTEX World Ceramic Congress, Part A, Vincellini (ed.), Techna Srl. (1999), p. 305.
12. M. Garber, W.G. Henry, H.G. Hoeve, Can. J. Phys. **38**, 1595 (1960).
13. С.В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).
14. Ч. Куммель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, Москва (1962).
15. С. Тикадзуми, Физика ферромагнетизма, Ч. 1. Магнитные свойства вещества,

- Мир, Москва (1983).
16. *Проблемы нанокристаллических материалов*, Сборник научных трудов, В.В. Устинов, Н.И. Носкова (ред.), УрО РАН, Екатеринбург (2002).
17. *C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan*, New directions in Solid State Chemistry, Cambridge University Press (1986).

K.I. Yanushkevich, O.F. Demidenko, T.E. Konstantinova, Y.A. Danilenko

MAGNETISM OF DOPED ZIRCONIA NANOPOWDERS

Magnetic susceptibility of $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{ mol.}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ mol.}\% \text{ Pr}_2\text{O}_3$ nanopowders was investigated. Both compositions were monophase, corresponded to tetragonal modification and had approximately alike size of particles equal to 11–12 nm. Magnetic susceptibility χ was measured in the magnetic field of 8.6 kOe within the range of temperatures 293–1200 K. It has been revealed that temperature dependence of χ for complex doped zirconia's powders, containing Cr and Pr ions, except from Y ones, has the paramagnetic form. For the powder doped only with Y the temperature dependence of χ has the diamagnetic form. Evaluation of magnetic moment of samples with Cr and Pr gives $p_m \sim 0.4\mu_B$. It was found that magnetic susceptibility of complex doped samples has a maximum in the interval 430–680 K, it is probably connected with the paramagnetic contribution of Cr and Pr to total magnetic susceptibility.

Fig. 1. Temperature dependence of magnetic susceptibility $\chi = f(T)$ for nanosize powders of $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{ mol.}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ mol.}\% \text{ Pr}_2\text{O}_3$ (a) and $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ (á) compositions in magnetic field of 8.6 kOe under heating (\square , \blacksquare) and cooling (\blacksquare)

Fig. 2. Temperature dependence of inverse magnetic susceptibility $1/\chi = f(T)$ for nanosize powder of $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ composite in magnetic field of 8.6 kOe

PACS: 81.40.Vw, 75.30.Kz

А.И. Дерягин¹, Б.М. Эфрос², В.А. Завалишин¹,
Л.В. Лоладзе², Н.Б. Эфрос², В.П. Пилюгин¹

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ОБРАЗОВАНИЕ α -МАРТЕНСИТА В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ И СТАБИЛЬНЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ

¹Институт физики металлов УрО РАН
Россия, 620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

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

Статья поступила в редакцию 27 июня 2002 года

Рассмотрено влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) на дестабилизацию γ -фазы в метастабильных и стабильных аустенитных сталях. Показано, что увеличение степени и уменьшение температуры деформации приводит к образованию ферромагнитной фазы в исследованных материалах.

Введение

Образование ферромагнитного ОЦК-мартенсита деформации в метастабильных аустенитных сталях широко известно и используется в качестве упрочняющего фактора для материалов данного класса [1–3]. Однако появление ферромагнитных фаз при деформации может наблюдаться и в относительно стабильных аустенитных сталях, например в сталях типа 50Г13 и высоколегированных сплавах и сталях на основе Fe–Mn–Cr-твердого раствора [4,5]. При этом, как правило, происходит образование ферромагнитных фаз с высокой дисперсностью, концентрация которых может составлять порядка 0.001–0.1 mass%, что не позволяет их идентифицировать традиционными методами.

В этой связи целесообразно использование метода магнитометрии, который является наиболее высокочувствительным и однозначным способом идентификации ферромагнитных фаз высокой дисперсности в аустенитной структуре сталей и сплавов. Кроме того, применение этого метода в исследованиях может также инициировать поиск эффективных способов повышения концентрации данных фаз с целью создания условий их надежного идентифицирования традиционными способами, например методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Одной из основных задач в настоящей работе было изучение зависимости удельной намагниченности σ от напряженности магнитного поля H для образцов метастабильных и стабильных аустенитных сталей после обработки различными методами ИПД с целью выявления и изучения ферромагнитных фаз деформации.

Материалы и методика эксперимента

Для исследования были выбраны 5 сталей на основе Fe–Mn- и Fe–Cr–Ni-твердого раствора: 05Г20, 03Х18Н8, 110Г13 (сталь Гадфильда), 45Г17Ю3 и 10Х18А0.6Г20 стандартного химического состава [6,7]. Послековки на заготовки сечением 10×10 мм образцы подвергали закалке от температур 950–1100°C в воде.

ИПД образцов сталей 110Г13, 45Г17Ю3 и 10Х18А0.6Г20 осуществляли холодной прокаткой в гладких валках со степенями обжатия ε до 95 и 30% соответственно при комнатной и криогенной (–196°C) температурах. Кроме того, образцы стали 10Х18А0.6Г20 дополнительно обрабатывали кручением под давлением ($P = 10$ ГПа) на установке с наковальнями Бриджмена конструкции ИФМ УрО РАН со степенями логарифмической деформации e до 10 и 5 соответственно при комнатной и криогенной температурах [8]. Образцы сталей 05Г20 и 03Х18Н8 подвергали ИПД одноосным сжатием на установке высокого давления с алмазными наковальнями конструкции ДонФТИ НАН Украины со степенями обжатия ε до 90% при комнатной температуре [9].

Магнитные измерения проводились методом Фарадея [10] на установке конструкции ИФМ УрО РАН в интервале температур от комнатной до 650°C в магнитном поле до 10 кОе. Погрешность измерения напряженности магнитного поля H составляла $\pm 0.5\%$, а погрешность измерения удельной намагниченности σ в полях $H > 1$ кОе – $\pm 1\%$.

Структуры образцов исследовали на электронном микроскопе JEM-200СХ на просвет в режимах светло- и темнопольного изображений и микродифракции [11].

Результаты эксперимента и обсуждение

1. Метастабильная сталь 05Г20

На рис. 1,а представлены зависимости удельной намагниченности σ от напряженности магнитного поля H для образцов метастабильной двухфазной ($\gamma+\varepsilon$)-стали 05Г20 после ИПД одноосным сжатием в алмазных наковальнях со степенями обжатия ε до 90% при комнатной температуре. После закали в структуре стали содержится 55% ГЦК- γ -фазы и 45% ГПУ- ε -фазы. В исходном (недеформированном) состоянии зависимость $\sigma(H)$ имеет нелинейный характер, что свидетельствует о присутствии в образце ферромагнитной составляющей в виде кластеров, которые, по-видимому, обуславливают формирование супермагнитного состояния. Последнее наиболее вероятно связано с образованием мелкодисперсных (размером 1–10 nm) кластеров ферро-

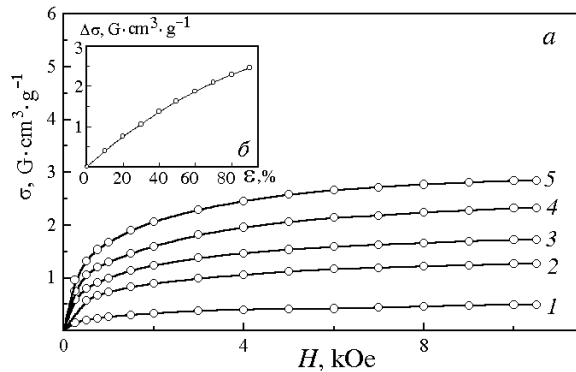


Рис. 1. Зависимости $\sigma(H)$ (а) и $\Delta\sigma(\epsilon)$ (б) образцов деформированной стали 05Г20: а: 1 – $\epsilon = 0\%$, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 90; б – $H = 10$ kOe

росте объемной доли кластеров α -фазы, однако их размеры практически не изменяются. При максимальной степени обжатия $\epsilon \approx 90\%$ количество α -фазы составляет порядка 1.2 vol. %.

На рис. 1, б показана зависимость приращения $\sigma(\epsilon)$ ($\Delta\sigma(\epsilon) = \sigma(\epsilon)_H - \sigma(\epsilon)_0$) для образцов деформированной стали 05Г20, построенная по кривым $\sigma(H)$ (рис. 1, а) для величины $H = 10$ kOe. Видно, что с повышением степени обжатия ϵ значение $\Delta\sigma$ монотонно возрастает, что свидетельствует о монотонном увеличении количества α -фазы.

Таким образом, возникающая при пластической деформации ГПУ- ϵ -фаза является парамагнитной и, следовательно, не может привести к наблюдаемой нелинейной зависимости $\sigma(H)$. Существенный прирост удельной намагниченности с увеличением степени обжатия ϵ (при $\epsilon = 90\%$ значение σ выше в 7 раз, чем при $\epsilon = 0$), наличие нелинейной зависимости $\sigma(H)$, а также отсутствие гистерезиса в данных кривых могут быть обусловлены монотонным возрастанием ферромагнитной ОЦК- α -фазы, которая, очевидно, имеет кластерный характер.

2. Метастабильная сталь 03Х18Н8

На рис. 2, а представлены зависимости $\sigma(H)$ для образцов метастабильной двухфазной ($\gamma + \alpha$)-стали 03Х18Н8 после ИПД одноосным сжатием в алмазных наковальнях со степенями обжатия ϵ до 90% при комнатной температуре. После закалки структура стали содержит 95% ГЦК- γ -фазы и 5% ОЦК- α -фазы. Поэтому как в исходном (недеформированном) состоянии, так и после ИПД исследованные образцы являются ферромагнетиками, которые характеризуются величиной намагниченности насыщения σ_s в пределах 40–58 $G \cdot cm^3 \cdot g^{-1}$, узкой петлей гистерезиса и значением коэрцитивной силы $H_c \approx 20$ Oe. С повышением степени обжатия ϵ величина $\Delta\sigma_s$ растет, а после достижения максимума ($\epsilon = 40\%$) – уменьшается (рис. 2, б). В деформированных образцах так-же обнаружено уменьшение начальной восприимчивости χ_0 от 0.33 (при $\epsilon =$

магнитной ОЦК- α -фа-зы, количество которых составляет 0.2 vol.% в структуре. С ростом степени обжатия ϵ зависимости $\sigma(H)$ располагаются существенно выше по величине σ относительно исходной кривой, при этом нелинейный характер увеличивается (рис. 1, а). Данные кривые $\sigma(H)$, как и в исходном состоянии, проходят через начало координат без признаков проявления гистерезиса, что свидетельствует о

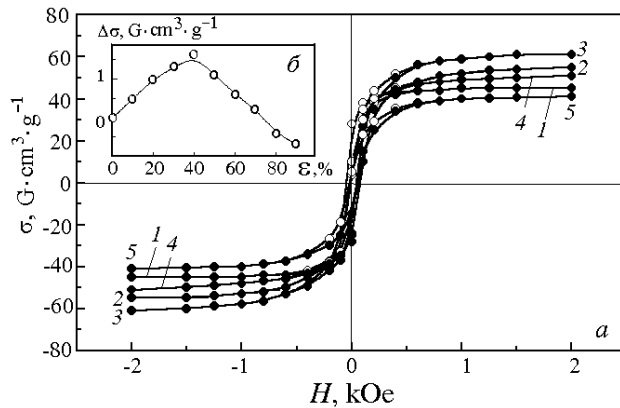


Рис. 2. Зависимости $\sigma(H)$ (а) и $\Delta\sigma(\epsilon)$ (б) образцов деформированной стали 03X18H8: а: 1 – $\epsilon = 0\%$, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 90; б – $H = 10$ kOe

процессе пластической деформации ферромагнитных выделений, кластеров либо фазы, обогащенной железом или никелем. В этом случае удельная намагниченность σ_s будет превышать величину σ_s стали 03X18H8 в более гомогенном (исходном) состоянии. Если предположить, что данные выделения имеют никелевую основу (они возможны на границах зерен при пластической деформации), то их содержание по изменению величины приращения σ при $\epsilon \approx 40\%$ можно оценить в 8.5 mass%, а в случае выделений на основе железа – 3 mass%. Для окончательного выяснения природы данных выделений необходимы дальнейшие исследования. Уменьшение начальной восприимчивости с ростом ϵ , по-видимому, обусловлено повышением уровня внутренних остаточных напряжений.

Снижение намагниченности насыщения при $\epsilon > 40\%$ связано с преобладанием роли барического фактора над деформационным [9], что может приводить к уменьшению количества ферромагнитных фаз, обладающих меньшей удельной плотностью по сравнению с аустенитом.

3. Сталь Гадфильда 110Г13

Сталь Гадфильда в исходном состоянии является парамагнитной, т.е. имеет линейную зависимость $\sigma(H)$ (рис. 3,а, кривая 1). После закалки структура стали содержит 100% ГЦК- γ -фазы. После ИПД холодной прокатки при комнатной температуре со степенями обжатия $\epsilon \geq 30\%$ наблюдается отчетливый гистерезис зависимости $\sigma(H)$, что однозначно свидетельствует о появлении ферромагнитной фазы (рис. 3,а, кривые 2 и 3). С ростом степени деформации ϵ величина σ возрастает (рис. 3,б). Появление ферромагнитной фазы может быть обусловлено образованием как ОЦК- α -фазы деформации, так и карбидов типа $(Fe, Mn)_3C$. Анализ результатов изменения величины коэрцитивной силы H_c позволил оценить размер частиц α -фазы, который составляет величину порядка $2 \cdot 10^{-7}$ м.

$= 0$) до $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ($\epsilon \approx 40\%$), при этом величина коэрцитивной силы H_c практически не изменяется.

На наш взгляд, можно предложить следующие причины наблюдаемых изменений магнитных свойств образцов стали 03X18H8 при ИПД. Рост намагниченности насыщения σ_s может свидетельствовать об образовании в

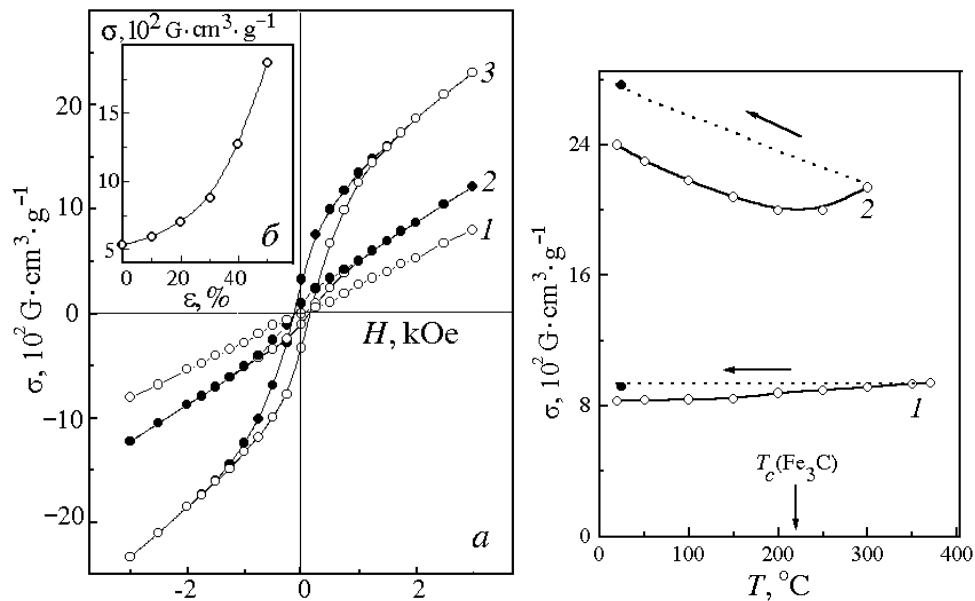


Рис. 3. Зависимости $\sigma(H)$ (а) и $\sigma(\epsilon)$ (б) образцов деформированной стали Гадфильда: а: 1 – $\epsilon = 0\%$, 2 – 30, 3 – 50; б – $H = 2.5$ kOe

Рис. 4. Зависимости $\sigma(T)$ образцов деформированной стали Гадфильда ($H = 3$ kOe): 1 – $\epsilon = 0\%$, 2 – 50

Терромагнитные исследования $\sigma(T)$ показали, что для недеформированных образцов (рис. 4, кривая 1) намагниченность слабо возрастает по мере увеличения температуры. Однако температурная зависимость σ образцов стали Гадфильда после деформации со степенью $\epsilon = 50\%$ (рис. 4, кривая 2) существенно отличается от $\sigma(T)$ недеформированных образцов. При повышении температуры до $T \approx 240^\circ\text{C}$ удельная намагниченность уменьшается, а далее с ростом температуры при $T > 240^\circ\text{C}$ величина σ начинает расти, при этом ход зависимости $\sigma(T)$ при нагреве выше 240°C имеет необратимый характер. Вогнутый ход кривой $\sigma(T)$ при нагреве свидетельствует о присутствии ферромагнитных карбидов типа $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$, имеющих температуру Кюри $T_c \approx 215^\circ\text{C}$ (отмечена стрелкой на рис. 4). Поскольку при данной температуре намагниченность в деформированном состоянии остается существенно выше, чем величина σ в недеформированном состоянии, то, следовательно, можно заключить, что основной вклад в повышение намагниченности при холодной прокатке вносит не цементит, а α -мартенсит деформации, для которого $T_c \sim 600^\circ\text{C}$. Рост намагниченности при $T > 240^\circ\text{C}$ связан с распадом аустенита на ферритокарбидную смесь. Это примерно на 180°C ниже, чем для недеформированной стали в закаленном состоянии, что, по-видимому, обусловлено наличием зародышей α -фазы в деформированной стали Гадфильда.

4. Аустенитная сталь 45Г17Ю3

Аналогичные явления, обнаруженные выше, наблюдаются и в случае стабильной марганцевой аустенитной стали 45Г17Ю3, которая так же, как и сталь Гадфильда, в исходном состоянии содержит 100% ГЦК- γ -фазы и, следовательно, является парамагнитной (рис. 5,а, кривая 1). Предварительная ИПД холодной прокаткой образцов стали 45Г17Ю3 при комнатной температуре с логарифмическими степенями деформации $\varepsilon > 20$ –90% (рис. 5,а, кривые 2–5) приводит к появлению отчетливого гистерезиса в зависимостях $\sigma(H)$, что свидетельствует об образовании ферромагнитной фазы, количество которой увеличивается с ростом степени ε . После ИПД со степенью $\varepsilon = 90\%$ количество α -мартенсита деформации в структуре образца, оцененное по приросту удельной намагниченности, составляет $\sim 2.3 \text{ mass\%}$. Так как в процессе ИПД не происходит заметного изменения коэрцитивной силы H_c , можно сделать вывод, что размеры кристаллов α -фазы не изменяются, но растет их число по мере увеличения степени обжатия ε (рис. 5,б).

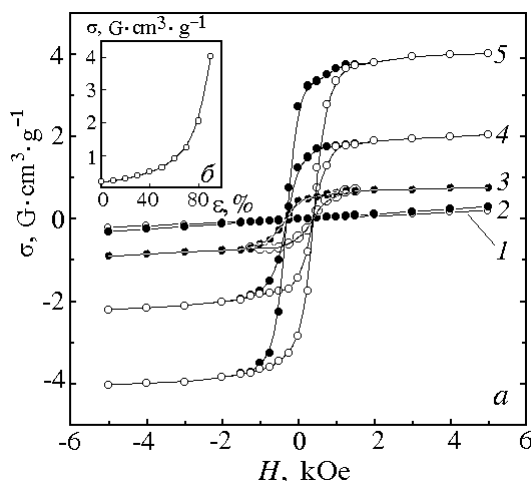


Рис. 5. Зависимости $\sigma(H)$ (а) и $\sigma(\varepsilon)$ (б) образцов деформированной стали 45Г17Ю3: а: 1 – $\varepsilon = 0\%$, 2 – 30, 3 – 60, 4 – 80, 5 – 90; б – $H = 5 \text{ kOe}$

участок). Прилегающие к зоне некристаллографического сдвига области (левый верхний участок) имеют практически одну исходную ориентацию с монокристалльной дифракцией. Дис-

Оценка количества α -фазы по данным магнитометрического анализа внушает уверенность в перспективности использования метода ПЭМ для обнаружения α -мартенсита деформации в данной стали [11]. На рис. 6 представлено светлпольное изображение края полосы некристаллографического сдвига, в котором наблюдаются сильная фрагментация и разворот аустенитных фрагментов на большие углы после ИПД со степенью $\varepsilon = 90\%$. Микроэлектронограмма, полученная от этой зоны, является практически кольцевой (рис. 6, правый нижний

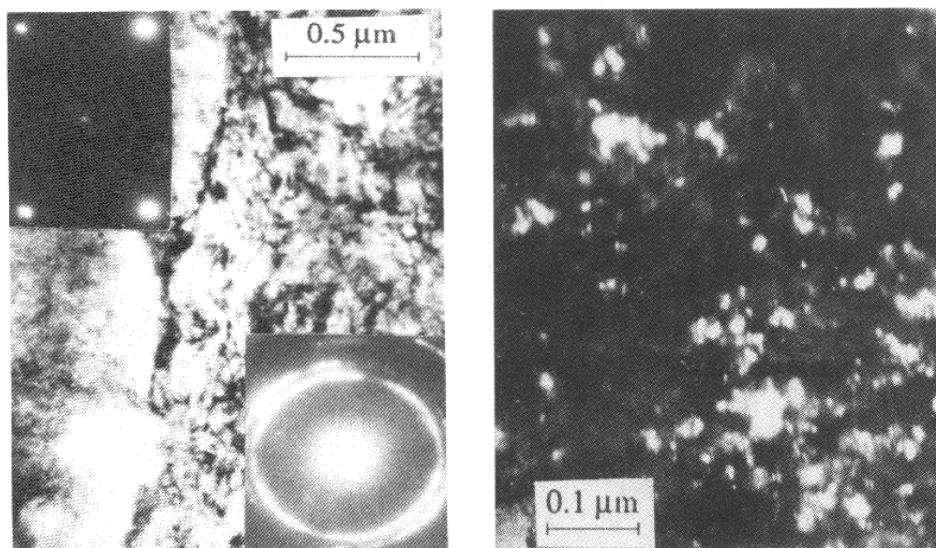


Рис. 6. Светлопольное изображение края полосы некристаллографического сдвига и микродифракции от разных ее участков (см. текст) структуры образца деформированной стали 45Г17Ю3 ($\epsilon = 90\%$, $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$)

Рис. 7. Темнопольное изображение дисперсных кристаллов α -мартенсита в рефлексе $(200)_\alpha$ для фрагментированного участка структуры образца деформированной стали 45Г17Ю3 ($\epsilon = 90\%$, $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$)

персные ферромагнитные кристаллы α -мартенсита обнаружены именно в фрагментированных участках некристаллографического сдвига. На рис. 7 приведено темнопольное изображение дисперсных кристаллов α -мартенсита в рефлексе типа $(200)_\alpha$. Размеры данных кристаллов находятся в пределах 3–20 нм, при этом их толщина составляет ~ 3 нм.

Анализ результатов термомагнитных исследований дает основание для предположения, что наличие зародышей α -фазы в структуре деформированной стали 45Г17Ю3 ($\epsilon = 90\%$) инициирует прямое $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение при последующем термическом отпуске в области $T = 550^\circ\text{C}$, а при повышении температуры до $T = 650^\circ\text{C}$ – обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение (рис. 8).

5. Аустенитная сталь 10X18A0.6Г20

После закалки в структуре высокоазотистой стали 10X18A0.6Г20 (концентрация азота составляет 0.62 mass%) содержится 100% ГЦК- γ -фазы, которая считается суперстабильной по отношению к $\gamma \rightarrow \alpha$ -деформационному мартенситному превращению (ДМП) [7]. Прокатка образцов данной стали при комнатной температуре приводит к монотонному повышению твердости HRC с ростом степени деформации ϵ (рис. 9, кривая 1), что обусловлено возникновением в процессе деформации дефектов упаковки, деформационных двойников и кристаллов ГПУ- ϵ -мартенсита. Количество кристаллов ϵ -мартенсита возрастает с увеличением степени деформации, что подтверждается повышением дилатометрического эффекта $\Delta L/L$ (рис. 9,

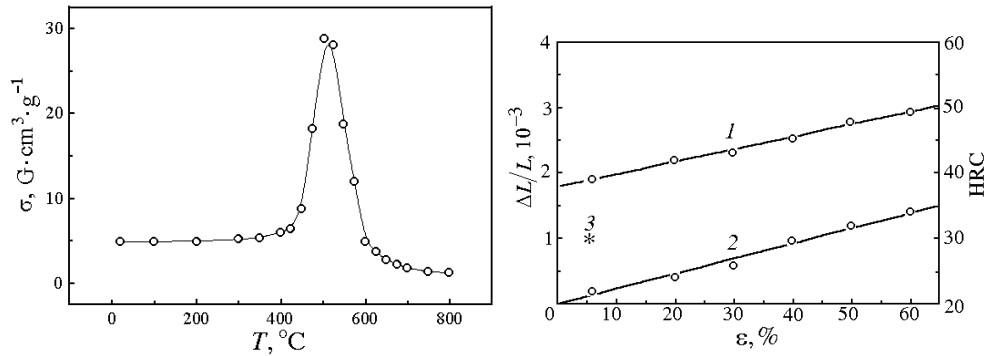


Рис. 8. Зависимость $\sigma(T)$ образца деформированной стали 45Г17Ю3 ($\varepsilon = 90\%$, $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$) (выдержка при данной температуре отпуска $\tau = 30 \text{ min}$)

Рис. 9. Зависимости $\text{HRC}(\varepsilon)$ (1) и $\Delta L/L(\varepsilon)$ (2) образцов деформированной стали 10X18A0.6Г20 (3 – значение $\Delta L/L$ образца после деформации с $\varepsilon = 6\%$ при $T = -196^\circ\text{C}$)

кривая 2). Однако дилатометрический эффект после деформации при $T = -196^\circ\text{C}$ почти в 3 раза больше (на рис. 9 отмечено знаком *) по сравнению с деформацией при комнатной температуре, что обусловлено образованием ε -мартенсита деформации (за меру относительного содержания деформационных двойников и ε -мартенсита в соответствии с методикой [12] принимали величину дилатометрического эффекта $\Delta L/L = (L - L_1)/L_1$, где L и L_1 – длина образцов соответственно при комнатной температуре и после нагрева до 400°C).

В исходном состоянии сталь 10X18A0.6Г20 является парамагнитной (рис. 10, кривая 1). ИПД прокаткой при комнатной температуре до высоких степеней деформации ($\varepsilon \approx 95\%$) практически не изменяет ход зависимости

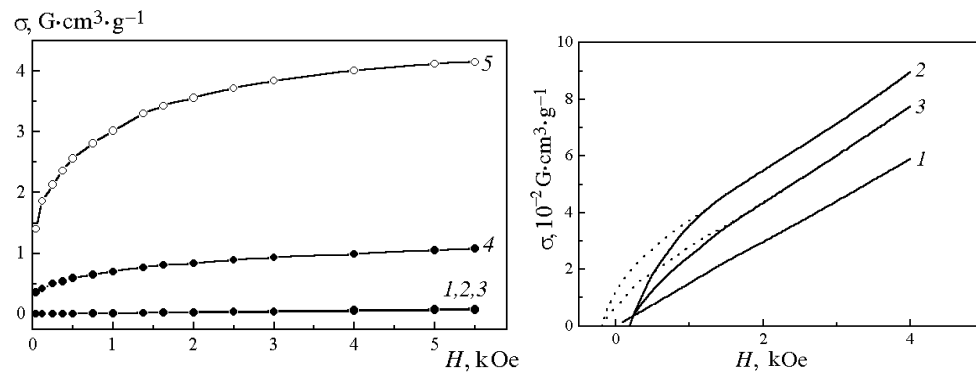


Рис. 10. Зависимости $\sigma(H)$ образцов деформированной стали 10X18A0.6Г20: 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – прокатка, $\varepsilon = 60\%$; 3 – прокатка, $\varepsilon = 95\%$; 4 – кручение, $e \approx 10$, $P = 10 \text{ GPa}$; 5 – кручение, $e = 5$, $P = 10 \text{ GPa}$; 2–4 – $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$; 5 – $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$

Рис. 11. Зависимости $\sigma(H)$ образцов деформированной стали 10X18A0.6Г20: 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – прокатка, $\varepsilon \approx 30\%$, $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$; 3 – прокатка, $\varepsilon \approx 30\%$, $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$ + термический отпуск при $T = 550^\circ\text{C}$ (выдержка $\tau = 20 \text{ min}$)

$\sigma(H)$, что подтверждает высокую стабильность высокоазотистого аустенита $\gamma \rightarrow \alpha$ -ДМП (рис. 10, кривые 2 и 3). Однако после деформации прокаткой со степенью $\varepsilon \approx 30\%$ при криогенной температуре $T_{\text{def}} \approx -196^\circ\text{C}$ наблюдается отчетливый гистерезис зависимости $\sigma(H)$ (рис. 11, кривая 2), что свидетельствует о появлении в аустените ферромагнитной ОЦК- α -фазы. После нагрева образца этой стали, содержащего ферромагнитную α -фазу, до температуры $T = 550^\circ\text{C}$ (изотермическая выдержка 20 min) и охлаждения до комнатной температуры гистерезис $\sigma(H)$ сохранился (рис. 11, кривая 3), что свидетельствует об отсутствии $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в этих условиях нагрева.

На рис. 12,а приведены изотермические зависимости $\sigma(H)$ образцов стали 10X18A0.6Г20 после деформации прокаткой со степенью $\varepsilon \approx 30\%$ при $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$, с помощью которых можно оценить температуру перехода ферромагнитной фазы в парамагнитное состояние. Анализ полученных результатов $\sigma(H)$ позволил построить зависимость приращения $\Delta\sigma$, обусловленного наличием ферромагнитной фазы, от температуры (рис. 12,б). Плавный (без перегибов) ход зависимости $\Delta\sigma(T)$ свидетельствует, что образец исследованной стали не содержит ферромагнитных фаз с $T_c > 400^\circ\text{C}$. По перегибу зависимости $\Delta\sigma(T)$ обнаружено, что температура Кюри образовавшейся при деформации ферромагнитной фазы составляет рекордно низкое значение $T_c \approx 400^\circ\text{C}$. Для определения температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения образцы выдерживали 20 min при $T > 500^\circ\text{C}$, а затем при комнатной температуре измеряли зависимость $\sigma(H)$. Анализ показал, что после отжига при $T = 640^\circ\text{C}$ образец становится парамагнитным и имеет зависимость $\sigma(H)$, полностью совпадающую с аналогичной зависимостью для γ -фазы, т.е. температура $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения на 240°C выше температуры Кюри образовавшейся ферромагнитной фазы. Оценка по коэрцитивной силе $H_c = 200$ Ое дает размер кристаллов α -мартенсита порядка 10–20 nm, а концентрация мартенситных кристаллов, вычисленная по приросту намагниченности $\Delta\sigma$, составляет ~ 0.02 mass%. Можно предположить, что данная концентрация α -мартенсита обусловлена $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращением в сильно фрагментированных участках полос некристаллографического сдвига.

Если вышесказанное предположение верно, то концентрацию участков, имеющих сильно фрагментированную структуру, можно увеличить, используя ИПД кручением под высоким давлением в наковальнях Бриджмена [13]. После ИПД кручением стали 10X18A0.6Г20 в наковальнях Бриджмена со степенью $e = 10$ ($P = 10$ GPa) уже при комнатной температуре обнаружен гистерезис зависимости $\sigma(H)$ (см. рис. 10, кривая 4) и примерно в 10 раз увеличение удельной намагниченности, что свидетельствует о значительно большей концентрации (~ 0.2 mass%) ферромагнитной фазы. Структурные исследования методом ПЭМ показали, что сформированная γ -фаза при ИПД является ультрамикроструктурной с размерами зерен-фрагментов ~ 100 nm и между фрагментами имеет место значительная азимутальная ра- зориентировка (рис. 13).

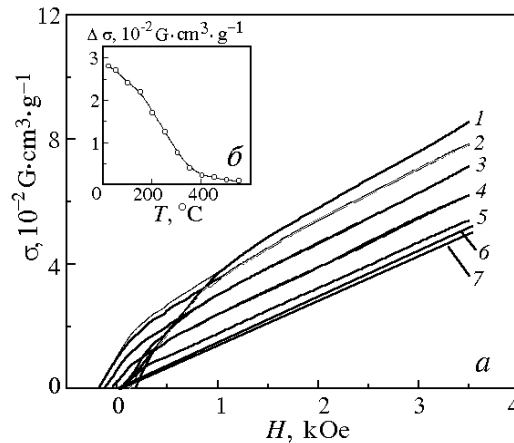


Рис. 12. Зависимости $\sigma(H)$ (а) и $\Delta\sigma(T)$ (б) образцов деформированной стали 10X18A0.6Г20 (прокатка, $\varepsilon \approx 30\%$, $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$): а: 1 – $T_{\text{meas}} = 20^\circ\text{C}$; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 450; 6 – 550; 7 – 550 ($\varepsilon = 0$)

ИПД со степенью $e = 5$ ($P = 10$ GPa) при криогенной температуре $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$ существенно увеличивает концентрацию ферромагнитной фазы до ≈ 2 mass% (см. рис. 10, кривая 5). Термомагнитные измерения показали, что при температуре $T = 550^\circ\text{C}$ начинается заметный рост удельной намагниченности, которая существенно увеличивается при возврате к комнатной температуре. Это свидетельствует о распаде аустенита, инициированном высокой концентрацией микроструктур α -мартенсита, с образованием феррита. Данный факт подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 14), где в сильно фрагментированной нанокристаллической

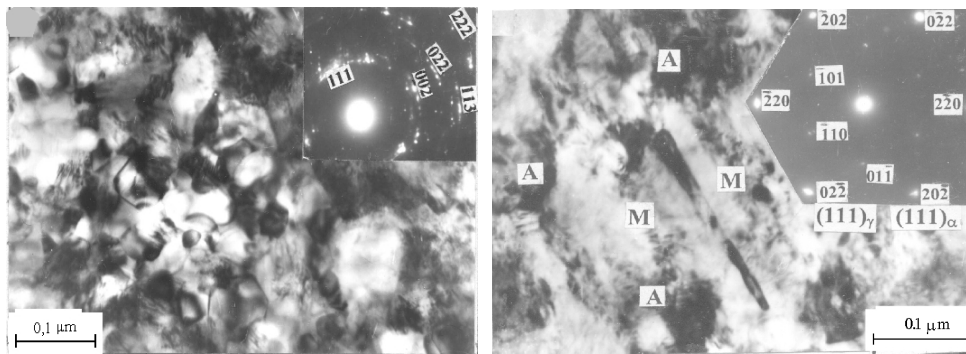


Рис. 13. Светлопольное изображение фрагментированной структуры образца деформированной стали 10X18A0.6Г20 (кручение, $e \approx 10$, $P = 10$ GPa, $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$) (в правом верхнем углу приведена микродифракция от данного участка)

Рис. 14. Светлопольное изображение участка фрагментированной структуры образца деформированной стали 10X18A0.6Г20 (кручение, $e \approx 5$, $P = 10$ GPa, $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$): А – аустенит; М – мартенсит (в правом верхнем углу приведена микродифракция от данного участка для кристаллов α -мартенсита в рефлексе типа $(111)_\alpha(110)_\alpha$ и аустенита в рефлексе $(111)_\gamma(220)_\gamma$)

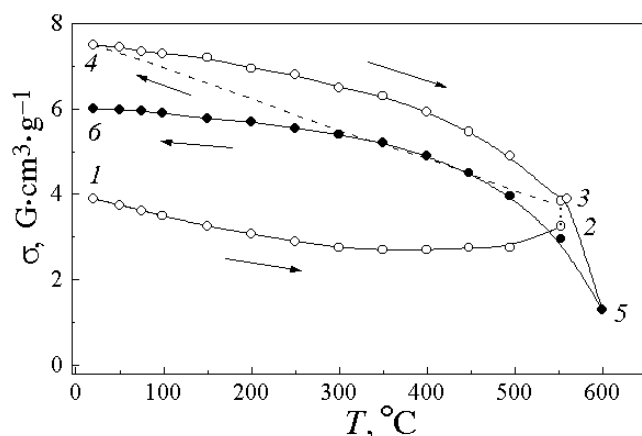


Рис. 15. Зависимости $\sigma(T)$ образцов деформированной стали 10X18A0.6Г20 (кручение, $e \approx 5$, $P = 10$ ГПа, $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$): 1–6 – циклы нагрева и охлаждения

ской структуре аустенита отчетливо выявляются области α -фазы. На рис. 15 видно, что виртуальная температура Кюри α -мартенсита составляет $\sim 620^\circ\text{C}$. Распад аустенита в области температур порядка $T = 550^\circ\text{C}$, не наблюдавшийся ранее, вероятно, обусловлен не только более высокой концентрацией микрористаллитов α -мартенсита, но и процессами расслоения при ИПД сталей [14]. Это приводит к образованию микрообластей с пониженным содержанием марганца, которые близки к метастабильному состоянию аустенита в данной стали.

Выводы

Исследована зависимость удельной намагниченности σ от напряженности магнитного поля H для образцов различных метастабильных и стабильных аустенитных сталей после деформации различными методами ИПД.

Полученные результаты свидетельствуют, что использование ИПД в условиях высокого давления может приводить к значительной дестабилизации стабильных аустенитных сталей по отношению к $\gamma(\epsilon) \rightarrow \alpha$ -ДМП и изменению магнитных свойств ферромагнитной фазы. Отмечено, что в стали 10X18A0.6Г20 образовавшийся мартенсит деформации имеет рекордно низкую температуру Кюри для ферромагнитной α -фазы $T_c \approx 400^\circ\text{C}$.

1. М.А. Филиппов, В.С. Литвинов, Ю.Р. Немировский, Стали с метастабильным аустенитом, Металлургия, Москва (1988).
2. В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров, Упрочнение аустенитных сталей, Наука, Москва (1989).
3. B.M. Efros, S.V. Gladkovskii, L.V. Loladze, High Pressure Research **5**, 900 (1990).
4. В.А. Завалишин, А.И. Дерягин, В.В. Сагарадзе, Л.Г. Кориунов, ФММ **62**, 916 (1986).
5. В.А. Шабашов, С.В. Мамаев, Г.А. Волков, ФММ **75**, № 1, 54 (1993).
6. М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер, Специальные стали, Металлургия, Москва (1985).
7. A.S. Domareva, A.A. Dobrikov, B.M. Efros, Y.E. Beygelzimer, V.N. Varyukhin, High Pressure Research **15**, 221 (1997).
8. B.M. Efros, V.P. Pilyugin, S.V. Gladkovskii, Defects and Diffusion Forum **208–209**, 263 (2002).
9. B.I. Beresnev, B.M. Efros, Physica **139**, 910 (1986).

10. И.В. Свечкарев, ПТЭ № 4, 142 (1963).
11. Л.М. Утевский, Дифракционная электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1973).
12. Т.П. Васечкина, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, А.И. Уваров, ФММ **46**, 965 (1978).
13. В.П. Пилюгин, Б.М. Эфрос, С.В. Гладковский, А.М. Пацелов, Е.Г. Чернышев, ФТВД **11**, № 2, 78 (2000).
14. В.А. Завалишин, А.И. Дерягин, В.В. Сагарадзе, ФММ **92**, № 1, 51 (2001).

A.I. Deryagin, B.M. Efros, V.A. Zavalishin, L.V. Loladze, N.B. Efros, V.P. Pilyugin

INFLUENCE OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION ON THE FORMATION OF α -MARTENSITE IN METASTABLE AND STABLE AUSTENITIC STEELS

Influence of severe plastic deformation (SPD) on γ -phase destabilization in metastable and stable austenitic steels has been studied. It is shown that an increase in the degree and a decrease in the temperature of deformation result in the formation of ferromagnetic phase in materials under investigation.

Fig. 1. $\sigma(H)$ (a) and $\Delta\sigma(\varepsilon)$ (b) dependences of specimens of the deformed steel 05Г20: a: 1 – $\varepsilon = 0\%$, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 90; б – $H = 10$ kOe

Fig. 2. $\sigma(H)$ (a) and $\Delta\sigma(\varepsilon)$ (b) dependences of specimens of the deformed steel 03X18H8: a: 1 – $\varepsilon = 0\%$, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 90; б – $H = 10$ kOe

Fig. 3. $\sigma(H)$ (a) and $\sigma(\varepsilon)$ (b) dependences of specimens of the deformed Hadfield steel: a: 1 – $\varepsilon = 0\%$, 2 – 30, 3 – 50; б – $H = 2.5$ kOe

Fig. 4. $\sigma(T)$ dependences of specimens of the deformed Hadfield steel ($H = 3$ kOe): 1 – $\varepsilon = 0\%$, 2 – 50

Fig. 5. $\sigma(H)$ (a) and $\sigma(\varepsilon)$ (b) dependences of specimens of the deformed steel 45Г17Ю3: a: 1 – $\varepsilon = 0\%$, 2 – 30, 3 – 60, 4 – 80, 5 – 90; б – $H = 5$ kOe

Fig. 6. Bright-field image of the edge of non-crystallographic shear band and of microdiffraction from its different sections (see the text) for the structure of the specimen of undeformed steel 45Г17Ю3 ($\varepsilon = 90\%$, $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$)

Fig. 7. Dark-field image of α -martensite disperse crystals in reflex $(200)_\alpha$ for the fragmented portion of deformed-steel 45Г17Ю3 specimen structure ($\varepsilon = 90\%$, $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$)

Fig. 8. $\sigma(T)$ dependence of a specimen of the deformed steel 45Г17Ю3 ($\varepsilon = 90\%$, $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$) (for the given tempering temperature, $\tau = 30$ min)

Fig. 9. HRC(ε) (1) and $\Delta L/L(\varepsilon)$ (2) dependences of specimens of the deformed steel 10X18A0.6Г20 (3 – $\Delta L/L$ value of as-deformed specimen with $\varepsilon = 6\%$, $T = -196^\circ\text{C}$)

Fig. 10. $\sigma(H)$ dependences of specimens of the deformed steel 10X18A0.6Г20: 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – rolling, $\varepsilon = 60\%$; 3 – rolling, $\varepsilon = 95\%$; 4 – torsion, $e \approx 10$, $P = 10$ GPa; 5 – torsion, $e = 5$, $P = 10$ GPa; 2–4 – $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$; 5 – $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$

Fig. 11. $\sigma(H)$ dependences of specimens of the deformed steel 10X18A0.6Г20: 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – rolling, $\varepsilon \approx 30\%$, $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$; 3 – rolling, $\varepsilon \approx 30\%$, $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$ + thermal tempering, $T = 550^\circ\text{C}$ ($\tau = 20$ min)

Fig. 12. $\sigma(H)$ (a) and $\Delta\sigma(T)$ (b) dependences of specimens of the deformed steel

10X18A0.6Г20 (rolling, $\varepsilon \approx 30\%$, $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$): а: 1 – $T_{\text{meas}} = 20^\circ\text{C}$; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 450; 6 – 550; 7 – 550 ($\varepsilon = 0$)

Fig. 13. Bright-field image of the fragmented structure of deformed steel 10X18A0.6Г20 specimen (torsion, $e \approx 10$, $P = 10$ GPa, $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$) (in the right upper corner, a microdiffraction from that section is shown)

Fig. 14. Bright-field image of a section of the fragmented structure of the deformed steel 10X18A0.6Г20 specimen (torsion, $e \approx 5$, $P = 10$ GPa, $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$): А – austenite; М – martensite (in the right upper corner, a microdiffraction from that section is shown for α -martensite crystals in reflex of the $(111)_\alpha \langle 110 \rangle_\alpha$ type and for austenite in reflex $(111)_\gamma \langle 220 \rangle_\gamma$)

Fig. 15. $\sigma(T)$ dependences of deformed steel 10X18A0.6Г20 specimens (torsion, $e \approx 5$, $P = 10$ GPa, $T_{\text{def}} = -196^\circ\text{C}$): 1–6 – heating and cooling cycles

PACS: 81.30.Kf, 81.40.Ef, 62.20.-x

И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, Н.В. Лузгинова, В.А. Кириллов

МАРТЕНСИТНЫЕ γ - ϵ - α -ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ
АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ
С НИЗКОЙ ЭНЕРГИЕЙ ДЕФЕКТА УПАКОВКИ

Сибирский физико-технический институт
Россия, 634050, г. Томск, пл. Новособорная, 1
E-mail: kireeva@spti.tsu.ru

Статья поступила в редакцию 27 июня 2003 года

Показано, что уровень внешних напряжений и ориентация оси монокристаллов аустенитных нержавеющей сталей определяют тип развивающейся дислокационной структуры, механизм деформации (скольжение), γ - ϵ - α -мартенситное превращение (МП) и коэффициент деформационного упрочнения Θ . Физическая причина ориентационной зависимости связана с влиянием поля внешних напряжений на величину расщепления полной дислокации $a/2\langle 110 \rangle$ на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$.

Введение

Известно, что сочетание низкой энергии дефекта упаковки $\gamma_0 = 0.010\text{--}0.025 \text{ J/m}^2$ с высоким уровнем деформирующих напряжений за счет легирования азотом и понижения температуры испытания до 77 К приводит к появлению ориентационной зависимости критических скалывающих напряжений $\tau_{\text{сг}}$ типа развивающейся дислокационной структуры (планарной или ячеистой), расщепления полной $a/2\langle 110 \rangle$ -дислокации на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$, а также к смене механизма деформации от скольжения к двойникованию [1–6]. Физическая причина ориентационной зависимости механических свойств и типа дислокационной структуры связана с воздействием поля внешних напряжений σ на величину расщепления $a/2\langle 110 \rangle$ -дислокаций на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ при сохранении скольжения и двойникования основным механизмом деформации [1,3–6].

Анализ развития дислокационной структуры, механического двойникования, γ - ϵ - и γ - α -МП под нагрузкой в поликристаллах метастабильных аустенитных нержавеющей сталей с $\gamma_0 \leq 0.025 \text{ J/m}^2$ показал, что ориентация зерен относительно приложенной нагрузки и способ деформации (растяжение/сжатие) оказываются важными параметрами, контролирующими процес-

сы деформации [2,7–9]. Во-первых, при растяжении при $T = 300$ К в зернах, ориентированных вдоль оси растяжения в кристаллографических направлениях $[\bar{1}11]$, $[011]$ относительно приложенной нагрузки, дислокационная структура оказывается планарной и состоит из плоских скоплений дислокаций, мультиполей. Дислокации $a/2\langle 110 \rangle$ расщеплены на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$, наблюдаются дефекты упаковки (ДУ) и двойники. В зернах, ориентированных вдоль $[001]$ -направления, наблюдается ячеистая структура, расщепление дислокаций и двойникование не обнаружены. Во-вторых, при $T < 300$ К в зернах, ориентированных вдоль $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -направлений, γ - ε -МП наблюдается с ранних стадий деформации, затем в пластинах ε -мартенсита происходит зарождение α -мартенсита. С понижением температуры испытания объемная доля α -мартенсита увеличивается. В зернах, ориентированных вдоль $[001]$ -направления, ε -мартенсит не обнаружен и γ - α -МП начинается при $\varepsilon > 20\%$, объемная доля α -мартенсита значительно меньше, чем в зернах, ориентированных вдоль $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -направлений [2,7–9].

В настоящей работе идея расщепления скользящих дислокаций $a/2\langle 110 \rangle$ на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ применяется для метастабильных монокристаллов аустенитных нержавеющей сталей Fe–18% Cr–12% Ni–3% Mo–1.2% Mn (I) и Fe–17% Cr–12% Ni–2% Mn–0.75% Si (II) (wt.%), которые в поликристаллическом состоянии при $T < 300$ К могут испытывать в процессе деформации γ - ε - α -МП. Здесь γ -фаза представляет собой ГЦК-решетку, ε – ГПУ-фазу, α – ОЦК-мартенситную фазу. Поскольку для γ - ε -МП и для двойникования в γ -фазе значения фактора Шмида для систем $a/6\langle 211 \rangle(111)$ определяют развитие ε -МП и двойникования, то в работе для исследования были выбраны ориентации $[\bar{1}11]$, $[011]$, $[\bar{1}23]$, $[012]$. Такой выбор определялся следующими соображениями. В ориентациях $[011]$, $[\bar{1}11]$ $m_{tw}/m_{sl} > 1$, где m_{tw} , m_{sl} – соответственно факторы Шмида для двойникования и скольжения. В $[\bar{1}11]$ -ориентации можно ожидать действия множественного скольжения и двойникования, тогда как в $[011]$ -ориентации – действия одной системы скольжения и двойникования. Для ориентаций $[\bar{1}23]$, $[012]$ $m_{tw}/m_{sl} \approx 1$, и эти ориентации имеют максимальные факторы Шмида для действия одной системы скольжения. На рис. 1,а представлены значения факторов Шмида для скольжения m_{sl} ; на рис. 1,б – для деформации двойникованием m_1 с образованием ДУ вычитания с вектором Бюргерса частичной дислокации $b_1 = a/6[\bar{2}11]$; на рис. 1,в – m_2 -фактор Шмида для ведомой дислокации Шокли $b_2 = a/6[\bar{1}\bar{1}2]$, на которые расщепляется полная дислокация b по реакции Хайденрайха–Шокли [10]:

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2,$$

$$a/2[\bar{1}01] = a/6[\bar{2}11] + a/6[\bar{1}\bar{1}2]. \quad (1)$$

Для фактора $Q = (m_2 - m_1)/2$, определяющего дополнительное изменение ве-

личины расщепления дислокаций в поле внешних напряжений (рис. 1,з), соответственно изменяется эффективная энергия дефекта упаковки γ_{eff} [1]:

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_0 \pm \frac{m_2 - m_1}{2} \sigma b_1. \quad (2)$$

Здесь γ_0 – величина энергии дефекта упаковки, которая зависит от состава сплава, температуры деформации; σ – приложенные к кристаллу осевые напряжения; b_1 – вектор Бюргерса частичной дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$; (\pm) – соответственно для деформаций растяжением и сжатием [1].

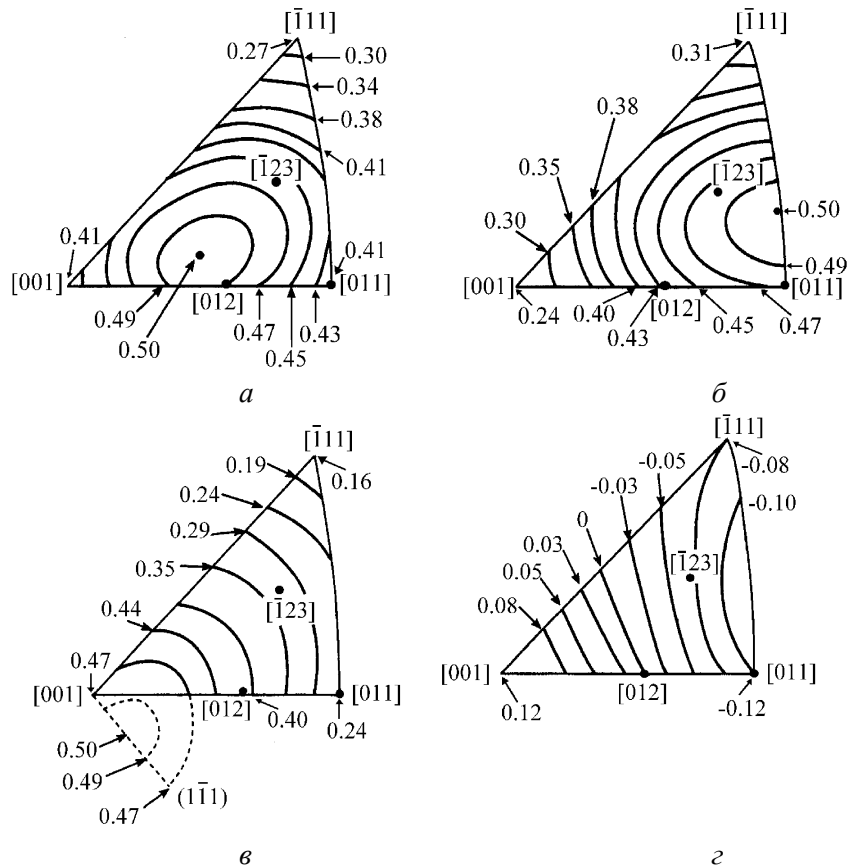


Рис. 1. Контур факторов Шмида для первичной системы скольжения $(\bar{1}11)[011]$ при растяжении: *a* – для полной дислокации; *б*, *в* – для ведущей $[211]$ и ведомой $[\bar{1}\bar{1}2]$ частичных дислокаций Шокли соответственно; *з* – ориентационный фактор $Q = (m_2 - m_1)/2$ для двух частичных дислокаций [1]

Предполагалось, что изменением ориентации оси растяжения монокристаллов метастабильных аустенитных нержавеющей сталей I и II и вариацией температуры испытания $77 < T < 300$ К можно будет управлять типом дислокационной структуры и последовательностью γ - ϵ - α -МП. С этой целью исследовали эволюцию дислокационной структуры, прецессию оси кристаллов,

фазовый состав γ -, ϵ - и α -фаз в зависимости от степени деформации, температуры испытания, ориентации кристаллов при деформации растяжением.

Монокристаллы аустенитных нержавеющей сталей I и II выращивали методом Бриджмена с использованием затравок в тиглях из окиси магния в атмосфере гелия. Образцы для растяжения в форме двойных лопаток с рабочей частью $18 \times 3 \times 1.5$ mm вырезали на электроискровом станке в гониометре. Поврежденный поверхностный слой удаляли путем механической шлифовки и электролитической полировки в растворе состава $0.2 \text{ kg H}_3\text{NO}_4 + 0.05 \text{ kg CrO}_3$. Образцы закаливали в воде после выдержки в атмосфере гелия в течение 3600 s при 1373 K. Ориентацию кристаллов и ее изменение при пластической деформации растяжением через каждые 5–10% деформации определяли на дифрактометре ДРОН-3М. Рентгеновское удлинение $(\Delta/l_0)X$ -гау рассчитывали по изменению ориентации оси кристалла в предположении, что имеет место лишь одиночное скольжение, двойникование или ϵ -МП, по формуле $\epsilon = \frac{\sin \lambda_0}{\sin \lambda} - 1$, где $\epsilon = \Delta/l_0$ [11].

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе ЭМ-125 при ускоряющем напряжении $U = 125 \text{ kV}$. Тонкие фольги для данных исследований готовили из образцов после механических испытаний методом струйной полировки с использованием специальной установки для полировки металлических фольг ПТФ при напряжении на полирующей ячейке $U = 20\text{--}30 \text{ V}$ и $T = 283 \text{ K}$ в электролите состава 80% метилового спирта + 20% H_2SO_4 . Энергию дефекта упаковки γ_0 в монокристаллах аустенитных нержавеющей сталей I и II оценивали по методике наблюдения тройных узлов дислокационной сетки после деформации по

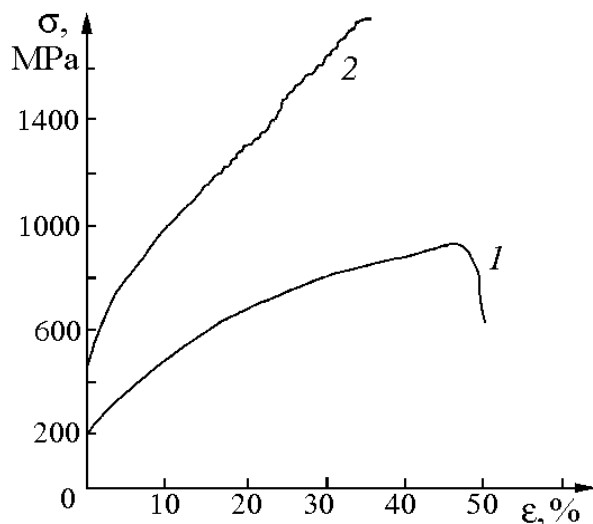
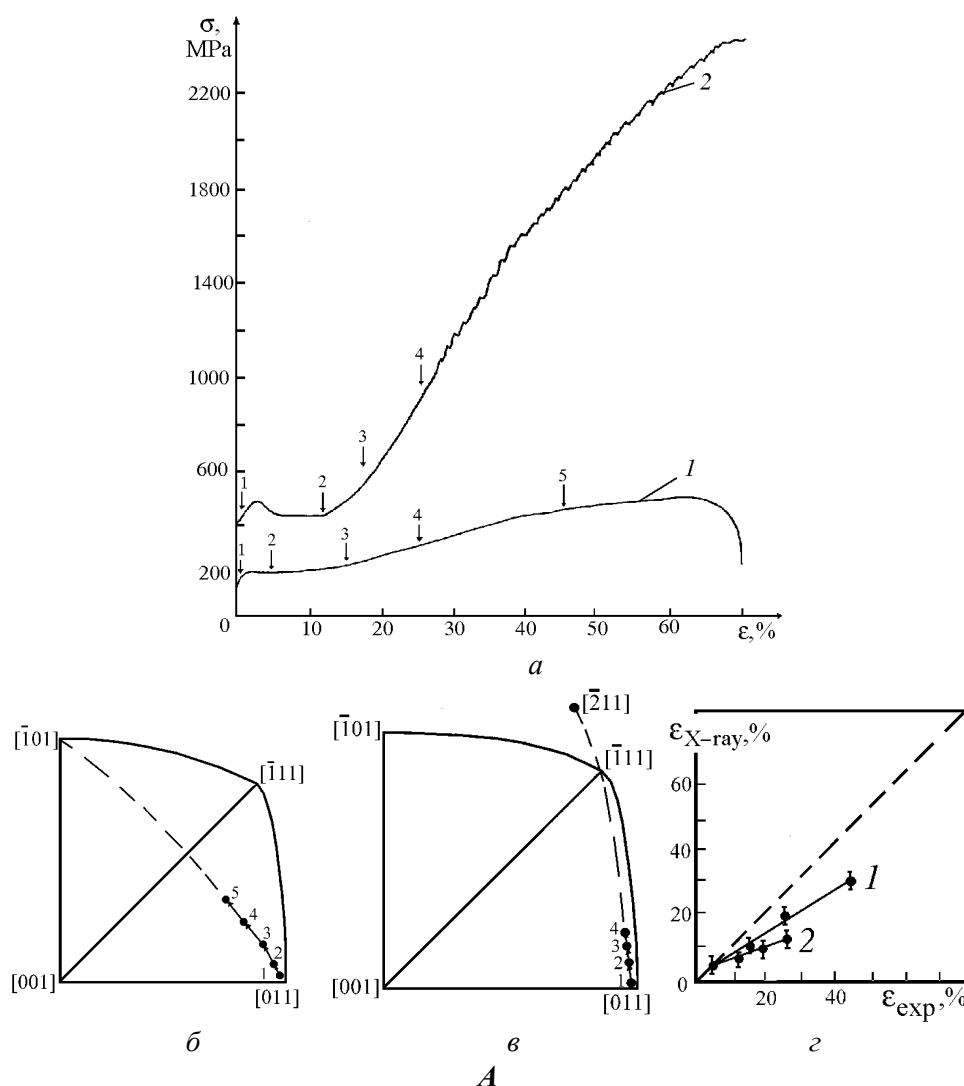


Рис. 2. Кривые течения $[\bar{1}11]$ -монокристаллов аустенитной нержавеющей стали II при деформации растяжением: 1 – $T = 300 \text{ K}$; 2 – $T = 77 \text{ K}$

формуле $\gamma = \frac{0.3Gb^2}{W}$ [12], где W – ширина узла; G – модуль сдвига ($G = 86$ ГПа при $T = 77$ К и $G = 80$ ГПа при $T = 300$ К [13]). Механические испытания проводили при $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ на автоматизированной установке типа «Поляны» при $T = 77\text{--}300$ К.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 2, 3 приведены кривые течения при деформации растяжением $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -, $[\bar{1}2\bar{3}]$ -, $[012]$ -монокристаллов сталей I и II в координатах σ – ϵ в зависимости от температуры испытания $T = 77\text{--}300$ К. Видно, что однородное удлинение и величина коэффициента деформационного упроч-



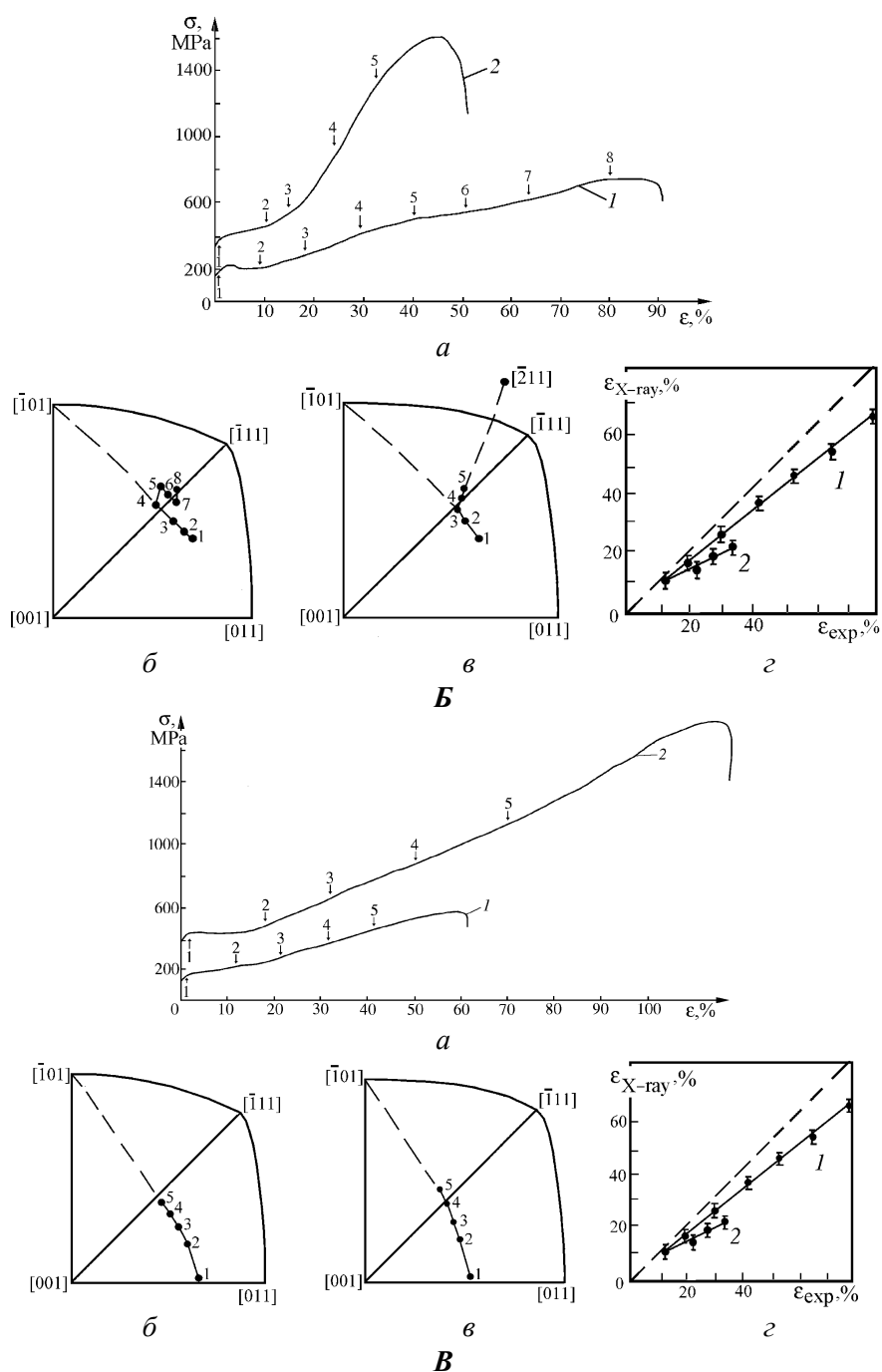


Рис. 3. Кривые течения и прецессия оси кристалла при деформации монокристаллов аустенитной нержавеющей стали II ориентации [011] (А) и стали I ориентаций $[\bar{1}23]$ (Б) и [012] (В): а – кривая 1 – $T = 300$ К; кривая 2 – $T = 77$ К; б, в – прецессия оси кристалла соответственно при $T = 300$ и 77 К; г – соотношение между деформацией заданной ϵ_{exp} и рассчитанной ϵ_{X-ray} по данным рентгеновского измерения. Цифры на кривой течения показывают деформацию, при которой измерялась прецессия оси кристалла

нения $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ на линейной стадии упрочнения зависят от ориентации оси кристалла и температуры испытания T .

В указанных кристаллах при $T = 300$ К кривые течения имеют типичный для ГЦК-кристаллов вид. В [011]-, $[\bar{1}23]$ -, [012]-кристаллах, ориентированных для одиночного скольжения, наблюдаются три стадии упрочнения: I – легкого скольжения, II – линейная и III – динамического возврата (рис. 3, кривые 1) [11,14]. Коэффициент деформационного упрочнения Θ/G при $T = 300$ К для соответствующей стадии пластического течения хорошо согласуется с Θ_I/G и Θ_{II}/G (таблица), полученными ранее для чистых ГЦК-кристаллов и их сплавов замещения [11,14,15].

Исследование прецессии оси [011]-, $[\bar{1}23]$ -, [012]-кристаллов при деформации показывает, что пластическое течение происходит в первичной системе скольжения $[\bar{1}01]$ (111), ось кристалла при деформации движется в направлении $[\bar{1}01]$, соответствующем направлению скольжения в первичной системе скольжения $[\bar{1}01]$ (111), которая является основной действующей системой скольжения (рис. 3, изображения б). Вклад вторичных систем скольжения в общее удлинение оказывается незначительным. Сравнение экспериментально заданных значений деформации ε_{exp} с рассчитанными по прецессии оси кристалла значениями деформации $\varepsilon_{\text{X-ray}}$ показывает, что сдвиг в основном реализуется в первичной системе скольжения $[\bar{1}01]$ (111) и потери на действие вторичных систем оказываются порядка 15–20% (рис. 3, А,з и 3, Б,з, кривые 1).

Таким образом, экспериментально по исследованию прецессии оси кристалла показано, что в [011]-, $[\bar{1}23]$ -, [012]-кристаллах при $T = 300$ К величина Θ_{II} определяется скольжением. Это подтверждается изучением дислокационной структуры. Детальное исследование дислокационной структуры $[\bar{1}11]$ -, [011]-, $[\bar{1}23]$ -, [012]-кристаллов обнаруживает ряд особенностей. Так, в $[\bar{1}11]$ -кристаллах при малых деформациях ($\varepsilon = 5\%$) наблюдаются плоские скопления дислокаций и ДУ, полные дислокации $a/2\langle 110 \rangle$ расщеплены на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$. Дислокационная структура является планарной. Увеличение деформации ($\varepsilon > 5\%$) в $[\bar{1}11]$ -кристаллах приводит к быстрому изменению дислокационной структуры от планарной к ячеистой и, наконец, при $\varepsilon = 18\%$ обнаруживается двойникование. В [011]-кристаллах плоские скопления дислокаций наблюдаются при $\varepsilon \leq 10\%$. Расщепленные дислокации и ДУ появляются при больших деформациях ($\varepsilon > 15\%$) по сравнению с $[\bar{1}11]$ -кристаллами. В [012]-, $[\bar{1}23]$ -кристаллах ДУ и расщепление дислокаций $a/2\langle 110 \rangle$ на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ не обнаружены до $\varepsilon = 40\%$ (рис. 4). Понижение температуры испытания до 77 К усиливает планарный характер дислокационной структуры и ее зависимость от ориентации оси кристалла. Так, при $\varepsilon \leq 3\%$ в $[\bar{1}11]$ -кристаллах плоские скопления дислокаций становятся более мощными, ДУ и расщепление дислокаций $a/2\langle 110 \rangle$ на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ наблюдаются с самого начала деформации по сравнению со случаем

при $T = 300$ К. В $[011]$ -, $[\bar{1}23]$ -, $[012]$ -кристаллах при $\varepsilon \leq 3\%$ дислокационная структура планарная, но ДУ и расщепление дислокаций $a/2\langle 110 \rangle$ на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ не обнаружены. Увеличение деформации ($\varepsilon \geq 3\%$) при $T = 77$ К приводит к появлению новых особенностей дислокационной структуры и механизмов деформации монокристаллов данных сталей, которые будут рассмотрены ниже.

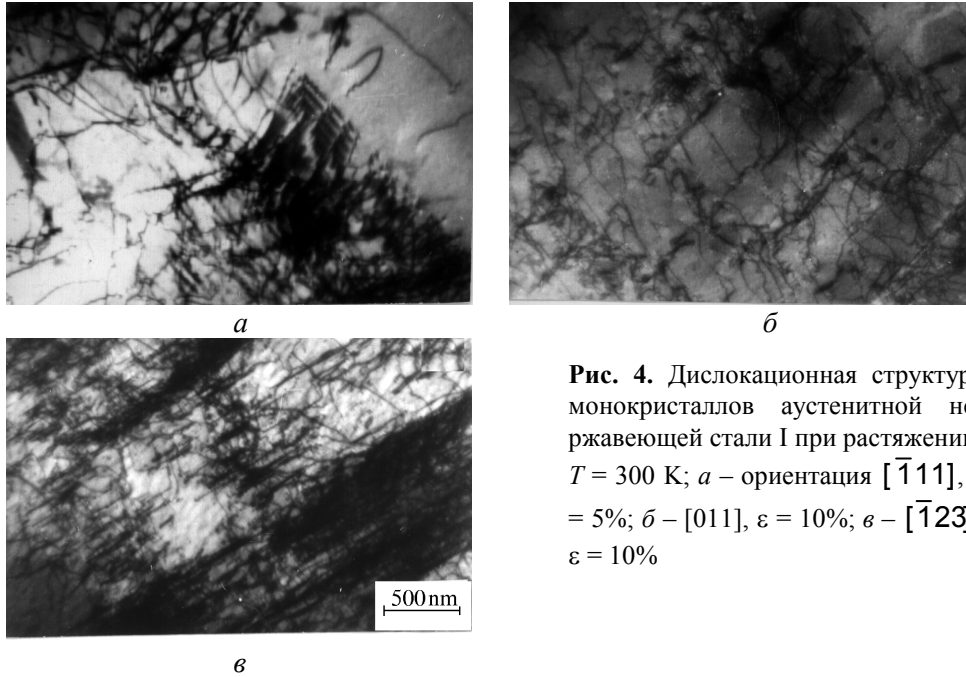


Рис. 4. Дислокационная структура монокристаллов аустенитной нержавеющей стали I при растяжении; $T = 300$ К; *a* – ориентация $[\bar{1}11]$, $\varepsilon = 5\%$; *б* – $[011]$, $\varepsilon = 10\%$; *в* – $[\bar{1}23]$, $\varepsilon = 10\%$

Итак, экспериментально показано, что при $T = 77\text{--}300$ К дислокационная структура в монокристаллах аустенитной нержавеющей стали с низкой γ_0 при малых деформациях $\varepsilon = 3\text{--}10\%$ зависит от ориентации оси кристалла.

Различие в дислокационной структуре $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -, $[\bar{1}23]$ -, $[012]$ -кристаллов при 300 К может быть объяснено с позиций влияния внешних напряжений на величину расщепления d дислокаций. Согласно соотношению

$$(2) \quad d = \frac{Gb^2}{8\pi\gamma_{\text{eff}}}. \quad \text{Это значит, что в } [\bar{1}11]\text{-}, [011]\text{-ориентациях, в которых } \gamma_{\text{eff}} \text{ в}$$

поле внешних напряжений уменьшается относительно равновесной γ_0 (таблица), величина расщепления дислокаций d будет увеличиваться. Таким образом, образование плоских скоплений, ДУ и двойников при $T = 300$ К можно рассматривать как доказательство подавления процессов поперечного скольжения дислокаций в этих ориентациях на ранних стадиях деформации, что, в свою очередь, приводит к образованию планарной структуры [1,16–18]. В $[\bar{1}23]$ -, $[012]$ -ориентациях γ_{eff} увеличивается относительно $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -ориентаций (таблица), следовательно, величина расщепления дислокаций d уменьшается. Поэтому в данных кристаллах не наблюдаются

расщепление дислокаций $a/2\langle 110 \rangle$ на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ и ДУ, реализуется поперечное скольжение и образуется ячеистая структура [16].

Итак, при $T = 300$ К влияние ориентации оси кристалла на величину расщепления $a/2\langle 110 \rangle$ полной дислокации на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ может быть описано соотношением (2), которое показывает, что ориентация оси кристалла и уровень напряжений σ являются важными факторами, определяющими развитие дислокационной структуры.

При $T = 77$ К в $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -, $[\bar{1}23]$ -, $[012]$ -кристаллах аустенитных нержавеющей сталей обнаружено необычное поведение при деформации для ГЦК-чистых металлов. С самого начала пластическое течение в $[\bar{1}11]$ -кристаллах реализуется с высоким Θ_{II}/G (см. рис. 2, кривая 2). В $[011]$ -кристаллах при $T = 77$ К на кривой течения наблюдается зуб текучести, после которого деформация до $\epsilon = 13\%$ развивается полосой Людерса с $\Theta = 0$. Далее при $\epsilon > 13\%$ деформация на стадии II линейного упрочнения протекает с высоким коэффициентом Θ_{II}/G (рис. 3, А, а, кривая 2; таблица), который превышает коэффициенты, наблюдаемые при множественном скольжении ГЦК-кристаллов [11,14,15]. Тем не менее шестикратное увеличение Θ_{II}/G при $T = 77$ К в $[011]$ -кристаллах по сравнению с Θ_{II}/G при $T = 300$ К не приводит к снижению пластичности при $T = 77$ К.

В $[\bar{1}23]$ -кристаллах при $T = 77$ К на σ - ϵ -кривой выделяются три стадии пластического течения (рис. 3, Б, а, кривая 2). При $\epsilon > 15\%$ наблюдается увеличение Θ_{II} относительно $T = 300$ К и Θ_{II}/G становится равным $12 \cdot 10^{-3}$.

С самого начала пластическое течение $[012]$ -кристаллов при $T = 77$ К развивается полосой Людерса с $\Theta = 0$ после зуба текучести. При $\epsilon > 18\%$ деформация на стадии II линейного упрочнения протекает с высоким коэффициентом Θ_{II} , который оказывается близким к таковому при $T = 300$ К и не превышает наблюдаемые ранее при множественном скольжении ГЦК-кристаллов и их сплавов замещения (рис. 3, В, а, кривая 2; таблица) [11,14,15]. При $\epsilon > 70\%$ пластическая деформация $[012]$ -кристаллов характеризуется ростом Θ и значение Θ/G становится равным $4.9 \cdot 10^{-3}$, что в 1.5 раза превышает его величину на стадии II линейного упрочнения этих кристаллов. Пластичность $[012]$ -кристаллов при $T = 77$ К увеличивается в 2 раза относительно $T = 300$ К и составляет 115% (рис. 3, В, а, кривая 2; таблица).

Итак, при $T = 77$ К в $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -, $[\bar{1}23]$ -монокристаллах сталей с низкой γ_0 на стадии линейного упрочнения наблюдается рост значения Θ_{II}/G , которое в 5–6 раз превышает значения, обычно наблюдаемые в кристаллах на II стадии деформации при скольжении. В $[012]$ -кристаллах понижение температуры испытания слабо влияет на изменение Θ_{II}/G относительно $T = 300$ К.

Для выяснения физической причины высоких значений Θ_{II}/G при $T = 77$ К в $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -, $[\bar{1}23]$ -кристаллах и слабого влияния температуры на Θ_{II}/G в $[012]$ -кристаллах проведены исследования дислокационной структуры, фазового состава (γ , ϵ , α) и прецессии оси кристалла.

Изучение прецессии оси кристалла при пластической деформации в $[012]$ -, $[\bar{1}23]$ -кристаллах показывает, что ось кристалла вначале движется по большому кругу, проходящему через полюс $[\bar{1}01]$, который является направлением скольжения в первичной системе $[\bar{1}01](111)$. При достижении осью кристалла симметрии $[001]-[\bar{1}11]$ прецессия в $[012]$ -кристаллах происходит в направлении $[\bar{1}01]$ (рис. 3,Б,в), а в $[\bar{1}23]$ -кристаллах – в направлении $[\bar{2}11]$ (рис. 3,Б,в). Аналогичное поведение прецессии оси кристалла при достижении осью симметрии $[001]-[\bar{1}11]$ от скольжения в направлении $[\bar{1}01]$ к двойникованию в направлении $[\bar{2}11]$ обнаружено нами в $[\bar{1}23]$ -, $[\bar{1}22]$ -монокристаллах аустенитной нержавеющей стали с азотом $C_N = 0.3 \text{ mass\%}$ при $T = 300 \text{ K}$ и в кристаллах серебра [19,20]. В $[011]$ -кристаллах с самого начала деформации ось кристалла движется по большому кругу, проходящему через полюс $[\bar{2}11]$, который является направлением двойникования в первичной плоскости двойникования $[\bar{2}11](111)$ (рис. 3,А,в). Поскольку механическое двойникование и мартенситное γ - ϵ -превращение в ГЦК-кристаллах реализуются движением дислокаций Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ (в первом случае в каждой плотноупакованной плоскости (111), а во втором – через одну атомную плоскость $[10]$), то нельзя однозначно утверждать, что перемещение оси кристалла в направлении $[\bar{2}11]$ в $[011]$ - и $[\bar{1}23]$ -кристаллах связано только с двойникованием. В $[\bar{1}11]$ -кристаллах прецессия оси кристалла отсутствует.

Электронно-микроскопические исследования показали, что в $[011]$ -кристаллах полоса Людерса связана с зарождением и ростом ϵ -мартенсита в одной системе $[\bar{2}11](111)$ (рис. 5,а). При $\epsilon > 12\%$ γ - ϵ -МП происходит в двух системах, а при $\epsilon > 20\%$ в полосах ϵ -мартенсита наблюдается α -мартенсит (рис. 5), который обнаруживается металлографически на поверхности образца (рис. 6). Анализ микродифракции от γ -фазы и ϵ -, α -мартенситных фаз показывает, что γ - и ϵ -фазы находятся в ориентационном соотношении $[0\bar{1}1]_{\gamma} \parallel [\bar{1}2\bar{1}0]_{\epsilon}$; γ - и α -фазы – в соотношении $[\bar{1}01]_{\gamma} \parallel [\bar{1}11]_{\alpha}$, которое оказывается соотношением Курдюмова–Закса [21]. В $[\bar{1}11]$ -кристаллах пластическое течение при $\epsilon = 1\text{--}3\%$ происходит двойникованием и γ - ϵ -МП одновременно. При $\epsilon > 15\%$ обнаруживается α -мар-

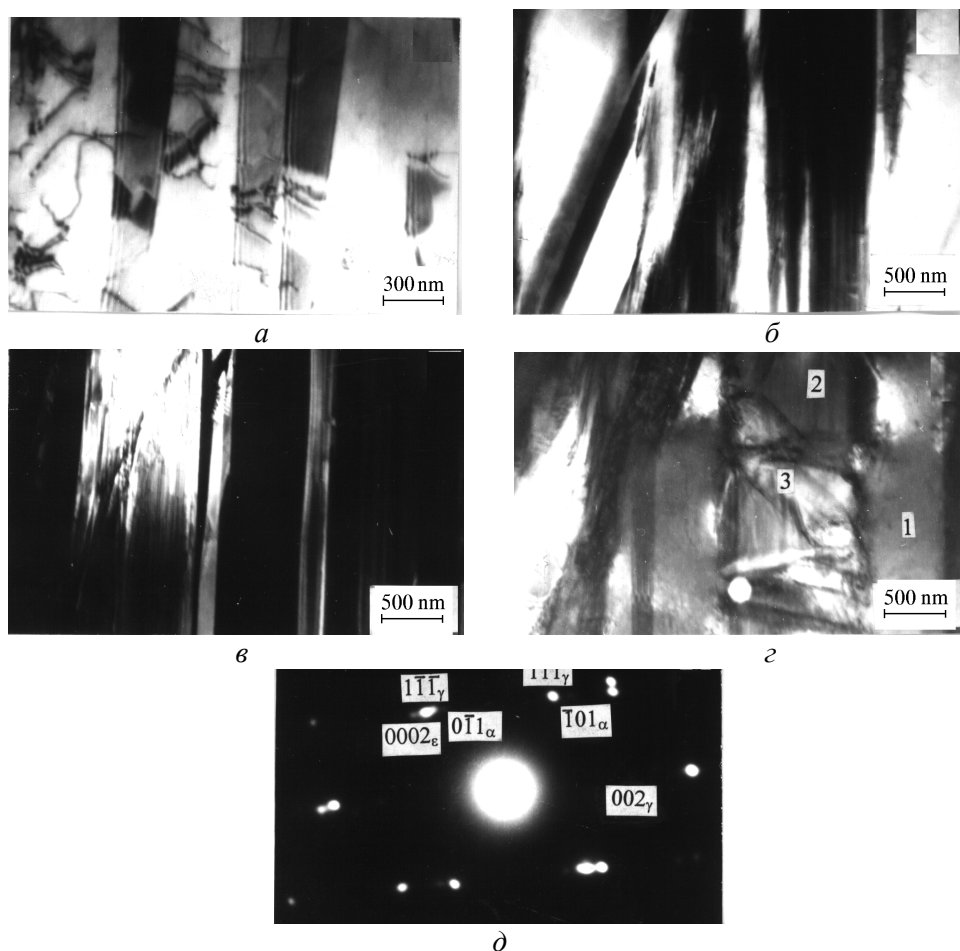


Рис. 5. Дислокационная структура [011]-монокристаллов аустенитной нержавеющей стали II при деформации растяжением при $T = 77$ К: *а* – дефекты упаковки, $\varepsilon = 3\%$; *б* – светлое поле, ε -мартенсит, деформация $\varepsilon = 24\%$; *в* – темное поле (*б*) в рефлексе ε -мартенсита, деформация $\varepsilon = 24\%$; *г* – светлое поле, α -мартенсит в пластинах ε -мартенсита, деформация $\varepsilon = 24\%$: 1 – γ -фаза, 2 – ε -мартенсит, 3 – α -мартенсит; *д* – микродифракция (*г*)

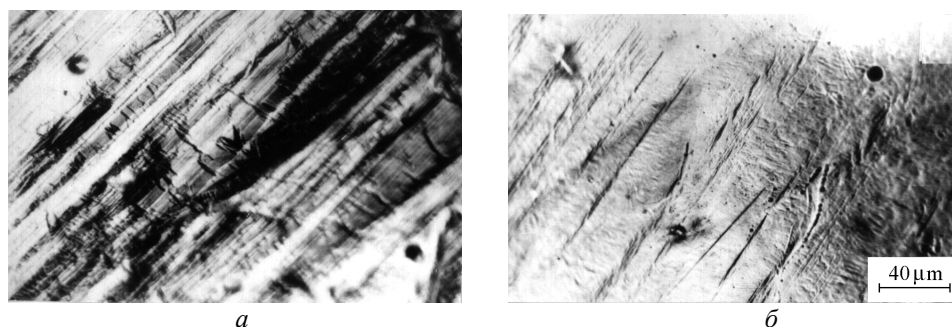


Рис. 6. Металлографическая картина наблюдения α -мартенсита при растяжении вдоль [011]-направления на поверхности образца при $T = 77$ К: *а* – деформация $\varepsilon = 24\%$; *б* – свежие следы после деформации $\varepsilon = 24\%$
тенсит. В $[\bar{1}23]$ -кристаллах начало пластического течения связано со сколь-

жением. Электронно-микроскопически наблюдаются плоские скопления дислокаций в одной системе. С увеличением деформации плотность дислокаций растёт. При $\varepsilon = 15\%$ обнаружено образование пластин ε -мартенсита в одной системе, а при $\varepsilon > 20\%$ – уже в двух системах, которые пересекаются друг с другом. В [012]-кристаллах до $\varepsilon < 70\%$ скольжение является основным механизмом деформации, а увеличение Θ при $\varepsilon > 70\%$ связано с развитием γ - ε - α -МП.

Таким образом, на примере ориентаций $[\bar{1}11]$ -, [011]-, $[\bar{1}23]$ -монокристаллов аустенитных нержавеющей сталей с низкой γ_0 установлено, что высокие значения Θ_{II}/G для кристаллов [011], $[\bar{1}23]$, ориентированных для одиночного скольжения и $[\bar{1}11]$ – для множественного при $T = 77$ К связаны с γ - ε - α -МП и взаимодействием вариантов ε - и α -мартенсита друг с другом и с двойникованием. Вклад вторичной системы ε -мартенсита в формоизменение оказывается существенным, о чем свидетельствует сравнение экспериментально заданных значений деформации ε_{exp} с рассчитанными по прецессии оси кристалла значениями деформации $\varepsilon_{X\text{-ray}}$ (рис. 3,А,з и 3,Б,з, кривые 2).

Однако, как показывают электронно-микроскопические исследования и изучение прецессии оси кристалла, деформация, при которой начинается γ - ε -МП, при $T = 77$ К оказывается зависящей от ориентации оси кристалла. Так, в $[\bar{1}11]$ -, [011]-монокристаллах γ - ε -МП имеет место почти с самого начала пластического течения при $\varepsilon = 1\text{--}3\%$, в $[\bar{1}23]$ -кристаллах – после значительной деформации скольжением ($\varepsilon = 15\%$), в [012]-кристаллах – при $\varepsilon > 70\%$.

Объяснить ориентационную зависимость появления γ - ε -МП в монокристаллах аустенитных нержавеющей сталей при $T = 77$ К можно по аналогии с ориентационной зависимостью деформации двойникованием в ГЦК-кристаллах [8,20,22]. Во-первых, экспериментально было установлено, что с понижением температуры испытания γ_0 уменьшается от 0.025 J/m^2 при $T = 300$ К до 0.014 J/m^2 при $T = 77$ К [4,16], что должно способствовать более легкому расщеплению дислокаций $a/2\langle 110 \rangle$ на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ по реакции (1) и, следовательно, зарождению ε -фазы. Во-вторых, поскольку сдвиг при γ - ε -МП $q_\varepsilon = \sqrt{2}/4$ оказывается меньше сдвига при двойниковании, который равен $q_{\text{tw}} = \sqrt{2}/2$, то это означает, что при низкой величине γ_0 γ - ε -МП будет протекать легче и при меньших напряжениях, чем двойникование [8–10]. В-третьих, согласно соотношению (2) полная дислокация $a/2\langle 110 \rangle$, расщепленная на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ с образованием ДУ вычитания между ними, изменяет свое расщепление в поле внешних напряжений [1].

Из рис. 1, на котором представлены значения m_1 , m_2 и Q , следует, что при деформации растяжением γ_{eff} увеличивается при изменении ориентации оси кристалла от $[\bar{1}11]$, [011] к [001]. Результаты оценок γ_{eff} в зависимости от ориентации кристалла и температуры испытания представлены в таблице.

Видно, что достижение высокого уровня напряжений и уменьшение γ_0 при понижении T испытания в $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -кристаллах приводит к тому, что γ_{eff} в соотношении (2) стремится к нулю. Это можно рассматривать как потерю устойчивости полной дислокации $a/2\langle 110 \rangle$ к расщеплению на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ в ориентациях $[\bar{1}11]$, $[011]$, как в высокопрочных монокристаллах аустенитных нержавеющей сталей с азотом [3–6,16]. Образование ДУ и пластин ϵ -мартенсита с самого начала пластического течения может происходить по механизму «скользящего источника», когда зародыш ϵ -мартенсита появляется из дислокаций $a/2\langle 110 \rangle$, расщепленных на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$, в поле внешних напряжений по реакции (1) [23]. В результате возникают ДУ вычитания и слой ϵ -фазы [10]. Дальнейший рост ϵ -мартенсита и двойников может происходить за счет наложения дефектов упаковки, возникающих по такому же механизму. Поскольку образование ϵ -мартенсита является промежуточным этапом для образования α -мартенсита, то в $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -кристаллах γ - α -МП наблюдается при малых деформациях ($\epsilon = 13$ –15%).

Отклонение от $[011]$ -, $[\bar{1}11]$ -ориентаций к $[\bar{1}23]$ приводит к уменьшению фактора Q (см. рис. 1) и, следовательно, к уменьшению величины полосы дефекта упаковки между двумя частичными дислокациями Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ в поле внешних напряжений. Это значит, что γ_{eff} в $[\bar{1}23]$ -кристаллах будет увеличиваться по сравнению с $[011]$ -кристаллами (таблица) и данный факт будет способствовать подавлению образования пластин ϵ -мартенсита с самого начала пластического течения. Поэтому переход к γ - ϵ -МП в $[\bar{1}23]$ -кристаллах наблюдается при $\epsilon > 15\%$, когда ось кристалла оказывается близкой к симметрии $[001]$ – $[\bar{1}11]$, и необходимые условия для образования ϵ -мартенсита, как и ранее отмечалось для двойникования в низкопрочных ГЦК-кристаллах, достигаются при активации множественного скольжения при достижении осью кристалла симметрии $[001]$ – $[\bar{1}11]$ [22].

Наконец, в $[012]$ -кристаллах $Q = 0$ и не изменяется при прецессии оси кристалла (см. рис. 1,з). Следовательно, эти ориентации оказываются самыми неблагоприятными для действия «скользящего источника» ДУ, когда последние возникают за счет расщепления полной дислокации b на две частичные Шокли b_1 и b_2 по реакции (1). Поэтому деформация скольжением, предшествующая γ - ϵ -МП, составляет 70% в этой ориентации и γ - ϵ -МП происходит при достижении осью кристалла симметрии $[001]$ – $[\bar{1}11]$, как и при деформации двойникованием в низкопрочных ГЦК-кристаллах [20,22].

Повышение T испытания до 300 К увеличивает γ_0 и уменьшает τ_{cr} почти в 2 раза по сравнению с $T = 77$ К (таблица). Следовательно, согласно (2) γ_{eff} возрастает, что ослабляет силовое воздействие на величину расщепления дислокаций и, таким образом, подавляет образование ϵ -мартенсита; деформация происходит скольжением.

Вся совокупность полученных в работе экспериментальных данных и ранее проведенные исследования [3–5,8] позволяют сделать следующие выводы.

1. В монокристаллах аустенитных нержавеющей сталей I и II при $T = 300$ К обнаружена ориентационная зависимость типа дислокационной структуры. В $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -кристаллах выявлены дефекты упаковки, планарный тип дислокационной структуры, $a/2\langle 110 \rangle$ -дислокации, расщепленные на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$. В $[012]$ -, $[\bar{1}23]$ -кристаллах эффектов расщепления дислокаций в дислокационной структуре не наблюдается. Это объясняется влиянием внешних приложенных напряжений на величину расщепления $a/2\langle 110 \rangle$ -дислокаций на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$.

2. При $T = 77$ К в кристаллах аустенитных нержавеющей сталей I и II обнаружены γ - ϵ - α -МП под нагрузкой. В $[\bar{1}11]$ -, $[011]$ -кристаллах ϵ -мартенсит образуется после небольшой деформации скольжением $\epsilon = 1-3\%$, в $[\bar{1}23]$ – после $\epsilon > 15\%$, в $[012]$ – $\epsilon = 70\%$. Предполагается, что γ - ϵ -МП, как и двойникование в ГЦК-кристаллах с низкой γ_0 , определяется соотношением факторов Шмида для двойникования m_{tw} , скольжения m_s и фактора $Q = (m_2 - m_1)/2$, который определяет расщепление полных дислокаций $a/2\langle 110 \rangle$ на частичные дислокации Шокли $a/6\langle 211 \rangle$ в зависимости от ориентации кристаллов, величины внешних приложенных напряжений и равновесной энергии дефекта упаковки γ_0 .

3. В $[011]$ -кристаллах для ϵ -мартенсита установлено ориентационное соотношение $[0\bar{1}1]_\gamma \parallel [\bar{1}2\bar{1}0]_\epsilon$, для α -мартенсита – соотношение Курдюмова–Закса $[\bar{1}01]_\gamma \parallel [\bar{1}11]_\alpha$. Кристаллы α -мартенсита зарождаются преимущественно в пластинах ϵ -мартенсита.

4. Высокие значения Θ_{II}/G при $T = 77$ К в $[011]$ -, $[\bar{1}23]$ -кристаллах связаны с развитием γ - ϵ -МП на линейной стадии упрочнения в двух системах с последующим ϵ - α -МП. Уменьшение Θ_{II}/G в этих кристаллах в 6 раз при деформации при $T = 300$ К связано с подавлением γ - ϵ - α -МП и с развитием деформации скольжением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 04-02-02 Фонда поддержки фундаментальных исследований ОАО «ММК», ИТЦ «Аусферр» и ФниО «Интелс».

1. S.M. Copley, B.H. Kear, Acta Met. **16**, 231 (1968).
2. J.F. Breedis, W.D. Robertson, Acta Met. **11**, 547 (1963).
3. Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, А.Д. Коротаев, ФММ № 4, 153 (1992).
4. И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, Н.В. Лузгинова, ФММ **93**, № 4, 88 (2002).
5. Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, С.П. Ефименко, О.В. Иванова, А.Д. Коротаев, Е.В. Чепель, ДАН СССР **340**, 486 (1995).
6. Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, А.Д. Коротаев, Е.И. Литвинова, Ю.Л. Зуев, Изв. вузов. Физика **3**, 5 (1996).
7. H.J. Kestenbach, Phil. Mag. **36**, 1509 (1977).
8. D. Goodchild, W.T. Roberts, D.V. Wilson, Acta Met. **18**, 1137 (1970).
9. R. Lagneborg, Acta Met. **12**, 823 (1964).
10. Дж. Хирт, И. Лоте, Теория дислокаций, Атомиздат, Москва (1972).
11. Р. Бернер, Г. Кронмюллер, Пластическая деформация монокристаллов, Мир, Мо-

- сква (1969).
12. П. Хури, Ф. Хови, Р. Николсон, М. Уэлан, Электронная микроскопия тонких кристаллов, Мир, Москва (1968).
 13. M.L.G. Byrnes, M. Grujicic, W.S. Owen, Acta Metall. **35**, 1853 (1987).
 14. М.В. Классен-Неклюдова, В.Л. Инденбом, Дислокации и механические свойства кристаллов, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).
 15. М.А. Штремель, Прочность сплавов, МИСИС, Москва (1997), ч. II.
 16. И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, Н.В. Лузгинова, ФММ **94**, № 5, 92 (2002).
 17. V. Gerold, H.P. Karnthaler, Acta Metall. **37**, 2177 (1989).
 18. S.I. Hong, C. Laird, Acta Metall. Mater. **38**, 1581 (1990).
 19. Н.В. Лузгинова, И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, Труды LX Международного семинара «Актуальные проблемы прочности», 30 сентября–4 октября 2002 г, Новгородский госуниверситет, Великий Новгород (2003).
 20. N. Narita, J. Takamura, Elsevier Science Publishers B.V., Kyoto University, Japan (1992), Ch. 46.
 21. Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин, Превращение в железе и стали, Наука, Москва (1977).
 22. J.W. Christian, S. Mahajan, Prog. Mat. Sci. **39**, 1 (1995).
 23. J.A. Venables, Phil. Mag. **6**, 379 (1963).

I.V. Kireyeva, Yu.I. Chumlyakov, N.V. Luzginova, V.A. Kirillov

γ - ϵ - α MARTENSITE TRANSFORMATIONS AT PLASTIC DEFORMATION OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL SINGLE CRYSTALS WITH LOW STACKING FAULT ENERGY

It has been shown that the level of external stresses and single crystal axis orientations determine the type of developing dislocation structure, deformation mechanism (slip), γ - ϵ - α martensite transformation (MT), and work-hardening coefficient Θ . The physical reason of orientation dependence is associated with the influence of external stresses on the value of dissociation of perfect dislocation $a/2\langle 110 \rangle$ into partial Shockley's dislocations $a/6\langle 211 \rangle$.

Fig. 1. The contours of Schmid's factors for primary slip system $(\bar{1}11)[011]$ in tension: a – for perfect dislocation; \bar{b} , b – for leading $[\bar{2}11]$ and trailing $[\bar{1}\bar{1}2]$ partial Shockley's dislocations, respectively; c – the orientation factor $Q = (m_2 - m_1)/2$ for two partial dislocations [1]

Fig. 2. Stress-strain curves of $[\bar{1}11]$ single crystal of austenitic stainless steel II in tension: 1 – $T = 300$ K; 2 – $T = 77$ K

Fig. 3. Stress-strain curves and precession of crystal axis orientation in tension of $[011]$ single crystals of austenitic stainless steel II (A) and those of steel I of $[\bar{1}23]$ (B) and $[012]$ (B) orientations: a – curve 1 – $T = 300$ K; curve 2 – $T = 77$ K; \bar{b} , b – precession of crystal axis for $T = 300$ и 77 K respectively; c – correlation between experimental deformation ϵ_{exp} and calculated $\epsilon_{\text{X-ray}}$ using X-ray data. The figures on stress-strain curve show deformation at which precession of crystal axis has been measured

Fig. 4. Dislocation structure of single crystals of austenitic stainless steel I in tension;

$T = 300 \text{ K}$; $a - [\bar{1}11]$ orientation, $\varepsilon = 5\%$; $b - [011]$, $\varepsilon = 10\%$; $c - [\bar{1}23]$, $\varepsilon = 10\%$

Fig. 5. Dislocation structure of $[011]$ single crystals of austenitic stainless steel II in tension at $T = 77 \text{ K}$: a – stacking faults, $\varepsilon = 3\%$; b – bright-field observation, ε -martensite, $\varepsilon = 24\%$ of deformation; c – dark-field observation for (δ) in the reflex of ε -martensite, $\varepsilon = 24\%$ of deformation; d – bright-field observation, α -martensite in ε -martensite lamellas, $\varepsilon = 24\%$ of deformation: 1 – γ -phase, 2 – ε -martensite, 3 – α -martensite; δ – microdiffraction for (ε)

Fig. 6. Metallographical observations of α -martensite on the specimen surface at $T = 77 \text{ K}$ in tension along $[011]$ direction: a – $\varepsilon = 24\%$ of deformation; b – fresh traces after deformation $\varepsilon = 24\%$

Механические характеристики монокристаллов аустенитных нержавеющей сталей с низкой энергией дефекта упаковки γ_0

Сплав	Ориентация	T , К	τ_{cr} , МПа	$d\sigma/d\varepsilon$, МПа	$d\sigma/d\varepsilon/G$, $\times 10^{-3}$	$d\sigma/d\varepsilon$, МПа	$d\sigma/d\varepsilon/G$, $\times 10^{-3}$	$d\tau/d\gamma$, МПа	$d\tau/d\gamma/G$, $\times 10^{-3}$	$d\tau/d\gamma$, МПа	$d\tau/d\gamma/G$, $\times 10^{-3}$	γ_0 , J/m ²	γ_{eff} , J/m ²
				I стадия		II стадия		I стадия		II стадия			
Сталь I	$[\bar{1}23]$	300	70	—	—	1043	13	—	—	213	2.65	0.025	0.0238
		77	165	1000	11	5000	58.8	203	2.1	100	12	0.013	0.001
	[012]	300	75	400	5	780	9.8	100	1.25	195	2.4	0.025	0.0225
		77	180	—	—	1170	14	—	—	290	3.4	0.013	0.013
Сталь II	[011]	300	55	400	5	800	10	67	0.84	135	1.7	0.025	0.0225
		77	155	—	—	5080	60	—	—	870	10.2	0.013	0.0062
	$[\bar{1}11]$	300	52	—	—	2260	28	—	—	—	—	0.025	0.0227
		77	130	—	—	3400	40	—	—	—	—	0.013	0.0072
Ag [20]	$[\bar{1}23]$	290	—	—	—	—	—	—	0.09	—	3.0	—	—
		77	—	—	—	—	—	—	0.1	—	3.2	—	—
Cu [14]	[011]	300	—	—	—	—	—	7.5	0.17	120	2.5	—	—

PACS: 81.40.Ef, 81.40.-z, 81.40.Vw

В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, И.М. Коваленко,
Н.И. Матросов, А.В. Спусканюк, Б.А. Шевченко

ОСОБЕННОСТИ РАВНОКАНАЛЬНОЙ МНОГОУГЛОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

Статья поступила в редакцию 20 июня 2003 года

Проанализированы различные схемы равноканальной многоугловой экструзии (РКМУЭ) и проиллюстрированы некоторые ее особенности и возможности. Предложена математическая модель процесса для оценки силового режима. Проведена оценка контактного трения при использовании жидкости высокого давления.

Введение

В последние годы большой интерес вызвали процессы обработки металлов давлением, которые позволяют формировать субмикроструктурную (СМК) структуру в изделиях, форма и размеры которых мало отличаются от таковых в исходных заготовках. Основной целью обработки заготовок при реализации таких процессов есть накопление деформаций, приводящих к желаемым изменениям структуры и свойств материала. Одним из наиболее эффективных в этом отношении способов обработки заготовок является равноканальная угловая экструзия (РКУЭ), осуществляемая с высокой интенсивностью деформации сдвига $\Delta\Gamma$ (максимальное значение $\Delta\Gamma = 2$). Авторами этой разработки сформулированы требования к структурообразованию при пластической деформации, исследована механика процессов РКУЭ, установлена возможность достижения аномально высоких прочностных и пластических свойств металлов при их деформационном упрочнении простым сдвигом [1]. Результаты исследования закономерностей процессов РКУЭ и так называемой S-образной экструзии, при которой в канале имеется две зоны пластического сдвига заготовки, приведены в [2–5]. Нами предложен способ РКМУЭ [6], главной особенностью которого является наличие в канале нескольких очагов (зон) сдвиговой деформации, и устройство для его реализации [7]. Способ обеспечивает высокопроизводительную реализацию дробного режима интенсивного деформирования, создание СМК-структуры металла после многоциклового РКМУЭ заготовок [8,9].

Целесообразность использования способа и устройств многоугловой экс-

трузии может быть обусловлена рядом причин.

Для достижения более эффективных результатов структурообразования целесообразно повышать интенсивность разовых деформаций. Однако увеличение последних ограничивает возможности практической обработки высокопрочных материалов в связи со значительным уровнем давления экструзии, а малопластичных материалов – ввиду вероятного разрушения заготовок. Кроме того, отрицательное влияние на ряд металлов оказывает разогрев заготовок вследствие большого выделения тепла при высоких интенсивностях деформаций. Так, рекристаллизация сильнодеформированной технической меди начинается при 200–230°C, а динамическое разупрочнение меди, обработанной методами интенсивной пластической деформации (ИПД), – при температуре около 180°C [8,10]. Поэтому целесообразным может быть ограничение разовой интенсивности деформации сдвига ($\Delta\Gamma < 2$), тем более, что для формирования в образцах более однородной структуры металла с более мелким зерном все равно приходится осуществлять многоцикловую экструзию заготовок.

Спорным может быть вопрос о том, нужно ли несколько очагов сдвига размещать в одном канале. Целесообразность такого решения, на наш взгляд, может быть связана с повышением производительности многоциклового экструзии заготовок при заведомо регламентированном наборе разовых интенсивностей деформаций в зонах сдвига, нарастающих либо убывающих по величине по ходу продвижения заготовки через канал. Достоинством такого решения является также возможность программировать изменение направления сдвига металла в очередной зоне, не полагаясь на аккуратность прессовщика в соблюдении необходимых разворотов заготовки при многоциклового экструзии в устройствах с одной зоной ИПД.

Существенный недостаток подобных решений – увеличение поверхности контактного трения заготовок с инструментом. В связи с этим в данной статье рассматриваются силовой режим процесса РКМУЭ и возможности равноканальной многоугловой гидроэкструзии (РКМУГ).

Схемы равноканальной многоугловой экструзии

Обработка заготовок упрощается, когда входной и выходной участки канала расположены вертикально, причем не обязательно соосно (рис. 1). При этом возможно использование известных устройств для загрузки заготовок в контейнер, заливки рабочей жидкости при реализации процесса в режиме гидроэкструзии, создания противодавления на выходе из канала. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть три основные схемы устройств.

В случае *S*-образной экструзии (рис. 1,а) имеется две зоны интенсивной пластической деформации с промежуточным участком между ними. При

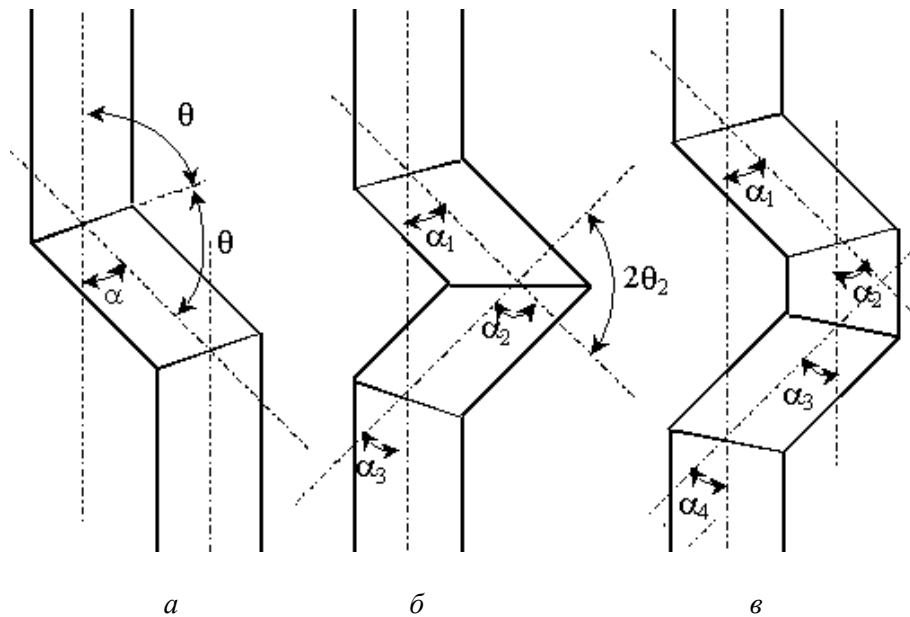


Рис. 1. Схемы ПКМУЭ: а – S-образная; б – 3-угловая; в – 4-угловая

этом углы α пересечения входного и выходного участков с промежуточным (углы изменения направления течения заготовки) обычно одинаковы и принимаются не более 60° [2–5]. Согласно [1] при отсутствии контактного трения интенсивность деформаций сдвига в каждой зоне $\Delta\Gamma = 2\text{ctg}\theta$, где $\theta = 0.5(\pi - \alpha)$.

По другой схеме (рис. 1,б) входной и выходной участки канала вертикальны и соосны, между ними расположены два наклонных участка, которые пересекаются с вертикальными участками под углами α_1 и α_3 , а угол $\alpha_2 = \alpha_1 + \alpha_3$. В этом случае сумма $\alpha_1 + \alpha_3$ не должна превышать 90° для обеспечения течения металла по каналу. При $\alpha_1 = \alpha_3 = 45^\circ$ получается $\alpha_2 = 90^\circ$, $\theta_2 = 45^\circ$, $\Delta\Gamma_2 = 2$.

По третьей схеме экструзии (рис. 1,в) $\alpha_1 = \alpha_2$, $\alpha_3 = \alpha_4$, причем снимаются указанные выше ограничения на величину суммы углов пересечения заходного и выходного участков с наклонными, возможно $\alpha_1 + \alpha_4 > 90^\circ$, т.е. меньше ограничений при назначении интенсивности сдвига в зонах ИПД. Некоторое различие имеется также в изменениях направления течения заготовки по каналу. По первым двум схемам (рис. 1,а и б) поток металла изменяет направление течения в очередной зоне сдвига в другую сторону, по третьей схеме (рис. 1,в) направление течения во второй и третьей зонах меняется по часовой стрелке.

В разработанном устройстве [7] достаточно просто, путем увеличения количества деформирующих втулок, можно продолжить канал с увеличением числа зон сдвиговой деформации, а их пространственное положение изменять, поворачивая втулки относительно вертикальной оси.

Деформированное состояние

Для выбора схемы и рациональных режимов РКМУЭ, обеспечивающих эффективное формирование СМК-структуры, необходимо изучение деформированного состояния заготовок. Используемые аналитические оценки основаны на предположении о равномерном распределении деформаций по сечению основной части заготовки (на переднем и заднем концах распределение деформаций заведомо неравномерно). В [4,5] приведены результаты исследования методом конечных элементов (МКЭ) распределения деформаций по поперечному сечению образцов после прохода через одноугловую матрицу без учета сил трения. Показано, что распределение деформаций по сечению неравномерно, существенное влияние на уровень и неравномерность распределения деформаций оказывают условия экструзии образцов, а МКЭ позволяет получить более точные оценки.

В отличие от известных данных нами проведены исследования МКЭ деформированного состояния заготовок после РКМУЭ в матрицах различной конструкции и с учетом сил трения. В качестве примера приведено (рис. 2) распределение эквивалентной деформации ε по сечению медных заготовок, РКМУЭ которых выполнена по 3-угловой схеме (см. рис. 1,б). При моделировании процесса приняты следующие параметры: диаметр канала 15 mm, $\alpha_1 = \alpha_3 = 30^\circ$, коэффициент трения $f = 0.15$, причем длинная заготовка одновременно деформируется в трех зонах сдвига.

Результаты моделирования свидетельствуют о неравномерном распределении деформаций по поперечному сечению заготовки, а наименьшую деформацию претерпевают слои материала в осевой ее части. Для удобства сопоставления результатов на рис. 3 приведена зависимость эффективной деформации ε от хода заготовки в канале матрицы только для трех слоев – осевого и крайних боковых. Видно, что при прохождении зон сдвига большую деформацию претерпевают слои, которые в этих зонах являются внутренними: слои правой поверхности – в первой зоне, левой поверхности – во второй. В третьей зоне накопленные деформации в поверхностных слоях практически выравниваются.

Создание в последующих зонах сдвига жидкостного противодействия или подпора за счет деформации способствует лучшему затеканию материала в углы канала, что в конечном итоге влияет на характер распределения деформаций по поперечному сечению заготовки и на абсолютную величину накопленной деформации.

Характер структурообразования при многоугловой экструзии

Характерной особенностью РКМУЭ является то, что в одном цикле экструзии (продавливания через канал) при относительно малых углах пересечения каналов (а следовательно, малых интенсивностях деформаций в каждой зоне) суммарная величина деформации за цикл сопоставима и может даже превосходить таковую для одноугловой экструзии. Одновременно с этим реализация любой из рассмотренных схем РКМУЭ сопровождается изменением направления сдвига в очередной зоне, в том числе на противоположное. Другими словами, если рассмотреть геометрию искажения в результате про-

стого сдвига представительной квадратной ячейки, то она может попеременно трансформироваться по схеме: квадрат–параллелограмм–квадрат или квадрат–параллелограмм–параллелограмм–квадрат, а вписанная в квадрат окружность – по схеме: окружность–эллипс–окружность или окружность–эллипс–эллипс–окружность [11].

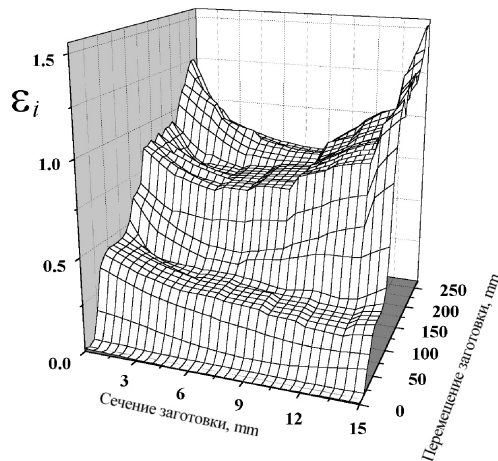


Рис. 2. Распределение эквивалентной деформации по сечению заготовки на разных стадиях 3-угловой экструзии

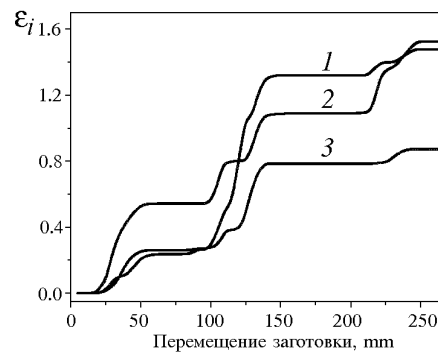


Рис. 3. Изменение эквивалентной деформации в зависимости от перемещения заготовки в характерных точках поперечного сечения: 1, 2 – на боковых поверхностях, 3 – на оси

С точки зрения характера структурообразования это крайне важно, поскольку означает не что иное, как изменение знака деформации, т.е. попеременное растяжение и сжатие материала вдоль двух взаимно перпендикулярных главных осей. Отметим, что в каждой зоне эти оси претерпевают поворот на угол, зависящий от интенсивности деформаций, а при прохождении материала через каждую последующую зону (схемы 1,а и б) направление поворота осей меняется на противоположное. Это способствует эффективному дроблению структурных составляющих и изотропизации структуры в каждом цикле деформирования, сохраняя при необходимости коэффициент формы (равноосные зерна, к примеру, деформируясь, могут остаться равноосными). Изменение пространственного положения плоскости сдвига материала, как уже отмечалось, можно осуществить в одном цикле автоматически путем поворота на требуемый угол пары втулок, образующих соответствующую зону деформации.

В одноугловой схеме такого эффекта можно достичь лишь за счет соответствующего поворота заготовки между двумя циклами деформирования. При этом необходимо строго фиксировать положение плоскости сдвига по отношению к направлению течения заготовки, а, осуществляя поворот, четко контролировать угол, что в случае, например, цилиндрической формы сделать затруднительно.

Силовой режим процессов равноканальной многоугольной экструзии и гидроэкструзии

В [1] показано, что при реализации РКУЭ заготовок с обычно используемыми значениями $45^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$, $0.5 \leq \Delta\Gamma \leq 2$ среднее давление сдвиговой деформации в 2–3 раза меньше, чем при реализации эквивалентного процесса прямого прессования. Еще большее различие может быть достигнуто при дробном режиме деформирования с углами $\theta > 60^\circ$. Однако эти теоретические оценки сделаны для «идеальных» процессов, т.е. без учета сил трения. Во многих известных публикациях отмечается, что силы трения оказывают определяющее влияние на давление РКУЭ. Естественно, что учет сил трения и решение проблемы снижения потерь на трение становятся особенно актуальными для процесса РКМУЭ, при реализации которого поверхность контакта заготовки с инструментом может многократно увеличиваться.

В данной работе оценка силового режима процесса холодной РКМУЭ проведена с учетом влияния контактного трения. Поскольку в области $\theta = 60\text{--}80^\circ$ интенсивность деформации сдвига различается при значениях коэффициентов трения $f = 0$ и $f = 1$ не более чем на 10%, для упрощения математических выкладок принято, что во всех случаях $\Delta\Gamma = 2\text{ctg}\theta$.

Согласно [1] составляющая силы экструзии, необходимая для осуществления сдвиговой деформации (без учета сил трения) в одной зоне:

$$R = FK\Delta\Gamma,$$

где F – площадь поперечного сечения канала.

С учетом упрочнения материала составляющая, необходимая для осуществления сдвига материала в одной i -й зоне деформации, может быть оценена в виде

$$R_i = FK_{iz}\Delta\Gamma_i,$$

где $\Delta\Gamma_i$ – интенсивность деформаций сдвига в i -й зоне, K_{iz} – расчетное значение напряжения пластического сдвига в i -й зоне. Величина K_{iz} принимается равной среднегеометрическому значению напряжений сдвига металла до и после деформации в этой зоне, т.е.

$$K_{iz} = \sqrt{(K_{i-1})K_i},$$

где K_i – напряжение пластического сдвига металла после деформации в i -й зоне. Тогда составляющая силы экструзии, необходимая для осуществления сдвига металла в n зонах:

$$R_n = F \sum_{i=1}^n K_{iz}\Delta\Gamma_i = 2F \sum_{i=1}^n K_{iz} \text{ctg}\theta_i.$$

Более точный учет влияния упрочнения металла на силу экструзии может быть сделан, если произвести интегральную оценку влияния деформации, представив кривую предела текучести в виде какой-либо функции, например $\sigma_s = \sigma_0 + C\Gamma^B$.

Составляющая силы экструзии, необходимая для преодоления сил контактного трения по стенкам канала:

$$T = \Pi \sum_{i=0}^n f_i K_i l_i ,$$

где Π – периметр поперечного сечения канала; f_i , l_i – соответственно коэффициент трения и длина заготовки на участке канала после i -й зоны сдвига.

Тогда сила экструзии (без противодействия) может быть оценена в виде

$$Q = 2F \sum_{i=1}^n K_{iz} \operatorname{ctg} \theta_i + \Pi \sum_{i=0}^n f_i K_i l_i ,$$

а давление

$$P = 2 \sum_{i=1}^n K_{iz} \operatorname{ctg} \theta_i + \frac{\Pi}{F} \sum_{i=0}^n f_i K_i l_i .$$

Считая форму участков канала между зонами сдвига цилиндрической с диаметром D и приняв для упрощения, что коэффициент трения на всех участках одинаковый, получим

$$P = 2 \sum_{i=1}^n K_{iz} \operatorname{ctg} \theta_i + \frac{4f}{D} \sum_{i=0}^n K_i l_i .$$

Проведены оценки коэффициента трения металла о стенки канала путем сопоставления расчетных и экспериментальных значений давления экструзии. При этом с целью снижения сил контактного трения деформация заготовок осуществлена методом равноканальной гидроэкструзии.

В экспериментах использован канал S -образной конфигурации (см. рис. 1,а) с диаметром цилиндрических участков, равным 18 mm. Исходные заготовки диаметром 19 mm, длиной 30 и 45 mm устанавливали в коническую матрицу, расположенную в камере перед входным участком S -образного канала, в камеру заливали рабочую жидкость и осуществляли ее сжатие подвижным плунжером. После прямой гидроэкструзии через матрицу диаметром 18 mm заготовки продавливали жидкостью высокого давления через весь канал с двумя зонами сдвига при $\theta = 60^\circ$ в каждой зоне. Эксперименты выполнены на образцах из меди М1 (99.9% Cu), на поверхность исходных заготовок предварительно наносили смазочное вещество (на основе технического воска с добавками касторового масла и канифоли), в качестве рабочей жидкости использовали индустриальное масло марки И20, скорость деформирования составляла 1 mm/s. В расчетах использована экспериментально установленная кривая предела текучести меди.

Давление, затрачиваемое на прямую гидроэкструзию заготовок с диаметра 19 mm на 18 mm, оценивали в виде [12]:

$$P_r = \sigma \left[\left(1 + 0.289f \operatorname{ctg} \frac{\alpha_r}{2} \right) \ln R + 1.56 \operatorname{tg} \frac{\alpha_r}{2} \right] ,$$

где σ – среднегеометрическое значение предела текучести меди в исходном состоянии и после гидроэкструзии, α_f – угол конусности матрицы для гидроэкструзии, равный 20° .

Давление жидкости при равноканальной гидроэкструзии изменялось в зависимости от стадии процесса, т.е. положения деформируемой заготовки в канале устройства. Давление на плунжере, сжимающем жидкость, равно $P_{\max} = P_f + P$, если заготовка одновременно деформируется в уплотняющей матрице диаметром 18 mm и n зонах сдвига.

Условия и результаты исследования осредненных значений коэффициентов трения при РКМУГ представлены в табл. 1. Накопленная степень деформации сдвига заготовки (с учетом деформации в матрице диаметром 18 mm) обозначена Γ_s .

Таблица 1

Условия экспериментов и результаты расчетов

L , mm	n	Γ_s	P_{\max} , MPa	f	T , %
30	1	1.37	325–350	0.05–0.07	20–25
30	2	2.53	510–560	0.07–0.10	16–24
45	2	2.53	695–765	0.14–0.17	38–44

Результаты исследования свидетельствуют об эффективности использования жидкости высокого давления для реализации РКМУЭ, особенно в случае деформации относительно коротких заготовок. В результате применения сжатой жидкости повышается эффективность смазочного слоя в сравнении с условиями при механической экструзии, потери на трение зависят только от размеров заготовки, а относительная длина канала не оказывает существенного влияния на давление экструзии. Уровень давления определяется числом зон сдвига, в которых заготовка деформируется одновременно, интенсивностью деформаций сдвига и относительной длиной заготовки, определяющей размеры контактной поверхности.

С увеличением длины заготовок наблюдается некоторое повышение расчетного значения коэффициента трения (при одинаковом числе зон сдвиговой деформации), что объясняется ухудшением условий для проникновения жидкости в зазор между заготовкой и инструментом. Тем не менее установленные значения коэффициента трения $f = 0.05–0.17$ при равноканальной гидроэкструзии существенно меньше уровня $f = 0.25–0.50$, который соответствует по той же расчетной методике давлению механической равноканальной экструзии заготовок длиной 30–45 mm при наличии одной или двух зон с разовой интенсивностью деформаций сдвига $\Delta\Gamma = 0.35–1.16$ [8].

Некоторые возможности метода

Прессование сплошных заготовок. Заготовки из меди М1 в виде прутков диаметром $D = 15$ mm и высотой $H = 50$ mm отжигали при температуре 550°C в течение одного часа и подвергали многоциклового РКМУЭ с тремя зонами деформации (через четыре пересекающихся участка канала при значениях θ_1

$= \theta_3 = 80^\circ$ и $\theta_2 = 70^\circ$) с накопленной за цикл степенью деформации $\varepsilon = 0.82$.

Величину суммарно накопленной деформации за N циклов ε_s , эквивалентную однородной деформации, определяли как

$$\varepsilon_s = N \frac{2}{\sqrt{3}} \sum_{i=1}^{n-1} \operatorname{ctg} \theta_i,$$

где N – количество технологических циклов экструзии; θ_i – расчетный угол в i -й зоне сдвига.

Данные о характере структуры в зависимости от числа циклов и величины накопленной деформации приведены в табл. 2. В ней использованы результаты оптических и электронно-микроскопических исследований о характере и типе микроструктуры, соотношении максимального и минимального размеров зерен L_{\max}/L_{\min} , среднем размере зерна L_{avg} и среднем коэффициенте его формы k_{avg} , определяемом как отношение продольного и поперечного размеров. Из таблицы следует, что при $\varepsilon = 0.82$ достаточная для формирования близкой к равноосной СМК-структуры величина накопленной деформации ε_s должна быть более 5.

Деформирование составных заготовок. Составные заготовки диаметром $D = 15$ mm образованы сборкой центрального элемента из алюминия АД0 и трубчатой оболочки из меди М1. Условия деформирования: схема с 4 деформирующими участками канала; величины деформации за цикл последовательно составляют: $\varepsilon_1 = 0.62$, $\varepsilon_2 = 0.82$, $\varepsilon_3 = 1.27$. После деформирования с накопленной за цикл деформации $\varepsilon < 1$ получали изделия, качество которых свидетельствовало о равномерном характере истечения составных элементов заготовки. Предлагаемый режим позволял осуществить деформирование по схеме «заготовка за заготовкой» без каких-либо промежуточных обработок между циклами. При этом равноосная СМК-структура формировалась после многоциклового экструзии как в центральном элементе, так и в трубчатой оболочке. Из такой заготовки путем удаления центрального элемента (сердечника), например, сверлением можно получать изделия в виде труб с достаточно правильной геометрией сечения.

Таблица 2

Характер структуры меди в зависимости от числа циклов и величины накопленной деформации

Число циклов	ε_s	Структура	Субструктура	L_{\max}/L_{\min} , μm	L_{avg} , μm	k_{avg}
Исходное состояние	—	Крупнозернистая, близкая к равноосной	Гомогенная	40/6	15.8	1.7
1	0.82	Крупнозернистая, неравноосная	Блочно-ячеистая	20/1	5.0	3.5

4	3.28	Среднезернистая, неравноосная	Ячеистая	10/1	2.74	3.2
6	4.92	Мелкозернистая, близкая к равноосной	Мелкоячеистая	3/0.5	1.2	2.2
23	18.9	СМК, равноосная	Фрагментированная мелкоячеистая с большеугловыми границами	1/0.5	0.8	1.4

При режиме экструзии с накопленной за цикл деформацией $\varepsilon > 1$ наблюдалось неравномерное истечение с опережением центрального элемента (сердечника), что указывало на необходимость увеличения прочности связи между компонентами, а силовые режимы деформирования были более высокими.

Аналогичным образом обрабатывали составные заготовки диаметром $D = 15$ mm и высотой $H = 50$ mm, образованные из ниобий-титанового сплава НТ50 (сердечника диаметром $d = 12$ mm) и трубчатой оболочки из меди М1. Экструзию осуществляли с числом зон сдвига $n = 3$ и различными степенями деформации за цикл ($\varepsilon_1 = 0.62$, $\varepsilon_2 = 0.82$ и $\varepsilon_3 = 1.27$). Результаты: при более дробных режимах деформирования ($\varepsilon_1 = 0.62-0.82$) наблюдали сравнительно равномерную деформацию элементов составной заготовки, умеренную величину давления экструзии (~ 800 МПа). Реализовано соответственно 15 и 12 циклов продавливания. При величине деформации за цикл $\varepsilon_3 = 1.27$ наблюдали неравномерное истечение составных элементов, давление экструзии превышало 1000 МПа.

Обработка волокнистых композитов. Метод РКМУЭ дает возможность деформировать и композиты. Например, обработке подвергали заготовку ($H = 50$ mm), состоящую из пакета ($d = 12$ mm) проволочных элементов, заключенного в общую наружную медную (М1) оболочку ($D = 15$ mm). Каждый проволочный элемент представлял собой сердечник из сплава НТ50, покрытый слоем меди (М0б). Такую составную заготовку упрочняли многократной экструзией через канал с тремя зонами сдвига при величине накопленной за цикл деформации $\varepsilon_i < 1$. Предлагаемый способ и режимы обеспечивали многоцикловую обработку труднодеформируемого композита с формированием СМК-структуры.

Таким образом, метод РКМУЭ позволяет осуществлять обработку с формированием равноосной СМК-структуры в составных заготовках и в волокнистых композиционных материалах.

Выводы

1. Рассмотрены схемы РКМУЭ и показаны широкие возможности варьирования интенсивностями деформаций сдвига в отдельных очагах деформации, повышения или уменьшения их в каждом очередном очаге по ходу движения заготовки в канале, достижения большой накопленной степени деформации заготовки за проход по каналу при малых интенсивностях деформаций в отдельных очагах.

2. Для оценки силового режима процесса РКМУЭ предложена математическая модель процесса.

3. Показано, что недостаток способа равноканальной экструзии, связанный с большими потерями на трение, особенно значительными в устройствах для многоугловой экструзии, преодолевается при реализации процесса в режиме гидроэкструзии. При продавливании заготовки с помощью жидкости высокого давления повышается эффективность смазочного слоя, потери на трение зависят от длины заготовки, а не канала. В сопоставимых экспериментах осредненный по длине канала расчетный коэффициент трения при гидроэкструзии составлял $f = 0.07-0.17$, а при механической экструзии – $f = 0.25-0.50$.

4. Метод РКМУЭ обеспечивает возможности многоциклового обработки сплошных, составных и волокнистых композиционных заготовок с формированием равноосной СМК-структуры во всех составных элементах.

5. Целесообразность применения устройств для РКМУЭ может быть обусловлена повышением производительности многоциклового экструзии, необходимостью снижения разовых интенсивностей деформаций высокопрочных либо малопластичных материалов, возможностью обеспечения строго регламентированного чередования величин интенсивностей и направлений сдвига для направленного формирования структуры материала.

1. В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов, Металлы № 1, 115 (1981).
2. Z.Y. Liu, Z. Wang, E. Wang, Mater. Sci. Eng. **A262**, 137 (1991).
3. Z.Y. Liu, Z. Wang, J. Mater. Proc. Technol. **94**, 193 (1999).
4. H.S. Kim, Mater. Sci. Eng. **A315**, 122 (2001).
5. H.S. Kim, M.H. Seo, S.I. Hong, J. Mater. Proc. Technol. **113**, 622 (2001).
6. А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, В.А. Белошенко, Э.А. Медведская, А.А. Давиденко, Б.А. Шевченко, Заявка на патент Украины ¹ 2003043401 от 15.04.2003 г.
7. Э.А. Медведская, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, В.З. Спусканюк, В.А. Белошенко, Б.А. Шевченко, Патент Украины № 58015А, Опубл. 15.07.2003 г., Бюл. №7
8. 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).
9. В.А. Белошенко, Э.А. Медведская, Н.И. Матросов, В.З. Спусканюк, Б.А. Шевченко, А.Б. Дугадко, ФТВД **13**, № 1, 121 (2003).
10. Б.А. Колпачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов, Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов, МИСИС, Москва (2001).
11. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
12. А.П. Гетманский, Я.Е. Бейгельзимер, А.И. Гулак, Ю.А. Палант, Н.А. Кулеско, ФТВД вып 5, 70 (1981).

*V.Z. Spuskanyuk, A.B. Dugadko, I.M. Kovalenko, N.I. Matrosov,
A.V. Spuskanyuk, B.A. Shevchenko*

PECULIARITIES OF EQUAL-CHANNEL MULTIANGULAR EXTRUSION

Different schemes of the equal-channel multiangular extrusion (ECMAE) have been analysed, some peculiarities and potentialities have been illustrated. A mathematical model is proposed to estimate the operation forces. Contact friction has been estimated for the case of high-pressure liquid application.

Fig. 1. Schemes of ECMAE: a – S-shaped; δ – three-angular; ϵ – four-angular

Fig. 2. Distribution of equivalent deformation over billet section for different stages of three-angular extrusion

Fig. 3. Changes in equivalent deformation, depending on billet travel, in typical points of cross-section: 1, 2 – on lateral surfaces, 3 – on the axis

PACS: 62.20.Fe

Е.Г. Пашинская¹, В.В. Пашинский², А.С. Домарева¹,
И.И. Тищенко¹, С.Г. Сынков¹

ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕДИ
ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМБИНИРОВАННОГО НАГРУЖЕНИЯ
«КРУЧЕНИЕ–РАСТЯЖЕНИЕ»

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

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2003 года

Изучено влияние комбинированной пластической деформации (кручение с растяжением) на структуру меди. Показано, что такая деформация приводит к образованию мелкокристаллической структуры (размер зерен 0.3–1.0 мкм) с высоким уровнем пластических и прочностных характеристик. Установлено, что при создании комбинированного напряженного состояния наличие касательных напряжений делает более легким процесс пластического течения под действием нормальных напряжений, вследствие чего напряжения течения снижаются в 2–5 раз.

Использование методов комбинированной интенсивной пластической деформации (ИПД) является одним из наиболее перспективных направлений в создании мелкокристаллических материалов с уникальными свойствами. Под комбинированной ИПД понимается деформация в условиях сложного напряженного состояния, которое вызывается действием на тело нескольких сил или моментов сил. Среди методов такой деформации можно выделить кручение под давлением, прессование призматической заготовки через матрицу с винтовым каналом и др. [1–5]. Применение комбинированной ИПД предоставляет принципиальные возможности разработки новых эффективных технологий обработки методами пластической деформации и получения повышенных прочностных и пластических характеристик деформированных материалов.

Реализация этих потенциальных возможностей требует углубленного исследования особенностей структурных преобразований под действием комбинированной деформации и связи структуры с комплексом механических характеристик. Для поиска оптимальной степени деформации, установления влияния нормальных и касательных напряжений оказалось важным изучить стадийность процессов деформации и трансформации субмикроскопической

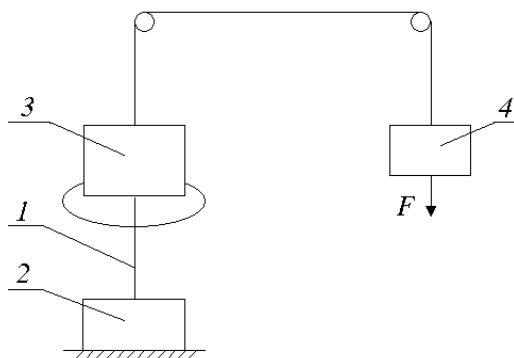


Рис. 1. Схема установки для испытания проволоки на кручение и растяжение: 1 – образец; 2 – захват, неподвижный в осевом направлении; 3 – подвижный захват, к которому приложена растягивающая сила F ; 4 – груз

структуры.

В качестве модельного материала в исследованиях была использована медь (99.9%). Для нее характерно отсутствие полиморфных преобразований, что дает возможность подробно изучить процессы трансформации микроструктуры под действием комбинированной пластической деформации. Исследования проводили на установке, позволяющей одновременно крутить и растягивать проволоочные образцы (рис. 1). Кручение является традиционным методом испытания металлов, поскольку с его помощью сравнительно точно

определяются напряжения и деформации железа, меди, алюминия. Растяжение, в отличие от внешнего сжатия, позволяет реализовать более жесткую схему деформации, так как концентраторы напряжения при растяжении действуют более эффективно и трещины раскрываются.

Материал и методика исследований

Испытанию подвергали два типа образцов – изготовленные из меди М1 и композиционного материала на базе меди М1, который содержит алюминиевые волокна. Длина медных образцов 100 mm, композиционных – 80 mm. Исходные заготовки получили волочением (проволока из М1 \varnothing 2.4 и 3.0 mm) и гидроэкструзией (проволока из композита Cu–Al \varnothing 0.7 mm). Образцы отжигали при 500°C в течение 1 h (табл. 1). Предельная деформация определялась как отношение количества оборотов к начальной рабочей длине образца (расстояние между захватами). Для сравнения проволоку испытывали на кручение в неотожженном состоянии.

Отдельные образцы (№ 18, 22, 23) подвергли избыточному кручению, которое реализовали следующим образом: при выработке свободного хода захвата процесс кручения останавливали и проводили манипуляции с целью искусственного увеличения зазора между планкой и концевым выключателем. Это позволило осуществить дополнительное кручение без приложения растягивающих сил – материал находился под действием только крутящего момента. Количество оборотов, которое выдерживала проволока до разрушения или до остановки прибора, фиксировали с помощью счетчика оборотов. После кручения проводили такие исследования: изучали микроструктуру-

Таблица 1

Результаты испытаний Cu-Al- и Cu-проволоки после кручения

Материал проволоки	Номер образца	Количество оборотов, turns	Нормальное напряжение, N/mm ²	Предельная деформация, turns/mm	Диаметр проволоки после обработки, mm	Состояние материала	Параметры термообработки
Композит Cu-Al	1	–	0	0	0.71	Неотожженный	–
	2	–	0	0	0.70	Отожженный	500°C, 1 h
	3	18.5	31	0.32	0.73	Неотожженный	–
	4	14.5	47	0.25	0.74		
	5	18.5	62	0.32	0.72		
	6	9	78	0.16	0.74		
	7	57	31	1.0	0.66	Отожженный	500°C, 1 h
	8	48	47	0.84	0.68		
	9	21	62	0.37	0.70		
	10	24.5	78	0.43	0.68		
Cu	11	–	–	–	2.4	Неотожженный	–
	12	9	13	0.14	2.4		
	13	13	8	0.2	2.33		
	14	19	13	0.29	2.38	Отожженный	500°C, 1.5 h
	15	7	27	0.11	2.2		
	16	22	8	0.34	2.4		500°C, 1 h
	17	9	13	0.14	2.1		
	18	25	27	0.38	2.15		
	19	–	36	0.11	3.0		
	20	8.5	36	0.11	2.9		
	21	8.5	36	0.23	2.9		
	22	18.5	36	0.23	2.93		
	23	18.5	36	0.23	2.93		

ру проволоки на микроскопе NEOPHOT-32; измеряли микротвердость в продольном и поперечном сечениях на приборе ПМТ-3; фотографировали микроструктуры с помощью фотокамеры CASIO QV-100; измеряли размеры медных зерен и алюминиевых волокон в поперечном d и продольном l направлениях; рассчитывали коэффициент вытянутости зерен как отношение d/l ; определяли плотность материала методом гидростатического взвешивания образцов; исследовали структуру в темном поле на наличие в материале пор и неметаллических включений.

Механические испытания медной проволоки проводили на разрывной машине Р-5, после чего анализировали структуру и микротвердость в местах разрыва.

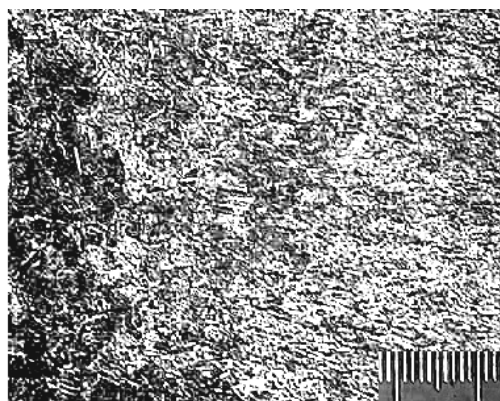
Полученные результаты и их обсуждение

Исходные образцы медной и медно-алюминиевой проволоки после первичной деформации гидрокструзией или волочением имеют мелкодисперсную ориентированную структуру. Хорошо известно [1–3], что под действием холодной пластической деформации в материалах формируется полосчатость структуры. В нашем случае это выражается в том, что алюминиевые волокна в образцах композита медь–алюминий и зерна меди в медных образцах принимают вытянутую форму в направлении действия первичной деформации.

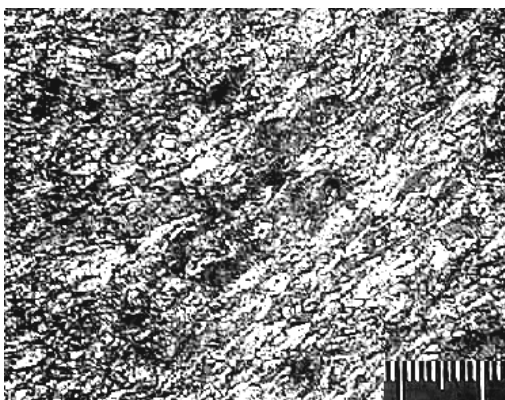
После дальнейшего отжига в продольном сечении большинства образцов формируется равномерная, мелкозернистая (10–20 μm) структура; анизотропии не наблюдается. В поперечном сечении структура равноосная, равномерная, мелкозернистая.

Исследования микроструктуры показали, что отжиг приводит к росту зерен меди, а последующая деформация кручением с растяжением – к уменьшению зерна в поперечном направлении и вытягиванию – в продольном. Избыточное кручение образца № 18 привело к уменьшению поперечного размера зерна практически до размера зерна после волочения.

Следует отметить, что после кручения в образцах, которые выдержали большое количество оборотов, в продольном сечении формируются вытянутые зерна, ориентированные под углом к оси первичной деформации (рис. 2,б). Наблюдается общее измельчение структуры с 50 до 1 μm ; минимальный размер зерен после кручения и растяжения достигает 0.3–1.0 μm . Но для некоторых образцов (табл. 1, № 14) в продольном сечении характерна структура с большими равноосными зернами в центре (со средним размером 50 μm), которая постепенно переходит в вытянутые, более мелкие зерна на поверхности (рис. 2,а) со средним соотношением ширины и длины 10 : 50 μm . Образец № 14 представляет собой незавершенный вариант перестройки структуры, когда ее изменение началось от поверхности, но не охватило весь объем материала, что, вероятно, привело к снижению ресурса пластичности. Некоторые образцы



а



б

Рис. 2. Микроструктура меди вдоль направления деформации после кручения: а – образец № 14; б – № 16 (расстояние между меньшими делениями 10 μm)

(№ 12, 15, 17, 20, 21) после отжига при 500°C выдержали небольшое количество оборотов и разорвались в месте зажима, что связано с конструкцией захватов.

Исследования микроструктуры показывают, что те образцы, которые при кручении перестроили структуру под действием напряжений от равноосной до мелкодисперсной вытянутой, выдержали большее количество оборотов.

Аналогичные изменения происходят также в композите Cu–Al при его кручении. В проволоке Cu–Al после гидроэкструзии формируется характерная структура (рис. 3,а): длинные алюминиевые волокна ориентированы вдоль оси деформации. Можно сказать, что алюминиевые волокна служат метками при течении меди. После кручения неотожженной проволоки алюминиевые волокна поворачиваются под углом к оси первичной деформации, причем одни волокна разрушаются, а другие сохраняют практически исходную длину (рис. 3,в). Аналогичное явление было зафиксировано раньше в [4] и связывалось с перестройкой структуры по границам линий Людерса.

Показано, что неотожженный образец № 3 при нагрузке 31 N/mm² выдерживает 0.32 turns/mm, а образец № 6 при 78 N/mm² – 0.16 turns/mm. Микроструктуры этих образцов отличаются тем, что в структуре образца № 6 (рис. 3,б) алюминиевые волокна ориентированы так, как и после первичной деформации, т.е. не поворачиваются. Это говорит о том, что при большей нагрузке для перестройки структуры под углом нужны большие касательные напряжения.

После кручения отожженных образцов № 8 и 10 (рис. 3,г,д), выдержавших до разрушения соответственно 0.84 и 0.43 turns/mm, в их структуре происходит фрагментация длинного тонкого волокна на отдельные составляющие, диаметр и длина которых приблизительно одинаковы (табл. 2). Образовавшиеся волокна ориентируются вдоль оси деформации. Это подтверждается данными количественной металлографии, проведенной по методу секущей.

Из сказанного выше следует, что на первых этапах (кручение и растяжение) деформации в структуре не наблюдается заметных изменений. Однако при повышении степени деформации ε под действием касательных напряжений волокна поворачиваются под углом к оси первичной деформации и распадаются на отдельные, практически равноосные фрагменты. Чем значительно измельчилась структура, тем большие деформации кручения выдерживает материал. Все неотожженные образцы разорвались после относительно небольших крутящих деформаций, а на отожженных наблюдалась облегченная пластическая деформация под действием нормальных напряжений. Причем при более высоких деформациях происходит значительное измельчение структуры. Форма зерна изменяется от равноосной до вытянутой

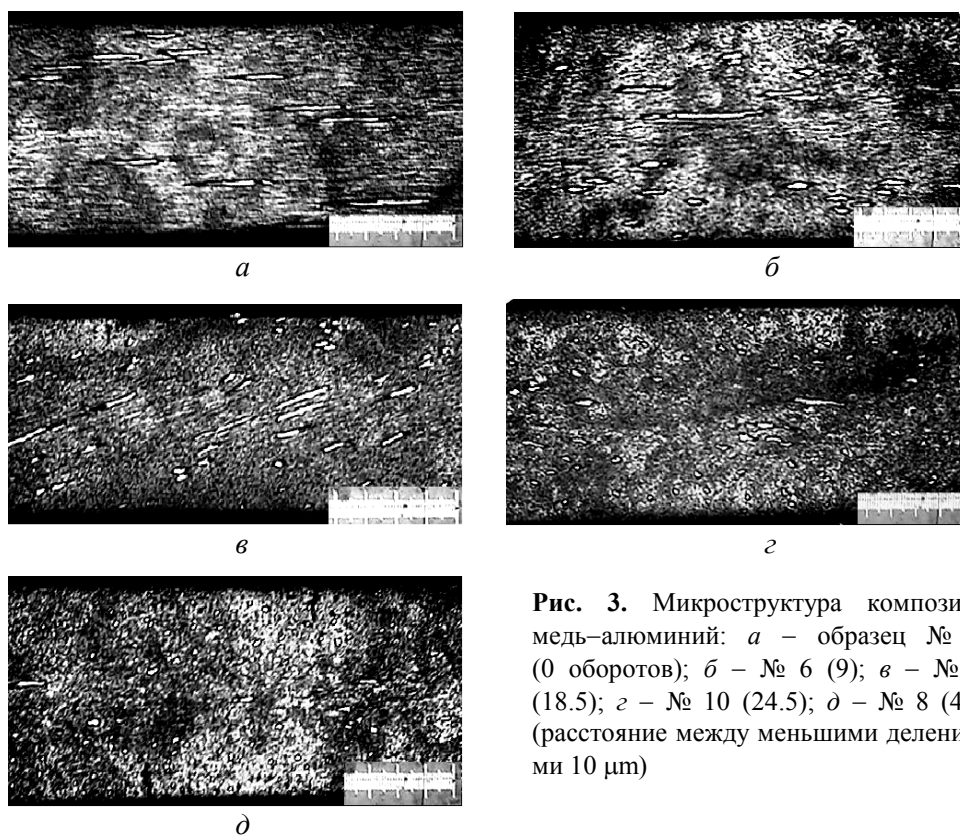


Рис. 3. Микроструктура композита медь–алюминий: *a* – образец № 1 (0 оборотов); *б* – № 6 (9); *в* – № 3 (18.5); *г* – № 10 (24.5); *д* – № 8 (48) (расстояние между меньшими делениями 10 μm)

Таблица 2

Размерные характеристики алюминиевого волокна после кручения Cu–Al-проволоки

Номер образца	Предельная деформация, turns/mm	Количество оборотов, turns	d , μm	l , μm
1	0	–	16	171
6	0.16	9	19	94
3	0.32	18.5	16	51
10	0.43	24.5	16.7	39
8	0.84	48	16.6	23

с изменением коэффициентов вытянутости зерна от 1 (в отожженном исходном состоянии) до 0.35 (после кручения).

Высказанное предположение о влиянии структурной перестройки отожженного материала на пластичность в процессе кручения требует проведения дополнительных исследований, в частности измерения микротвердости в продольном и поперечном сечениях в поверхностной зоне и в центре образца.

Исходная деформированная и отожженная медная проволока характеризуется равномерностью микротвердости H_μ по длине и диаметру. Возраста-ние H_μ наблюдается с повышением ε , но лишь до значения 0.23 turns/mm. При дальнейшем росте деформации микротвердость снижается, протекает разупрочнение. Это, вероятно, связано с процессом образования пор

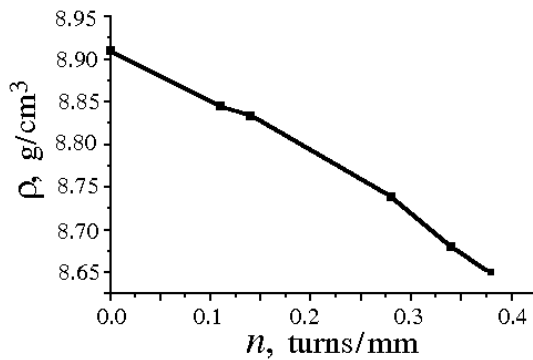


Рис. 4. График зависимости плотности меди ρ от количества оборотов n

(рис. 4). Анализ изменений H_μ в зависимости от количества оборотов показал, что существует закономерность ее распределения в поперечном сечении: на поверхности H_μ выше, чем в центре. Контроль уровня H_μ проволоки в поперечном и продольном сечениях после отжига показал ее равномерное распределение по сечению, поскольку температура и длительность отжига обеспечили полную рекри-

сталлизацию. Это объясняется более значительной деформацией на поверхности.

Аналогичная закономерность фиксируется также в направлении вдоль оси образца, что является следствием разрушения анизотропии зерен после волочения, поскольку они поворачиваются под углом 45° к оси деформации. С ростом последней все больше зерен поворачивается, что приводит к одинаковым значениям микротвердости в поперечном и продольном сечениях, относительно центра и поверхности.

Для исходного образца композита Cu–Al (№ 1) после гидроэкструзии характерно равномерное распределение микротвердости по длине и диаметру. После кручения значения H_μ по диаметру отличаются. Микротвердость в поперечном сечении образцов № 3 и 6 (см. табл. 1), которые выдержали соответственно 0.16 и 0.32 turns/mm, имеет максимальное значение на поверхности и минимальное – в центре (рис. 5). Это может объясняться как кручением, так и наследованием структуры в неотожженном образце после гидроэкструзии. Хорошо известно, что степени деформации на поверхности выше, что и приводит к росту H_μ . Данный эффект снимается при последующем полном рекристаллизационном отжиге композита Cu–Al, поэтому мы фиксируем равномерное распределение H_μ в поперечном сечении. В образцах № 8 и 10 (0.84 и 0.43 turns/mm) прослеживается обратная картина: H_μ на поверхности меньше, чем в центре. Такой характер распределения микротвердости по диаметру можно объяснить тем, что образцы № 3 и 6 приходятся на начальный этап деформации, когда H_μ на поверхности выше, чем в центре. При большей степени деформации отожженных образцов № 8 и 10 их центры становятся более наклепанными, и за счет сильных деформаций сдвига более мягкие частицы Al разрываются на равноосные фрагменты (см. рис. 3,з,д).

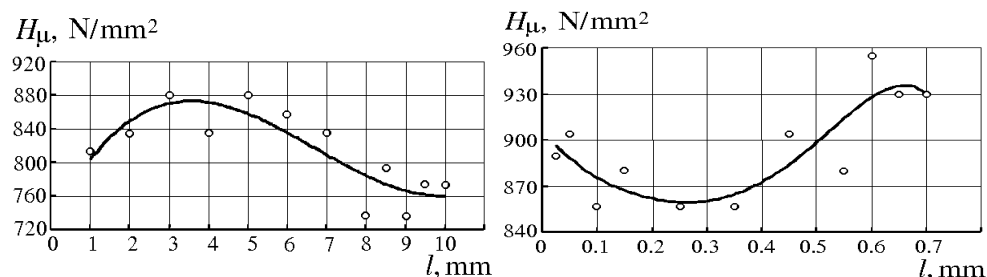


Рис. 5. Распределение микротвердости по продольному (а) и поперечному (б) сечениям образца № 6. (Измерения микротвердости в продольном сечении осуществлялись по центру образца от места разрыва до окончания локальной деформированной области образца, сформированной кручением)

Анализируя изменение микротвердости меди, алюминия и переходной зоны, можно сказать, что в поперечном сечении наблюдаются более высокие значения H_μ , чем в продольном. Как в отожженных, так и неотожженных образцах с ростом степени деформации в поперечном сечении наблюдается снижение, а в продольном – повышение микротвердости меди. В продольном сечении микротвердость элементов Al также повышается, что особенно характерно для образцов № 8 и 10 с наибольшей пластичностью (0.84 и 0.43 turns/mm). Эту разность в изменении микротвердости в поперечном и продольном сечениях можно объяснить изменением полосчатости структуры в процессе кручения. Необходимо отметить, что более мягкая составляющая структуры (Al) упрочняется интенсивнее, чем более твердая (Cu). После деформирования материал упрочняется в среднем на 50%.

Для оценки влияния на механические свойства структуры, формирующейся при кручении материала, проведены механические испытания на разрыв при растяжении на машине Р-5 (рис. 6). Воздействию подвергали медные образцы диаметром 3 mm, длиной 100 mm после отжига (500°C, 1 h) и кручения. В месте разрыва (в зоне шейки) зерна меди вытянуты в направлении действия сил растяжения (рис. 6).

В отожженных недеформированных образцах зерна в месте разрыва крупнее, чем после комбинированной деформации, приблизительно в 10–20 раз. Структура образца № 19 (отожженного, разорванного без кручения) однородная и плавно изменяется от мелкой вытянутой в месте разрыва до более крупной и равноосной по мере отдаления от шейки. В отожженных образцах после кручения и разрыва в структуре наблюдается чередование мелкозернистых полос с крупнозернистыми, наклоненными к оси образца приблизительно под углом 35–50°. Такое чередование структур может быть связано с возникновением полос сдвига, которые имеют свою структуру и поворачиваются под разными углами друг к другу. Распределение микротвердости по длине на всех образцах имеет приблизительно одинаковый характер: у места разрыва H_μ максимальная и дальше при отдалении от него наблюдается плавное снижение H_μ практически до величины исходного состояния.

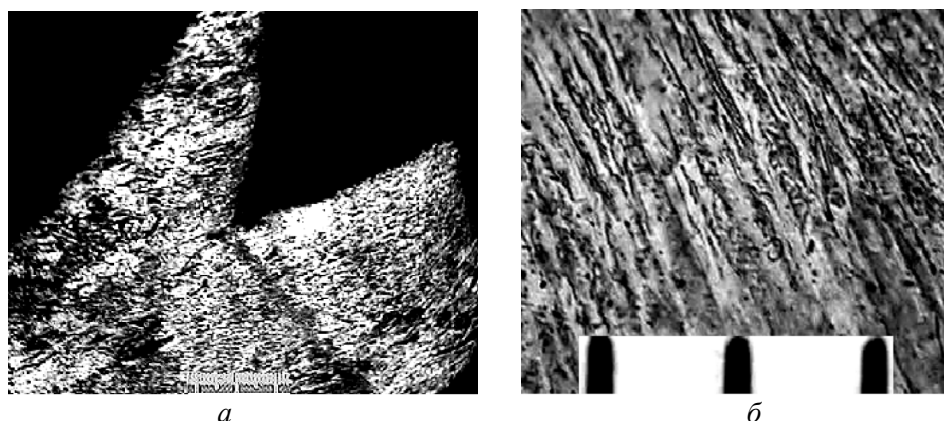


Рис. 6. Микроструктура образца меди № 22 после разрушения при кручении: *а* – $\times 100$; *б* – $\times 1000$ (расстояние между меньшими делениями $10\text{ }\mu\text{m}$)

График зависимости напряжения пластического течения меди от количества оборотов, приходящихся на 1 mm длины образца, при кручении представлен на рис. 7, где σ_{prf} – продольное напряжение, при котором пластическое течение в продольном направлении возникает при указанной степени пластической деформации кручением. В ходе эксперимента при создании комбинированного напряженного состояния за счет одновременного кручения и растяжения образца зафиксировано появление стадии облегченного пластического течения (под действием нормальных напряжений в образцах) с преобладающей пластической деформацией под действием касательных напряжений. Зафиксировано, что напряжение σ_{prf} снижается с увеличением степени деформации под действием касательных напряжений.

Если сравнивать медь с композитом, то можно сказать, что в отожженной меди уже при небольшой степени деформации кручением значение σ_{prf} резко уменьшается (практически до нулевого значения), а для композита характерно плавное изменение этого напряжения от количества оборотов (рис. 7). С увеличением степени деформации (количества оборотов) течение меди и медно-алюминиевого композита проходит легче. В общем можно сделать вывод, что деформация кручением облегчает течение материала. В проведенных экспериментах было установлено, что уровень σ_{prf} может быть в 2–5 раз ниже значения предела текучести, определенного на исходном материале во время стандартного испытания на растяжение (рис. 7).

Анализ кривых растяжения показал, что комбинированная пластическая деформация приводит к упрочнению меди (максимум кривой растяжения после кручения лежит выше, чем для недеформированной отожженной меди) и снижению пластичности. Поэтому разрушение крученой проволоки проходит быстрее, чем недеформированной (кривая растяжения образца № 19 имеет пологий вид, а у образцов № 20 и 23 она круче поднимается к максимуму).

После процесса комбинированной деформации выполнялись механические испытания для определения стандартных характеристик – пределов

прочности σ_{uts} и текучести σ_{ysl} , удлинения δ (табл. 3). Как видим, с повышением степени деформации кручением до 0.23 turns/mm в сравнении с недеформированным (отожженным) состоянием значение σ_{uts} увеличивается в 1.4 раза, σ_{ysl} – в 3.8 раза, а δ уменьшается в 2.3 раза.

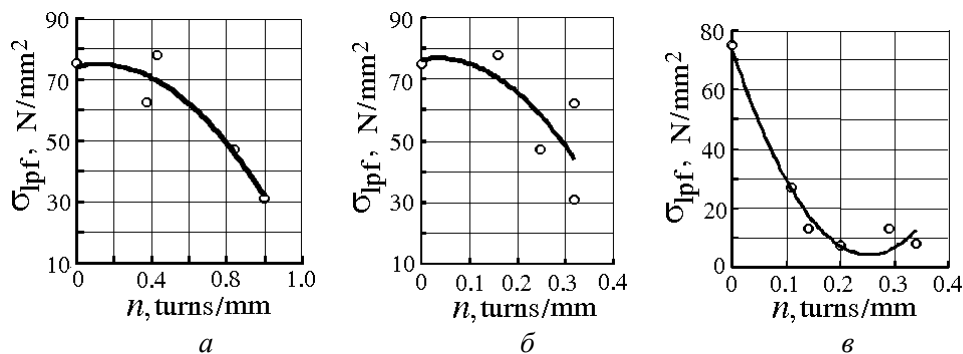


Рис. 7. Зависимость продольного пластического течения меди от количества оборотов: а, б – соответственно отожженный и неотожженный композит Cu–Al; в – отожженная медь

Таблица 3

Результаты механических испытаний
на растяжение Cu-проволоки Ø 3 mm после кручения

Номер образца	Предельная деформация, turns/mm	Количество оборотов, turns	σ_{uts} , N/mm ²	σ_{ysl} , N/mm ²	δ , %
19	0.11	0	240	78	52
20	0.11	8.5	272	160	29
21	0.23	8.5	257	143	21
22	0.23	18.5	300	275	21
23	0.23	18.5	334	297	23

Выводы

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Комбинированная деформация вызывает общее измельчение структуры на два порядка – минимальный размер зерен после кручения и растяжения достигает 0.3–1.0 μm .

Деформирование способствует упрочнению материала в среднем на 50% (значения σ_{uts} и H_{μ} сопоставлены). Эффективность влияния комбинированной пластической деформации повышается при формировании исходной структуры материала, способствующей облегченному движению дислокаций.

В частности, уменьшение концентрации неметаллических включений и плотности дислокаций, а также формирование равноосного зерна резко снижают предел текучести при фиксированном уровне касательных напряжений и позволяют уменьшить усилие деформации и достичь больших предельных степеней деформации до исчерпания запаса пластичности. Установлено, что при создании комбинированной деформации наличие касательных напряжений облегчает процесс пластического течения под действием нормальных напряжений и снижает в 2–5 раза значение $\sigma_{\text{трг}}$. Это может быть использовано при разработке эффективных схем пластической обработки металлов.

Проведенные исследования показали, что процесс деформации осуществляется не сразу по всему объему образца. Сначала деформируются внешние пласты материала под действием максимальных касательных напряжений, а затем более глубокие слои до охвата всего объема материала. В процессе деформации наблюдается не только измельчение и вытягивание зерен, но и их поворот относительно оси действия растягивающих напряжений. Необходимо отметить, что деформированные зерна располагаются по закономерному порядку под определенным углом (35–50°) к оси деформации, что может объясняться действием максимальных касательных напряжений по сечениям, наклоненным под таким же углом к оси образца. Кроме того, пластическая деформация под действием комбинированного напряженного состояния приводит к общему измельчению зерна, но полученная структура не является равномерной и характеризуется ярко выраженной неоднородностью с чередованием участков дисперсной структуры с размером зерен на уровне 0.3–1.0 μm и более крупнозернистых с размером зерен 1.5–10 μm . Образец имеет слоистую макроструктуру (разделен в результате кручения на значительное количество наклоненных полос). При этом характерный размер таких участков колеблется на уровне 100–200 μm .

Необходимо отметить, что при высокой степени деформации структура становится более равномерной и в зонах не наблюдается резких отличий.

1. Ф.З. Утяшев, Ф.У. Еникеев, В.В. Латыш, *Металлы* № 5, 72 (1998).
2. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, З.А. Самойленко, В.В. Пашинский, *Металлы* № 4, 79 (2001).
3. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, В.Г. Сынков, А.Н. Сапронов, С.Г. Сынков, *ФТВД* 9, № 3, 109 (1999).
4. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, Л.С. Метлов, А.Ф. Морозов, А.С. Домарева, С.Г. Сынков, В.Г. Сынков, Т.П. Заика, *ФТВД* 12, № 1, 29 (2002).
5. Я.Б. Фридман, *Механические свойства металлов*, Т. 2. Механические испытания. Конструкционная прочность, Машиностроение, Москва (1974).
6. Н.И. Главацкая, *Металлофизика* 13, № 10, 11 (1991).
7. Р.З. Валиев, И.В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*, Логос, Москва (2000).
8. М.В. Маркушев, М.Ю. Мурашкин, *ФММ* 90, № 5, 92 (2000).
9. Р.З. Валиев, Р.К. Исламгалиев, *ФММ* 88, № 1, 50 (1999).

*E.G. Pashinskaya, V.V. Pashinskyi, A.S. Domareva,
I.I. Tishchenko, S.G. Synkov*

PECULIARITIES IN PLASTIC DEFORMATION OF COPPER UNDER A COMBINED TORSIONAL–TENSILE LOADING

This work is dedicated to study of the influence of combined deformation (torsion and strain) on structure of copper. It was shown that this deformation results in the formation of a fine crystalline structure (the grain size is 0.3–1.0 μm) with high level of plastic and strengthening characteristics. It was determined that with the combined straining condition the availability of tangential strains makes easier the process of plastic flow under the influence of normal strains. As a result, the flow stresses are 2–5 times as low.

Fig. 1. Schematic showing a plant for torsional and tensile testing of wire: 1 – specimen; 2 – grip immovable in axial direction; 3 – movable grip with the applied force F ; 4 – load

Fig. 2. Microstructure of copper along the direction of deformation after torsion: \bar{a} – specimen $^{\circ} 14$; \acute{a} – $^{\circ} 16$ (10 μm distance between smaller divisions)

Fig. 3. Microstructure of copper-aluminium composite: \bar{a} – specimen $^{\circ} 1$ (0 turns); \acute{a} – $^{\circ} 6$ (9); \hat{a} – $^{\circ} 3$ (18.5); \tilde{a} – $^{\circ} 10$ (24.5); \ddot{a} – $^{\circ} 8$ (48) (10 μm distance between smaller divisions)

Fig. 4. Density of copper ρ vs the number of turns n

Fig. 5. Microhardness distribution in longitudinal (\bar{a}) and cross-section of specimen $^{\circ} 6$. (Microhardness in longitudinal section was measured through specimen centre from the point of failure to the point of ending of the torsion-formed local deformed region of the specimen)

Fig. 6. Microstructure of copper specimen $^{\circ} 22$ after failure as a result of torsion: \bar{a} – $\times 100$; \acute{a} – $\times 1000$ (10 μm distance between smaller divisions)

Fig. 7. Dependence of the longitudinal plastic flow of copper on the number of turns: \bar{a} , \acute{a} – annealed and not annealed Cu–Al composite, respectively; \hat{a} – annealed copper

PACS: 61.16.Fk, 81.40.Vw, 68.55.Ln

В.А. Ивченко¹, Б.М. Эфрос², Е.В. Попова¹,
Н.Б. Эфрос², Л.В. Лоладзе²

ПОЛЕВАЯ ИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ

¹Институт электрофизики УрО РАН
Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

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

Статья поступила в редакцию 9 июля 2003 года

Представлены результаты оригинальных исследований изменений атомно-пространственной структуры различных металлов после интенсивных внешних воздействий (ИВВ), выполненные с помощью метода полевой ионной микроскопии (ПИМ).

Введение

Повышенный интерес в последние годы к ультрамелкозернистым (УМЗ) материалам обусловлен тем, что их физико-механические свойства существенно отличаются от таковых у обычных крупнозернистых [1–3]. К УМЗ-материалам относятся нано- (НК) (средний размер зерен 10–100 nm) и суб-микроструктурные (СМК) (100–200 nm). Большая доля границ зерен и их особое, неравновесное, состояние в этих материалах [4] позволяют формировать заранее заданные и рекордные их свойства.

УМЗ-материалы получают порошковыми методами, методами шарового размола, быстрого охлаждения расплава, интенсивных пластических деформаций (ИПД). С помощью последних [3,5,6] удается изготавливать образцы, лишенные пор и загрязнений, что облегчает изучение их дефектной структуры. Представляет интерес экспериментальное исследование радиационных дефектов в облученных материалах в аспекте деформационного упрочнения в том случае, когда в последних не происходят радиационно-стимулированные фазовые превращения, а повышенная плотность имплантационных дефектов может приводить к существенному изменению структурного состояния и свойств.

В работе для изучения атомно-пространственного строения дефектов различных металлов после ИВВ использовался метод ПИМ. Его потенциальные возможности позволяют исследовать реальное строение кристаллической решетки твердых тел на уровне отдельных атомов, работать с атомно-чистой

поверхностью при криогенных температурах и в то же время анализировать атомную структуру объекта в объеме путем управляемого последовательного удаления поверхностных атомов электрическим полем.

Цель работы заключалась не только в сопоставлении параметров дефектной структуры металлов на атомном уровне, но и в анализе вида того воздействия, который вызвал появление именно таких нарушений кристаллической решетки материала.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили металлические поликристаллические иридий, вольфрам, никель и медь чистотой в пределах 99.95–99.99% (исходный размер зерен 20–50 μm).

Атомное строение дефектов (преимущественно планарных) различной n -мерности в данных металлах изучали после различных ИВВ (ИПД и облучение). Для формирования СМК-структур в иридии, вольфраме и меди использовали ИПД методом кручения (максимальная логарифмическая деформация $e \approx 7$) под квазигидростатическим давлением на установке типа наковален Бриджмена [5]. Облучение образцов иридия осуществляли ионами аргона с энергией $E = 20\text{--}24\text{ keV}$, при этом доза облучения составляла $D = 10^{18}\text{ ion/cm}^2$, а плотность тока $j = 300\text{ }\mu\text{A/cm}^2$. ИПД никеля осуществляли методом пакетной гидроэкструзии (ПГЭ) (максимальная логарифмическая деформация $e \approx 12$) при комнатной температуре [7].

Предназначенные для исследования методом ПИМ образцы металлов готовили в виде игольчатых эмиттеров с радиусом кривизны при вершине 30–50 nm путем электрохимической полировки заготовок, заранее подвергнутых различным ИВВ. Для исследования методом ПИМ использовали полевой ионный микроскоп конструкции ИЭФ УрО РАН, снабженный микроканальным ионно-электронным конвертером, усиливающим яркость микрокартин поверхности в 10^4 раз. При этом хладагентом служил жидкий азот ($T = 78\text{ K}$), а в качестве изображающего газа использовали спектрально чистый неон [8].

Результаты эксперимента и обсуждение

Предварительно аттестованный в полевом ионном микроскопе чистый иридий (исходное состояние) перед ИВВ имел атомно-гладкую поверхность, приготовленную *in situ* полевым испарением поверхностных атомов. Ионные изображения аттестуемых полевых эмиттеров (образцы иридия) фиксировали правильную кольцевую картину, характерную для монокристаллов (рис. 1,а), свидетельствующую об отсутствии в теле зерна структурных дефектов на атомном уровне.

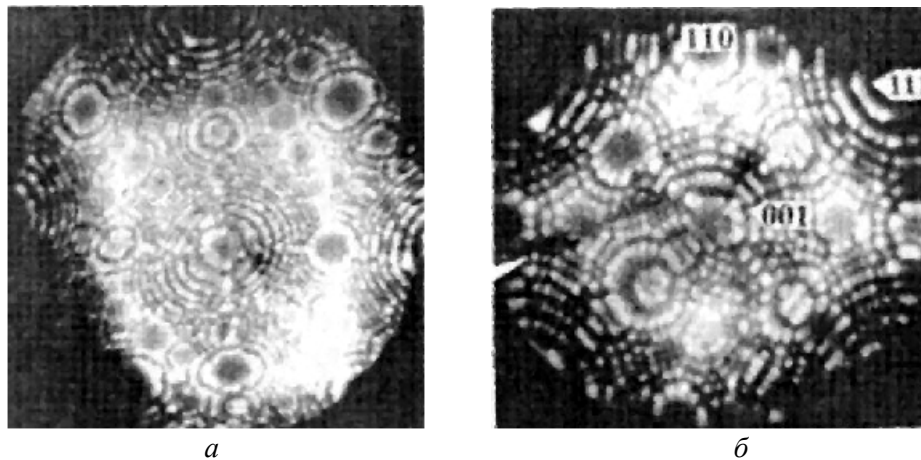


Рис. 1. Полевое ионное изображение поверхности иридия ($V = 10$ kV): *a* – исходное состояние; *б* – СМК-состояние после ИПД ($e \approx 6$) (стрелками указаны границы зерен)

После облучения имплантированные образцы вновь помещали в микроскоп и анализировали состояние металла в приповерхностном объеме, регистрируя видео- или фотокамерой полевые ионные изображения поверхности при контролируемом удалении (испарении) одного атомного слоя за другим. В результате в имплантированном чистом иридии обнаружили высокую плотность точечных, линейных и объемных структурных дефектов (рис. 2).

Сравнительный анализ структурных дефектов, обнаруженных в иридии после ИПД ($e \approx 6$) (см. рис. 1,б) и облучения (рис. 2,а–в), показал существенную разницу их строения в зависимости от вида ИВВ. Так, после ИПД обнаружено формирование деформационных границ зерен, размер которых $d_g \approx 20\text{--}30$ nm, при этом в теле зерен практически отсутствовали дефекты кристаллической структуры (см. рис. 1,б). Напротив, в облученном иридии (см. рис. 2,а–в) выявлена субзеренная ($d_{sg} \approx 3\text{--}5$ nm) структура. Угловая разориентация ω субзерен составляла $0.5\text{--}1^\circ$. Причем в их теле наблюдались различные дефекты структуры, вплоть до микропор (рис. 2,а). Ширина граничной области в иридии после ИВВ была порядка межатомного расстояния, как и в термически обработанных металлах и сплавах [9].

Ионный контраст субзеренной структуры имплантированного иридия выявляли путем небольшого повышения напряжения на эмиттере-образце (разница относительно напряжения наилучшего изображения составляла около 500 V), но при этом полевое испарение поверхностных атомов еще не наблюдали. Контраст самих границ легко обнаруживали в виде более ярких линий, ограничивающих субзерна (рис. 2,в). Причем наблюдали полное соответствие разрыва кольцевой картины (рис. 2,б) с контрастом границ субзерен структуры (рис. 2,в) (обе микрофотографии представляют одну и ту же поверхность иридия, но вторая получена при повышении напряжения

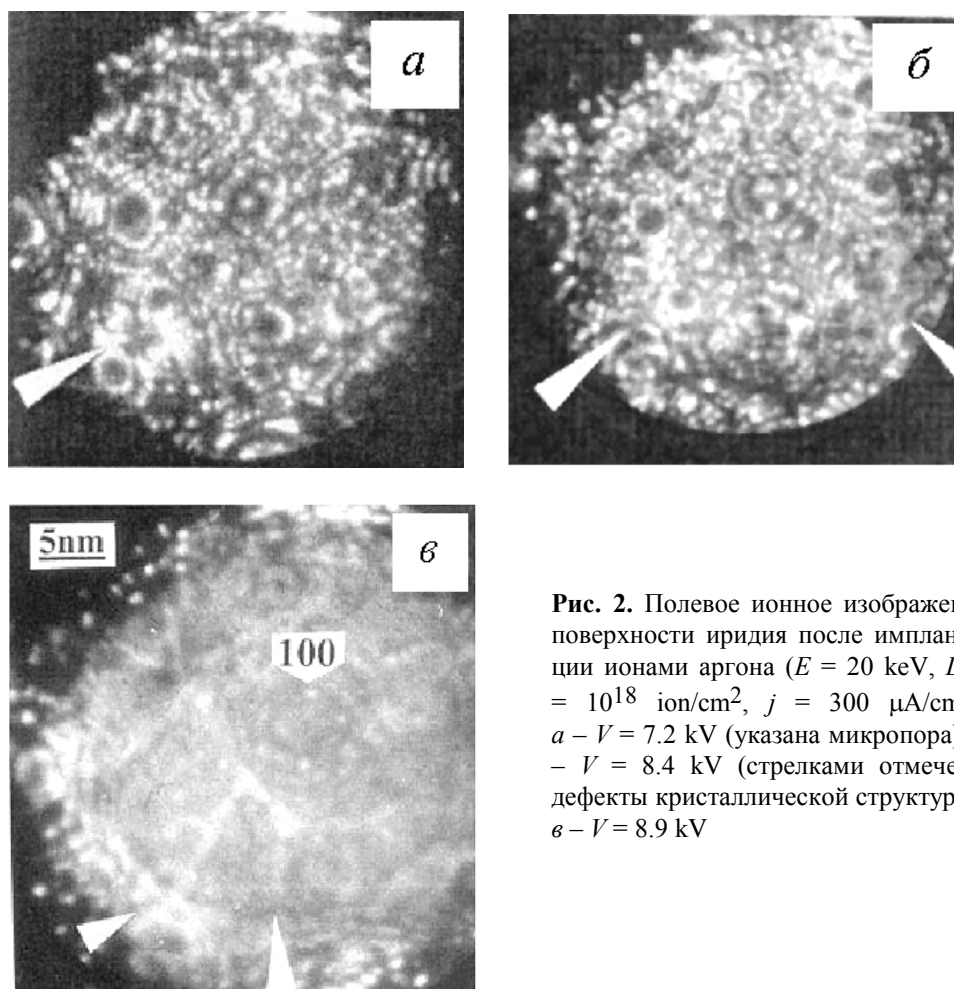


Рис. 2. Полевое ионное изображение поверхности иридия после имплантации ионами аргона ($E = 20$ keV, $D = 10^{18}$ ion/cm², $j = 300$ μ A/cm²): *a* – $V = 7.2$ kV (указана микропора); *б* – $V = 8.4$ kV (стрелками отмечены дефекты кристаллической структуры); *в* – $V = 8.9$ kV

на образце на 500 V). Необходимо отметить, что именно разрыв в кольцевой картине ионного контраста показывает нарушения совершенной структуры кристалла и определяет контраст от тех или иных дефектов, возникающих в металле после ИВВ.

Анализ приповерхностного объема иридия, имплантированного ионами аргона в процессе последовательного управляемого удаления поверхностных атомов, показал, что обнаруженная субструктура сохраняется на расстоянии до 50 nm от облученной поверхности. Известно [10], что проективный пробег ионов аргона в металлах, в частности в иридии, при используемых режимах имплантации составляет не более 10 nm. Отсюда можно предположить, что наблюдаемые деформационные эффекты обусловлены, по-видимому, ударным воздействием ионного пучка, распространением в материале упругих волн и их взаимодействием с возникающими в процессе облучения дефектами решетки и с внедренными ионами аргона. Кроме того, в процессе образования дефектов определенную роль может играть высокая плотность имплантационного тока.

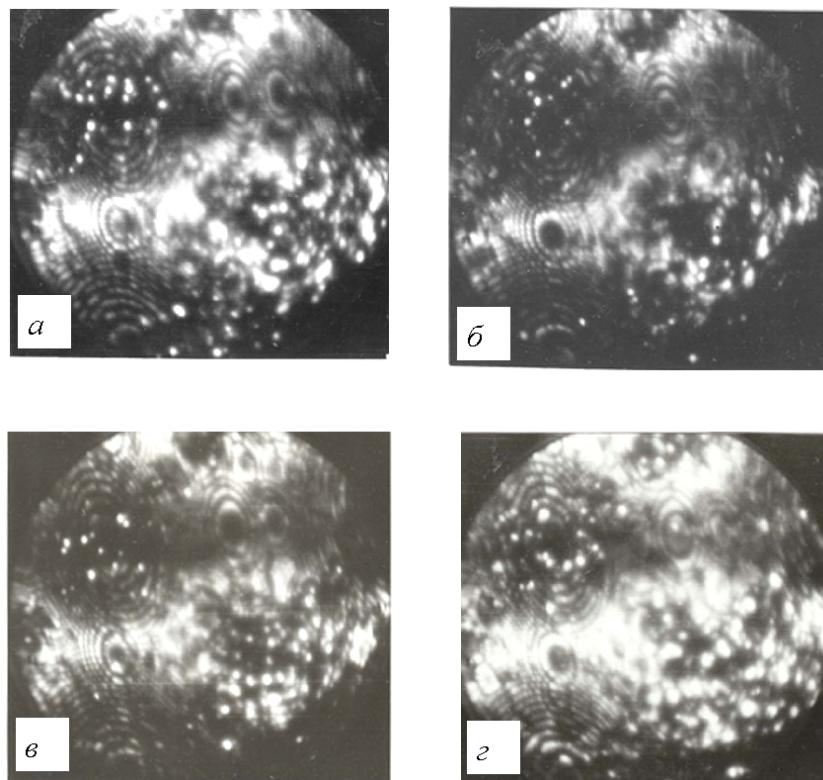


Рис. 3. Полевое ионное изображение поверхности СМК-никеля после ИПД ($e \approx 12$) в зависимости от количества атомных слоев, испаренных с полюса (001) ($V = 12$ kV): *a* – 557 слоя; *б* – 587; *в* – 622; *з* – 632

ИПД методом ПГЭ ($e \approx 12$) крупнокристаллического никеля приводит к формированию СМК-состояния ($d_g \approx 100$ nm) [11]. На рис. 3 представлены ионные изображения участков поверхности образцов СМК-никеля в зависимости от количества удаленных слоев поверхностных атомов при контролируемом испарении. Это адекватно изменению СМК-структуры по толщине образца никеля в исследуемом приповерхностном объеме, что позволяет отчетливо зафиксировать границы ультрадисперсных субзерен, которые и составляют субструктуру отдельных зерен СМК-никеля. При этом размеры обнаруженных субзерен d_{sg} оценивались как на поверхности ионной микрокартины материала, так и в процессе удаления одного атомного слоя за другим, и составляли от 3 до 10 nm (рис. 4). Проведенный анализ показал, что тела субзерен представляют собой совершенные микрокристаллиты, которые практически не разориентированы друг относительно друга. В процессе изучения атомной структуры СМК-никеля на границах раздела субзерен наблюдались выходы отдельных дислокаций. Ширина граничной области составляла расстояние, сравнимое с межатомным.

Полученные результаты в первом приближении идентичны результатам исследования атомной структуры СМК-вольфрама после ИПД ($e \approx 7$, $d_g \approx$

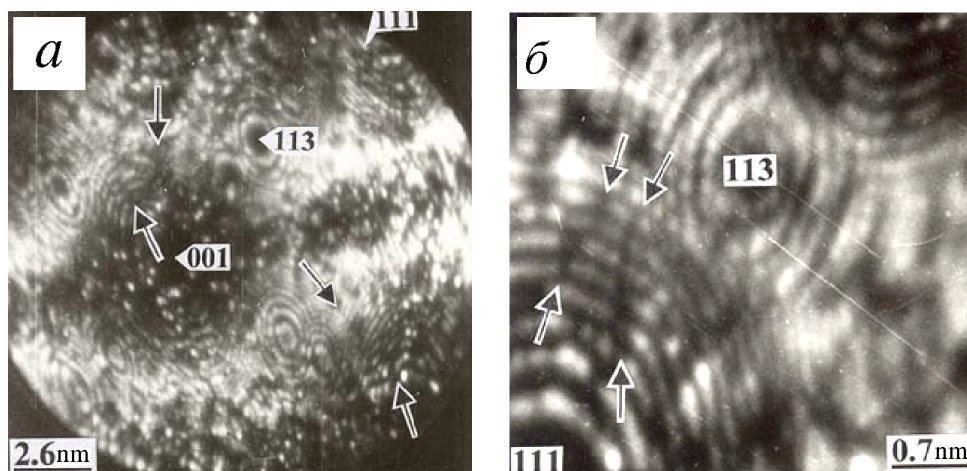


Рис. 4. Полевое ионное изображение поверхности СМК-никеля после ИПД ($e \approx 12$): *a* – после удаления 73 атомных слоев (26 nm, $V = 20$ kV); *б* – 662 атомных слоев (240 nm, $V = 12.5$ kV) (стрелками указаны границы ультрадисперсных субзерен)

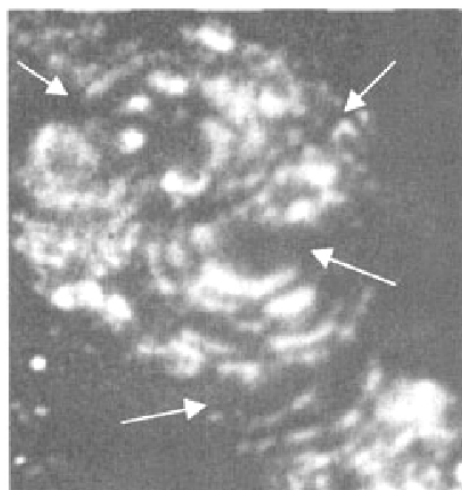


Рис. 5. Полевое ионное изображение поверхности СМК-меди после ИПД ($e \approx 7$, $T_{\text{def}} \approx 400^\circ\text{C}$, $V = 15$ kV) (стрелками указаны границы ультрадисперсных субзерен)

≈ 100 nm) [12]. Анализ полевого ионного изображения участка поверхности СМК-вольфрама с межзеренной границей показал, что ее ширина 0.6–0.8 nm. Необходимо отметить, что в исходном (недеформированном) крупнокристаллическом вольфраме ширина границы составляет 0.3–0.4 nm [12].

Формирование ультрадисперсных субзерен обнаружено также и в СМК-меди после ИПД методом кручения ($T_{\text{def}} \approx 400^\circ\text{C}$, $e \approx 7$) (рис. 5). При этом ионный контраст границ субзерен по сравнению с СМК-никелем (см. рис. 4, *a*) показывает намного более широкую (порядка 3–4 межатомных расстояний) граничную область. Необходимо также отметить, что в данных образцах СМК-меди субзерна ($d_{\text{sg}} \approx 8\text{--}15$ nm) разориентированы друг относительно друга намного сильнее, чем в СМК-никеле.

Таким образом, в процессе изучения атомного строения дефектной структуры металлов методом ПИМ впервые при ИВВ обнаружено формирование

субзерен и различной структуры их граничной области. Природа кристаллического строения границ в существенной мере зависит от типа ИВВ и определяет, в конечном счете, физико-механические свойства исследованных металлов.

Выводы

С помощью прямого метода ПИМ на атомном уровне получено свидетельство наличия высокой плотности дефектов различной n -мерности в металлах после ИВВ.

Впервые установлено, что в объеме зерен субмикроструктурных никеля и меди после ИПД формируется ультрадисперсная ($d_{sg} \approx 3-15$ nm) субзеренная структура. Установлена дислокационная природа границ наблюдаемых субзерен.

Впервые обнаружено формирование ультрадисперсной субзеренной структуры в поверхностных и приповерхностных объемах иридия в результате имплантации ионов аргона на расстояниях, которые на порядок превышают проективный пробег ионов аргона от облученной поверхности.

1. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.И. Лаповок, Физические явления в ультрадисперсных средах, Наука, Москва (1984).
2. В.А. Теплов, В.П. Пилюгин, Г.Г. Талуц, Металлы № 2, 109 (1992).
3. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
4. О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев, Границы зерен и свойства металлов, Металлургия, Москва (1987).
5. Р.И. Кузнецов, В.И. Быков, В.П. Чернышев, В.П. Пилюгин, ПТЭ № 1, 246 (1988).
6. Н.А. Ахмадеев, Р.З. Валиев, В.И. Копылов, Р.Р. Мулюков, Металлы № 5, 96 (1992).
7. С.Г. Сынков, В.Г. Сынков, А.Н. Сапронов, ФТВД 6, № 2, 141 (1996).
8. В.А. Ивченко, В.В. Овчинников, С.О. Чолах, Кристаллографическая идентификация полевых ионных изображений кристаллов, УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2001).
9. В.А. Ивченко, в кн.: Радиационная физика твердого тела, МГИЭМ, Москва (2002).
10. А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин, Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах, Энергоатомиздат, Москва (1985).
11. Б.М. Эфрос, С.Г. Сынков, Е.В. Попова, Т.П. Заика, Л.В. Лоладзе, В.Г. Сынков, В.А. Ивченко, В.Н. Варюхин, ФТВД 12, № 2, 27 (2002).
12. Р.Р. Мулюков, Ю.М. Юмагузин, В.А. Ивченко, Л.Р. Зубаиров, Письма в ЖЭТФ 72, 377 (2000).

V.A. Ivchenko, B.M. Efros, E.V. Popova, N.B. Efros, L.V. Loladze

FIELD IONIC MICROSCOPY OF METALS UNDER SEVERE EXTERNAL INFLUENCES

The represented are the results of original studies of changes in the atomic-spatial structure of different metals after severe external influences. The field ionic microscopy method was used.

Fig. 1. Field ionic image of iridium surface ($V = 10$ kV): a – initial condition; δ – submicrocrystalline (SMC) state after severe plastic deformation (SPD) ($e \approx 6$) (the arrows show the grain boundaries)

Fig. 2. Field ionic image of iridium surface after the argon ion implantation ($E = 20$ keV, $D = 10^{18}$ ion/cm², $j = 300$ μ A/cm²): a – $V = 7.2$ kV (a micropore is shown); δ – $V = 8.4$ kV (crystalline structure defects are shown by arrows); ϵ – $V = 8.9$ kV

Fig. 3. Field ionic image of SMC nickel surface after SPD ($e \approx 12$) depending on the quantity of atomic layers evaporated from pole (001) ($V = 12$ kV): a – 557 layers; δ – 587; ϵ – 622; z – 632

Fig. 4. Field ionic image of SMC nickel surface after SPD ($e \approx 12$): a – after removal of 73 atomic layers (26 nm, $V = 20$ kV); δ – 662 atomic layers (240 nm, $V = 12.5$ kV) (the arrows show the boundaries of ultradisperse subgrains)

Fig. 5. Field ionic image of SMC copper surface after SPD ($e \approx 7$, $T_{\text{def}} \approx 400^\circ\text{C}$, $V = 15$ kV) (the arrows show the boundaries of ultradisperse subgrains)

PACS: 61.41.+e, 62.20.-x, 81.05.-t, 81.20.-n, 81.40.-z

В.Г. Гринев¹, О.И. Кудинова¹, Л.А. Новокшнова¹,
А.Н. Щеголихин²

ПЕРЕРАБОТКА И СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Россия, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
Россия, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

Статья поступила в редакцию 29 июля 2003 года

Исследовано влияние условий переработки полимеризационно наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и дисперсного алюминия на их механические свойства при различных степенях наполнения. Определены режимы переработки композитов, обеспечивающие оптимальный уровень деформационно-прочностных характеристик материалов. Показано, что длительное хранение порошкообразного ПКМ СВМПЭ–Al не приводит к существенным изменениям деформационно-прочностных показателей образцов, полученных из этих материалов.

Создание высоконаполненных ПКМ, содержащих СВМПЭ, представляет значительный интерес, поскольку дает возможность не только экономить ценное органическое сырье, но и модифицировать свойства полимера, расширяя область его применения. СВМПЭ обладает уникальным комплексом свойств [1], но из-за особенностей структуры, определяемой его чрезвычайно большой ($> 10^6$) молекулярной массой, не имеет достаточной текучести для образования ПКМ с наполнителем, равномерно распределенным в объеме композита. Даже когда температура переработки превышает температуру плавления кристаллитов на десятки градусов, СВМПЭ переходит не в вязкотекучее состояние, а в высокоэластичное [2]. Переработка СВМПЭ на обычном для полиэтилена высокопроизводительном оборудовании чрезвычайно затруднена, а получение ПКМ сухим механическим смешением СВМПЭ с дисперсным наполнителем и последующим прессованием сопровождается значительным агрегированием частиц наполнителя, что резко снижает деформационные, диэлектрические и другие важные эксплуатационные характеристики ПКМ уже при невысоких степенях наполнения.

Метод полимеризационного наполнения полиолефинов позволяет создавать ПКМ, содержащие наполнители разнообразной природы, с различной формой частиц и разным дисперсным составом, практически с любым соотношением полимера и наполнителя в композиции [3–8]. Особенность этого метода состоит в том, что ПКМ получают не объединением уже готовых компонентов (полимера и наполнителя), а в результате полимеризации мономеров на активированной металлокомплексным катализатором поверхности наполнителя, т.е. непосредственно в процессе синтеза полимеров. При этом образующийся полимер формирует на поверхности частиц наполнителя покрытие регулируемой условиями синтеза толщины. В отличие от традиционных технологий смешения данный метод позволяет получать высоко- и сверхвысоконаполненные композиты, содержащие СВМПЭ, максимально сохраняя ценные свойства последнего и обеспечивая повышенную равномерность распределения частиц наполнителя в объеме ПКМ при различных степенях наполнения.

Полимеризационно наполненные ПКМ, разработанные на основе дисперсного алюминия и СВМПЭ (ПКМ СВМПЭ–Al) сочетают хорошие теплопроводящие и диэлектрические свойства в широком диапазоне концентраций наполнителя [9].

В данной статье исследовано влияние условий переработки полимеризационно наполненных ПКМ СВМПЭ–Al на их механические свойства при различном содержании наполнителя.

Экспериментальная часть

Степень наполнения полимеризационно наполненных композиций и интервал температур переработки ПКМ СВМПЭ–Al (который при традиционных методах обычно ограничен температурами плавления T_m и начала окисления T_{ox} полимерных составляющих ПКМ) оценивали соответственно методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500 D. Характеристики T_m и T_{ox} были определены также на дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC 7 при скорости нагревания образцов в воздушной среде $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Значения T_m устанавливали по положению на термограммах эндопиков, связанных с изменением энергии при плавлении. За T_{ox} принимали начало отклонения от базовой линии кривой, описывающей на термограмме изменение энергии при окислении. Деформационно-прочностные свойства ПКМ СВМПЭ–Al оценивали в режиме одноосного растяжения образцов на испытательной машине «JJ Instruments T5K» при комнатной температуре (295 K) и скорости деформации 1 min^{-1} . Образцы для такой оценки получали из пластин толщиной 0.7–1.0 mm, приготовленных прессованием в пресс-форме закрытого типа в режиме, соответствующем плану выполнения исследовательской работы. Из полученных пластин с помощью специального ножа нарезали плоские образцы, имеющие форму двусторонней лопатки (тип 7, ГОСТ 11262–80). За результат испытания принимали среднее арифметическое значение результатов 5–8 параллельных определений. Статистическую обработку результатов ис-

пытаний проводили по ГОСТ 14359–69.

Результаты и их обсуждение

Эксперимент показал, что присутствие в исследуемых композициях дисперсного Al и увеличение его объемной доли ϕ в диапазоне концентраций 0.04–0.57 снижает T_m и повышает T_{ox} ПКМ СВМПЭ–Al относительно указанных характеристик СВМПЭ, не содержащего наполнитель. Как следует из данных, приведенных на рис. 1, присутствие в ПКМ СВМПЭ–Al всего лишь 0.04 об. доли дисперсного Al повышает T_{ox} композита на 28 К по сравнению с T_{ox} СВМПЭ. Возрастание степени наполнения сопровождается весьма значительным смещением T_{ox} ПКМ в область более высоких температур:

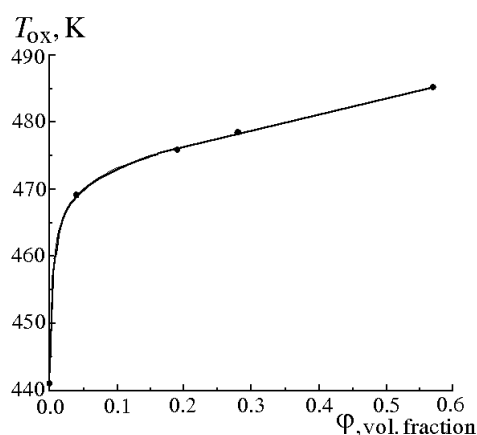


Рис. 1. Зависимость температуры окисления T_{ox} ПКМ СВМПЭ–Al от объемной доли ϕ Al

при $\phi = 0.57$ $T_{ox} = 485.3$ К, в то время как для СВМПЭ $T_{ox} = 441.1$ К. Снижение T_m при увеличении концентрации дисперсного Al в ПКМ в указанном выше диапазоне хотя и не столь велико, но явно выражено: при $\phi = 0.04$ снижение T_m ПКМ относительно T_m СВМПЭ (ΔT) составляет 1.2 К, при $\phi = 0.57$ $\Delta T = 3.7$ К. Полученные зависимости можно рассматривать как свидетельство образования при синтезе полимеризационно наполненных

ПКМ СВМПЭ–Al полимера, обладающего менее совершенной упаковкой макромолекул по сравнению с возникающей при синтезе СВМПЭ в отсутствие наполнителя. Это согласуется с результатами определения степени кристалличности данных объектов методом рентгеноструктурного анализа [10]. При росте макромолекул полимера на поверхности наполнителя, активированной катализатором, полимерные цепи взаимодействуют между собой и с поверхностью частиц, например, за счет переплетения цепей, образования полимера на активных центрах полимеризации в порах, заклинивания макромолекул в порах и микротрещинах наполнителя. Это обеспечивает высокую степень покрытия частиц наполнителя (по данным рентгенофотозлектронной спектроскопии [11]) и улучшает контакт полимера с поверхностью наполнителя, особенно после акта плавления кристаллической части полимерной составляющей ПКМ [12]. В результате в местах контакта металла с полимерными цепями осуществляется перенос локализованной на макромолекулах энергии [13], а ее безызлучательная диссипация способствует повышению термостойкости полимера в присутствии высокодисперсного металла [14,15]. Таким образом, использование дисперсного Al в качестве наполнителя полимеризационно наполненных ПКМ СВМПЭ–Al дает возможность расширить температурные границы процесса относительно установленных для СВМПЭ, причем в

причем в сторону как пониженных, так и повышенных температур. Выбор режима получения изделия из исходного материала – это поиск условий, позволяющих реализовать в изделии данного типа наилучший уровень определяющего свойства или комплекса свойств при высокой экономической эффективности процесса.

Исследование влияния температуры прессования $T_{\text{пр}}$, удельного давления прессования $P_{\text{пр}}$ и толщины полимерного покрытия частиц наполнителя на ряд механических характеристик образцов полимеризационно наполненных ПКМ СВМПЭ–Al выполняли, используя композиции, содержащие 0.21 об. доли наполнителя (44 mass.%) – ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.21$) и 0.36 об. доли наполнителя (62 mass.%) – ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$).

На рис. 2 представлены данные, характеризующие влияние $T_{\text{пр}}$ при одинаковом $P_{\text{пр}} = 10$ МПа на модуль упругости E_t , разрушающее напряжение σ_t и относительное удлинение ε_t при разрыве образцов ПКМ СВМПЭ–Al разной степени наполнения. Как показано на рис. 2,а, значения E_t образцов, полученных прессованием ПКМ указанных составов при температуре 403 К (т.е. при температуре ниже T_m ПКМ), намного превосходят значения E_t образцов тех же ПКМ, переработанных при более высоких температурах. Во всем исследованном диапазоне $T_{\text{пр}}$ у ПКМ с более высокой концентрацией наполнителя E_t выше. Для образцов СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$) увеличение $T_{\text{пр}}$ в интервале 418–463 К сопровождается повышением E_t на $\sim 20\%$, в то время как для образцов СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.21$) подобная зависимость практически отсутствует.

Величины σ_t полученных прессованием в рассмотренном диапазоне $T_{\text{пр}}$ образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$) заметно уступают величинам σ_t образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.21$), полученных в аналогичных условиях (рис. 2,б). Как следует из рис. 2,б, для обоих составов ПКМ СВМПЭ–Al σ_t образцов, спрессованных при 403 К, несколько меньше, чем для образцов тех же составов, полученных прессованием в интервале температур 418–463 К. Внутри этого температурного диапазона для образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.21$) определенной зависимости σ_t от $T_{\text{пр}}$ не выявлено, тогда как для образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$) характерна тенденция к уменьшению σ_t с возрастанием температуры переработки.

Приведенные на рис. 2,в данные показывают резкое падение способности к деформированию при растяжении исследованных образцов при переходе от режима прессования образцов в температурной области выше T_m композита к режиму прессования при температуре ниже T_m . В интервале температур 418–463 К влияние $T_{\text{пр}}$ на ε_t образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.21$) незначительно, у образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$) ε_t постепенно уменьшается (\sim на 17%) с увеличением $T_{\text{пр}}$. При этом у образцов композитов с более высоким содержанием наполнителя ε_t ниже во всем исследованном диапазоне $T_{\text{пр}}$.

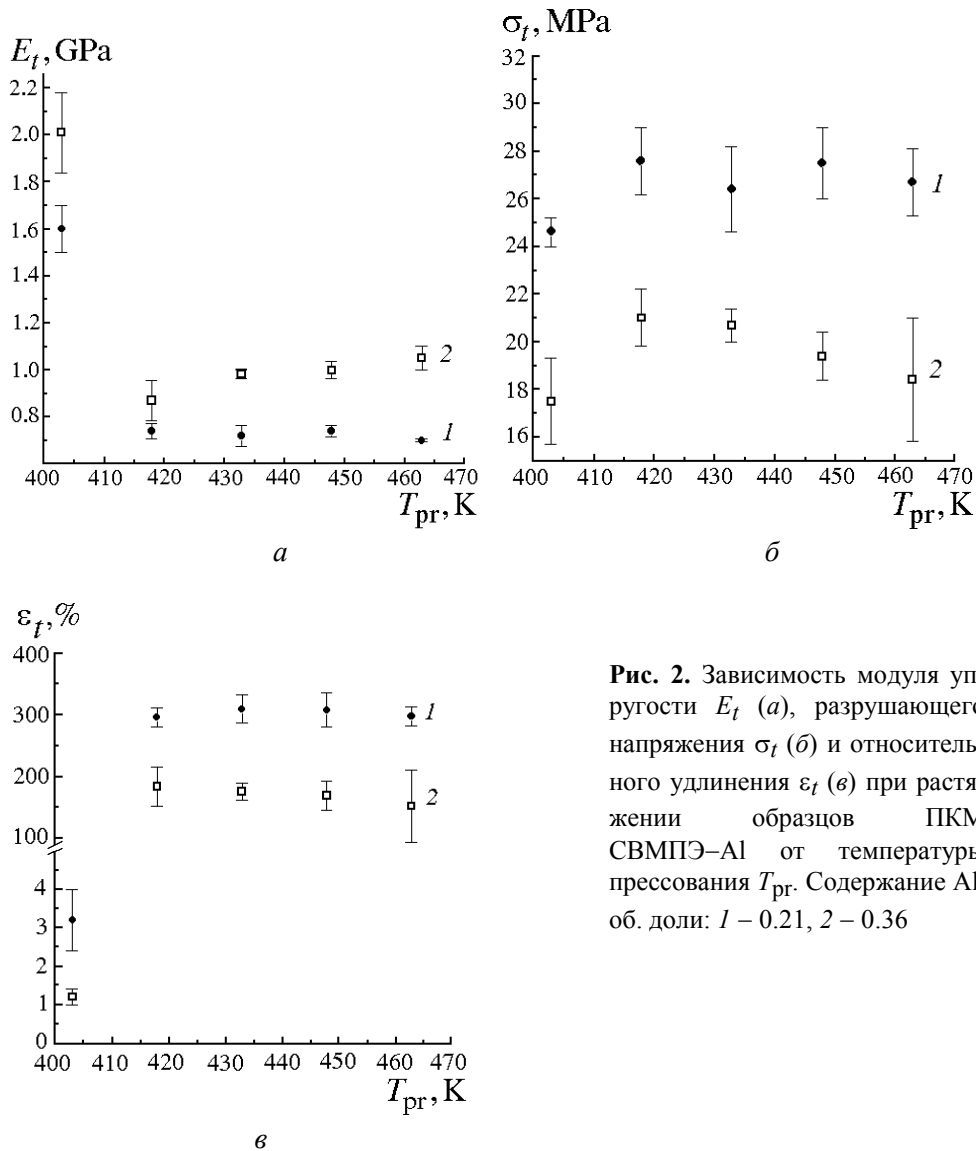


Рис. 2. Зависимость модуля упругости E_t (а), разрушающего напряжения σ_t (б) и относительного удлинения ε_t (в) при растяжении образцов ПКМ СВМПЭ–Al от температуры прессования $T_{пр}$. Содержание Al, об. доли: 1 – 0.21, 2 – 0.36

Рассматривая в совокупности данные по влиянию $T_{пр}$ образцов ПКМ СВМПЭ–Al (при одинаковом $P_{пр} = 10$ МПа) на показатели их деформационно-прочностных свойств (рис. 2), отметим не только значительно (более чем в 2 раза) возросшие E_t композитов обоих составов, спрессованных при температуре 403 К (более низкой, чем T_m ПКМ), но также весьма малую способность (при относительно удовлетворительной прочности) таких образцов к деформированию. Вероятно, это и определит возможность использования полученного в указанных выше условиях материала в изделиях.

Выбор $T_{пр}$ в диапазоне 418–463 К для реализации в материале оптимального комплекса свойств следует проводить, учитывая величину не только показателей свойств, но и вероятного отклонения искомого показателя от

полученного среднего значения (рис. 2). Исходя из изложенного, для ПКМ СВМПЭ–А1 ($\phi = 0.36$) можно выделить как наиболее соответствующую выдвинутым критериям $T_{\text{пр}} = 433$ К, а для ПКМ СВМПЭ–А1 ($\phi = 0.21$) – $T_{\text{пр}} = 418$ – 433 К.

Было исследовано влияние $P_{\text{пр}}$ в диапазоне 10–60 МПа на деформационно-прочностные характеристики при растяжении образцов композитов обоих составов, спрессованных при температурах 403; 418 и 433 К. Повышение $P_{\text{пр}}$ в рассмотренном диапазоне не вызвало значительного увеличения показателей E_t , σ_t и ε_t исследованных образцов ПКМ СВМПЭ–А1, и потому, очевидно, получать изделия подобного типа при $P_{\text{пр}} > 10$ МПа нецелесообразно.

Наряду с горячим прессованием для переработки высоковязких ПКМ, содержащих СВМПЭ, использовали метод плунжерной экструзии порошковой заготовки [16]. Этот вариант твердофазной экструзии позволяет не только увеличить жесткость и прочность образцов ПКМ по сравнению с образцами, полученными термопрессованием, но и сделать процесс переработки ПКМ экономически более эффективным. Снижение энергозатрат и повышение производительности оборудования достигнуты за счет совмещения в одном процессе переработки операций монолитизации и ориентационной вытяжки полимера, минуя обычную для метода твердофазной экструзии стадию расплавления порошка. Интенсификации рассматриваемого процесса переработки и улучшению его динамики способствует также разделение операций компактирования, нагрева и экструзии [17]. Для образцов ПКМ СВМПЭ–А1 ($\phi = 0.28$), переработанных при температуре 393 К плунжерной экструзией порошковой заготовки [18], зависимости модуля упругости при сжатии E_c и разрушающего напряжения при сжатии σ_c от экструзионной степени вытяжки λ проходят через максимум при $\lambda = 5$. Оба показателя E_c и σ_c возрастают по сравнению со значениями, полученными для образцов, переработанных термопрессованием ($\lambda = 1$, $T_{\text{пр}} = 433$ К, $P_{\text{пр}} = 100$ МПа), примерно в 1.6 раза. Относительная деформация при сжатии ε_c для тех же сравниваемых образцов уменьшается более чем в 1.5 раза.

Полимеризационно наполненные композиции, содержащие СВМПЭ и, подобно СВМПЭ, находящиеся после завершения процесса синтеза в порошкообразном состоянии, сохраняют достаточную стабильность свойств после длительного (в течение нескольких лет) хранения в сухом помещении при комнатной температуре. Длительное хранение порошков ПКМ СВМПЭ–Al,

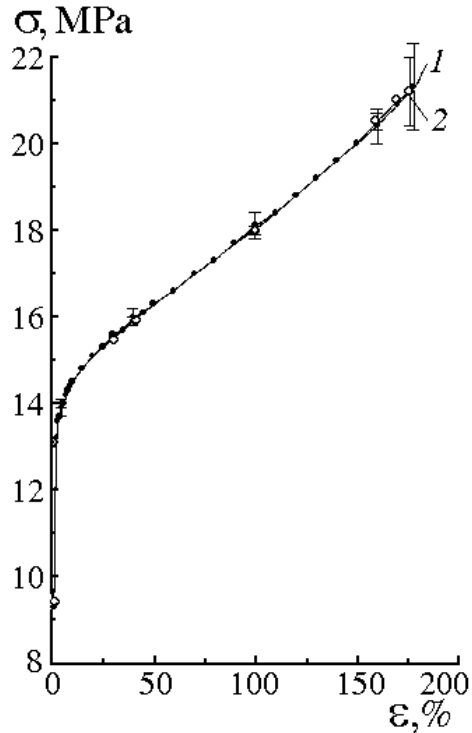


Рис. 3. Диаграммы растяжения в координатах напряжение–деформация (σ – ϵ) образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$): 1 (●) – без старения, 2 (○) – после старения

содержащих 0.04–0.36 об. доли наполнителя не привело к существенным изменениям деформационно-прочностных характеристик при испытаниях на растяжение образцов, полученных переработкой этих материалов горячим прессованием. В качестве иллюстрации на рис. 3 представлены диаграммы растяжения образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$), полученных термопрессованием порошка СВМПЭ–Al, не подвергавшегося длительному хранению (кривая 1) и хранившегося 7 лет в указанных выше условиях (2). При сопоставлении диаграмм, отражающих усредненное поведение образцов сравниваемых выборок, рассматривали более 30 точек, использованных для построения диаграмм в координатах напряжение–деформация (σ – ϵ).

Анализ двух дисперсий по критерию Фишера F и сравнение двух средних арифметических значений по критерию Стьюдента t [19] при уровне значимости 0.05 показали,

что для точек, характеризующих кривую, при одинаковых деформациях ϵ_i средние величины напряжений σ'_i и σ''_i являются выборками из одной генеральной совокупности, а выборочные дисперсии s'^2_i и s''^2_i – оценками одной и той же генеральной дисперсии (индексы «'» и «''» указывают на принадлежность к соответствующему материалу из упомянутых выше).

В качестве примера рассмотрим данные (рис. 3) для предельных характеристик σ_t и ϵ_t сравниваемых кривых деформирования образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$): $\sigma'_t = 21.3 \pm 1.0$ МПа; $\sigma''_t = 21.2 \pm 0.8$ МПа; $F_{\text{exp}} = 1.11 < F_{0.05(5.7)} = 3.97$; $t_{\text{exp}} = 0.18 < t_{0.05(12)} = 2.18$; $s'_t = 178 \pm 16\%$; $s''_t = 176 \pm 14\%$; $F_{\text{exp}} = 1.24 < F_{0.05(7.5)} = 4.88$; $t_{\text{exp}} = 0.21 < t_{0.05(12)} = 2.18$. Аналогичные результаты получены при сравнении других характерных точек на диаграммах растяжения. Поскольку между σ'_i и σ''_i , s'^2_i и s''^2_i для более 30 характерных точек сравниваемых кривых деформирования нет статистиче-

ского различия, можно считать достаточно обоснованным вывод о практически незначимом влиянии указанных сроков и условий хранения порошкообразных ПКМ СВМПЭ–Al исследованных составов на деформационно-прочностные показатели полученных из них горячим прессованием материалов.

1. И.Н. Андреева, Е.В. Веселовская, Е.И. Наливайко, А.Д. Печенкин, В.И. Бухгалтер, А.В. Поляков, Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности, Химия, Ленинград (1982).
2. В.И. Бухгалтер, Р.И. Белова, Г.Б. Раскин, А.И. Бельшина, Р.С. Ефремова, в сб.: Полиолефины, Изд-во ОНПО «Пластполимер», Ленинград (1980), с. 134.
3. R.L. Adelman, E.G. Howard, Pat. 4151126 USA (1979).
4. Л.А. Костандов, Н.С. Ениколопов, Ф.С. Дьячковский, Л.А. Новокшионова, О.И. Кудинова, Т.А. Маклакова, Ю.А. Гаврилов, Л.А. Акопян, Х.-М.А. Брикенштейн, А. с. 763379, Бюл. изобр. ¹ 34, 129 (1980).
5. E.G. Howard, R.D. Lipscomb, R.N. MacDonald, B.L. Glazar, C.W. Tullock, J.W. Collette, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **20**, 421 (1981).
6. E.G. Howard, B.L. Glazar, J.W. Collette, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **20**, 429 (1981).
7. Л.А. Новокшионова, И.Н. Мешкова, Высокомолек. соедин. **36**, 629 (1994).
8. F. Hindryckx, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie, M. Garcia Marti, J. Appl. Polym. Sci. **64**, 439 (1997).
9. V.G. Grinev, O.I. Kudinova, L.A. Novokshonova, V.G. Shevchenko, I.A. Tchmutin, Extended abstracts, International conference on filled polymers and fillers, Eurofillers 97, Manchester, UK (1997), p. 439.
10. В.А. Белошенко, Г.В. Козлов, В.Г. Слободина, Э.В. Прут, В.Г. Гринев, Высокомолек. соедин. **Б37**, 1089 (1995).
11. Л.А. Новокшионова, Н. Mori, K. Hasebe, M. Terano, in: Surface Science of Crystalline Polymers, Kodansha scientific Ltd, Tokyo (1996), p. 17.
12. В.Г. Гринев, А.И. Исаков, О.И. Кудинова, С.П. Кузнецов, И.В. Мешков, Л.А. Новокшионова, А.Д. Перекрестенко, Г.М. Тарасова, А.В. Шелагин, Д.А. Шелагин, Краткие сообщения по физике **1–2**, 48, Изд-во ФИАН РАН, Москва (1996).
13. В.М. Агранович, Ю.В. Конобеев, М.А. Мехтиев, ФТТ **10**, 1754 (1968).
14. Л.С. Богдан, А.А. Качан, Л.Л. Червяцова, Синтез и физико-химия полимеров **13**, 127 (1974).
15. А.А. Качан, Л.Л. Червяцова, М.Т. Брык, Л.А. Редько, Синтез и физико-химия полимеров **13**, 131 (1974).
16. В.А. Белошенко, В.Г. Слободина, В.Г. Гринев, Э.В. Прут, А. с. 1839148, Бюл. изобр. № 48, 47 (1993).
17. В.А. Белошенко, В.Г. Слободина, В.Г. Гринев, Э.В. Прут, Высокомолек. соедин. **Б36**, 1021 (1994).
18. В.А. Белошенко, В.Г. Гринев, Э.Н. Кузнецов, Л.А. Новокшионова, В.Г. Слободина, О.И. Кудинова, В.М. Рудаков, Г.М. Тарасова, ФТВД **4**, № 1, 91 (1994).
19. Л. Закс, Статистическое оценивание, Статистика, Москва (1976).

V.G. Grinev, O.I. Kudinova, L.A. Novokshonova, A.N. Shchegolikhin

PROCESSING AND PROPERTIES
OF POLYMERIZATION FILLED COMPOSITES BASED
ON ULTRAHIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE

An effect of compression molding conditions of polymerization filled polymeric composite materials (PCM) based on ultrahigh-molecular polyethylene (UHMPE) and disperse aluminum on their mechanical properties was investigated at different Al contents. The conditions of compression molding providing the optimum of deformation-strength characteristics of studied materials were determined. It was shown that long-term storage of powdery PCM UHMPE–Al composites does not cause considerable changes of deformation-strength properties of the materials.

Fig. 1. Oxidation temperature T_{ox} of PCM UHMPE–Al vs the volume fraction of Al

Fig. 2. Dependence of modulus of elasticity E_t (a), tensile strength σ_t (b) and elongation ε_t (c) of PCM UHMPE–Al upon tension on compression molding temperature T_{pr} . The volume fraction of Al: 1 – 0.21, 2 – 0.36

Fig. 3. Tensile stress-strain curves (σ – ε) for PCM UHMPE–Al specimens ($\varphi = 0.36$): 1 (●) – no ageing, 2 (○) – after ageing

PACS: 76.30.Da, 76.30.Fc

А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.С. Карначев

СПЕКТР ЭПР ИОНА Mn^{2+} В $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

E-mail: prohorov@pr.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 27 июня 2003 года

Обнаружен новый спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$. Исследовано влияние всестороннего сжатия и температуры на параметры спектра. Излом в температурной зависимости параметра b_2^0 (214 K) свидетельствует о наличии фазового перехода, сопровождающегося изменением коэффициента теплового расширения. Показано, что давление существенным образом изменяет параметры спектра, уменьшая аксиальный параметр b_2^0 и увеличивая кубический b_4^0 .

1. Введение

Как показали проведенные ранее исследования спектров ЭПР примесных ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в кристаллах типа $Me(BF_4) \cdot 6H_2O$ ($Me - Zn, Mg$) [1–8], всестороннее сжатие и варьирование температуры приводят к существенным изменениям спектров различных ионов, которые отражают состояние кристаллов. При увеличении давления для иона Mn наблюдаются большие изменения начального расщепления, для иона Ni – инверсия состояний, для иона Co – зависимость g -факторов от температуры. Кроме этого, спектры ЭПР фиксируют различные фазовые превращения, наблюдаемые в данных кристаллах. Соединение $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$ изоморфно с указанными кристаллами, и в работе [9] установлено наличие двух фазовых переходов первого рода при 324 K (из моноклинной симметрии в тригональную) и при 177 K (из тригональной в моноклинную или триклинную). Обнаруженный спектр иона Mn^{2+} обладал очень слабым начальным расщеплением, которое существенно менялось с понижением температуры (57 Gs при 323 K и 12 Gs при 187 K). В процессе выращивания кристаллов $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$ нами были выявлены две их разновидности: одна – с параметрами спектра, приведенными в [9], другая – с существенно отличающимися параметрами. В настоящей работе представлены результаты исследования вновь обнаруженного спектра ЭПР иона

Mn^{2+} (0.5%) в кристалле $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ в температурном интервале 77–320 К, а также результаты, полученные при высоком давлении с целью выяснения особенностей температурных и барических зависимостей нового спектра.

2. Техника эксперимента, образцы, кристаллическая структура

Измерение спектров ЭПР выполняли на супергетеродинном радиоспектрометре 3-сантиметрового диапазона со специальными резонаторами из лейкосапфира, позволяющими производить исследования при высоких гидростатических давлениях в широком температурном интервале. В качестве генератора давления использовали автономный сосуд высокого давления, изготовленный из немагнитного материала (бериллиевой бронзы). Исследуемый образец размещали в резонаторе из лейкосапфира, который, в свою очередь, помещали в сосуд высокого давления [10,11]. Средой, передающей давление, была смесь обезвоженных равных частей трансформаторного масла и керосина. Давление во всем диапазоне температур измеряли манганиновым датчиком, а температуру – калиброванным медным термометром сопротивления.

Монокристаллы $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ с примесью 0.5% Mn^{2+} выращивали из водного раствора путем выпаривания при комнатной температуре. Кристаллы вырастали в виде шестигранной призмы с хорошо выраженной огранкой, что позволяло их легко ориентировать.

Согласно работе [12] кристаллы $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ принадлежат к тригональной симметрии с пространственной группой C_{3v}^1 . Параметры решетки, определенные в работе [13], при комнатной температуре составляют $a = 15.96 \text{ \AA}$ и $c = 5.58 \text{ \AA}$. Ион двухвалентного металла окружен шестью молекулами H_2O , которые образуют слегка деформированную вдоль оси c октаэдрическую структуру. Водный октаэдр, в свою очередь, окружен шестью тетраэдрами BF_4 , также образующими октаэдрическую структуру.

3. Температурная зависимость спектра

Наблюдаемый при нормальном давлении спектр ЭПР во всей исследованной температурной области может быть описан с достаточной точностью аксиальным спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} g \hat{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \hat{S} A \hat{I}, \quad (1)$$

где β – магнетон Бора; \mathbf{B} – вектор индукции магнитного поля; g – тензор фактора спектроскопического расщепления; \hat{S} – оператор спина; O_2^0 , O_4^0 – операторы Стивенса; A – тензор сверхтонкого взаимодействия. С точностью до ошибок измерений g -фактор и параметры сверхтонкого взаимодействия изотропны.

Спектр Mn^{2+} измерен в широкой температурной области от 77 до 320 К. Он состоит из 30 линий поглощения, представляющих тонкую и сверхтонкую структуры (электронный спин $S = 5/2$, ядерный спин $I = 5/2$). Спектр при раз-

ных давлениях в Z-ориентации показан на рис. 1. Значения g -фактора и параметров сверхтонкого взаимодействия во всем температурном интервале остаются постоянными. Значительное изменение происходит с параметром аксиального расщепления b_2^0 , что продемонстрировано на рис. 2. Зависимость состоит из двух линейных участков, пересекающихся при 210 К. Подобный излом на температурной зависимости b_2^0 наблюдался в кристаллах $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1] и $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при очень близкой температуре (200 К) [14]. Такие изменения можно представить как фазовый переход второго рода, сопровождающийся изменением коэффициента теплового расширения. В области температур 77–196 К $\Delta b_2^0 / \Delta T(1) = 0.34 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{К}$, а в более высокотемпературной области 196–320 К $\Delta b_2^0 / \Delta T(2) = 0.05 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{К}$. В кристалле $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ аналогичные значения производных существенно отличаются: $\Delta b_2^0 / \Delta T(1) = 0.189 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{К}$, $\Delta b_2^0 / \Delta T(2) = 0.113 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{К}$. Подобная зависимость наблюдается и для параметра b_4^0 .

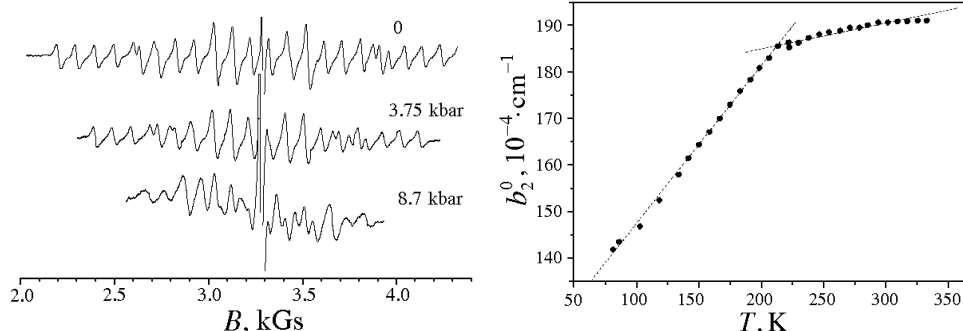


Рис. 1. Спектры ЭПР Mn^{2+} в $\text{Cd}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных давлениях

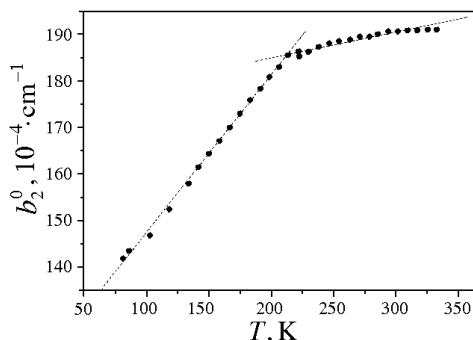


Рис. 2. Зависимость параметра спинового гамильтониана $|b_2^0|$ от температуры

Природа данного перехода в настоящее время не ясна. Однако можно предположить, что она одинакова в кристаллах $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и, возможно, связана с изменением водородных связей комплекса $6\text{H}_2\text{O}$ с окружающими анионами.

4. Зависимость спектра ЭПР иона Mn^{2+} от давления

Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был изучен при высоком гидростатическом давлении $P < 9 \text{ kbar}$ при комнатной и $P < 6 \text{ kbar}$ при азотной температурах. Спектр описывается спиновым гамильтонианом (1). Параметры, характеризующие электронное зеемановское (g -тензор) и сверхтонкое взаимодействие с собственным ядром (A -тензор), в пределах ошибки измерений не изменяются с увеличением давления. Более всего изменяется пара-

метр b_2^0 , характеризующий отклонение кристаллического поля от кубического. На рис. 3 приведена зависимость параметра b_2^0 от давления при комнатной и азотной температурах. Как видим, с ростом давления параметр b_2^0 уменьшается, причем при комнатной температуре зависимость более крутая ($\Delta b_2^0 / \Delta P = 12.84 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{kbar}$), чем при температуре жидкого азота ($\Delta b_2^0 / \Delta P = 7.76 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{kbar}$). Для кристаллов $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствующие значения производных существенно меньше: $\Delta b_2^0 / \Delta P$ (300 К) = $7.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{kbar}$, $\Delta b_2^0 / \Delta P$ (77 К) = $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{kbar}$. При давлении 9.5 kbar зависимости от давления, относящиеся к разным температурам, пересекаются, причем температурная зависимость параметра b_2^0 отсутствует. При $P < 9.5 \text{ kbar}$ повышение температуры приводит к увеличению параметра b_2^0 , а при $P > 9.5 \text{ kbar}$ – к уменьшению. Аналогичная ситуация наблюдалась в кристалле $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в котором пересечение зависимостей происходило при 9 kbar.

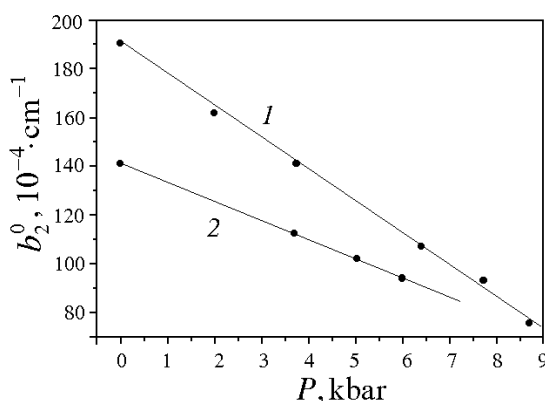


Рис. 3. Зависимость параметра спинового гамильтониана $|b_2^0|$ от давления при $T = 293 \text{ К}$ (кривая 1) и $T = 77 \text{ К}$ (кривая 2)

Параметр b_4^0 , характеризующий расщепление уровней энергии иона Mn^{2+} в кубическом кристаллическом поле, с ростом давления P (в kbar) увеличивается по абсолютной величине как при комнатной, так и при азотной температурах:

$$b_4^0(300 \text{ К}) = -(2.4 + 0.09P) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

$$b_4^0(77 \text{ К}) = -(3.2 + 0.08P) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Если абсолютные значения параметров близки к аналогичным величинам в $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то значения производных значительно больше.

5. Обсуждение

В настоящей работе знак параметра b_2^0 не был определен непосредственным измерением при низкой температуре. Однако сравнение температурных

и барических зависимостей с аналогичными зависимостями в кристаллах $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где знак известен, позволяет сделать вывод о том, что $b_2^0 < 0$. Знаки остальных параметров спинового гамильтониана автоматически связаны со знаком b_2^0 , следовательно, $b_4^0 < 0$, $A < 0$. Согласно работам [15,16] знак параметра b_2^0 однозначно связан с искажением ближайшего окружения примесного иона. Таким образом, октаэдр из молекул воды, окружающих ион марганца, изначально сжат вдоль оси третьего порядка. Понижение температуры или повышение давления приводит к уменьшению искажения.

Полученные экспериментальные данные показывают, что несмотря на одинаковый состав и строение кристаллов $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в последнем температурные и барические зависимости значительно сильнее. В работе [1] было отмечено, что в кристаллах $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отличающихся составом и симметрией, зависимость параметра b_2^0 от давления одинаковая, что свидетельствует об одинаковой сжимаемости вышеперечисленных кристаллов. Тем удивительнее, что в очень похожих кристаллах наблюдаются такие сильные различия. Можно предположить, что причина заключается в соотношении ионных радиусов примесного иона и иона матрицы. Ионные радиусы Zn^{2+} (0.74 Å) и Mg^{2+} (0.66 Å) меньше ионного радиуса Mn^{2+} (0.8 Å), в то время как в Cd^{2+} (0.97 Å) он существенно больше. Данное обстоятельство, возможно, делает водный комплекс более восприимчивым к внешним воздействиям.

Таким образом, можно отметить следующие результаты.

Обнаружен новый спектр иона Mn^{2+} в кристалле $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Температурные и барические изменения начального расщепления основного состояния происходят значительно сильнее, чем в изоморфных кристаллах, что может быть связано с большой разницей ионных радиусов примеси и иона матрицы.

В исследованном интервале температур в кристалле $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходит один фазовый переход ($T_n = 210$ К) второго рода, связанный с изменением коэффициента температурного расширения. Показано, что в кристалле $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ октаэдр молекул воды, представляющих ближайшее окружение иона Mn^{2+} , сжат вдоль оси третьего порядка.

При давлении 9.5 kbar отсутствует зависимость основного параметра спинового гамильтониана b_2^0 от температуры.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Л.Ф. Черныш и Г.Я. Самсоновой за выращивание качественных кристаллов.

1. Г.Н. Нейло, А.А. Прохоров, А.Д. Прохоров, ФТТ **42**, 1100 (2000).
2. И.М. Крыгин, А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, ФТТ **43**, 2147 (2001).
3. G.N. Neilo, A.A. Prokhorov, S.N. Lukin, A.S. Karnachev, A.D. Prokhorov, Phys. Status Solidi **B236**, 640 (2003).
4. W. Sano, J.B. Domiciano, J.A. Ochi, Phys. Rev. **B50**, 2958 (1994).
5. A.K. Jain, M. Geoffroy, J. Phys. Chem. Solids **44**, 535 (1983).

6. *E.D. Mauro, W. Sano*, J. Phys. Chem. Solids **48**, 29 (1987).
7. *W. Sano, S. Isotani, J.A. Ochi, J.C. Sartorelli*, J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 26 (1979).
8. *J.B. Domiciano, W. Sano, K.R. Juraitis, S. Isotani*, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 1449 (1980).
9. *A.K. Jain, M. Geoffroy*, Solid State Commun. **40**, 33 (1981).
10. *Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе*, ЖЭТФ **72**, 1082 (1977).
11. *Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе*, А. с. 693232 в бюл.: Открытия, изобретения, промышленные образцы № 33, 146 (1979).
12. *C.D. West*, Z. Kristallogr. **91**, 480 (1935).
13. *K.C. Moss, D.S. Russell, D.W.A. Sharp*, Acta Cryst. **14**, 330 (1961).
14. *А.Д. Прохоров*, ФТТ **37**, 1362 (1995).
15. *В.Г. Васюков, С.Н. Лукин, Г.А. Цинцадзе*, ФТТ **20**, 2260 (1978).
16. *В.Г. Васюков, Б.Я. Сухаревский*, ФНТ **35**, 2278 (1993).

A.A. Prokhorov, G.N. Neilo, A.S. Karnachev

Mn²⁺ EPR SPECTRUM IN Cd(BF₄)·6H₂O AT HIGH PRESSURE

A new Mn²⁺ EPR spectrum is discovered in the Cd(BF₄)₂·6H₂O. The influence of the uniform compression and temperature on the parameters of the spectrum has been investigated. The break of the temperature dependence of the parameter b_2^0 (214 K) is indicative of the presence of phase transition accompanied by the change of the coefficient of thermal expansion. It is shown that pressure essentially changes the parameters of the spectrum, reducing the axial parameter b_2^0 and enlarging the cubic b_4^0 .

Fig. 1. Mn²⁺ EPR spectrum in the Cd(BF₄)·6H₂O at different pressure

Fig. 2. Temperature dependences of the spin Hamiltonian parameter $|b_2^0|$

Fig. 3. Pressure dependences of the spin Hamiltonian parameter $|b_2^0|$ at $T = 293$ K (curve 1) and $T = 77$ K (curve 2)

**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: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подрисуночные 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 (C c, K k, O o, P p, 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 2004 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 *Е.Я. 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 26.09.2003 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 11.66. Уч.-изд. л. 12.50. Тираж 110 экз.