

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

Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 17
2 2007

Содержание

<i>ОГОРОДНИКОВ В.А.</i> Влияние гидростатического давления на пластичность металлов	7
<i>ХАЙМОВИЧ П.А.</i> Низкотемпературная квазигидроэкструзия	12
<i>МЕТЛОВ Л.С., АНЦИФЕРОВ А.В.</i> Неравновесная термодинамика сильных воздействий на вещество	20
<i>ГОРБЕНКО Е.Е., ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В.</i> Критерии образования новых состояний в условиях высокого давления. Кристаллы инертных газов	26
<i>НОСОЛЕВ И.К., ТОКИЙ В.В., ВОЛКОВА Г.К., ДАНИЛЕНКО И.А., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., ФОМЧЕНКО В.А.</i> Влияние обжата гидростатическим давлением нанопорошков на основе диоксида циркония на неупругие свойства керамики	32
<i>МИЛЯВСКИЙ В.В., УТКИН А.В., ХИЩЕНКО К.В., ЯКУШЕВ В.В., ЖУК А.З., ФОРТОВ В.Е.</i> Ударная адиабата и уравнение состояния фуллерита C_{60}	36
<i>ГУНДЕРОВ Д.В., ПУШИН В.Г., ПРОКОФЬЕВ Е.А., ЛУКЬЯНОВ А.В., ПОЛЯКОВ А.В., УКСУСНИКОВ А.Н., ВАЛИЕВ Р.З.</i> Исследование природы высокой прочности и пластичности ультрамелкозернистого сплава TiNi, полученного методом равноканального углового прессования	41

<i>БАРОНИН Г.С., СТОЛИН А.М., ОЛЬХОВ Ю.А., ШАПКИН К.В., ПУГАЧЕВ Д.В., КРУТОВ А.Ю., ИВАНОВ С.А., КАНИЩЕВА Ю.В.</i> Сравнительные молекулярно-релаксационные и структурные характеристики АБС-сополимера жидко- и твердофазной экструзии	45
<i>РЫЖКОВСКИЙ В.М., ГОНЧАРОВ В.С.</i> Кристаллоструктурное состояние сплавов $Mn_{1-x}Sb$ ($0 \leq x \leq 1.0$) после термобарической обработки	53
<i>СОКОЛОВ С.Н., МИЛЯВСКИЙ В.В., БОРОДИНА Т.И., ЖЕРНОКЛЕТОВ Д.М., ЖУК А.З.</i> Фазовые превращения фуллерена C_{70} при ударно-волновом нагружении	59
<i>САВИНА О.В., БАБУШКИН А.Н., ДИНИСЛАМОВ А.Р.</i> Влияние высоких давлений на термоэлектрические свойства свинца	64
<i>МОЛЛАЕВ А.Ю., КАМИЛОВ И.К., АРСЛАНОВ Р.К., ЗАЛИБЕКОВ У.З., НОВОТОРЦЕВ В.М., МАРЕНКИН С.Ф., ВАРНАВСКИЙ С.А.</i> Барические и температурные зависимости кинетических коэффициентов в ферромагнитном полупроводнике $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$	68
<i>КАЛАНДА Н.А., ГУРЕЦКИЙ С.А., ЛУГИНЕЦ А.М., ФАДЕЕВА Е.А., ШЕЛЕГ А.У., ГУРТОВОЙ В.Г.</i> Особенности трансформации дефектной структуры кристаллов $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ под воздействием давления кислорода и условий выращивания	76
<i>НЕВСТРУЕВ Г.Ф., ИЛЬНИЦКАЯ Г.Д., СОКОЛОВ А.Н.</i> Получение термостабильных порошков кубического нитрида бора повышенной однородности	81
<i>БЕЖЕНАР Н.П., БОЖКО С.А., ГАРБУЗ Т.А., КРИШТОВА Е.В., БЕЛЯВИНА Н.Н.</i> Спекание при высоких давлениях порошков cBN с добавками тугоплавких соединений	86
<i>НОВИКОВ Н.В., БОГАТЫРЕВА Г.П., НЕВСТРУЕВ Г.Ф., ИЛЬНИЦКАЯ Г.Д., ЗАЙЦЕВА И.Н.</i> Зависимость прочности алмазных шлифпорошков от структуры кристаллов алмаза	96
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., ПРИЛЕПО Д.В., СЫНКОВ С.Г.</i> Полунепрерывная винтовая экструзия	100
<i>МИРОШНИЧЕНКО С.В., СЫНКОВ В.Г.</i> Оценка предельного состояния инструмента для винтовой экструзии материалов	105
<i>БОРИСОВСКАЯ Е.М., ВЕРБИЛО Д.Г., ПИСАРЕНКО В.А., ПОДРЕЗОВ Ю.Н., НАЗАРЕНКО В.А., ЕВИЧ Я.И., КОПЫЛОВ В.И.</i> Особенности структурообразования и механические свойства деформированного титана	110
<i>ПОКЛАД В.А., САМОЙЛОВ О.И., БУРЛАКОВ И.А.</i> Изготовление заготовок из никелевого сплава ЭП741НП методом изотермического многопереходного деформирования	119
<i>ЛОБАНОВСКИЙ Л.С.</i> Синтез и физические свойства твердого раствора $Ni_{0.85}Sc_{0.15}MnO_3$ со структурой ильменита	122
<i>МОЛЛАЕВ А.Ю., АРСЛАНОВ Р.К., АЛИБЕКОВ А.Г., САЙПУЛАЕВА Л.А.</i> Удельное электросопротивление и коэффициент Холла в n - $CdTe$ в области фазового перехода под давлением	127
<i>НОГА И.В., ШАТАЛОВ В.М.</i> Рост кислотности среды под давлением как фактор инаktivации микроорганизмов	131

Contents

<i>OGORODNIKOV V.A.</i> Influence of hydrostatic pressure on plasticity of metals	7
<i>KHAIMOVICH P.A.</i> Low-temperature quasi-hydroextrusion	12
<i>METLOV L.S., ANTSYFEROV A.V.</i> Nonequilibrium thermodynamics of severe influences on a substance	20
<i>GORBENKO E.E., TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V.</i> Criteria of formation of new states under high pressure. Inert-gas crystals	26
<i>NOSOLEV I.K., TOKIY V.V., VOLKOVA G.V., DANYLENKO I.A., KONSTANTINOVA T.E., FOMCHENKO V.A.</i> Influence of zirconia-based nanopowder reduction by hydrostatic pressure on inelastic properties of ceramics	32
<i>MILYAVSKIY V.V., UTKIN A.V., KHISHCHENKO K.V., YAKUSHEV V.V., ZHUK A.Z., FORTOV V.E.</i> Hugoniot and equation of state of C ₆₀ fullerite	36
<i>GUNDEROV D.V., PUSHIN V.G., PROKOF'EV E.A., LUK'YANOV A.V., POLYAKOV A.V., UKSUSNIKOV A.N., VALIEV R.Z.</i> Investigation of the nature of high strength and plasticity in ultrafine-grained TiNi alloy prepared by the equal-channel angular pressing method	41

<i>BARONIN G.S., STOLIN A.M., OLKHOV YU.A., SHAPKIN K.V., PUGACHEV D.V., KRUTOV A.YU., IVANOV S.A., KANITSHEVA Y.V.</i> Molecular-relaxational and structural-mechanical comparison characteristics for ABS-copolymer obtained through liquid- and solid-phase extrusion	45
<i>RYZHKOVSKII V.M., GONCHAROV V.S.</i> Structure state of $Mn_{1+x}Sb$ ($0 \leq x \leq 1.0$) alloys after thermobaric treatment	53
<i>SOKOLOV S.N., MILYAVSKIY V.V., BORODINA T.I., ZHERNOKLETOV D.M., ZHUK A.Z.</i> Phase transitions of C_{70} fullerite under shock-wave loading	59
<i>SAVINA O.V., BABUSHKIN A.N., DINISLAMOV A.R.</i> Effect of high pressures on thermoelectric properties of lead	64
<i>MOLLAEV A.YU., KAMILOV I.K., ARSLANOV R.K., ZALIBEKOV U.Z., NOVOTORCEV V.M., MARENKIN S.F., VARNAVSKII S.A.</i> Baric and temperature dependences of kinetic coefficients in ferromagnetic semiconductor $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$	68
<i>KALANDA N.A., GURETSKII S.A., LUGINET S.A., FADEEVA E.A., SHELEG A.U., GURTOVOI V.G.</i> Features of transformation of the defective structure of $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ crystals under the action of oxygen pressure and growth conditions	76
<i>NEVSTRUYEV G.F., IL'NITSKAYA G.D., SOKOLOV A.N.</i> Production of thermostable cubic boron nitride powders of improved homogeneity	81
<i>BEZHENAR N.P., BOZHKO S.A., GARBUZ T.A., KRISHTOVA E.V., BELYAVINA N.N.</i> High-pressure assisted sintering of powders cBN with refractory additives	86
<i>NOVIKOV N.V., BOGATYREVA G.P., NEVSTRUEV G.F., ILNITSKAYA G.D., ZAITSEVA I.N.</i> Dependence of diamond grinding powder strength on structure of diamond crystals	96
<i>BEYGEZIMER Y.E., PRYLEPO D.V., SYNKOV S.G.</i> Semicontinuous twist extrusion	100
<i>MIROSHNICHENKO S.V., SYNKOV V.G.</i> Estimation of the limiting state of tool for twist extrusion of materials	105
<i>BORISOVSKAYA E.M., VERBILO D.G., PISARENKO V.A., PODREZOV YU.N., NAZARENKO V.A., EVICH YA.I., KOPYLOV V.I.</i> Peculiarities of structure formation and mechanical properties of deformed titanium	110
<i>POKLAD V.A., SAMOILOV O.I., BURLAKOV I.A.</i> Formation of billets of nickel alloy ЭП741НП by multistep isothermal deformation	119
<i>LOBANOVSKY L.S.</i> Synthesis and physical properties of $Ni_{0.85}Sc_{0.15}MnO_3$ solid solution with ilmenite structure	122
<i>MOLLAEV A.YU., ARSLANOV R.K., ALIBEKOV A.G., SAYPULAEVA L.A.</i> Specific electric resistance and Hall coefficient in n -CdTe in a region of phase transition under pressure	127
<i>NOGA I.V., SHATALOV V.M.</i> Growth of solution acidity under pressure as a factor of microorganism inactivation	131

Зміст

<i>ОГОРОДНІКОВ В.А.</i> Вплив гідростатичного тиску на пластичність металів	7
<i>ХАЙМОВИЧ П.А.</i> Низькотемпературна квазігідроекструзія	12
<i>МЄТЛОВ Л.С., АНЦИФЕРОВ А.В.</i> Нерівноважна термодинаміка сильних впливів на речовину	20
<i>ГОРБЕНКО Є.Є., ТРОЇЦЬКА Є.П., ЧАБАНЕНКО В.В.</i> Критерії утворення нових станів в умовах високого тиску. Кристали інертних газів	26
<i>НОСОЛЄВ І.К., ТОКІЙ В.В., ВОЛКОВА Г.К., ДАНИЛЕНКО І.А., КОНСТАНТИНОВА Т.Є., ФОМЧЕНКО В.А.</i> Вплив обтиску гідростатичним тиском нанопорошків на основі діоксиду цирконію на непружні властивості кераміки	32
<i>МІЛЯВСЬКИЙ В.В., УТКІН А.В., ХИЩЕНКО К.В., ЯКУШЕВ В.В., ЖУК А.З., ФОРТОВ В.Є.</i> Ударна адіабата і рівняння стану фулериту C ₆₀	36
<i>ГУНДЕРОВ Д.В., ПУШИН В.Г., ПРОКОФ'ЄВ Є.А., ЛУК'ЯНОВ А.В., ПОЛЯКОВ А.В., УКСУСНІКОВ А.Н., ВАЛІЄВ Р.З.</i> Дослідження природи високої міцності і пластичності ультрамілкозернистого сплаву TiNi, отриманого методом рівноканального кутового пресування	41

<i>БАРОНІН Г.С., СТОЛІН А.М., ОЛЬХОВ Ю.А., ШАПКІН К.В., ПУГАЧОВ Д.В., КРУТОВ А.Ю., ІВАНОВ С.А., КАНИЩЕВА Ю.В.</i> Порівняльні молекулярно-релаксаційні і структурні характеристики АБС-сополімеру рідко- і твердофазної екструзії	45
<i>РИЖКОВСЬКИЙ В.М., ГОНЧАРОВ В.С.</i> Кристалоструктурний стан сплавів $Mn_{1-x}Sb$ ($0 \leq x \leq 1.0$) після термобаричної обробки	53
<i>СОКОЛОВ С.Н., МІЛЯВСКИЙ В.В., БОРОДІНА Т.І., ЖЕРНОКЛЕТОВ Д.М., ЖУК А.З.</i> Фазові перетворення фулерену C_{70} при ударнохвильовому навантаженні.....	59
<i>САВІНА О.В., БАБУШКІН А.Н., ДІНІСЛАМОВ А.Р.</i> Вплив високого тиску на термоелектричні властивості свинцю	64
<i>МОЛЛАЄВ А.Ю., КАМІЛОВ І.К., АРСЛАНОВ Р.К., ЗАЛБЕКОВ У.З., НОВОТОРЦЕВ В.М., МАРЕНКІН С.Ф., ВАРНАВСЬКИЙ С.А.</i> Баричні і температурні залежності кінетичних коефіцієнтів у феромагнітному напівпровіднику $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$	68
<i>КАЛАНДА Н.А., ГУРЕЦЬКИЙ С.А., ЛУГІНЕЦЬ А.М., ФАДЄЄВА Є.А., ШЕЛЕГ А.У., ГУРТОВИЙ В.Г.</i> Особливості трансформації дефектної структури кристалів $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ під впливом тиску кисню і умов вирощування	76
<i>НЄВСТРУЄВ Г.Ф., ІЛЬНИЦЬКА Г.Д., СОКОЛОВ А.Н.</i> Отримання термостабільних порошків кубічного нітриду бору підвищеної однорідності	81
<i>БЕЖЕНАР Н.П., БОЖКО С.А., ГАРБУЗ Т.А., КРИШТОВА Є.В., БЄЛЯВІНА Н.Н.</i> Спінання при високих тисках порошків cBN з домішками тугоплавких сполук	86
<i>НОВІКОВ Н.В., БОГАТИРЬОВА Г.П., НЄВСТРУЄВ Г.Ф., ІЛЬНИЦЬКА Г.Д., ЗАЙЦЕВА І.Н.</i> Залежність міцності алмазних шліфопорошків від структури кристалів алмазу	96
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Ю., ПРИЛЕПО Д.В., СИНКОВ С.Г.</i> Напівбезперервна гвинтова екструзія	100
<i>МІРОШНІЧЕНКО С.В., СИНКОВ В.Г.</i> Оцінка граничного стану інструменту для гвинтової екструзії	105
<i>БОРИСОВСЬКА Є.М., ВЕРБИЛО Д.Г., ПИСАРЕНКО В.А., ПОДРЕЗОВ Ю.М., НАЗАРЕНКО В.А., ЄВИЧ Я.І., КОПИЛОВ В.І.</i> Особливості структуроутворення і механічні властивості деформованого титану	110
<i>ПОКЛАД В.А., САМОЙЛОВ О.І., БУРЛАКОВ І.А.</i> Виготовлення заготовок із нікелевого сплаву ЕП741НП методом ізотермічного багатоперехідного деформування	119
<i>ЛОБАНОВСЬКИЙ Л.С.</i> Синтез і фізичні властивості твердого розчину $Ni_{0.85}Sc_{0.15}MnO_3$ із структурою ільменіту	122
<i>МОЛЛАЄВ А.Ю., АРСЛАНОВ Р.К., АЛБЕКОВ А.Г., САЙПУЛАЄВА Л.А.</i> Питомий електроопір і коефіцієнт Хола у n -CdTe в області фазового переходу під тиском	127
<i>НОГА І.В., ШАТАЛОВ В.М.</i> Зростання кислотності середовища під тиском як фактор інактивації мікроорганізмів	131

PACS: 62.20.-x

В.А. Огородников

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПЛАСТИЧНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Винницкий национальный технический университет
Хмельницкое шоссе, 95, г. Винница, 21021, Украина
E-mail: ova@inmt.vstu.vinnica.ua

Работа посвящена установлению зависимости пластичности металлов от гидростатического давления. Показано, что пластичность зависит не только от первого, но и от третьего инварианта тензора напряжений, а также от скорости их изменения. Для получения обоснованных результатов зависимости пластичности от гидростатического давления проведены опыты в камере высокого давления на цилиндрических образцах из сталей P18, P6M5 и P12, подвергаемых совместному кручению и растяжению на фоне высокого давления. Показано, что пластичность описывается поверхностью в координатах двух безразмерных показателей напряженного состояния.

При холодной пластической деформации пластичность зависит в основном от схемы напряженного состояния и законов ее изменения в течение всего процесса формообразования. Для задания траектории нагружения в камере высокого давления предлагается принять трехмерное пространство, в качестве координат которого выбираются два безразмерных показателя напряженного состояния и максимальная интенсивность деформаций. В качестве показателей напряженного состояния можно принять

$$\eta = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{\sigma_u} \quad [1], \quad (1)$$

$$\mu_\sigma = \frac{2\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_1 - \sigma_3} \quad [2] \quad (2)$$

либо

$$\chi = \frac{\sqrt[3]{I_3(T_\sigma)}}{\sigma_u} = \frac{\sqrt[3]{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3}}{\sigma_u} \quad [3,4]. \quad (3)$$

Преимущество последнего показателя, учитывающего влияние третьего (кубического) инварианта тензора напряжений на пластичность, заключается

ся в том, что при плоском напряженном состоянии $\chi = 0$. В таких случаях зависимость пластичности от схемы напряженного состояния можно исследовать, пользуясь феноменологической теорией деформируемости, в основе которой лежит гипотеза о том, что эта зависимость описывается единой диаграммой пластичности $e_p(\eta)$, а история нагружения задается кривыми (путями деформирования). Показатель χ удобно использовать для оценки объемности напряженного состояния (последнее реализуется при $\chi \neq 0$).

Пластичность при таком состоянии можно описать поверхностью, вид которой является фиксированным. Предельные деформации определяются с помощью критериев деформируемости и зависят от истории деформирования – скорости изменения показателей напряженного состояния $\frac{d\eta}{de_u}$ и $\frac{d\chi}{de_u}$.

В работе [5] рассматриваются различные критерии разрушения для процессов обработки металлов давлением, сопровождающихся конечными деформациями. Не рассматривая критерии пластичности, применяемые в курсах сопротивления материалов, обратим внимание на критерий вида

$$\int_0^{\bar{\epsilon}_f} \frac{d\bar{\epsilon}_f}{F(\eta, \xi)} = 1, \quad (4)$$

в котором безразмерные показатели напряженного состояния $\eta = \frac{3\sigma}{\sigma_u}$ и $\xi = \frac{27}{2} \frac{I_3}{\bar{\sigma}^3}$ отражают влияние инвариантов тензора и девиатора напряжений, где $I_3 = S_1 S_2 S_3$ – произведение трех девиаторов напряжений, $\bar{\sigma}$ – эквивалентное напряжение.

Следует отметить, что критерий (4) есть по существу критерий В.Л. Колмогорова, отличием является лишь функция $F(\eta, \xi)$. Предполагается, что накопление повреждений происходит по линейному закону. В наших работах [3,4] в качестве параметра, учитывающего влияние третьего инварианта тензора напряжений на пластичность, предлагается выражение вида (3).

В работе [4] предложено строить диаграммы пластичности в координатах e_p – η – χ , а значения предельных накопленных деформаций рассчитывать с помощью критерия, учитывающего влияние инвариантов тензора и девиаторов напряжений:

$$\int_0^{e^*} (1+f) \frac{e_u^f de_u}{e_p^*[\eta(e_u)]^{1+f}} = 1, \quad (5)$$

где $f = 0.2 \arctg \left(\frac{d\eta}{de_u} + \frac{d\chi}{de_u} \right)$, а $\frac{d\eta}{de_u}$ и $\frac{d\chi}{de_u}$ – скорости их изменений.

Анализ работ [5,6], в которых рассмотрены различные критерии разрушения, показывает, что ни в одном из приведенных критериев показатели

напряженного состояния, предлагаемые авторами (кстати, они используют показатели, широко применяемые в работах [1–4,7,8], без ссылок на них), не обоснованы физически.

Пластичность существенно зависит от гидростатического давления, а вопрос о том, как она зависит от истории деформирования (траектория нагружения при наличии третьего инварианта тензора девиатора либо тензора напряжений), все еще остается открытым.

Таким образом, по-прежнему актуальны экспериментальные обоснования показателей напряженного состояния и истории деформирования (вид ядер функции в критериях разрушения).

Эта задача может быть решена опытами в камерах высокого давления, в которых имеется возможность управлять инвариантами тензора напряжений. Например, η и χ могут оставаться постоянными в процессе деформирования либо изменяться по различным траекториям.

В работе [4] приведены соотношения, позволяющие рассчитывать программу нагружения цилиндрических образцов, подвергаемых совместному кручению и растяжению в камере высокого давления, а также рассчитывать накопленную интенсивность деформаций в $(P + M + q)$ -опытах при $\eta = \text{const}$, $\chi = \text{const}$ или при $\eta = \eta(e_u)$, $\chi = \chi(e_u)$.

Основное преимущество подхода, при котором траектория нагружения задается в пространстве безразмерных показателей, заключается в том, что ее вид однозначно определяется условиями деформирования, характерными для исследуемого процесса, и практически не зависит от механических свойств деформируемого металла. Это открывает возможности для компьютерного моделирования и выбора материалов для заготовок, при этом необходимо знать параметры аппроксимирующих функций кривых течения и поверхности пластичности $F(\eta, \chi)$. Свойства же материала слабо влияют на траектории деформирования – отклонения составляют на более 5–10%, что согласуется с результатами, приведенными в работе [4] для процессов осесимметричной и радиальной осадки, холодной высадки, поперечного выдавливания, осесимметричного выдавливания.

В качестве примера приведем результаты расчета использованного ресурса пластичности по критерию (3) и критерию Г.Д. Деля, учитывающим направленный характер накопления повреждений [7] для процесса формообразования внутреннего шлицевого профиля обжатию на оправке [8]. Для указанного процесса определены наиболее опасные области, для которых рассчитывали использованный ресурс пластичности η на разных стадиях деформирования заготовки.

На рисунке представлены результаты расчета ψ вдоль линий контакта шлица оправки, а также рассогласование результатов вычислений $\psi(\eta)$, $\psi(\chi)$, $\psi_{ij}(\eta)$, $\psi(\eta)$ по критерию (3) и критерию Г.Д. Деля [7]. Из полученных данных следует, что величины использованного ресурса пластичности, рассчитанные с учетом влияния $I_3(T_\sigma)$, оказались больше значений ψ , рассчитанных

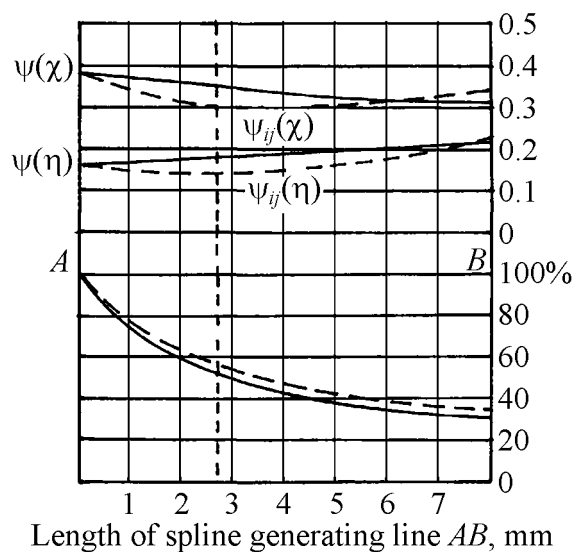


Рис. Ресурс пластичности вдоль линии контакта шлица: — — расчет по критерию (3), --- — по критерию [7]

без его учета. При этом величина расхождения зависит от показателей η и χ . С уменьшением η (повышением гидростатического давления) растет влияние $I_3(T_\sigma)$ на величину предельных деформаций.

Выводы

1. Показана необходимость учета третьего инварианта тензора напряжений на пластичность деформируемых заготовок в условиях объемного напряженного состояния.
2. Несмотря на разнообразие применяемых в критериях разрушения показателей напряженного состояния, необходимо их экспериментальное обоснование. Это можно сделать в камере высокого давления, где возможно реализовать траектории нагружения $\eta = \text{const}$, $\chi = \text{const}$, $\eta = \eta(e_u)$, $\chi = \chi(e_u)$.

1. Г.А. Смирнов-Аляев, Сопротивление материалов пластическому деформированию, Машиностроение, Ленинград (1978).
2. С.И. Губкин, Пластическая деформация металлов, Metallurgizdat, Москва (1961).
3. В.А. Огородников, В.Б. Киселев, И.О. Сивак, Энергия. Деформации. Разрушение (задачи автотехнической экспертизы), УНІВЕРСУМ-Вінниця, Винница (2005).
4. В.А. Огородников, Оценка деформируемости металлов при обработке давлением, Вища школа, Киев (1983).
5. T. Wierzborski, Y. Bao, Y-W. Lee, Y. Bai, Int. J. Mech. Sci. **47**, 719 (2005).
6. T. Wierzborski, L. Xue, Impact and Crashworthiness Lab Report № 136 (2005).
7. Г.Д. Дель, в сб.: Физика и техника высоких давлений, Наукова думка, Киев (1983), вып. 11, с. 28.
8. В.А. Огородников, О.В. Нахайчук, В.И. Музычук, в сб.: Прогрессивные технологии и оборудование кузнечно-штамповочного производства, Н.Ф. Шпунькин, С.А. Типалин (ред.), МГТУ «МАМИ», Москва (2003), с. 66.

V.A. Ogorodnikov

INFLUENCE OF HYDROSTATIC PRESSURE ON PLASTICITY OF METALS

The paper deals with establishing the dependence of plasticity of metals on hydrostatic pressure. It is shown that plasticity depends not only on the first invariants tensor of pressure, but also on the third invariant and the speed of their change. Tests were carried out in a high-pressure chamber with steel cylindrical samples of P18, P6M5 and P12 quality, subjected to joint torsion and tension on the background of a high pressure for receiving the proved results of the dependence of plasticity of metals on hydrostatic pressure. As a result we show that plasticity is represented as a surface in coordinates of two dimensionless parameters of the stressed state.

Fig. Plasticity resource along the line of spline contact: — — calculation by criterion (3), - - - — by criterion [7]

PACS: 62.20.Fe, 81.40.-z

П.А. Хаймович

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КВАЗИГИДРОЭКСТРУЗИЯ

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: pavel.41@bk.ru

Описаны методы и устройства, позволяющие осуществлять пластическую деформацию металлов и сплавов при криогенных температурах в условиях всестороннего сжатия. Приведены результаты применения этой технологии на некоторых металлах и сталях. Показано, что она позволяет формировать в металле структуры, обеспечивающие такие высокие упрочнение и термоустойчивость свойств, которые не могут быть реализованы при других видах обработки.

Понижению температуры пластического деформирования как фактору, способствующему достижению повышенных прочностных характеристик металлов и сплавов, три-четыре десятилетия назад уделялось большое внимание. При этом была убедительно показана роль диспергирования структуры, тем большего, чем ниже температура деформирования [1]. Однако постепенно интенсивность подобных исследований упала, так как по мере повышения степени деформации пластичность металла снижалась вплоть до хрупкости. Это объяснялось накоплением в металле микротрещин при всех использовавшихся в то время методах низкотемпературного деформирования, общим для которых являлось наличие значительных напряжений растяжения в очаге деформации.

Эффективно развиваемые в то время в ДонФТИ НАНУ методы гидроэкструзии свидетельствовали о преимуществах этого вида воздействия, когда материал побуждается продавливаться через очаг деформации, а не вытягивается тем или иным способом из него. Было доказано, что процесс образования микротрещин в случае гидроэкструзии может быть подавлен либо вообще исключен [2]. Но реализация гидроэкструзии, как известно, осуществлялась только при комнатной или повышенных температурах, так как для работы в области криогенных температур не существует жидких передающих давления сред.

Тем не менее в ХФТИ, продолжая попытки осуществления низкотемпературной гидроэкструзии, испытывали в качестве такой среды самые различные материалы. Задача свелась к поиску пусть и твердого тела, но многократно

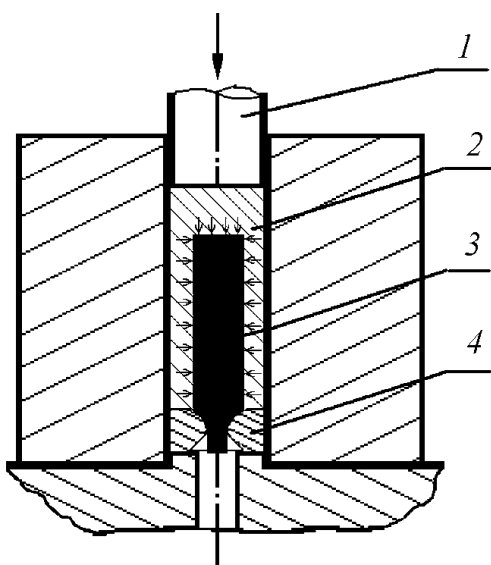


Рис. 1. Экструзионный узел для осуществления НТ КГЭ: 1 – пуансон, 2 – передающая давление среда, 3 – заготовка, 4 – матрица

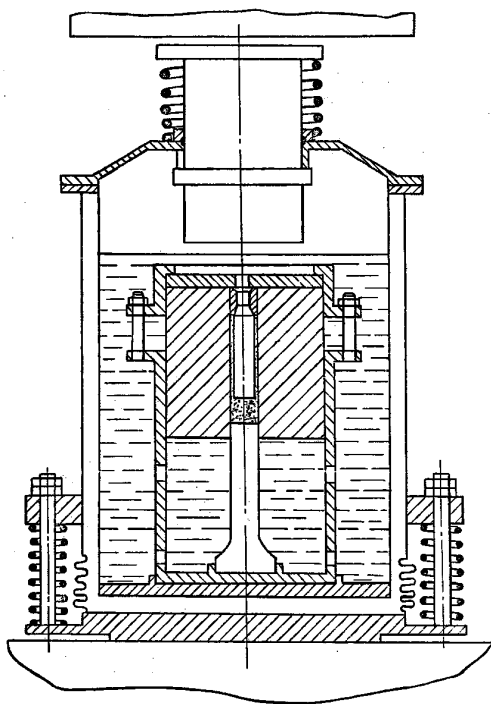


Рис. 2. Приставка к прессам для НТ КГЭ в среде сжиженных газов H_2 , He , требующих замкнутого контура для испаряющегося газа (патрубки для заливки охлажденного газа и выхода паров на рисунке не показаны)

уступающего по прочностным характеристикам обрабатываемому металлу, пластичного при низкой температуре деформирования и имеющего при этом низкий коэффициент упрочнения. В таком качестве из многих исследованных материалов наилучшие результаты показал индий. Однородность свойств получаемого экструдата оказалась такова, как если бы он деформировался под воздействием гидростатической среды. Но поскольку среда в действительности являлась твердым телом, то и метод был назван авторами «низкотемпературной квазигидроэкструзией» (НТ КГЭ) (рис. 1) [3].

Параллельно необходимо было решить задачу приложения усилий к экструзионному узлу в условиях низких температур. В первом устройстве усилием до 15 t, которое разрабатывалось для обычного выдавливания и представляло собой специализированный низкотемпературный пресс, реализована классическая схема опорная колонка–тяга, помещенные в сосуд Дьюара с хладагентом [4]. Был разработан и значительно более мощный (усилием до 200 t) пресс такого же типа. Отличался он тем, что для уменьшения охлаждения его гидросиловой системы от находящегося в среде хладагента (сжиженного газа) рабочего узла как опорная колонка, так и тяга должны были выполняться каждая из двух практически разомкнутых секций, смыкание которых предполагалось только в процессе нагружения прессы [5]. Однако реализована эта конструкция не была, а все последующие устройства для НТ КГЭ разрабатываются и изготавливаются как приставки к обычным промышленным прессам.

Общей их особенностью является то, что они размещаются в сосудах Дьюара, в которых внутреннее и наружное днища выполнены с возможностью взаимного осевого перемещения вплоть до смыкания (рис. 2) [6]. В отсутствие сжимающих усилий со стороны пресса днища разомкнуты, и сосуд Дьюара выполняет свои термоизолирующие функции. Под воздействием перемещающегося плунжера пресса днища смыкаются, реализуется процесс экструдирования, а после поднятия плунжера днища размыкаются, и сосуд восстанавливает свои качества теплоизолятора. Так как процесс экструдирования достаточно быстротечен (как правило, несколько десятков секунд), элементы пресса не успевают существенно охладиться.

В устройствах такой конструкции КГЭ в диапазоне температур 300–20 К был подвергнут широкий круг металлов и сплавов [7–10]. Ряд факторов свидетельствует, что в контейнере высокого давления действительно реализуются близкие к гидростатическим давления, побуждающие заготовку полностью истекать через матрицу, так что в пресс-остатке оказывается только передающая давление среда. В частности, вне зависимости от размеров применяющихся заготовок (максимальный диаметр до 12 mm) уровень упрочнения постоянен по сечению экструдата, что многократно проверялось как измерениями микротвердости, так и испытаниями на сжатие и на растяжение по методикам, описанным для технологии гидроэкструзии.

Если достижение высокого уровня упрочнения было итогом ожидаемым, то некоторые результаты представили интерес как отправная точка для более глубокого исследования обнаруженных особенностей структур, получаемых при этой обработке. Так, испытания на растяжение выявили связь очень высокого уровня механических характеристик (при отсутствии склонности к хрупкому разрушению), приобретаемых бескислородной поликристаллической медью при НТ КГЭ, с высокой регулярностью слоистой высокодисперсной дислокационной структуры, формирующейся при этом деформировании [11]. Обнаружено, что как только в образце по достижении предела текучести начинается пластическая деформация, эта регулярная структура лавинообразно перестраивается в мелкоячеистую, что сопровождается сбросом нагрузки, поскольку образовавшаяся при перестройке структура уже не способна выдерживать те напряжения, противостоять которым могла структура регулярная. Естественно, все это происходит на каком-то небольшом отрезке образца, где образуется шейка и протекает дальнейшая деформация вплоть до разрыва, т.е. имеет место локализация деформации. Структура остальной части образца сохраняет описанную выше регулярность.

На примере нержавеющей, аустенитной в исходном состоянии стали Х18Н10Т показано, что при деформировании в условиях одновременного воздействия всестороннего сжатия и криогенных температур возможно осуществление практически 100%-го γ – α -превращения с образованием мартенсита очень высокой дисперсности, что открывает новые возможности применения широко распространенного конструкционного материала [12].

Рост микротвердости, значительное повышение прочностных характеристик наблюдались практически у всех подвергшихся обработке металлов и сплавов. Величина равномерного удлинения в случае испытаний на растяжение у обработанного материала падала, однако хрупкое разрушение не наступало, поперечное сужение, как правило, составляло 80–90% и более.

Особо следует остановиться на тех примерах применения НТ КГЭ, когда оказывается определяющим для достижения положительного результата использование в качестве передающей давление среды твердого тела, а не жидкости. При исследованиях влияния НТ КГЭ на физико-механические свойства никеля деформированию подвергались монокристаллические образцы, ориентированные осями [100] и [110] относительно направления экструдирования, и образцы с так называемой «бамбуковой» структурой, когда образец фактически является крупнозернистым поликристаллом, но все его поперечное сечение занимает одно зерно [13]. На рентгенограммах монокристаллического никеля обеих ориентаций после КГЭ при 300 К имеют место сплошные кольца. С понижением температуры экструдирования до 77 и 20 К наблюдаются уже не кольца, а дугообразные рефлексy, причем их тангенциальное размытие существенно больше у образцов, ориентированных осью [110] относительно направления экструдирования. В случае же КГЭ заготовки никеля с «бамбуковой» структурой при 77 К прошедший матрицу экструдат представлял собой заключенный в индиевую оболочку объект, где каждый из кристаллитов-зерен оказался в той или иной мере развернут относительно первоначальной оси.

Рентгенографические исследования таблеток, вырезанных из этих кристаллитов в сечении, перпендикулярном оси экструдирования, показали, что в большей или меньшей мере они ориентированы относительно этой оси направлением [112]. Иными словами, через матрицу одновременно продавливались образец и некоторое количество индия, и кристаллит в этой мягкой индиевой оболочке получал возможность разворачиваться в выгодном направлении без значительных локальных деформаций, приводящих к неравномерной повышенной плотности дефектов. Общая степень деформации тем не менее составляла около 60%. Это привело к значительному упрочнению (H_u около 2100 МПа), большему, чем имело место в случае КГЭ, которое проводилось при $T_{\text{extr}} = 77$ К, степени деформации 60% при ориентации оси монокристалла [100] вдоль направления экструдирования. Но наиболее существенным оказался факт необычно высокой термической устойчивости металла, деформированного таким специфическим образом. Действительно, если монокристаллы с осями [110] и [100] относительно направления экструдирования ($T_{\text{extr}} = 77$ К) при полчасовых отжигах рекристаллизовались при 230 и 360°C соответственно, то кристаллы, имевшие возможность в рубашке индия сориентироваться так, что их направление [112] совпадало с осью экструдирования, оказались термически устойчивыми вплоть до 470°C (рис. 3, кривая 5).

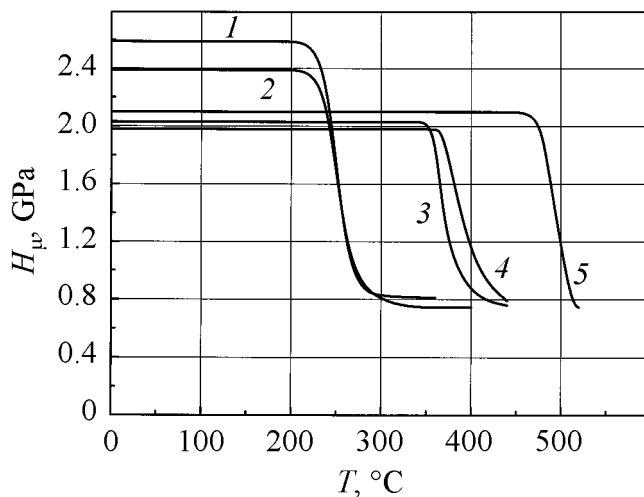


Рис. 3. Влияние получасовых нагревов на микротвердость экструдированного монокристаллического никеля. С направлением экструдирования совпадают оси: [110] (кривые 1, 2), [100] (3, 4), [112] (5). $T_{\text{extr}} = 77 \text{ К}$ – кривые 2, 4, 5; $T_{\text{extr}} = 20 \text{ К}$ – кривые 1, 3

Описанные выше условия, в которых деформировался крупнозернистый поликристалл никеля, близки к идеальным для выявления текстуры металла в конкретной области температур при конкретном виде деформирования. Действительно, при деформации относительно мелкозернистого металла зерна его должны разворачиваться в текстурном направлении, испытывая противодействие со стороны окружающих его кристаллитов этого же материала. А при квазигидроэкструзии поликристалла, содержащего практически одно зерно в сечении заготовки (как это было осуществлено в настоящей работе), зерно имеет возможность развернуться в выгодном направлении, не испытывая значительного внешнего сопротивления, поскольку оно находится в рубашке из индия – металла, который начинает течь при очень низких напряжениях.

Исследования, проведенные на широком круге металлов и сплавов, не только показали возможность достижения применением НТ КГЭ такого уровня физико-механических характеристик, который другими методами недостижим, но и обозначили пределы возможностей описанного метода. Один из недостатков состоит в том, что уровень сил всестороннего сжатия, во многом определяющий характер образующейся при экструдировании структуры, однозначно определяется заданной степенью деформации обрабатываемого объекта. Второй основной недостаток касается материалов с низкой пластичностью, которые могут растрескиваться при выходе из матрицы. Существовало понимание, в частности, благодаря работам сотрудников ДонФТИ [14], что решить эти проблемы можно приложением противодействия к выходящему из матрицы экструдату. Такой подход и был реализован в методах НТ КГЭ с противодавлением, разработанных в ХФТИ [15].

На рис. 4 представлена схема одного из таких устройств. Оно содержит рабочую камеру 1 с пуансоном 2 и матрицей 3, заполненную твердой пластичной промежуточной средой 4, которая окружает заготовку 11. Устройство включает также заполненную твердой пластичной промежуточной средой 5 камеру противодействия 6, сообщающуюся с рабочей камерой через матрицу последней,

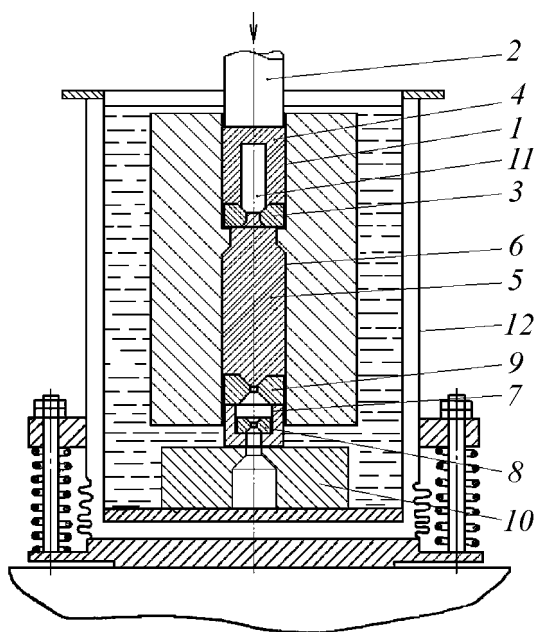


Рис. 4. Устройство для НТ КГЭ с противо-
давлением

Уровень действующих на заготовку сил всестороннего сжатия в описанном устройстве можно задавать без связи со значением планируемой степени деформации заготовки. Это обеспечило дополнительное повышение прочностных характеристик обрабатываемых материалов, что определяется более высоким диспергированием структуры. С другой стороны, оказалось возможным при криогенных температурах деформировать материалы (которые раньше при этих температурах успешно обрабатывать не удавалось) при сообщении этим материалам высоких механических характеристик (рис. 5).

дополнительную камеру 7 с фильерой 8, сообщающуюся с камерой противодействия через подвижную дополнительную матрицу 9, выполненную с возможностью осевого перемещения в камере противодействия. Дополнительная камера установлена на опорном элементе 10. Все описанные выше детали размещены в сосуде Дьюара 12 специальной вышеописанной конструкции, содержащем хладагент. Наличие дополнительной камеры диктуется необходимостью расширения уровня противодействия.

Применением описанного метода оба упомянутых выше основных недостатка устройств, использовавшихся ранее, были устранены.

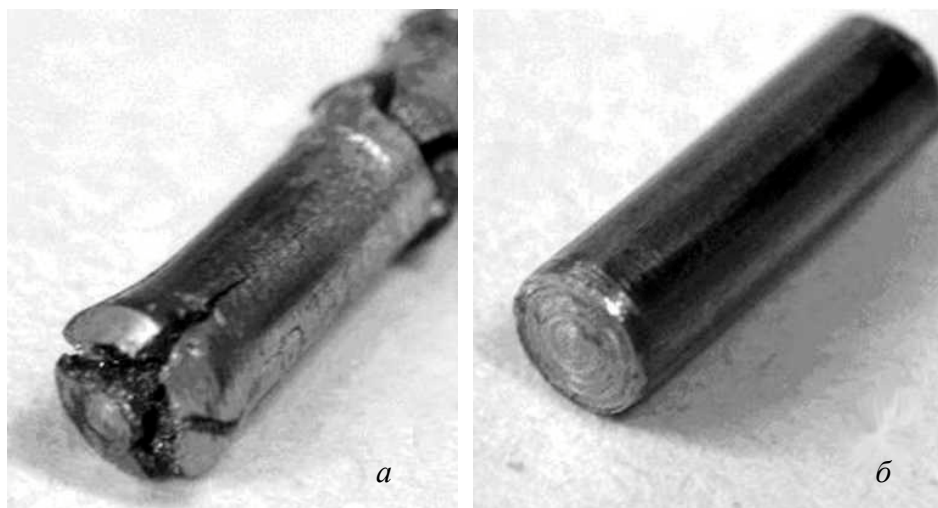


Рис. 5. Образцы углеродистой стали, подвергнутой упрочняющей обработке КГЭ при 77 К: *а* – без применения противодействия (упрочнение 10–15%); *б* – с применением противодействия (упрочнение 50–70% при отсутствии нарушений сплошности)

Описанные методы воздействия на металлы и устройства для их реализации, обеспечивая возможность пластического деформирования металла в условиях всестороннего сжатия при криогенных температурах, позволяют достичь такого уровня физико-механических свойств монолитного металла, который другими видами воздействия недостижим.

1. И.А. Гиндин, М.Б. Лазарева, В.П. Лебедев, Я.Д. Стародубов, В.М. Мацевитый, В.И. Хоткевич, ФММ **24**, 347 (1967).
2. Д.К. Булычев, Б.И. Береснев, М.Г. Гайдуков, Е.Д. Мартынов, К.П. Родионов, Ю.Н. Рябинин, ФММ **18**, 437 (1964).
3. Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, Проблемы прочности **10**, 116 (1975).
4. И.А. Гиндин, С.Ф. Кравченко, Я.Д. Стародубов, Приборы и техника эксперимента **6**, 206 (1970).
5. В.У. Асанов, И.А. Гиндин, С.Ф. Кравченко, Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, С.Я. Чеканов, В.П. Яшин, А.С. 846304 (СССР) (1981).
6. В.У. Асанов, А.В. Мац, П.А. Хаймович, в сб.: Физика и техника высоких давлений, Наукова думка, Киев (1983), вып. 14, с. 64–65.
7. И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, М.П. Старолат, П.А. Хаймович, ФММ **40**, 403 (1975).
8. А.В. Мац, Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» № 1, 161 (2002).
9. В.К. Аксенов, А.В. Мац, в сб.: Физика и техника высоких давлений, Наукова думка, Киев (1989), вып. 31, с. 31–36.
10. В.В. Брык, И.М. Неклюдов, В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 551 (2005).
11. И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, М.П. Старолат, П.А. Хаймович, ФММ **48**, 1004 (1979).
12. А.С. Кальченко, А.В. Мац, И.М. Неклюдов, В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 585 (2005).
13. И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, Металлофизика **10**, вып. 3. 97 (1988).
14. В.З. Спусканюк, В.А. Богданов, Я.Е. Бейгельзимер, И.М. Коваленко, в сб.: Физика и техника высоких давлений, Наукова думка, Киев (1989), вып. 32, с. 72–76.
15. П.А. Хаймович, Патент Украины № 75155 (2006).

P.A. Khaimovich

LOW-TEMPERATURE QUASI-HYDROEXTRUSION

Methods and devices for plastic deformation of metals and alloys at cryogenic temperatures in conditions of uniform compression are described. The results of using this technology for several metals and steels are presented. The opportunity of obtaining metal structures which provide such high hardening and heat resistance of the properties, which cannot be implemented by other kinds of deformation, is shown.

Fig. 1. A device for realization of the low-temperature quasi-hydroextrusion (LT QHE): 1 – piston, 2 – medium that transmits pressure, 3 – preform, 4 – die

Fig. 2. A device for the presses for the LT QHE in medium of liquefied gas H_2 , He, which demand a closed loop for evaporating gas (branch pipes for filling a vessel with liquefied gas and for evaporating-fluid escapement are not shown)

Fig. 3. Influence of half-hour's heatings on microhardness of extruded monocrystalline nickel. Axes coincide with a direction of extrusion: [110] – (curves 1, 2), [100] (3, 4), [112] (5). $T_{extr} = 77\text{ K}$ – curves 2, 4, 5; $T_{extr} = 20\text{ K}$ – curves 1, 3

Fig. 4. A device for the LT QHE with backpressure

Fig. 5. Samples of carbon steel subjected to QHE at 77 K: *a* – without application of backpressure (10–15% hardening); *b* – with application of backpressure (50–70% hardening with no crack formation)

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Ln, 62.20.Mk

Л.С. Метлов¹, А.В. Анциферов²

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СИЛЬНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ВЕЩЕСТВО

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: metlov@mail.donbass.com

²Украинский государственный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной геологии, геомеханики и маркшейдерского дела НАН Украины
ул. Челюскинцев, 291, г. Донецк, 83121, Украина

Предложена термодинамическая модель интенсивного воздействия на вещество. Модель базируется на термодинамическом тождестве, которое следует из первого закона термодинамики и закона преобразования энергии по различным каналам диссипации. Для стационарного состояния построена замкнутая система термодинамических потенциалов, между которыми выполняются те же соотношения, что и для равновесных состояний в классической термодинамике. Объяснены причины уменьшения внутренней энергии в процессе энергетической «накачки» материала.

Введение

Сильное воздействие на вещество подразумевает такое воздействие, при котором существенны нелинейные эффекты и протекают необратимые процессы – перестройка внутренней структуры, активация и рост дефектной структуры, разрушение материала и т.д. Наиболее типичным примером сильного воздействия на вещество может служить обработка металлов методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1]. В процессе ИПД активируется вся иерархическая цепочка дефектной структуры – точечные дефекты, отдельные дислокации, скопления дислокаций, дислокационные стенки, оборванные границы, высокоугловые границы зерен, микропоры, микротрещины и т.п. Вторым типичным примером сильного воздействия на вещество является разрушение квазихрупких материалов под влиянием статических нагрузок [2].

Основной (первый) закон термодинамики (фактически это закон сохранения энергии) можно записать в форме:

$$du = \delta a + \delta q_{\text{ext}} = \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} + T \delta s', \quad (1)$$

где u , δa , δq_{ext} – плотности соответственно внутренней энергии, работы внешних сил и теплоты, поступившей от внешних источников; σ_{ij} , ε_{ij} – тензоры соответственно напряжений и деформаций; T , s' – соответственно температура и энтропия только от внешних источников. В случае равновесных процессов приращения, стоящие в правых частях, являются полными дифференциалами $\delta \varepsilon_{ij} = d\varepsilon_{ij}$, $\delta s' \equiv \delta s = ds$, где s – плотность полной энтропии.

1. Термодинамические тождества

Работу необратимых сил всегда можно представить как сумму обратимой (или упругой) и необратимой частей:

$$\sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij}^n. \quad (2)$$

Здесь учтено, что приращение упругой части тензора деформаций является полным дифференциалом. В силу закона сохранения энергии необратимая часть работы за счет внутренних процессов превращается в другие формы – энергию (теплоту) внутреннего разогрева и энергию дефектов

$$\sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij}^n \equiv T \delta s'' + \varphi dh, \quad (3)$$

где s'' – энтропия от внутренних источников; φ , h – соответственно средняя энергия и плотность дефектов. Сопоставляя слагаемые, параметр φ можно назвать статической температурой, а h – статической энтропией, в отличие от обычной (динамической) температуры и энтропии, связанной с атомарным движением.

Подставляя (3) и (2) в (1), получаем тождество

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + T ds + \varphi dh. \quad (4)$$

2. Неравновесная и стационарная термодинамика

Соотношение (4) справедливо, если процессы накачки и релаксации разделены во времени. Если они идут одновременно, то дополнительным слагаемым необходимо учесть тот факт, что не вся энтропия от внутренних источников успевает прийти к равновесному распределению:

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + T ds' + \chi ds'' + \varphi dh. \quad (5)$$

Здесь первые два слагаемые описывают равновесные параметры системы, а последние два – неравновесные; $\chi = \partial u / \partial s''$ – неравновесная температура вследствие неравномерности распределения тепла в окрестности внутренних источников энтропии. Параметры φ и h в момент активной генерации дефектов также следует считать неравновесными.

Энтропия s'' и статическая энтропия h эволюционируют к своим равновесным значениям согласно уравнениям

$$\begin{aligned}\frac{\partial s''}{\partial t} &= \gamma_{s''} \frac{\partial u}{\partial s''} = \gamma_{s''} \chi, \\ \frac{\partial h}{\partial t} &= \gamma_h \left(\frac{\partial u}{\partial h} - \bar{\varphi} \right) = \gamma_h (\varphi - \bar{\varphi}).\end{aligned}\quad (6)$$

В уравнениях (6) стационарными являются точки $\chi = 0$ и $\varphi = \bar{\varphi}$. Уравнения (6) представляют собой некоторые обобщения уравнения Ландау–Халатникова, обычно предназначенного для описания эволюции некоторого внутреннего параметра. Отличительной особенностью является то, что в уравнение, описывающее дефектную подсистему, введено некоторое смещение, благодаря которому стационарные точки уравнений (6) не совпадают с экстремумами термодинамического потенциала u .

Первое уравнение (6) задает эволюцию энтропии. В адиабатическом приближении $\gamma_{s''} \gg \gamma_h$ энтропия будет быстрее принимать стационарные значения, а медленно меняющиеся нарушенность материала h и упругая часть тензора деформации ε_{ij}^e будут для нее управляющими параметрами. Если ограничиться квадратичным приближением

$$u = u_0 + \chi_0 s'' - \frac{1}{2} \chi_1 (s'')^2 + \dots, \quad (7)$$

то стационарное значение неравновесной энтропии будет равно

$$s''_{st} = \frac{\chi_0}{\chi_1}. \quad (8)$$

Коэффициенты разложения χ_0 и χ_1 зависят от констант материала и управляющих параметров. Кроме того, коэффициент χ_0 определяется прямой накачкой материала за счет той части необратимой работы, которая идет на внутренний разогрев. Второе уравнение (6) задает эволюцию статической энтропии. В адиабатическом приближении она будет зависеть от управляющего параметра ε_{ij}^e и от стационарного значения энтропии s''_{st} .

Таким образом, для стационарного режима будет справедливо соотношение

$$\varphi_{st} = \frac{\partial u}{\partial h_{st}} \equiv \bar{\varphi} \geq 0, \quad (9)$$

т.е. будут справедливы такие же формулы, как и в равновесной термодинамике. Следует понимать, что стационарный режим – это один из видов равновесного состояния. Необходимо отметить, что в стационарном состоянии $\varphi_{st} > 0$, в то время как обычные процедуры, использующие уравнение Ландау–Халатникова, требуют достижения нулевых значений параметров, тер-

модинамически сопряженного внутреннему параметру h . Величина φ_{st} в этом случае может пониматься как реальная физически измеряемая величина – избыточная средняя энергия дефекта, а не просто как обобщенная термодинамическая сила.

3. Термодинамика разрушения квазихрупких тел

Рассмотрим приложение описанной выше теории к конкретному процессу – разрушению квазихрупких тел под действием длительных нагрузок. Следует отметить, что в такой постановке полученные результаты могут быть полезны в проблеме повышения устойчивости горных выработок угольных шахт [2]. Совершая преобразование Лежандра над внутренней энергией по парам переменных Ts и φh , выражение для дифференциала свободной энергии в случае изотермических процессов можно записать в виде

$$df = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e - h d\varphi. \quad (10)$$

Раскладывая свободную энергию в ряд по ее аргументам вплоть до кубических слагаемых, получаем

$$f(\varepsilon_{ij}, \varphi) = f_0 - h_0 \varphi + \frac{1}{2} a \varphi^2 - \frac{1}{3} b \varphi^3 + \frac{1}{2} \lambda (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu (\varepsilon_{ij}^e)^2 - \\ - g \varphi \varepsilon_{ii}^e - \frac{1}{2} \bar{\lambda} \varphi (\varepsilon_{ii}^e)^2 - \bar{\mu} \varphi (\varepsilon_{ij}^e)^2 + e \varphi^2 \varepsilon_{ii}^e + \dots \quad (11)$$

Постоянная h_0 описывает рост энергии микротрещины за счет «адсорбции» на ней дефектов более глубокого структурного уровня, возникающих вследствие необратимой работы внешних сил. Постоянная a характеризует уменьшение энергии φ в поле других микротрещин (в материале, эффективно ослабленном другими микротрещинами). Постоянная b отвечает за разрушение материала, при котором происходят существенное увеличение размеров дефектов за счет их слияния и рост их количества. Знак минус указывает на то, что энергия, запасенная микротрещинами в результате этого, оказывается потерянной для совершения работы.

График свободной энергии в данном приближении представляет собой кубическую параболу и схематически приведен на рисунке. В общем случае возможны две главные формы кубической параболы – с двумя экстремумами на графике (кривая 1) и монотонно спадающий график (кривая 2). Какой из двух типов кубической параболы будет реализован в конкретном случае, зависит от соотношения параметров материала и от величины и характера напряженного состояния (значения тензора ε_{ij}^e).

Левый экстремум свободной энергии на кривой 2 представляет собой минимум, и соответствующее ему состояние устойчиво. Правый экстремум представляет собой максимум, и соответствующее ему состояние является неустойчивым, провоцирующим разрушение материала. Разница энергии в

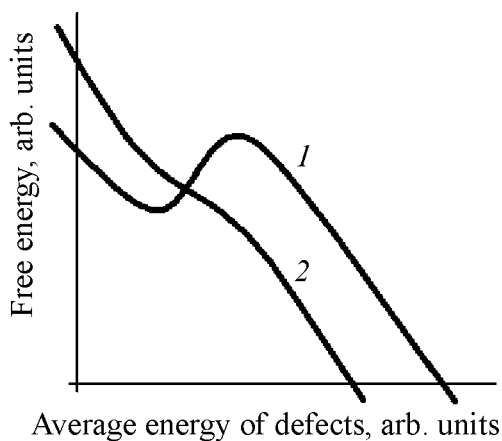


Рис. Зависимости свободной энергии от средней энергии дефектов: 1 – с двумя экстремумами, 2 – ниспадающая

этих двух состояниях представляет собой энергетическую щель, или энергетический барьер. Наличие такого барьера служит предпосылкой для длительной устойчивости материала и выполненных из него конструкций. При переходе материала в напряженное состояние, описываемое свободной энергией (кривая 2), потенциальный барьер исчезает, и материал находится в состоянии медленного разрушения – типа крипа, что приведет в конечном итоге к его макроскопическому разрушению. Более подробно вопрос изложен в статье [3].

В заключение отметим то важное обстоятельство, что внутренняя энергия с ростом дефектности может как возрастать, так и убывать. Чтобы понять это обстоятельство, можно провести следующий мысленный эксперимент. Допустим, к некоторому образцу приложена внешняя постоянная нагрузка. Под ее действием над образцом будет совершена определенная работа, которая увеличит его внутреннюю энергию. Эта энергия будет аккумулирована полем упругих напряжений, которые уравновесят внешнюю нагрузку. Теперь представим, что вследствие флуктуации в некоторый момент времени в образце возник дефект. На его образование необходима дополнительная энергия, которую он позаимствует из поля упругих напряжений. При этом вокруг дефекта произойдет локальная разгрузка поля упругих напряжений. Казалось, при таком сценарии внутренняя энергия вообще не должна измениться – она только перераспределится за счет внутренних процессов. Но кроме энергетической составляющей при образовании дефекта важна еще и пространственная составляющая. Если образуется дефект более низкой плотности, то система должна освободить для него дополнительное пространство. Расширяясь при этом, она будет совершать работу против внешней силы, и ее внутренняя энергия будет уменьшаться. Образно выражаясь, система дважды платит за возникновение дефекта: первый раз – непосредственно заимствуя энергию на создание дефекта, второй раз – «налог» во внешнюю среду.

Если образуется дефект более высокой плотности, то система под действием внешней силы стремится занять освободившееся пространство и над ней совершается дополнительная работа, что увеличивает ее внутреннюю энергию.

Выводы

Таким образом, предложена термодинамическая модель интенсивного воздействия на вещество. Модель базируется на термодинамическом тождестве, которое следует из первого закона термодинамики и закона преобразования энергии по различным каналам диссипации. Для стационарного состояния построена замкнутая система термодинамических потенциалов, между которыми выполняются те же соотношения, что и для равновесных состояний в классической термодинамике.

1. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
2. М.П. Зборицк, В.В. Назимко, Охрана выработок глубоких шахт в зонах разгрузки, Техніка, Киев (1991).
3. Л.С. Метлов, Термодинамика сильных воздействий на вещество, ФТВД (2007) (в печати).

L.S. Metlov, A.V. Antsyferov

NONEQUILIBRIUM THERMODYNAMICS OF SEVERE INFLUENCES ON A SUBSTANCE

A thermodynamic model of severe influence on a substance has been proposed. The model is based on thermodynamic identity which follows from the first law of thermodynamics and the law of energy transformation by different dissipation channels. A closed system of thermodynamic potentials, with relationships similar to those for equilibrium states in classical thermodynamics, has been constructed. Reasons of decrease in the internal energy during the energy «pumping» of the material have been explained.

Fig. Free energy as a function of the average energy of defects: 1 – with two extreme points, 2 – descending

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

Е.Е. Горбенко^{1,2}, Е.П. Троицкая², В.В. Чабаненко²

КРИТЕРИИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ СОСТОЯНИЙ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ. КРИСТАЛЛЫ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

¹Луганский национальный педагогический университет им. Т. Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: e_g81@mail.ru

Дан краткий обзор предыдущих исследований атомных и электронных свойств кристаллов при высоких давлениях на базе метода Хартри–Фока и модели К.Б. Толпыго. Это позволило провести неэмпирические расчеты энергетических спектров и упругих свойств Ne, Ar, Kr и Xe в актуальной области давлений – обращения в нуль фундаментальной щели. Обсуждается проблема устойчивости ГЦК-решетки. Сформулированы критерии образования нового состояния вещества под действием давления.

1. Введение

В последние 15–20 лет был достигнут существенный прогресс в изучении свойств кристаллов, подвергнутых сверхвысокому давлению [1].

Для ряда веществ удалось установить последовательность структурных переходов, характер магнитных превращений, а также обнаружить электронные переходы типа диэлектрик–металл (металлизация). На примере цезия было впервые детально прослежено изменение характера химической связи в области давлений $p < 0.1$ Mbar [2].

Важность задачи теоретического *ab initio* описания состояния вещества при сверхвысоких давлениях несомненна, поскольку только при совместном использовании экспериментальных и теоретических достижений можно понять как строение вещества, так и ход протекающих в нем процессов и, следовательно, прогнозировать образование нового состояния в реальных твердых телах.

Целью теоретических исследований являются: 1) обоснование возможности получения новых материалов с новыми физическими и химическими свойствами с помощью высокого давления; 2) создание методов теоретиче-

ского исследования материалов в условиях высокого давления для прогнозирования свойств в основном состоянии (ground-state properties) в трудно-измеримых областях; 3) количественное исследование на основе полученных энергетических спектров систем квазичастиц в твердом теле термодинамических, упругих свойств изучаемых материалов при механических напряжениях.

В настоящей работе сформулирован критерий образования нового состояния под действием давления на языке зонной теории, теории упругости и динамической теории кристаллических решеток.

2. Критерий перехода изолятор–металл (металлизации)

Неэмпирические зонные расчеты, адекватные в условиях больших сжатий, были выполнены в [3–5] на базе модифицированного авторами метода Хартри–Фока. Исследовано поведение ширины запрещенной щели и энергетических зон сжатого кристалла изолятора. Энергия зоны проводимости в центрах граней зоны Бриллюэна при увеличении сжатия сначала растет, а затем резко падает, что приводит к схлопыванию запрещенной щели и переходу изолятор–металл (ИМ) (см. рис. 1 в [4]). Предлагается модель механизма перехода, трактуемого как переход $2^{1/2}$ рода. На основании неэмпирических расчетов валентных зон и зон проводимости под давлением сделаны предсказания сжатия и давления ИМ-перехода в неоне.

Показано, что условием металлизации является обращение в нуль непрямой щели $E(L) - E(\Gamma_{15})$ (либо $E(X) - E(\Gamma_{15})$) для ГЦК-структуры. Таким образом, мы, следуя работам [4,5], принимаем, что критерием металлизации является обращение в нуль фундаментальной щели

$$E(L) - E(\Gamma_{15}) = 0, \quad (1)$$

где $E(L)$, $E(X)$ – энергии в точках L и X зоны Бриллюэна, которые соответствуют энергии «дна» зоны проводимости, $E(\Gamma_{15})$ – энергия в точке Γ , соответствующая «потолку» валентной зоны (подробнее см. обозначения в [4,5]).

Зонные расчеты [3–5] выполнены при $T = 0$ и в пренебрежении электрон-фононным взаимодействием. Учет электрон-фононного взаимодействия, вообще говоря, выходит за рамки адиабатического приближения и описывает эффекты неадиабатичности [6]. Под эффектами неадиабатичности будем понимать влияние колебаний решетки на зоны кристалла.

При исследовании влияния электронно-колебательного взаимодействия на величину щели неадиабатичность проявляется двояко. Прежде всего при учете колебаний решетки переопределяется смысл величин валентной зоны E_{kv} и зоны проводимости E_{kc} . Это связано с тем, что неадиабатическими становятся электроны в слоях $\sim \hbar\omega_D$ (ω_D – дебаевская частота), расположенных вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости.

Во-вторых, из-за межзонных $v \leftrightarrow c$ -переходов, индуцированных фононами, меняется величина запрещенной щели при всех \mathbf{k} . Подчеркнем, что эф-

фекты электронно-колебательного типа (как и ангармонические) также могут зависеть от температуры, особенно при низких T , хотя имеют место и при $T = 0$. Поскольку ангармонические эффекты (вызванные фонон-фононным взаимодействием) в основном проявляются при высоких температурах, целесообразно отдельное рассмотрение электронно-колебательного спектра.

Итак, критерием металлизации будем считать следующее условие

$$E(L) - E(\Gamma_{15}) + \Delta E(L) - \Delta E(\Gamma_{15}) - \delta E_q = 0, \quad (2)$$

где ΔE – поправки к зонным энергиям, δE_q – изменения щели, обусловленные электронно-колебательным взаимодействием.

Помимо указанных выше неадиабатических вкладов в величину фундаментальной щели, а следовательно, и в давление перехода, определенный вклад вносят многоэлектронные эффекты, которые здесь рассматривать не будем. Неадиабатические эффекты рассмотрим ниже в п. 4.

3. Упругие свойства КИГ. Фазовые переходы

Исходя из общей теории устойчивости кристаллов, можно предположить, что при приближении к структурному фазовому переходу в точке перехода и после нее модули упругости могут претерпевать заметные изменения. Для фазовых переходов второго рода в рамках феноменологической теории можно показать, как будут изменяться модули упругости под действием различных деформаций. Для рассматриваемых структурных фазовых переходов первого рода такой теории не существует, и информацию о поведении модулей упругости при структурном переходе и вблизи него можно получить с помощью неэмпирических расчетов [6].

В работах [7,8] для всего ряда сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) были проведены неэмпирические исследования уравнения состояния $p = p(v)$ и упругих модулей Браггера C_{11} , C_{12} , C_{44} , Фукса B_{11} , B_{33} , B_{44} и Бирча B_{11} , B_{12} , B_{44} в приближении ближайших и вторых соседей с предложенным нами потенциалом [9,10].

На рис. 2 в [8] показано поведение сдвигового модуля B_{33} в зависимости от давления для КИГ. Хорошо видно, что упругие модули B_{33} ксенона с повышением сжатия уменьшаются до нуля в районе сжатия $\Delta V/V_0 = 0.7$ (ΔV – разность объема V_0 при $p = 0$ и объема V при соответствующем сжатии). Это говорит о необходимости фазового перехода в ксеноне под давлением. В самом деле, такой переход был экспериментально обнаружен в [11]. Он представляет собой переход из промежуточной плотноупакованной в ГПУ-фазу при $p = 0.75$ Mbar перед металлизацией, происходящей при $\Delta V/V_0 = 0.7$ (1.5 Mbar) [12].

Таким образом, сформулирован критерий образования новой фазы на языке теории упругости (см. также ниже формулу (5)).

4. Динамика решетки КИГ при высоких давлениях. Абсолютная неустойчивость ГЦК-решетки

В работах [12–16] с помощью метода сильной связи было реализовано адиабатическое приближение, необходимое для построения динамики решетки КИГ. Оно позволяет провести рассмотрение разнообразных свойств КИГ из первых принципов, опираясь лишь на знание волновых функций основного и возбужденного состояний атомов.

Основной результат, полученный при исследовании фононных частот КИГ в симметричных точках и направлениях волнового вектора при высоких давлениях: при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.7$ происходит деформация фононных кривых вследствие сильного взаимодействия электронов как с продольными фононами (т. X , направление Δ), так и с поперечными (тт. K , W , направление Σ). Размягчение продольных и поперечных мод для всего ряда Ne–Xe проиллюстрировано в [17–19] впервые.

Сжатие $\Delta V/V_0 = 0.7$ в нашей модели соответствует следующим давлениям, GPa: 136.6 (для Ne), 287.8 (Ar), 212.7 (Kr), 128.6 (Xe). Это значение выбрано потому, что определяет для указанных кристаллов область фазового перехода изолятор–металл, когда $E_G \rightarrow 0$ [4,7].

При сжатиях $\Delta V/V_0 > 0.7$ появляются мнимые частоты, которые свидетельствуют об абсолютной неустойчивости ГЦК-решетки. При известном ГЦК–ГПУ-переходе в Xe [11,12] ГЦК-решетка становится энергетически менее выгодной, чем ГПУ, но остается еще устойчивой. Здесь мы рассмотрим случай, когда ГЦК-решетка становится абсолютно неустойчивой, т.е. когда исчезает минимум ее потенциальной энергии (см., напр., [6]).

Условие устойчивости решетки кристалла относительно механических воздействий состоит в следующем: необходимо, чтобы ее энергия представляла собой положительно определенную квадратичную форму при разложении деформации в ряд по параметрам. Известно, что энергия решетки при однородной деформации является квадратичной формой модулей упругости C_{ik} и решетка устойчива относительно однородной деформации, если

$$\frac{1}{2} C_{\alpha\beta} u_{\alpha} u_{\beta} > 0, \quad (3)$$

и относительно неоднородной деформации, если

$$\frac{1}{2} D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) u_{\alpha}^q u_{\beta}^{-q} > 0, \quad (4)$$

где $D_{\alpha\beta}$ – динамическая матрица, u_i – параметр деформации.

Чтобы кубическая решетка была устойчива относительно однородной деформации, необходимо выполнение условий

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, \quad C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0 \quad \text{или} \quad C' > 0, \\ C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{или} \quad B > 0. \end{aligned} \quad (5)$$

В общем случае произвольной деформации условие (4) эквивалентно требованию положительности квадрата фононных частот. Мнимость частоты означает, что смещения атомов решетки под действием малой деформации будут экспоненциально (а не периодически) изменяться со временем. Для потенциальной энергии кристалла размягчение «критических» колебаний соответствует уплощению ее минимума, определяющего колебания атомов возле положения равновесия, абсолютная неустойчивость – вырождению минимума в прямую, мнимость частоты – образованию максимума энергии.

Следовательно, возникновение отрицательных квадратов фононных частот (невыполнение неравенства (4)) является критерием образования нового состояния на языке динамической теории кристаллических решеток. Это явление получило название «размягчение» фононных мод.

Количественный учет неадиабатических эффектов при больших давлениях позволяет сделать вывод, что структурная нестабильность и появление «мягкой моды» в кристаллах с сильной связью обусловлены электрон-фононным взаимодействием, которое можно описать динамической теорией кристаллической решетки, учитывающей деформацию электронных оболочек атомов.

5. Вывод

Таким образом, в данной статье предложен обзор методов теоретического исследования материалов в условиях высокого давления для прогнозирования свойств в основном и возбужденном состояниях в трудноизмеримых областях. Это позволило определить критерии и механизмы образования новых состояний с новыми физическими и химическими свойствами с помощью высокого давления.

Развитая теория конкретно применена к расчету свойств КИГ (Ne, Ar, Kr, Xe) и проведено сравнение с существующими экспериментальными и теоретическими результатами [4–8, 17–19].

1. *R.J. Hemley, H.K. Mao*, in: Encyclopedia of Applied Physics, V. 18, VCH Publishers, Wiley–VCH Verlag GmbH, D-69569 Weinheim, Germany (1997), p. 555–571.
2. *S.G. Louie, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B10**, 3237 (1974).
3. *В.Г. Баряхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова*, ФТТ **40**, 1464 (1998).
4. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **44**, 1309 (2002).
5. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **27**, 2474 (1985).
6. *V.G. Bar'akhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya*, Theory of adiabatic potential and atomic properties of simple metals, Gordon&Breach, London (1999).
7. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2001).
8. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТТ **46**, 245 (2004).
9. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФНТ **8**, 94 (1982).

10. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **23**, 1581 (1981).
11. A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, C.S. Zha, Phys. Rev. Lett. **59**, 2670 (1987).
12. K.A. Goettel, J.H. Eggert, J.F. Silvera, W.C. Moss, Phys. Rev. Lett. **62**, 665 (1989).
13. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
14. М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 2109 (1971).
15. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **14**, 2867 (1971).
16. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
17. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **47**, 1683 (2005).
18. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).
19. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **16**, № 1, 25 (2006).

E.E. Gorbenko, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko

CRITERIA OF FORMATION OF NEW STATES UNDER HIGH PRESSURE. INERT-GAS CRYSTALS

A short review of previous studies of atomic and electronic properties of crystals under high pressure done with the attraction of Hartree–Fock method and K.B. Tolpygo model is given. It has become possible to do nonempirical calculations of Ne, Ar, Kr and Xe energy spectra and elastic properties in the actual pressure range, where the fundamental gap goes to zero. The problem of fcc lattice stability is discussed. Criteria are formulated for the formation of a new state of the substance under pressure.

PACS: 61.46.+w, 62.40.+i, 81.20.Lb, 81.70.Dw

И.К. Носолев, В.В. Токий, Г.К. Волкова, И.А. Даниленко,
Т.Е. Константинова, В.А. Фомченко

ВЛИЯНИЕ ОБЖАТИЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

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

Исследовано влияние обработки гидростатическим давлением нанокристаллического порошка диоксида циркония на неупругие свойства керамики, полученной из этого порошка. Определены физические параметры состояния керамики: критическое сдвиговое напряжение σ_0 , деформационное упрочнение M_D при нагрузке и параметр M_d , характеризующий поведение материала при разгрузке. Результаты эксперимента анализируются в рамках феноменологической модели двухсвязной петли гистерезиса, предложенной авторами ранее.

Введение

Неупругость как свойство реального твердого тела, вследствие которого напряжение и деформация связаны неоднозначно, проявляется в виде двух тесно связанных эффектов: внутреннего рассеяния энергии и дефекта модуля упругости [1]. Исследование амплитудно-зависимой неупругости может быть источником информации о типах механизмов неупругих явлений в наносистемах, что достигается путем параллельного изучения внутреннего трения и дефекта модуля упругости [2,3]. Настоящая работа посвящена исследованию и анализу влияния гидростатического давления на особенности акустического поглощения в оксидной керамике, полученной из нанокристаллического порошка на основе ZrO_2 , в которой вклад дислокационных процессов в микропластичность незначителен. Гидростатическое давление, как было показано ранее, вызывает мартенситное превращение в порошковой системе. Фазовые превращения мартенситного типа в диоксиде циркония [4] создают иерархию дефектной структуры от кластеров и доменов до пластин и их ансамблей.

Эксперимент

Для измерений внутреннего трения и модуля упругости использовали резонансный метод составного пьезоэлектрического вибратора [2,3]. Декре-

мент колебаний δ и амплитуду относительной циклической деформации образца ϵ рассчитывали согласно [5]. Точность измерений $\delta \sim 6\%$, $\Delta M/M \sim 2 \cdot 10^{-3}\%$. Измерения проводили при температурах вблизи комнатной. Точность задания и поддержания фиксированных значений температуры была не хуже 0.1°C .

Исследовали керамические образцы двух видов. Первые были приготовлены по схеме [6], где в качестве исходного сырья использовали нанокристаллический порошок ZrO_2 , полученный методом совместного осаждения и стабилизированный 3 mol.% Y_2O_3 . После прокаливания при 700°C из полученного нанокристаллического порошка проведено формообразование контрольной (без использования гидростатического обжата порошков) заготовки в виде прямоугольного параллелепипеда $4 \times 4 \times 35 \text{ mm}$, которую затем спекали при температуре 1350°C в течение 2 h. Согласно рентгеновскому фазовому анализу в этом случае керамические образцы после спекания имели полностью тетрагональную решетку.

При изготовлении образцов второго вида, в отличие от описанной выше схемы, исходный порошок после прокаливания перед формообразованием подвергали обжатию гидростатическим давлением. Дальнейшее формообразование и спекание проводили при тех же условиях, что и в образцах первого вида.

Монокристалл ZrO_2 был получен в ИПМ НАН Украины (г. Киев). Решетка образца имеет тетрагональную структуру со степенью тетрагональности $c/a = 1.016$.

Результаты измерений и их анализ

В керамике, полученной из нанопорошков на основе диоксида циркония, в отличие от монокристалла, обнаружена амплитудная зависимость дефекта модуля упругости в области амплитудно-независимого внутреннего трения. При этом характер экспериментальных зависимостей (рис. 1) в керамических образцах позволяет констатировать наличие по крайней мере двух механизмов, контролирующих неупругое поведение исследуемых объектов. Первый действует при относительно низких амплитудах деформации, второй – при относительно высоких, включаясь при некоторой критической амплитуде деформации σ_0 , разделяющей диапазон исследуемых деформаций на области амплитудно-независимого и амплитудно-зависимого дефектов модуля упругости. Применение гидростатического давления, как видно из рис. 1, приводит к смещению σ_0 в область более низких амплитуд. При этом разгрузочная характеристика керамики M_d (рис. 2) в области действия первого механизма внутреннего трения не чувствительна к изменению амплитуды деформации, как и в монокристалле диоксида циркония. В области действия второго механизма в керамических образцах, в отличие от монокристалла, появляется амплитудно-зависимый дефект модуля упругости $\Delta M/M(\epsilon)$. Его поведение (см. рис. 1) существенно зависит от воздействия

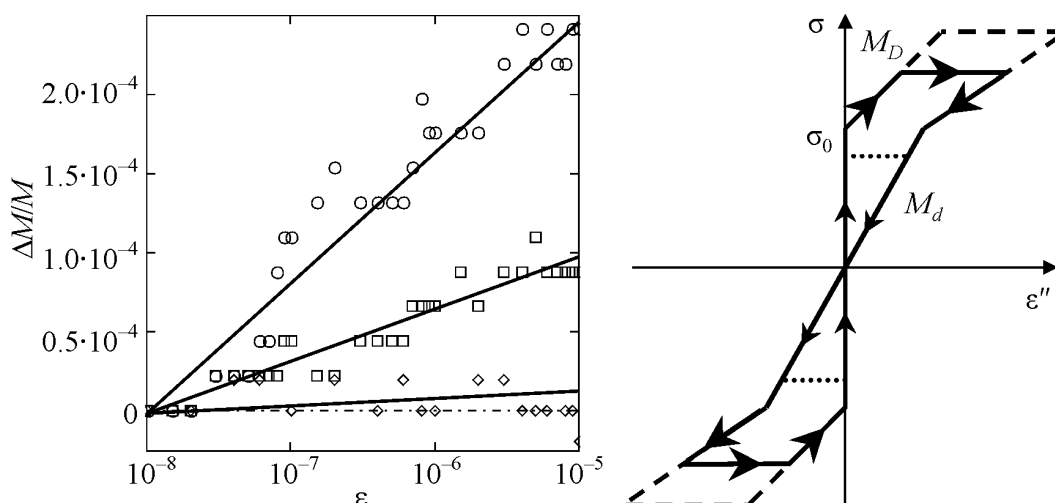


Рис. 1. Амплитудные зависимости дефекта модуля упругости в монокристалле (\diamond) и керамическом ZrO_2 , подвергнутом воздействию гидростатического давления $P = 0.1 \text{ MPa}$ (\circ) и $P = 300 \text{ MPa}$ (\square)

Рис. 2. Двойная трехпараметрическая петля гистерезиса

гидростатического давления, что приводит к уменьшению почти в четыре раза величины деформационного упрочнения при нагрузке M_D в образце, приготовленном с применением гидростатического обжатия, по сравнению с образцом, выполненным без обжатия.

Описание явлений, которые рассматриваются в рамках феноменологической модели двухсвязной трехпараметрической петли гистерезиса, предложенной авторами ранее [7], позволило оценить параметры состояния керамики: критическое сдвиговое напряжение σ_0 , деформационное упрочнение M_D при нагрузке и параметр M_d , характеризующий поведение материала при разгрузке (таблица). По форме петли гистерезиса, близкой к петле гистерезиса «флажкового» типа (рис. 2), можно сделать предположение о мартенситном характере фазовых превращений, индуцируемых циклическими колебаниями, как о возможном механизме микропластичности в изученном диапазоне температур и напряжений.

Таблица

Давление, МПа	$\sigma_0, 10^4 \text{ Pa}$	$M_d, 10^{14} \text{ Pa}$	$M_D, 10^{14} \text{ Pa}$
0.1	32.950	2.845	3.14
300	7.799	2.828	13.55

Исследования сопровождались рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализами и измерениями плотности образцов.

Выводы

1. В керамике на основе нанопорошков из диоксида циркония методом внутреннего трения обнаружена амплитудная зависимость дефекта модуля

упругости в области амплитудно-независимого внутреннего трения, которая не наблюдается в монокристалле тетрагонального диоксида циркония и не объясняется теорией Гранато–Люке.

2. Обнаружено влияние гидростатического давления на характер неупругих потерь в керамике из нанопорошков на основе диоксида циркония.

3. Исходя из анализа петли гистерезиса, имеющей форму флажкового типа, сделан вывод о том, что указанный эффект связан с мартенситными превращениями, индуцируемыми циклическими напряжениями.

4. Характер полученных экспериментальных зависимостей указывает на тенденцию приближения свойств керамики к свойствам монокристалла в результате воздействия гидростатического давления.

1. С.А. Головин, А. Пушкар, Д.М. Левин, Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металлических материалов, Металлургия, Москва (1987).
2. V.V. Tokiy, I.K. Nosolev, V.Ya. Platkov, Functional Materials **7**, № 1, 98 (2000).
3. V.Ya. Platkov, I.K. Nosolev, Chin. J. Met. Sci. Technol. **8**, № 3, 173 (1992).
4. I.W. Chen, Y.H. Chiao, Acta metall. **31**, 1627 (1983).
5. С.П. Нуканоров, Б.К. Кардашев, Упругость и дислокационная неупругость кристаллов, Наука, Москва (1985).
6. I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, N.P. Pilipenko, A.A. Dobrikov, 9th Cimat-World Ceramics Congress «Ceramics: Getting into the 2000's», Part A, P. Vincencini (ed.), Techna Srl. (1999), p. 305–312.
7. В.В. Токий, И.К. Носолев, Н.Г. Тарасенко, ФТВД **13**, № 4, 27 (2003).

I.K. Nosolev, V.V. Tokiy, G.V. Volkova, I.A. Danylenko, T.E. Konstantinova, V.A. Fomchenko

INFLUENCE OF ZIRCONIA-BASED NANOPOWDER REDUCTION BY HYDROSTATIC PRESSURE ON INELASTIC PROPERTIES OF CERAMICS

Influence of hydrostatic pressure treatment of nanocrystalline zirconia powder on inelastic properties of ceramics prepared from the powder has been investigated. Physical parameters of the ceramics, such as the critical shearing stress σ_0 , deformation hardening M_D under load, and parameter M_d characterizing the behavior of material under unloading have been determined. The experimental results are analysed within a phenomenological model of doubly connected hysteresis loop proposed by the authors recently.

Fig. 1. Amplitude dependences of the modulus of elasticity defect in single-crystalline (\diamond) and ceramic ZrO_2 influenced by hydrostatic pressure $P = 0.1$ MPa (\circ) and $P = 300$ MPa (\square)

Fig. 2. Double three-parameter hysteresis loop

PACS: 62.50.+p, 61.48.+c, 64.30.+t, 64.70.-p

В.В. Милявский¹, А.В. Уткин², К.В. Хищенко¹, В.В. Якушев², А.З. Жук¹,
В.Е. Фортов¹

УДАРНАЯ АДИАБАТА И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

¹Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН

ул. Ижорская, 13/19, г. Москва, 125412, Россия

E-mail: vlvn@ihed.ras.ru

²Институт проблем химической физики РАН

пр-т Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, 142432, Россия

Экспериментально исследована ударная сжимаемость фуллерена C₆₀ и проведены измерения скорости звука в нем в области давлений до $P \sim 50$ GPa. Результаты ударно-волновых измерений использованы при полуэмпирическом описании термодинамических свойств фуллерена C₆₀ и продуктов его превращений в широком диапазоне давлений и температур.

Ранее нами была экспериментально исследована ударная сжимаемость фуллерена C₆₀, а также проведено измерение скорости звука за фронтом ударных волн в этом веществе при давлениях до $P \sim 50$ GPa [1]. Образцы (цилиндрические таблетки диаметром 25 mm и толщиной 1.5–4 mm) были изготовлены путем прессования поликристаллического фуллерена с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой в гидростатической камере высокого давления и имели начальную плотность $\rho_{00} = 1.64 \pm 0.01$ g/cm³. Методика проведения эксперимента подробно изложена в работе [1]. Результаты измерений ударной сжимаемости фуллерена C₆₀ и скорости звука в ударно-сжатом фуллерене C₆₀ представлены на рис. 1 и 2 соответственно. На рис. 2 для сравнения также показаны экспериментальные значения [3–5] скорости звука за фронтом ударных волн в графите.

Данные, полученные при ударно-волновом нагружении, использованы для описания термодинамических свойств фуллерена в рамках полуэмпирической модели уравнения состояния. Согласно этой модели в качестве термодинамического потенциала вещества выбрана свободная энергия F , которая представляется в виде суммы двух слагаемых, определяющих упругую часть взаимодействия F_c при $T = 0$ и тепловой вклад атомов F_a :

$$F(V, T) = F_c(V) + F_d(V, T).$$

При температурах много меньше $\Delta_0/2k$ (k – постоянная Больцмана) влияние термического возбуждения электронной подсистемы на термодинамику фуллерена (который в исходном состоянии является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $\Delta_0 \approx 1.7$ eV [6]) пренебрежимо мало по сравнению с фононным вкладом в уравнение состояния и поэтому не учитывается.

Энергия на холодной кривой задается полиномом [7]:

$$F_c(V) = V_{0c} \left[a_m \left(\sigma_c^m / m - \sigma_c^l / l \right) + a_n \left(\sigma_c^n / n - \sigma_c^l / l \right) \right] + E_{\text{sub}},$$

обеспечивающим условие $P_c(V_{0c}) = -dF_c/dV = 0$, а также выбранное значение энергии сублимации $F_c = E_{\text{sub}}$ при $V \rightarrow \infty$. Для определения коэффициентов a_m , a_n и m требуется выполнение условий для свободной энергии, модуля объемного сжатия и его первой производной при $\sigma_c = 1$: $F_c(V_{0c}) = 0$, $B_c(V_{0c}) = -VdP_c/dV = B_{0c}$, $B'_c(V_{0c}) = dB_c/dP = B'_{0c}$. Значение V_{0c} рассчитывается с использованием результатов работы [8]. Параметры B_{0c} и B'_{0c} подбираются итерациями так, чтобы при нормальных условиях удовлетворялись значения изохорического модуля сжатия $B_S = -V(\partial P/\partial V)_S = B_{S0}$ и его производной по давлению $B'_S = B'_{S0}$, определенные по данным статических [9] и динамических [1] измерений.

Вклад тепловых возбуждений кристаллической решетки в свободную энергию задается следующим образом [2]:

$$F_a(V, T) = F_a^{\text{acst}}(V, T) + \sum_{\alpha=1}^{3(v-1)} F_{a\alpha}^{\text{opt}}(V, T),$$

$$F_a^{\text{acst}}(V, T) = \frac{RT}{v} \left[3 \ln \left(1 - \exp(-\theta^{\text{acst}}/T) \right) - D(\theta^{\text{acst}}/T) \right],$$

$$F_{a\alpha}^{\text{opt}}(V, T) = \frac{RT}{v} \ln \left(1 - \exp(-\theta_{\alpha}^{\text{opt}}/T) \right),$$

где R – газовая постоянная, v – число атомов в элементарной ячейке кристаллической решетки, D – дебаевская функция [10], θ^{acst} и $\theta_{\alpha}^{\text{opt}}$ – характеристические температуры соответственно акустических и оптических ветвей фононного спектра.

Результаты расчетов по построенному уравнению состояния приведены на рис. 1. Видно, что ударная адиабата фуллерена C_{60} и зависимость скорости звука в ударно-сжатом фуллерене от давления (рис. 2) имеют ряд особенностей, связанных с серией полиморфных фазовых превращений. При амплитуде ударной волны $P \sim 9$ ГПа наблюдается фазовое превращение, сопровождающееся резким увеличением скорости звука в ударно-сжатом веществе. Конечным продуктом данного превращения является аллотропная

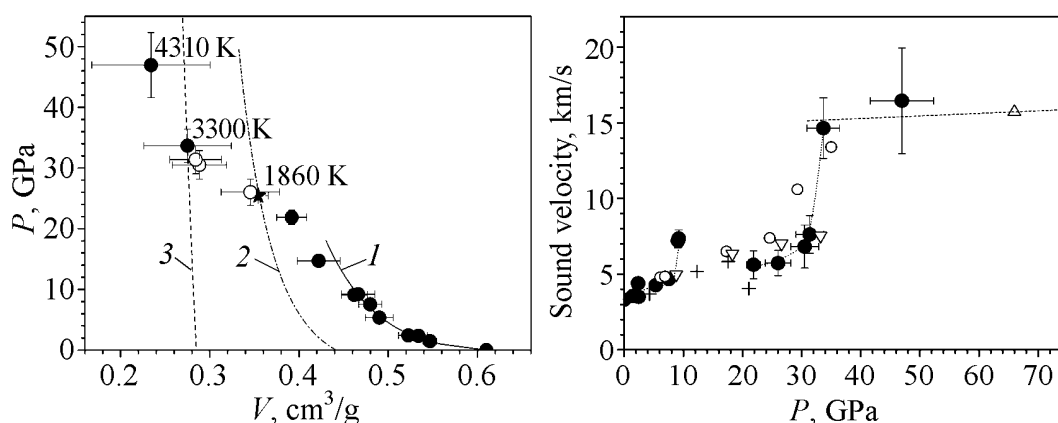


Рис. 1. Ударные адиабаты фуллерена C_{60} (1), графита (2) и алмаза (3) ($\rho_{00} = 1.64 \text{ g/cm}^3$). Сплошные линии – расчет по уравнениям состояния: 1 – настоящая работа, 2 и 3 – [2]; точки – экспериментальные данные для C_{60} [1] (\star и \circ – параметры первой и второй ударных волн «двухволновой» конфигурации). Около отдельных экспериментальных точек приведены соответствующие им расчетные значения температуры

Рис. 2. Экспериментальная зависимость эйлеровой скорости звука в ударно-сжатом материале от давления: \bullet – фуллерит C_{60} [1]; ∇ – синтетический графит ($\rho_{00} = 1.9 \text{ g/cm}^3$) [3]; \circ – синтетический графит АТJ ($\rho_{00} = 1.7 \text{ g/cm}^3$) [4]; $+$ – пиролитический графит ($\rho_{00} = 2.2 \text{ g/cm}^3$) [4]; Δ – пиролитический графит ($\rho_{00} = 2.2 \text{ g/cm}^3$) [5]

модификация углерода с достаточно высоким модулем объемного сжатия, по-видимому, двумерно-полимеризованная ромбоэдрическая фаза фуллерена C_{60} (плотность $\rho_0 = 1.9 \text{ g/cm}^3$, продольная скорость звука при нормальных условиях $C_L = 6.8\text{--}7.4 \text{ km/s}$ [11]).

В области давлений 9–22 GPa, как следует из падения скорости звука в ударно-сжатом материале, зафиксированного в окрестности давления $P \sim 22 \text{ GPa}$, происходит разрушение полимеризованной фазы фуллерена C_{60} с образованием, вероятней всего, графитоподобного углерода.

Скачок скорости звука в области давлений 25–33 GPa (рис. 2) связан с началом фазового превращения, завершающегося формированием фазы высокого давления – плотной аллотропной модификации углерода (возможно, кубического алмаза). В этом случае (как следует из рис. 1) ударная волна в области давлений $\sim 25 < P < \sim 33 \text{ GPa}$ должна терять устойчивость [12] и расщепляться на две независимые волны, следующие одна за другой. Так как в наших экспериментах [1] были зафиксированы особенности на фронте ударной волны, которые можно интерпретировать как расщепление ударной волны, экспериментальные данные по ударной сжимаемости фуллерена C_{60} в этом диапазоне давлений обрабатывали в предположении о существовании «двухволновой» конфигурации (см. рис. 1). Параметры первой и второй ударных волн рассчитывали по методике, аналогичной предложенной в работе [13]. На основании наших экспериментальных данных мы не можем однозначно утверждать, что исходной фазой превращения, зафиксированного в области давлений 25–33 GPa, является графит. Однако в пользу этого предположе-

ния говорит очень хорошее соответствие расчетной ударной адиабате графита (см. рис. 1) параметров первой ударной волны, относящейся к связанной с этим фазовым превращением «двухволновой» конфигурации. Аналогично, хорошее соответствие между скоростями звука в ударно-сжатых фуллерене и графите при высоких (выше области фазового превращения графита в алмаз) давлениях (рис. 2) свидетельствует в пользу того, что конечным продуктом данного превращения является алмаз.

При давлении за фронтом ударной волны свыше 33 GPa ход ударной адиабаты фуллерена C₆₀ определяется термодинамическими свойствами алмазоподобной фазы высокого давления.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 06-02-17464 и 04-02-16471).

1. *V.V. Milyavskiy, A.V. Utkin, A.Z. Zhuk, V.V. Yakushev, V.E. Fortov*, Diamond and Related Materials **14**, 1920 (2005).
2. *K.V. Khishchenko, V.E. Fortov, I.V. Lomonosov*, Int. J. of Thermophysics **26**, 479 (2005).
3. *A.З. Жук, А.В. Иванов, Г.И. Канель*, ТВТ **29**, 486 (1991).
4. *W.H. Gust*, Phys Rev. **B22**, 4744 (1980).
5. *J.W. Shaner, J.M. Brown, C.A. Swenson, R.G. McQueen*, J. Physique **C8**, 235 (1984).
6. *B. Sandquist*, Adv. Phys. **48**, 1 (1999).
7. *А.В. Бушман, Г.И. Канель, А.Л. Ну, В.Е. Форттов*, Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий, ОИХФ АН СССР, Черноголовка (1988).
8. *W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthevman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton*, Nature **353**, 147 (1991).
9. *T. Horikawa, T. Kinoshita, K. Suito, A. Onodera*, Solid State Commun. **114**, 121 (2000).
10. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Ч. 1, Наука, Москва (1995).
11. *V.M. Levin, V.D. Blank, V.M. Prokhorov, Ja.M. Soifer, N.P. Kobelev*, J. Phys. Chem. Solids **61**, 1017 (2000).
12. *Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер*, Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, Физматгиз, Москва (1963).
13. *D.J. Erskine, W.J. Nellis*, J. Appl. Phys. **71**, 4882 (1992).

V.V. Milyavskiy, A.V. Utkin, K.V. Khishchenko, V.V. Yakushev, A.Z. Zhuk, V.E. Fortov

HUGONIOT AND EQUATION OF STATE OF C₆₀ FULLERITE

Hugoniot of C₆₀ fullerite and sound velocity in shock-compressed fullerite were experimentally studied in the pressure range up to $P \sim 50$ GPa. The results of the shock-wave measurements were used for the semiempirical description of thermodynamic properties of C₆₀ and products of its transformations in a wide range of pressures and temperatures.

Fig. 1. Hugoniot of C_{60} fullerite (1), graphite (2) and diamond (3) ($\rho_{00} = 1.64 \text{ g/cm}^3$). Solid lines – calculations with use of equations of state: 1 – the present work, 2 and 3 – [2]; dots – experimental data for C_{60} [1] (\star и \circ – parameters of first and second shocks of «two-wave» configurations). The calculated values of temperature corresponding to some experimental points stand by them

Fig. 2. The experimental dependence of Euler sound velocity in shock-compressed specimens versus pressure: \bullet – C_{60} fullerite [1]; ∇ – synthetic graphite ($\rho_{00} = 1.9 \text{ g/cm}^3$) [3]; \circ – synthetic ATJ graphite ($\rho_{00} = 1.7 \text{ g/cm}^3$) [4]; $+$ – pyrolytic graphite ($\rho_{00} = 2.2 \text{ g/cm}^3$) [4]; Δ – pyrolytic graphite ($\rho_{00} = 2.2 \text{ g/cm}^3$) [5]

PASC: 81.40.–z

Д.В. Гундеров¹, В.Г. Пушин², Е.А. Прокофьев¹, А.В. Лукьянов¹,
А.В. Поляков¹, А.Н. Уксусников², Р.З. Валиев¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА TiNi, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

¹Институт физики перспективных материалов УГАТУ
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия
E-mail: dimagun@mail.rb.ru

²Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620219, Россия

Исследована микроструктура ультрамелкозернистого (УМЗ) TiNi в различных участках образца после испытаний на растяжение. Предположено, что большую пластичность в УМЗ-TiNi обеспечивают низкие модули Юнга и сдвига и возможность накопления в структуре сплава большей плотности дефектов, что обеспечивает длительное действие деформационного упрочнения.

Сплавы никелида титана широко применяются в технике и медицине как материалы с эффектом памяти формы [1]. Дополнительно улучшить свойства металлов и сплавов можно за счет формирования УМЗ-структуры путем интенсивной пластической деформации (ИПД) [2], в частности равноканального углового прессования (РКУП) [2]. Исследования показали, что метод РКУП позволяет формировать УМЗ-структуру и значительно улучшить свойства и сплавов TiNi [3]. Наряду с высокой прочностью, РКУП-сплавы TiNi при растяжении при комнатной температуре демонстрируют высокую (более 60%) пластичность и большую равномерную деформацию [3], что необычно для нанокристаллических (НК) и УМЗ-материалов [2,4]. Для некоторых материалов, полученных ИПД, уже показана возможность реализации сочетания высокой прочности и пластичности [5], но природа высокой пластичности УМЗ-сплавов TiNi, полученных РКУП, не исследовалась.

Исходным материалом служил сплав Ti_{49.4}Ni_{50.6}, полученный в Intrinsic Devices Inc, США. Закаленный от 800°C этот сплав имел температуру мартенситного превращения $M_s = 15^\circ\text{C}$ и при комнатной температуре находился

в аустенитном состоянии. Сплав подвергли РКУП при температуре 450°C с числом циклов $n = 8$ [3]. Испытания механических свойств на растяжение при комнатной температуре проводили на плоских образцах с базой $1 \times 0.25 \times 4.5$ mm, со скоростью растяжения $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Для построения истинных кривых напряжение–деформация принимали, что образец испытывает только равномерную деформацию, т.е. $\sigma = (P/S_0)(l/l_0)$, где P – усилие разрывной машины, S_0 – исходная площадь сечения, l_0 – исходная длина базы, l – длина базы в текущий момент растяжения. Были проведены также дополнительные испытания на образцах с рабочей частью $\varnothing 3 \times 15$ mm, размеры которой позволили вырезать фольги для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах JEM-100C, JEM-200CX.

Кривые растяжения сплава (рис. 1) можно разбить на четыре стадии: I – упругая деформация аустенита; II – фазовая мартенситная псевдотекучесть; III – деформация за счет остаточного деформационно-индуцированного мартенситного превращения [1,6]; IV – достижение предела дислокационной текучести σ_{ysl} в мартенсите. Напряжение σ_{ysl} РКУП-сплава (990 МПа) почти вдвое выше, чем в сплаве в обычном крупнозернистом (КЗ) состоянии. На стадии IV РКУП-сплава (как и КЗ-сплава) имеется участок равномерной деформации большой протяженности ($e = 0.2\text{--}0.55$).

В исходном КЗ-состоянии сплав $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ имел средний размер зерен D_{gr} около 30 μm , после РКУП D_{gr} составил 0.3 μm (рис. 2). После растяжения на участке однородной деформации значительного измельчения зерна не происходит, однако в зернах сформировалась очень высокая плотность дислокаций (рис. 3,а). Отсюда можно заключить, что в УМЗ-TiNi на стадии равномерной деформации основным механизмом деформации является скольжение дислокаций в B19'-мартенсите. На участке шейкообразования микроструктура сильно измельчилась, наблюдаются пакеты мартенситных нанодвойников толщиной около 20 nm.

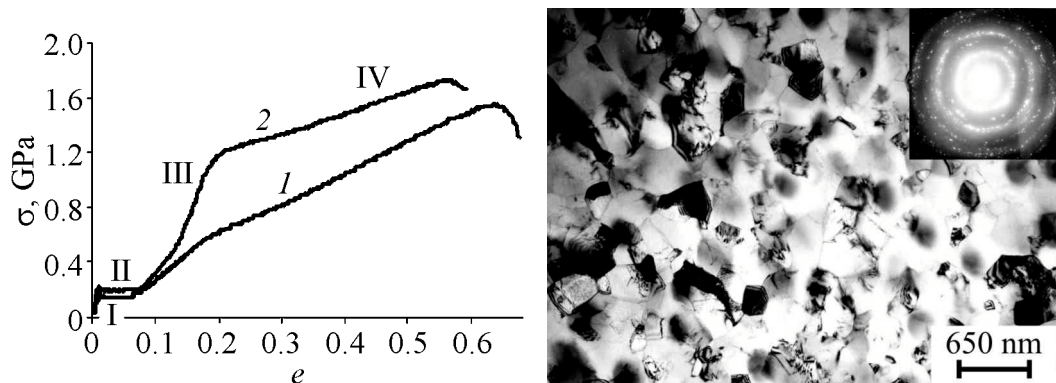


Рис. 1. Истинные кривые напряжение–деформация при растяжении крупнозернистого (кривая 1) и подвергнутого РКУП (кривая 2) сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$

Рис. 2. ПЭМ-изображение и электронограмма сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ после РКУП (поперечное сечение)

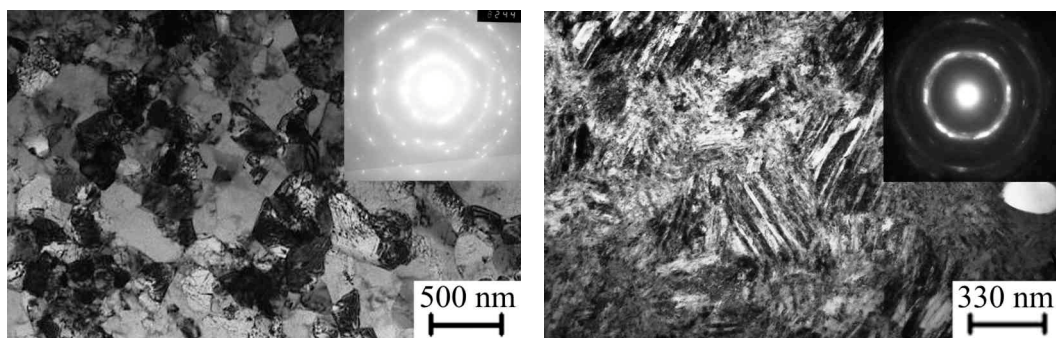


Рис. 3. Микроструктура РКУП-образца $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ после растяжения (поперечное сечение): *а* – участок однородной деформации, *б* – участок в области шейки

УМЗ-сплав TiNi показывает высокий предел дислокационной текучести ($\sigma_{\text{ysl}} \approx 990$ МПа), что связано с тем, что: а) TiNi – упорядоченный интерметаллид; б) скольжению дислокаций препятствуют двойники и границы кристаллов, сформировавшиеся в результате деформационно-индуцированного мартенситного перехода, предшествующего стадии дислокационного течения [6]; в) границы УМЗ-зерен являются эффективным препятствием для движения дислокаций [2]. Большая равномерная деформация УМЗ-материалов предполагает длительное действие механизмов деформационного упрочнения, препятствующих образованию шейки [7]. Сравнивая микроструктуры в области шейки в УМЗ- TiNi и в УМЗ- Ti [4], можно утверждать, что микроструктура TiNi на этой стадии деформации измельчается значительно сильнее, чем микроструктура УМЗ- Ti . Более того, при больших деформациях в сплавах TiNi происходит аморфизация [8], которая в чистых металлах не реализуется из-за процессов релаксации. Соответственно в сплавах TiNi при деформации может накапливаться значительно большая плотность дефектов, чем в чистых металлах, процессы упрочнения продолжают действовать при больших степенях деформации, и это препятствует шейкообразованию. Кроме того, модули упругости (E и G) сплавов TiNi (≈ 50 МПа) [1] заметно ниже, чем у чистых металлов, что облегчает зарождение, скольжение и размножение дислокаций и существенно повышает пластичность.

Таким образом, по результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы.

1. Необычной особенностью механического поведения УМЗ- TiNi в процессе растяжения при комнатной температуре является наличие протяженного участка однородной (до 55%) деформации.

2. Значительного дополнительного измельчения зерна УМЗ- TiNi при растяжении на участке однородной деформации не происходит, однако в зернах накапливается высокая плотность дислокаций и нанодвойников. Основным механизмом пластической деформации УМЗ- TiNi на этой стадии является скольжение дислокаций. Вблизи места разрыва доминирует микроструктура нанодвойников.

3. Высокую однородную деформацию в УМЗ-TiNi обеспечивают низкие модули упругости (Юнга и сдвига) и возможность накопления в структуре TiNi значительно большей плотности дефектов, чем в чистых металлах. Соответственно критическая плотность дефектов в РКУП-TiNi достигается при больших степенях деформации, деформационное упрочнение действует дольше, локализация пластической деформации наступает позже.

1. В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, Никелид титана, структура и свойства, Наука, Москва (1992).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
3. В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев, С.Д. Прокошкин, С.В. Добаткин, И.Б. Трубицына, И.Ю. Хмелевская, В.Г. Пушин, Р.З. Валиев, ФММ **100**, № 6, 91 (2005).
4. С.Ю. Миронов, Г.А. Салищев, М.М. Мышляев, ФММ **93**, № 4, 75 (2002).
5. R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, JMR **17**, № 1, 5 (2002).
6. В.Я. Ерофеев, Ю.И. Паскаль, ФММ **67**, 945 (1989).
7. E. Ma, JOM **58**, 49 (2006).
8. V.G. Pushin, D.V. Gunderov, N.I. Kourov, L.I. Yurchenko, E.A. Prokofiev, V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, R.Z. Valiev, Ultrafine grained materials III, TMS, Charlotte, NC, USA (2004), p. 481–486.

D.V. Gunderov, V.G. Pushin, E.A. Prokof'ev, A.V. Luk'yanov, A.V. Polyakov, A.N. Uksusnikov, R.Z. Valiev

INVESTIGATION OF THE NATURE OF HIGH STRENGTH AND PLASTICITY IN ULTRAFINE-GRAINED TiNi ALLOY PREPARED BY THE EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING METHOD

Microstructure of ultrafine-grained (UFG) TiNi in different parts of the sample subjected to tensile tests has been investigated. It is assumed that in the UFG-TiNi a higher plasticity is due to low Young's and shear moduli and high density of defects accumulated in the structure giving a longer action of strain hardening.

Fig. 1. Real stress-strain curves for coarse-grained $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ alloy in tension (curve 1) and after the ECPAP (curve 2)

Fig. 2. TEM-image and electron diffraction pattern of $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ alloy after the ECPAP (cross-section)

Fig. 3. Microstructure of the ECPAP $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ alloy after tension (cross-section): *a* – section of uniform deformation, *b* – section in the region of neck

PACS: 81.20.Sh

Г.С. Баронин¹, А.М. Столин², Ю.А. Ольхов³, К.В. Шапкин¹,
Д.В. Пугачев¹, А.Ю. Крутов¹, С.А. Иванов¹, Ю.В. Канищева¹

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АБС-СОПОЛИМЕРА ЖИДКО- И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ

¹Тамбовский государственный технический университет
ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
г. Черноголовка, Россия

³Институт проблем химической физики РАН
г. Черноголовка, Россия
E-mail: tmm-dm@nnn.tstu.ru

На основе сравнительного изучения молекулярно-релаксационных, структурных и физико-механических характеристик АБС-сополимера, полученного жидкофазной (ЖФЭ) и твердофазной (ТФЭ) экструзией, предложены общие закономерности формирования молекулярно-топологического строения и свойств аморфно-кристаллического полимера псевдосетчатого (ПС) строения в результате переработки в твердой фазе. Полученные экспериментальные результаты объясняются с позиций термомеханической спектроскопии (ТМС) и подтверждаются при изучении технологических процессов ТФЭ АБС-сополимера.

Твердофазные технологии переработки полимеров в изделия, основанные на развитии пластической деформации материала в условиях высокого гидростатического давления, являются технологиями будущего, так как относятся к энергосберегающим [1]. Твердофазная технология – это новый и перспективный метод переработки широкого класса материалов, в том числе полимеров [2]. Ее использование позволяет решить общую фундаментальную задачу по созданию новых композиционных материалов и изделий с улучшенными физико-механическими свойствами и широкой областью применения в промышленности.

Объектом исследования является сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС, ГОСТ 12851–87).

Для изучения молекулярно-топологического строения, релаксационных и структурных характеристик АБС-сополимера, полученного ТФЭ и ЖФЭ

(традиционный технологический метод), в работе используется ТМС, разработанная в Институте проблем химической физики РАН [3]. Экспериментальные исследования особенностей ТФЭ АБС-сополимера проводили на экспериментальной установке с ячейкой высокого давления, разработанной в Тамбовском государственном техническом университете [1], а также в лаборатории пластического деформирования ИСМАН РАН (г. Черноголовка) [4] на машине «Инстрон» при различных скоростях выдавливания в диапазоне $V = 2\text{--}200 \text{ mm/min}$. Оценку прочностных свойств в условиях напряжения среза образцов АБС, полученных ЖФЭ и ТФЭ, проводили на разрывной машине с использованием специального приспособления типа «вилка» при скорости перемещения подвижного зажима 50 mm/min . Внутренние ориентационные напряжения в экструдатах после ТФЭ АБС-сополимера определяли с помощью метода построения диаграмм изометрического нагрева. Исследования осуществляли на модернизированной экспериментальной установке [5]. Для регистрации сигнала использовали аналогово-цифровой преобразователь марки Е-270 с дальнейшей обработкой сигнала на ПЭВМ.

По результатам эксперимента ТФЭ АБС-сополимера выделен оптимальный диапазон изменения скоростей $50 < V < 200 \text{ mm/min}$, который соответствует устойчивому режиму выдавливания с гладкой поверхностью образцов. В областях скоростей $V < 5$ и $5 < V < 50 \text{ mm/min}$ наблюдается неустойчивый режим выдавливания с появлением на поверхности образцов чешуек и трещин. В настоящей работе обсуждаются различные механизмы неустойчивости ТФЭ-материала, которые связаны с особенностью протекания релаксационных процессов высокоэластической деформации, сопровождающих пластическое течение полимера.

В основу ТМС-метода положены два фундаментальных положения, характеризующих поведение макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле [3]. Первое положение – сегментальная релаксация макромолекул начинается и заканчивается строго в соответствии с закономерностями Вильямса–Ландела–Ферри и Каргина–Слонимского [6]. Оно предполагает последовательный в порядке увеличения молекулярной массы полимергомологов их переход в режим молекулярного течения в соответствии с уравнением

$$\lg M_i = \lg M_0 + A \frac{\Delta T}{(B + \Delta T)}, \quad (1)$$

где M_i и M_0 – молекулярные массы соответственно полимергомологов и сегмента Куна; ΔT – температурный интервал между температурами стеклования T_{gl} и текучести T_{yield} ; A и B – коэффициенты.

Второе положение заключается в том, что при ТМС в момент достижения полимергомологом T_{yield} в нагруженном полимере за счет распада физической сетки и скачкообразного снижения модуля материала E происходит

деформационный скачок, пропорциональный весовой доле этих гомологов в полимере.

В температурном диапазоне $\Delta T = T_{\text{yield}} - T_{\text{gl}}$ все макромолекулы полимера проходят состояние течения и сопутствующие ему деформационные скачки. Температура T_{yield} соответствует течению самого высокомолекулярного гомолога. Отмеченный выше принцип равновесности деформации в переходной области $T_{\text{gl}} - T_{\text{yield}}$ всех без исключения полимеров является основополагающим в теории метода ТМС [3].

На рис. 1 показаны термомеханические кривые (ТМК) АБС-сополимера, полученные ЖФЭ в двух режимах испытания образца: параллельно и перпендикулярно вектору ЖФЭ полимера. При анализе экспериментальных данных установлено, что АБС-сополимер в процессе переработки через стадию расплава лишь незначительно (не более 10%) изменяет свою степень изотропности. В таблице приведены молекулярно-релаксационные и структурные характеристики АБС-сополимера, полученного ЖФЭ и ТФЭ, из которых следует практически неизменная степень изотропности АБС-сополимера после ЖФЭ. При этом при ЖФЭ полимера лишь на 10% меняется суммарная степень кристалличности в зависимости от направления испытания образца. Существенных изменений не обнаружено в измеренных непосредственно и рассчитанных молекулярно-релаксационных и структурных количественных характеристиках. Не меняется и характер ММР в межузловых цепях матричного блока сополимера после ЖФЭ. Некоторые изменения наблюдаются в значениях, усредненных по блокам молекулярных масс. Общий вывод из сравнительного анализа сополимера АБС однозначен – при ЖФЭ в нем практически полностью сохраняется изотропный характер не только общей топологической структуры, но и молекулярно-релаксационных характеристик. При анализе ТМК АБС-сополимера и его

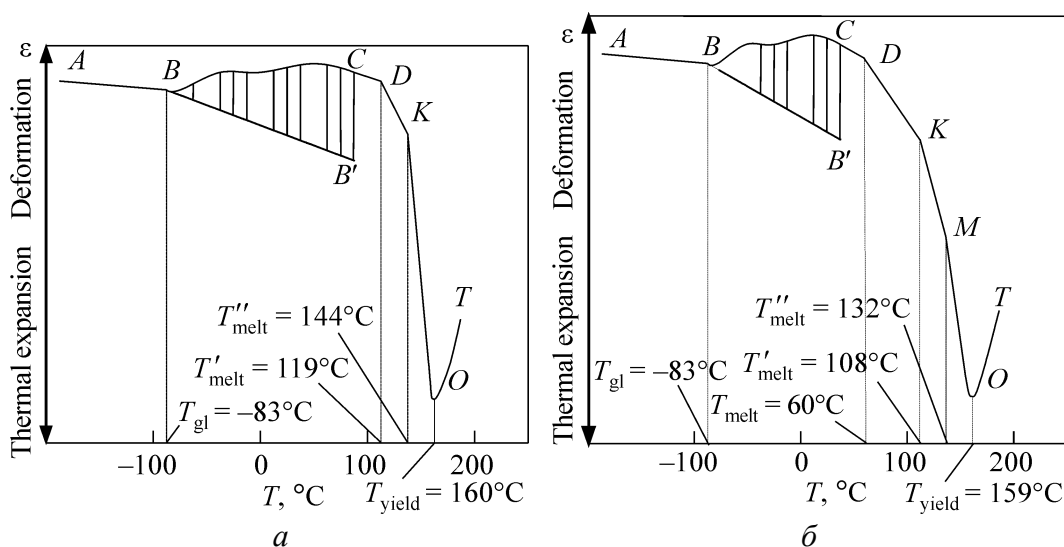


Рис. 1. ТМК АБС-сополимера, полученного ЖФЭ при $T_{\text{extr}} = 463\text{--}483\text{ К}$ в режимах испытания образца параллельно (а) и перпендикулярно (б) вектору ЖФЭ

молекулярно-релаксационных характеристик установлены температурные интервалы трех основных состояний полимера – стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего, необходимых для выбора оптимальных температурных режимов ТФЭ, а также обнаружено наличие кристаллической фазы двух-трех модификаций в зависимости от направления испытания.

Методом ТМС в работе определены молекулярные массы всех межузельных гомологов M_i , подсчитаны среднечисленные $M_{av,n}$ и средневесовые $M_{av,w}$ молекулярные массы аморфного блок-матрицы, кластерного блок-узла разветвления (таблица) АБС-сополимера после ЖФЭ и ТФЭ при различных скоростях выдавливания. Отношением $M_{av,w}/M_{av,n}$ определены коэффициенты полидисперсности K в каждом отдельном блоке полимера. Анализ термомеханического поведения АБС-сополимера в области температур $T_{gl} - T_{yield}$ дает основание однозначно утверждать, что данный высокотемпературный блок полимера имеет ПС-строение, в котором основную объемную долю полимера составляют межузельные цепи ($\phi_a = 0.58-0.59$) ЖФЭ-АБС. Каркасными узлами в структуре блока являются наиболее прочные с точки зрения межцепного взаимодействия ПС-кластеры или кристаллические структуры различного строения и модификации.

Таблица

Молекулярно-релаксационные и количественные характеристики сополимера АБС после ЖФЭ и ТФЭ для направлений испытаний параллельно (перпендикулярно) ориентации векторов*

Характеристики АБС	АБС после ЖФЭ	АБС после ТФЭ	
		Скорость выдавливания, mm/min	
		2	100
Аморфный блок-матрица			
$T_{gl}, ^\circ\text{C}$	−83(−83)	−60(−86)	0(−88)
$M_{av.n} \cdot 10^{-3}$	64.5(73.9)	143.2(21.4)	297.9(40.5)
$M_{av.w} \cdot 10^{-3}$	113.6(120.2)	214.1(35.0)	390.0(69.6)
K	1.76(1.63)	1.50(1.63)	1.31(1.72)
φ_a	0.69(0.79)	0.23(0.08)	0.47(0.16)
Кристаллический блок-1			
$T_{melt}, ^\circ\text{C}$	119(108)	−(53)	−(66)
$M_{cr}(M_{cl}) \cdot 10^{-3}$	35.5(31.6)	−(10.0)	−(12.6)
$\varphi_{cr}(\varphi_{cl})$	0.11(0.10)	0.0(0.15)	0.0(0.12)
Кристаллический блок-2			
$T_{cl}(T_{melt}), ^\circ\text{C}$	144(132)	63(82)	75(92)
$M_{cl}(M_{lcl}) \cdot 10^{-3}$	63.1(63.1)	70.8(100.0)	35.4(63.1)
$\varphi_{cr}(\varphi_{lcl})$	0.20(0.11)	0.77(0.77)	0.53(0.72)
Усредненная по блокам масса АБС			
$M_n \cdot 10^{-3}$	58.9(64.1)	80.1(37.8)	60.4(40.2)
$M_w \cdot 10^{-3}$	94.9(105.0)	103.8(81.3)	202.0(58.1)
K	1.6(1.6)	1.3(2.2)	3.4(1.4)

* В скобках приведены обозначения характеристик и их величины для направления испытания перпендикулярно ориентации векторов.

Результаты исследований молекулярно-топологических, релаксационных и структурных характеристик АБС-сополимера после ТФЭ при различных скоростях выдавливания показали, что ТФЭ полимера приводит к полной трансформации структуры из изотропной в анизотропную с коренным изменением ММР ЖФЭ АБС, его степени кристалличности и других количественных характеристик структуры. Из таблицы следует, что величина средневесовой молекулярной массы аморфного блока резко возрастает со скоростью ТФЭ при испытании образца вдоль ориентации и так же сильно уменьшается при взаимно перпендикулярном направлении векторов ТМА и выдавливания в режиме ТФЭ. Это свидетельствует о существенной ориентации полимера вдоль направления ТФЭ. При этом снижение коэффициента полидисперсности K аморфного блока при ТМА в обоих направлениях говорит о том, что наиболее подвижные низкомолекулярные фрагменты цепей покидают зону аморфного состояния, переходя в кристаллическую область структуры. Последнее подтверждается еще и тем фактом, что T_{gl} сополимера АБС заметно повышается с увеличением скорости выдавливания при соосной ориентации векторов ТМА и ТФЭ, в отличие от случая ТМА при перпендикулярном направлении соответствующих векторов.

В итоге степень кристалличности АБС-сополимера возрастает с 20–30 wt.% после ЖФЭ до 84–92 wt.% после ТФЭ. При этом заметно уменьшается плотность упаковки цепей в обеих кристаллических модификациях (блоках), снижаются температура начала плавления T_{melt} и T'_{melt} (более чем на 40°C) и скорость плавления, хотя молекулярная масса закристаллизованных цепей не претерпевает существенных изменений.

Увеличение доли кластерного блок-узла разветвления и кристаллического блока-2 с $\phi_{cl} = 0.11–0.13$ в АБС после ЖФЭ до $\phi_{cl} = 0.72–0.77$ в полимере после ТФЭ за счет механодеструкции высокомолекулярных фрагментов и перехода наиболее подвижных молекулярных цепей аморфного блока в кристаллический блок свидетельствует о процессах ориентационной кристаллизации при обработке полимера в твердой фазе.

Важно подчеркнуть, что указанные процессы трансформации топологической и, по-видимому, надмолекулярной структур полимера зависят от скорости деформирования материала в режиме ТФЭ, т.е. имеют релаксационную природу. Невысокая (2 mm/min) скорость выдавливания материала при ТФЭ за счет уменьшения доли аморфного блока обеспечивает развитие процессов ориентационной кристаллизации ($\phi_{cl} = 0.77$) на большую глубину в сравнении с процессами, протекающими при $V = 100$ mm/min. С повышением скорости ТФЭ отмечено проявление процессов механодеструкции, приводящих к увеличению молекулярной массы полимера. Отмеченные закономерности должны учитываться при выборе скоростей приложения нагрузки в режиме ТФЭ и в других технологических процессах обработки АБС давлением в твердой фазе.

При освоении новой твердофазной технологии получения полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками важнейшим технологическим параметром, наряду со скоростью приложения нагрузки, является температура переработки материала в твердой фазе, в случае ТФЭ – T_{extr} .

В работах [1,2] оптимальная температура переработки в твердой фазе полимеров находится из соотношения Бойера [7]:

для аморфно-кристаллических полимеров

$$T_{\text{extr}} = (0.75 \pm 0.15)T_{\text{melt}}; \quad (2)$$

для стеклообразных

$$T_{\text{extr}} = (0.75 \pm 0.15)T_{\text{gl}}. \quad (3)$$

В случае АБС-сополимера такой оптимальной температурой является $T_{\text{extr}} = 358\text{--}359$ К. Для сравнения процесс ТФЭ проводили и при температуре окружающей среды $T_{\text{extr}} = 295$ К.

При оценке физико-механических показателей в условиях напряжений среза образцов АБС-сополимера после ТФЭ по сравнению с образцами, полученными ЖФЭ, наблюдается резкое (в 2–2.5 раза) повышение прочностных характеристик материала в направлении, перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ, которое связано с изменением молекулярно-топологической структуры и структурных характеристик АБС-сополимера после обработки в твердой фазе.

Из полученных экспериментальных данных следует, что наибольшее повышение прочности в условиях среза наблюдается после ТФЭ при оптимальной $T_{\text{extr}} = 359$ К по сравнению с ТФЭ при $T_{\text{extr}} = 295$ К. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что процессы трансформации структуры и ориентационной кристаллизации АБС-сополимера при ТФЭ протекают наиболее эффективно и на большую глубину при $T_{\text{extr}} = 359$ К.

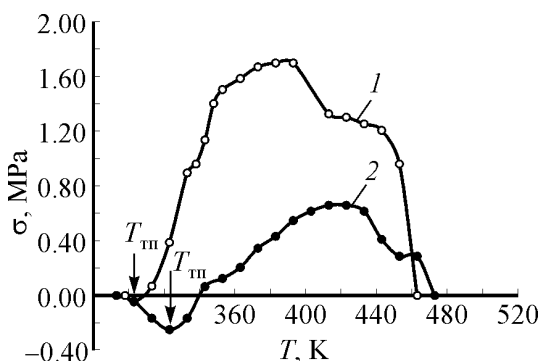


Рис. 2. Диаграммы изометрического нагрева образцов АБС-сополимера после ТФЭ при $\lambda_{\text{extr}} = 2.07$ и температурах $T_{\text{extr}} = 295$ (1) и 359 К (2)

Аналогичные качественные закономерности отмечены при изучении усадочных явлений в АБС-сополимере при оценке уровня внутренних остаточных напряжений и величины деформационной теплостойкости материала после ТФЭ (рис. 2). Из рис. 2 следует, что при ТФЭ и $T_{\text{extr}} = 359$ К уровень остаточных напряжений в образцах АБС-сополимера снижается более чем в 2.5 раза, а температура деформационной теплостойкости материала

ла $T_{\text{тп}}$ повышается на 20°C по сравнению с образцами, полученными ТФЭ при $T_{\text{extr}} = 295 \text{ K}$.

Выводы

1. Методом ТМС проведено сравнительное исследование молекулярно-топологического строения АБС-сополимера после ЖФЭ и ТФЭ с различной скоростью приложения нагрузки на материал в режиме капиллярной экструзии. В обоих способах переработки АБС-сополимера в материале обнаружена топологически трехблочная аморфно-кристаллическая структура ПС-строения. В каждом блоке определены их молекулярно-релаксационные и структурные количественные характеристики.

2. Показано, что изотропный характер молекулярно-топологического строения сополимера с двумя кристаллическими модификациями после его ЖФЭ трансформируется в анизотропную после ТФЭ.

3. Независимо от скорости ТФЭ в сополимере резко возрастает степень кристалличности (от 20–30 wt.% после ЖФЭ до 84–92 wt.% после ТФЭ), более чем на 40°C снижается T_{melt} за счет снижения плотности упаковки кристаллического блока при неизменной молекулярной массе кристаллического блока.

4. С повышением скорости ТФЭ проявляются процессы механодеструкции с последующей рекомбинацией макрорадикалов, приводящей к увеличению молекулярной массы.

5. С позиций ТМС проанализированы структурно-механические свойства АБС-сополимера после ЖФЭ и ТФЭ. Показано существенное (в 2–2.5 раза) повышение прочности АБС-сополимера в условиях срезающих напряжений в зависимости от температуры ТФЭ.

6. Проанализирована важнейшая роль температуры получения полимерных материалов и изделий из них с позиций решения фундаментальной задачи твердофазной технологии – получения полимерных материалов и изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Из соотношения Бойера предложена оптимальная температура переработки АБС-сополимера в режиме ТФЭ.

7. Экспериментальными исследованиями структурно-механических свойств АБС-композитов показано, что переработкой сополимера при оптимальной температуре $T_{\text{extr}} = 359 \text{ K}$ в режиме ТФЭ достигаются минимальный уровень остаточных напряжений, достаточная теплостойкость и повышенные прочностные показатели по сравнению с АБС после ТФЭ при $T_{\text{extr}} = 295 \text{ K}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» 2006–2008 гг. Код проекта: РНП 2.2.1.1.5355.

1. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько, Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы, Машиностроение, Москва (2002).
2. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, П.С. Беляев, Переработка полимеров в твердой фазе: Учебное пособие, Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов (2005).
3. Ю.А. Ольхов, С.Р. Аллаяров, Термомеханическая спектроскопия – новая комплексная диагностика молекулярно-топологического строения политетрафторэтилена, Изд-во ИПХФ РАН, Черноголовка (2002).
4. Л.С. Стельмах, А.М. Столин, в кн.: Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса, А.П. Мержанов (ред.), Территория, Черноголовка (2003).
5. Ю.М. Радько, Ю.В. Минкин, М.Л. Кербер, М.С. Акутин, Заводская лаборатория № 7, 669 (1980).
6. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Иностранная литература, Москва (1963).
7. Переходы и релаксационные явления в полимерах, А.Я. Малкина (ред.), Мир, Москва (1968).

G.S. Baronin, A.M. Stolin, Yu.A. Olkhov, K.V. Shapkin, D.V. Pugachev, A.Yu. Krutov, S.A. Ivanov, Y.V. Kanitsheva

MOLECULAR-RELAXATIONAL AND STRUCTURAL-MECHANICAL COMPARISON CHARACTERISTICS FOR ABS-COPOLYMER OBTAINED THROUGH LIQUID- AND SOLID-PHASE EXTRUSION

General rules for the formation of molecular-topological structure and properties of amorphous-crystalline polymer with pseudogrid (PG) structure resulted from the solid phase processing have been put forward. The research is based upon the comparison studies of molecular-relaxational, structural as well as physical and mechanical characteristics of ABS-copolymer, obtained in the course of liquid-solid phase extrusion (LPE) and solid-phase extrusion (SPE). The experimental data thus obtained can be interpreted in the context of thermomechanical spectroscopy and are confirmed in the processing investigation of SPE of ABS copolymer.

Fig. 1. Thermomechanical curves of ABS-copolymer obtained through liquid-phase extrusion at $T_{extr} = 463\text{--}483\text{ K}$ in test direction parallel (*a*) and perpendicular (*b*) to LPE vector

Fig. 2. Diagrams of isometrical heating of ABS-copolymer samples after SPE for $\lambda_{extr} = 2.07$ and $T_{extr} = 295\text{ K}$ (1) and 359 K (2)

PACS: 61.50.Ks

В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ СПЛАВОВ $Mn_{1+x}Sb$ ($0 \leq x \leq 1.0$) ПОСЛЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: Goncharov@ifftp.bas-net.by

Исследовано влияние высокого давления и температуры ($P = 8$ GPa, $T = 2300$ K) на кристаллоструктурное состояние сплавов $Mn_{1+x}Sb$ ($0 \leq x \leq 1.0$). Обнаружено, что термобарическое воздействие расширяет область однофазности сплавов $Mn_{1+x}Sb$ с гексагональной структурой до состава $Mn_{1.5}Sb$. В сплавах с $x > 0.5$ после термобарической обработки реализуется двухфазное состояние – гексагональная и кубическая фазы.

В последнее время в связи с развитием техники высоких давлений значительно увеличилось количество как новых соединений, полученных под воздействием высокого давления и температуры, так и материалов, которые при термобарической обработке существенно изменяют свои свойства. Хорошим примером этому является система Mn–Sb, в которой кроме соединений MnSb и Mn₂Sb [1] вследствие термобарической обработки прибавилось еще два соединения: MnSb₂ [2] и Mn₃Sb [3,4]. В то же время не ослабевают интерес и к исследованиям влияния высокого давления и температуры на соединения MnSb [5], Mn₂Sb [6] и сплавы на их основе [7].

Соединение MnSb представляет особый интерес, поскольку обладает широкой областью однофазности при изменении легирования, что позволяет рассматривать сплавы $Mn_{1+x}Sb$ (до $x \leq 0.3$) как фазу переменного состава с физическими свойствами, изменяющимися в широких пределах в зависимости от концентрации и внешних воздействий [8]. Однако практически во всех работах, посвященных исследованию указанных сплавов после термобарической обработки, авторы ограничиваются узкой областью составов, близких к MnSb. Между тем, несомненно, интересным является вопрос о границе области однофазности со стороны большего содержания марганца после термобарической обработки сплавов и их структурном состоянии. В настоящей работе было исследовано кристаллоструктурное состояние спла-

вов Mn_{1+x}Sb ($0 \leq x \leq 1.0$), как полученных при нормальном давлении, так и подвергнутых воздействию высокого давления и температуры.

Исходные поликристаллические сплавы Mn_{1+x}Sb ($0 \leq x \leq 1.0$) получали методом прямого сплавления порошков исходных компонентов в однозонной печи сопротивления в алундовых тиглях, помещенных в вакуумированные до 10^{-3} mm Hg кварцевые ампулы. Температуру в печи постепенно повышали до 1350 К с промежуточной выдержкой в течение 4 h при 1200 К. При температуре 1350 К ампулы выдерживались еще 4 h с последующей закалкой в холодную воду.

Термобарическую обработку образцов проводили с использованием аппаратуры, подробно описанной в [4]. В настоящей работе образцы подвергали воздействию квазигидростатического давления 8 GPa в течение 5 min при температуре 2300 К с последующей закалкой.

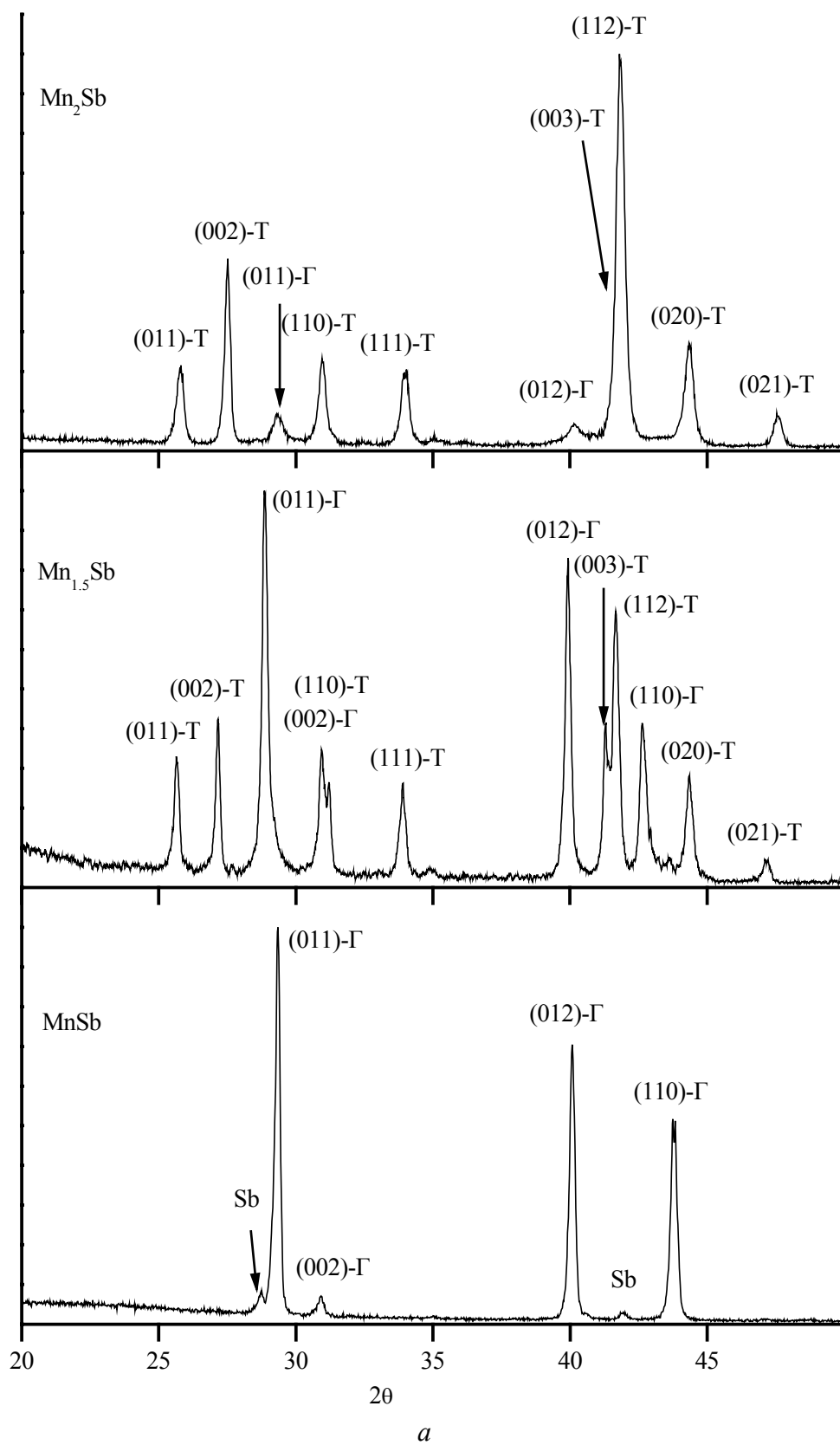
Рентгенографический анализ проводили с использованием программы FullProf [9] по данным, полученным при комнатной температуре и нормальном давлении на порошковом автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с применением $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения, монохроматизированного плоским графитовым монохроматором на отраженном пучке, в интервале углов $2\theta = 20\text{--}90^\circ$ с шагом 0.02° и экспозицией 5 s.

Определенные рентгенографически параметры кристаллической решетки различных кристаллоструктурных фаз в сплавах Mn_{1+x}Sb ($0 \leq x \leq 1.0$), полученных при нормальном давлении и после их термобарической обработки, представлены в таблице.

Таблица

**Параметры кристаллической решетки сосуществующих фаз
сплавов Mn_{1+x}Sb ($0 \leq x \leq 1.0$)**

Значение x	Образец						
	исходный				после P – T -обработки		
	Фаза с параметрами, Å						
	гексагональная		тетрагональная		гексагональная		кубическая
	a	c	a	c	a	c	a
0.0	4.138	5.781	–	–	4.212	5.704	–
0.1	4.169	5.774	–	–	4.226	5.696	–
0.2	4.203	5.733	–	–	4.221	5.694	–
0.3	4.237	5.714	–	–	4.223	5.689	–
0.4	4.239	5.719	4.079	6.554	4.228	5.683	–
0.5	4.238	5.722	4.082	6.551	4.279	5.671	–
0.6	4.241	5.716	4.078	6.547	4.291	5.665	4.003
0.7	4.236	5.721	4.080	6.549	4.308	5.636	4.002
0.8	4.228	5.725	4.083	6.548	4.327	5.625	4.006
0.9	4.192	5.748	4.077	6.553	4.322	5.631	4.001
1.0	4.145	5.782	4.082	6.551	4.325	5.619	4.004



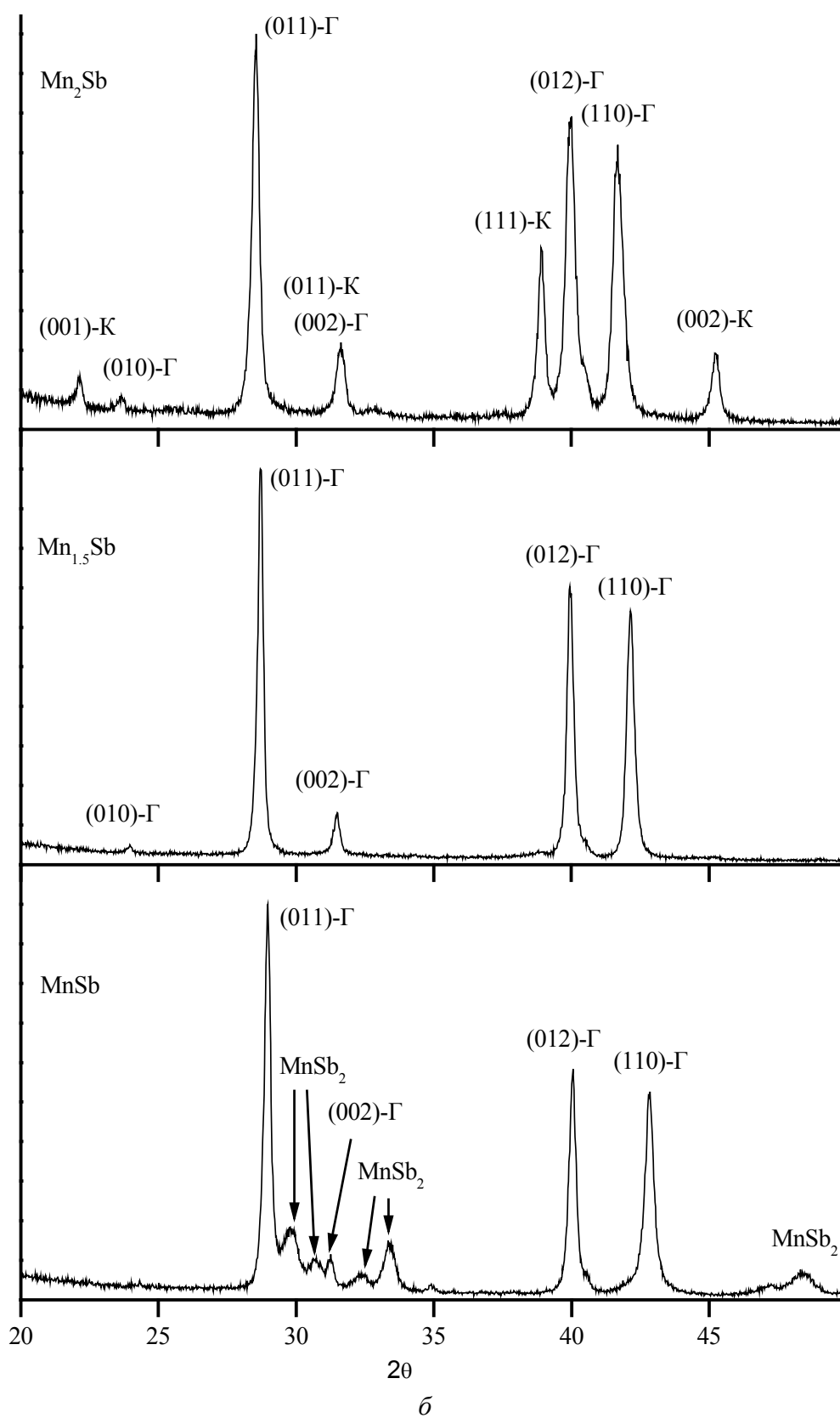


Рис. 1. Рентгенограммы сплавов MnSb , $\text{Mn}_{1.5}\text{Sb}$, Mn_2Sb : a – исходных, b – после термобарической обработки

Рентгенофазовый анализ исходных образцов показал, что однофазные образцы с гексагональной кристаллической структурой образуются до состава $\text{Mn}_{1.3}\text{Sb}$. При этом в образце MnSb присутствует незначительное количество сурьмы, что соответствует выводам о невозможности существования соединения MnSb строго эквиатомного состава [10]. Как видно из таблицы, параметры решетки изменяются практически линейно, при этом параметр a увеличивается, а параметр c – уменьшается. При дальнейшем повышении содержания марганца в образцах появляется тетрагональная фаза Mn_2Sb , количество которой увеличивается с ростом содержания марганца при одновременном уменьшении количества гексагональной фазы. Параметры решетки обеих фаз при этом остаются практически неизменными, что свидетельствует в пользу постоянства их составов. Однако, начиная с состава $\text{Mn}_{1.8}\text{Sb}$, параметр a гексагональной фазы уменьшается, а параметр c – увеличивается. Образец состава Mn_2Sb представляет собой соединение Mn_2Sb с тетрагональной кристаллической структурой с параметрами решетки $a = 4.08 \text{ \AA}$, $c = 6.55 \text{ \AA}$ и незначительным количеством примесной гексагональной фазы со значениями параметров решетки, как у MnSb .

На рис. 1 представлены рентгенограммы некоторых сплавов системы Mn_{1+x}Sb ($0 \leq x \leq 1.0$), полученных при нормальных условиях синтеза (а) и после их термобарической обработки (б).

Из рентгенограмм следует, что воздействие на исходные образцы высокого давления и температуры расширяет область однофазности сплавов с гексагональной кристаллической структурой до состава $\text{Mn}_{1.5}\text{Sb}$ включительно. Однако на рентгенограммах образцов составов с $x \leq 0.2$ в интервале углов $2\theta \sim 30\text{--}35^\circ$ присутствует несколько слабых дополнительных рефлексов. Последние проиндцированы как рефлексы фазы MnSb_2 , имеющей орторомбическую структуру с параметрами ячейки $a = 6.03 \text{ \AA}$, $b = 6.88 \text{ \AA}$, $c = 3.31 \text{ \AA}$. Количество этой фазы в образце MnSb составляет, по нашим оценкам, не более 10%. При этом параметры решетки гексагональной фазы сплавов указанных составов соответствуют составу $\text{Mn}_{1.3}\text{Sb}$.

Термобарическая обработка образцов составов с $x > 0.5$ приводит к трансформации их структурного состояния. В образцах наряду с гексагональной появляется кубическая фаза Mn_3Sb , количество которой увеличивается при приближении концентрации марганца к $x = 1.0$. При этом параметр кристаллической решетки кубической фазы практически не изменяется, что дает основание считать ее состав постоянным (Mn_3Sb).

Подвергнутый термобарической обработке образец соединения Mn_2Sb находится в двухфазном кристаллическом состоянии и включает гексагональную и кубическую фазы. Такой же результат был получен нами ранее из нейтронографических исследований [6]. Следовательно, термобарическая обработка сплавов с $x > 0.5$ реализует в них двухфазное (гексагональная и кубическая фазы высокого давления) кристаллоструктурное состояние, аналогичное возникающему при термобарической обработке соединения

Mn₂Sb. Отметим, что полученные результаты свидетельствуют о высокой кристаллохимической устойчивости MnSb по сравнению с Mn₂Sb, что проявляется в их различном поведении при термобарической обработке.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект Ф05К-052).

1. *М. Хансен, К. Андерко*, Структуры двойных сплавов, Т. 2, Металлургиздат, Москва (1962).
2. *Н. Takizawa, М. Shimada, Y. Sato, T. Endo*, Materials Letters **18**, 11 (1993).
3. *T. Yamashita, Н. Takizawa, T. Sasaki, K. Uheda, T. Endo*, J. All. Comp. **348**, 220 (2003).
4. *В.С. Гончаров, В.М. Рыжковский*, Неорган. материалы **41**, 5, 1 (2005).
5. *Н.П. Гражданкина, И.В. Медведева, Ю.С. Берсенов*, ЖЭТФ **71**, 820 (1976).
6. *В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, С.Е. Кичанов, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко*, Труды Межд. научн. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск (2005), т. 1, с. 120.
7. *Н.П. Гражданкина, И.В. Медведева*, ФММ **55**, 96 (1983).
8. *I. Teramoto, A.M.J.G. Van Run*, J. Phys. Chem. Solids **29**, 347 (1968).
9. *J. Rodriguez-Cravajal*, Physica **B192**, 55 (1993).
10. *В.Г. Ванярко, Н.А. Мощалкова, В.М. Гунченко, Н.В. Фадеева*, Неорган. материалы **24**, 900 (1988).

V.M. Ryzhkovskii, V.S. Goncharov

STRUCTURE STATE OF Mn_{1+x}Sb (0 ≤ x ≤ 1.0) ALLOYS AFTER THERMOBARIC TREATMENT

An influence of high pressure and temperature ($P = 8$ GPa, $T = 2300$ K) on the structure state of Mn_{1+x}Sb ($0 \leq x \leq 1.0$) alloys has been studied. Thermobaric effect is found to enlarge the single-phase region of hexagonal Mn_{1+x}Sb alloys up to Mn_{1.5}Sb composition. In alloys with $x > 0.5$ after thermobaric treatment the two-phase (hexagonal and cubic) state is realized.

Fig. 1. XRD spectra of MnSb, Mn_{1.5}Sb, Mn₂Sb alloys: *a* – initial, *b* – after thermobaric treatment

PACS: 62.50.+p, 61.48.+c, 64.70.-p

С.Н. Соколов, В.В. Милявский, Т.И. Бородина, Д.М. Жерноклетов,
А.З. Жук

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{70} ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ

Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН
ул. Ижорская, 13/19, г. Москва, 125412, Россия
E-mail: vlvn@ihed.ras.ru

Выполнено экспериментальное исследование ударно-иницированных фазовых превращений фуллерена C_{70} с гексагональной плотноупакованной (HCP) структурой. Установлено, что в условиях ступенчатого ударно-волнового сжатия фуллерен C_{70} испытывает серию полиморфных фазовых превращений. Кристаллическая модификация фуллерена C_{70} с HCP-структурой стабильна вплоть до давления 8 GPa. В области давлений 9–23.5 GPa фиксируется фазовое превращение HCP-структуры в гранецентрированную кубическую (FCC), глубина которого увеличивается с ростом ударного давления. При дальнейшем повышении ударного давления происходит разрушение молекул фуллерена C_{70} с образованием графитоподобного углерода.

Введение

По сравнению с фуллереном C_{60} фазовые превращения фуллерена C_{70} при высоких давлениях на настоящий момент изучены значительно хуже [1]. При нормальных условиях фуллерен C_{70} в зависимости от способа получения существует в виде молекулярного кристалла с FCC-, HCP- или ромбоэдрической (R) структурой [1].

Области термической стабильности различных кристаллических модификаций фуллерена C_{70} при низком ($P \leq 10^5$ Pa) давлении были установлены в работах [2–4]. Было показано, что моноклинная структура стабильна при температурах ниже ~ 280 K, ромбоэдрическая – в диапазоне 280–345 K и FCC – выше ~ 345 K.

Фазовые превращения фуллерена C_{70} при высоких давлениях ранее исследовались в диапазоне давлений до ~ 12.5 GPa с помощью алмазных наковален и камер высокого давления различной конструкции [5–11]. Фазовая диаграмма фуллерена C_{70} (рассматриваемого как индивидуальное молекулярное соединение, а не как одна из аллотропных модификаций углерода), построенная на основании экспериментов [2–8] (см. также обзор [1]), приведена на рис. 1.

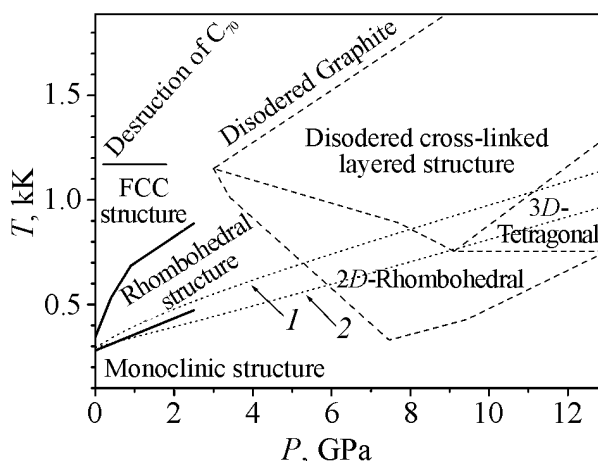


Рис. 1. Фазовая диаграмма фуллерена C_{70} , построенная в соответствии с результатами работ [1–8]: — — фазовые границы; - - - - границы областей термодинамических параметров синтеза некоторых полимеризованных структур, полученных на основе фуллерена C_{70} [10,11]; ··· — ударные адиабаты: 1 — пористого графита [12], 2 — фуллерена C_{60} [13] с исходными плотностями 1.64 g/cm^3

Необходимо отметить, что имеющиеся экспериментальные данные, касающиеся положения границ областей термодинамической стабильности различных кристаллических модификаций фуллерена C_{70} , в ряде случаев противоречат друг другу [1].

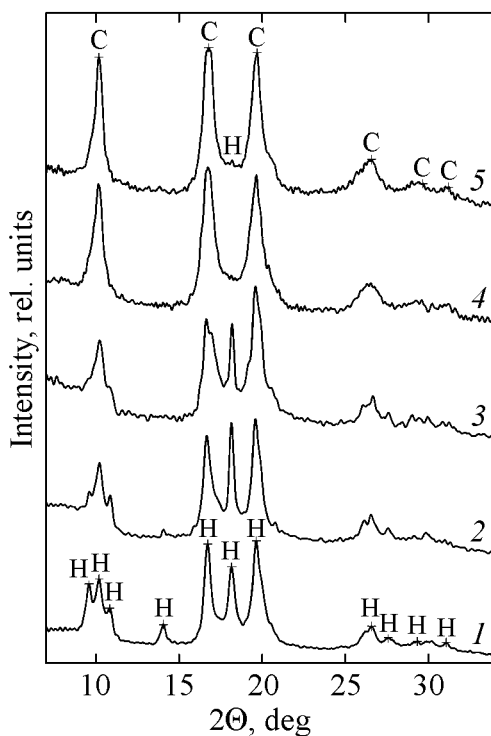


Рис. 2. Рентгенограммы ($\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение) исходного образца (1) и материала, сохраненного после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} до давлений, GPa: 2 — 8, 3 — 9, 4 — 14, 5 — 19. Дифракционные пики соответствуют кристаллическим фазам фуллерена C_{70} : H — HCP; C — FCC

При статическом сжатии фуллерена C_{70} в условиях повышенной температуры (и, в ряде случаев, сдвиговых напряжений) имеет место серия специфических структурных превращений, связанных со сближением молекул C_{70} и образованием между ними ковалентных связей (полимеризацией) [9–11]. Термодинамические параметры синтеза некоторых полимеризованных структур, полученных на основе фуллерена C_{70} , также приведены на рис. 1.

Ранее нами была выполнена серия экспериментов по исследованию фазовых превращений фуллерена C_{70} при ударно-волновом нагружении в диапазоне давлений до 52 GPa [14]. В качестве исходного материала использовали фуллерен C_{70} полифазного состава (смесь HCP и R кристаллических модификаций C_{70}). В данной работе приводятся результаты экспериментов по ударно-волновому нагружению фуллерена C_{70} монофазного (HCP) состава в диапазоне давлений 8–19 GPa.

Постановка эксперимента

Исходный поликристаллический фуллерен C_{70} (~ 99.5%) был изготовлен в Институте металлоорганической химии РАН (Н. Новгород). Рентгенофазовый анализ показал, что материал содержит только НСР-фазу фуллерена C_{70} с параметрами решетки $a = 1.068$ и $c = 1.737$ nm (рис. 2).

Порошок фуллерена C_{70} запрессовывали между двумя медными пробками в стальную ампулу сохранения. Плотность образцов составляла 1.64 g/cm^3 . Образцы имели толщину 0.3–0.4 mm и диаметр 15 mm. Максимальные ударные давления достигались в течение нескольких циркуляций волн в образце (ступенчатое ударно-волновое сжатие) и достигали 8, 9, 14 и 19 GPa. Более подробно постановка эксперимента описана в работе [14].

Результаты экспериментов

Результаты микроструктурных исследований материала, сохраненного после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} , представлены в таблице и на рис. 2. В материале, сохраненном после ударно-волнового нагружения фуллерена до давления 8 GPa, доминирующей кристаллической фазой являлся C_{70} с НСР-структурой, имеющий параметры кристаллической решетки $a = 1.065$ nm, $c = 1.734$ nm, $c/a = 1.63$. Согласно литературным данным такая величина c/a характерна для «идеальной» гексагональной структуры C_{70} . Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) этой фазы составлял 25–30 nm.

Таблица

Фазовый состав исходных образцов и материала, сохраненного после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} (vol.% от кристаллической части материала)

Ударное давление, GPa	НСР	FCC	R	НСР	FCC	НСР ₂
	[14]			настоящая работа		
Исходный фазовый состав	47	0	53	100	0	0
8	—	—	—	88	0	12
9	27	73	0	40	60	0
14	16	84	0	15	85	0
19	12	88	0	11	89	0
23.5	0	5	0	—	—	—

Вторая кристаллическая фаза C_{70} , зафиксированная в материале (в дальнейшем изложении – НСР₂) также имела гексагональную структуру. Параметры кристаллической решетки НСР₂: $a = 1.017$ nm, $c = 1.861$ nm ($c/a = 1.83$). Считается, что данной фазе соответствует дефектная НСР-структура [2]. НСР₂ занимала около 12% объема кристаллической части образца. Помимо кристаллических фаз, в сохраненном материале присутствовало в небольшом количестве рентгеноаморфное вещество (вероятно, мономолекулярный фуллерен C_{70}).

Кристаллическая часть материала, сохраненного после нагружения фуллерена до давления 9 GPa, включала две фазы (см. таблицу). Одна из них имела FCC-структуру с параметром решетки $a = 1.502$ nm. У второй фазы с НСР-структурой $a = 1.062$ nm, $c = 1.732$ nm ($c/a = 1.63$). Размер ОКР у FCC-фазы составлял 15–20 nm, у НСР-фазы – около 30 nm. Сохраненный материал также содержал небольшое количество мономолекулярной составляющей C_{70} .

В материале, сохраненном после нагружения фуллерена до давлений 14 и 19 GPa доминирует фаза с FCC-структурой (см. таблицу). Размер ОКР составляет соответственно 13 и 14 nm, а параметр кристаллической решетки кубического C_{70} – в обоих случаях $a = 1.501 \pm 0.001$ nm. В исследованных образцах также присутствует фаза C_{70} с НСР-структурой. По сравнению с исходным фуллереном C_{70} в сохраненном материале величина c/a у НСР-фазы несколько выше, размер ОКР превышает 100 nm (в исходном эта величина составляла ~ 30 nm). Таким образом, сохранившаяся часть гексагональной фазы в процессе экспериментов подверглась рекристаллизации.

Выводы

Сравнивая результаты, полученные в данной работе, с опубликованными в [14] (см. таблицу), можно сделать заключение, что во всем исследованном диапазоне давлений результаты ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} с различным исходным фазовым составом качественно совпадают. Кристаллическая модификация фуллерена C_{70} с НСР-структурой в условиях ступенчатого ударно-волнового нагружения стабильна вплоть до давления 8 GPa. В области давлений 9–23.5 GPa фиксируется фазовое превращение НСР \rightarrow FCC, глубина которого увеличивается по мере роста интенсивности нагружения: в образцах, сохраненных после ударно-волнового нагружения C_{70} до давления 23.5 GPa, наблюдается лишь кристаллическая модификация фуллерена C_{70} с FCC-структурой (~ 5 vol.%) При дальнейшем повышении ударного давления происходит полное разрушение молекул фуллерена C_{70} с образованием графитоподобного углерода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №07-02-00625).

1. B. Sundqvist, Adv. Phys. **48**, 1 (1999).
2. M.A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer, P. Bennema, J.I. de Boer, S. van Smaalen, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, S. Muto, J. van Landuyt, Chem. Phys. **166**, 287 (1992).
3. G.B.M. Vaughan, P.A. Heiney, D.E. Cox, J.E. Fisher, A.R. McGhie, A.L. Smith, R.M. Strongin, M.A. Cichy, A.B. Smith III, Chem. Phys. **178**, 599 (1993).
4. E. Grivei, B. Nysten, M. Cassart, J-P. Issi, C. Fabre, A. Rassat, Phys. Rev. **B47**, 1705 (1993).

5. H. Kawamura, Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, T. Kikegawa, O. Shimomura, K. Aoki, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1675 (1993).
6. A. Ludin, A. Soldatov, B. Sundqvist, *Europhys. Lett.* **30**, 469 (1995).
7. H. Kawamura, M. Kobayashi, Y. Akahama, H. Shinohara, H. Sat, Y. Saito, *Solid State Commun.* **83**, 563 (1992).
8. C.S. Sundar, P.Ch. Sahu, V.S. Sastry, G.V.N. Rao, V. Sridharan, M. Premila, A. Bharathi, Y. Hariharan, T.S. Radhakrishnan, D.V.S. Muthu, A.K. Sood, *Phys. Rev.* **B53**, 8180 (1996).
9. Y. Iwasa, T. Furudate, T. Fukawa, T. Ozaki, T. Mitani, T. Yagi, T. Arima, *Appl. Phys.* **A64**, 251 (1997).
10. V.D. Blank, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, S.G. Buga, V.N. Denisov, B.N. Mavrin, A.N. Ivlev, S.N. Sulyanov, N.A. Lvova, *Phys. Lett.* **A248**, 415 (1998).
11. V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy, O.M. Zhigalina, *Carbon* **38**, 2051 (2000).
12. K.V. Khishchenko, V.E. Fortov, I.V. Lomonosov, *Int. J. of Thermophysics* **26**, 479 (2005).
13. K.V. Khishchenko, V.V. Milyavskiy, A.V. Utkin, V.V. Yakushev, A.Z. Zhuk, V.E. Fortov, *Diamond and Related Materials* **16**, 1204 (2007).
14. V.V. Milyavskiy, T.I. Borodina, S.N. Sokolov, A.Z. Zhuk, *Diamond and Related Materials* **14**, 1924 (2005).

S.N. Sokolov, V.V. Milyavskiy, T.I. Borodina, D.M. Zhernokletov, A.Z. Zhuk

PHASE TRANSITIONS OF C₇₀ FULLERITE UNDER SHOCK-WAVE LOADING

Shock-induced phase transitions of C₇₀ fullerite with hexagonal close-packed (HCP) structure were experimentally studied. It was found that C₇₀ fullerite undergoes a series of polymorphic phase transitions in conditions of step-like shock-wave compression. HCP structure of C₇₀ fullerite remained practically unchanged at shock pressure of 8 GPa. Shock-induced transformation of HCP structure into face centered cubic (FCC) structure was fixed at pressures in the range 9 to 23.5 GPa. Depth of this transformation was increasing with growth of shock pressure. With further growth of shock pressure the destruction of C₇₀ molecules occurs. This destruction is accompanied by the formation of graphite-like carbon.

Fig. 1. Phase diagram of fullerite C₇₀ constructed on the basis of works [1–8]: — – phase boundaries; ——— – boundaries of areas of thermodynamic parameters of synthesis for some polymerized C₇₀ structures [10,11]; – the Hugoniot; 1 – porous graphite [12], 2 – fullerite C₆₀ (1.64 g/cm³) [13]

Fig. 2. X-ray scans (Cu K_α-radiation) of the starting specimen (1) and materials recovered after shock-wave loading of C₇₀ fullerite up to the pressures, GPa: 2 – 8, 3 – 9, 4 – 14, 5 – 19. Diffraction peaks correspond to crystalline phases of C₇₀ fullerite: H – HCP; C – FCC

PACS: 07.35.+k, 68.18.Jk, 73.50.Lw

О.В. Савина, А.Н. Бабушкин, А.Р. Динисламов

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия
E-mail: savina_olga@rambler.ru

Изучено влияние высоких (5–50 GPa) давлений на термоэлектрические свойства свинца непосредственно при обработке высокими давлениями и выявлены вероятные фазовые превращения. Исследованы зависимости термоэдс свинца от давления и времени при комнатной температуре. Обнаружено, что в свинце существуют вероятные структурные превращения в области давлений ~ 11 и ~ 30 GPa.

Известно, что пластические деформации оказывают существенное влияние на кинетику и особенности фазовых превращений под давлением.

Цель работы – исследование влияния высоких (5–50 GPa) давлений на термоэлектрические свойства свинца непосредственно при обработке высокими давлениями и выявление вероятных фазовых превращений. Термоэдс является структурно-чувствительной характеристикой, поэтому ее изучение позволяет выявить не только вероятные структурные превращения, но и зависимость этих превращений от времени.

Свинец кристаллизуется в ГЦК-фазу при нормальных условиях. Признаки перехода к новой фазе при $P = 13$ GPa [1,2] обнаружены более сорока лет назад, новую структуру определили как гексагонально-плотнупакованную (ГПУ). Свинец исследован также при давлениях $P > 50$ GPa, обнаружено наличие фазового перехода ГПУ–ОЦК при давлениях $P \sim 87$ GPa [3,4].

Измерения проводили при комнатной температуре в камере высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус–плоскость», изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов «карбонадо» [5]. Исследования выполнены на образцах свинца толщиной 0.5 mm.

Первоначально было обнаружено, что после обработки давлением термоэдс свинца не возвращается к исходному значению. Поэтому дальнейшие исследования проводили по следующей схеме. Измерив термоэдс при $P \sim 0$, увеличивали давление до некоторого значения и вновь измеряли термоэдс. Затем снижали нагрузку до $P \sim 0$ и снова измеряли термоэдс. Предельные

значения давления для каждого цикла последовательно увеличивали (или снижали) на 0.5–2 GPa. Было обнаружено, что при $P \sim 20$ GPa (рис. 1,а) значение термоэдс не меняется. При последующем повышении давления до $P \sim 30$ GPa (рис. 1,б,в) термоэдс увеличивается на $\sim 20\%$ (что лежит вне пределов экспериментальной погрешности). Аналогичное поведение термоэдс наблюдали и при повышении давления до $P \sim 45$ GPa (рис. 1,д,е), но при этом характер необратимых изменений был иным. Увеличение нагрузки до $P \sim 20$ GPa не влияет на термоэдс. При последующем повышении давления термоэдс резко возрастает и меняет знак при 27–30 GPa. Повышение и снижение нагрузки в интервале 30–45 GPa не влияет на термоэдс. При снижении давления до 27–30 GPa термоэдс вновь меняет знак на противоположный и возвращается к исходному значению.

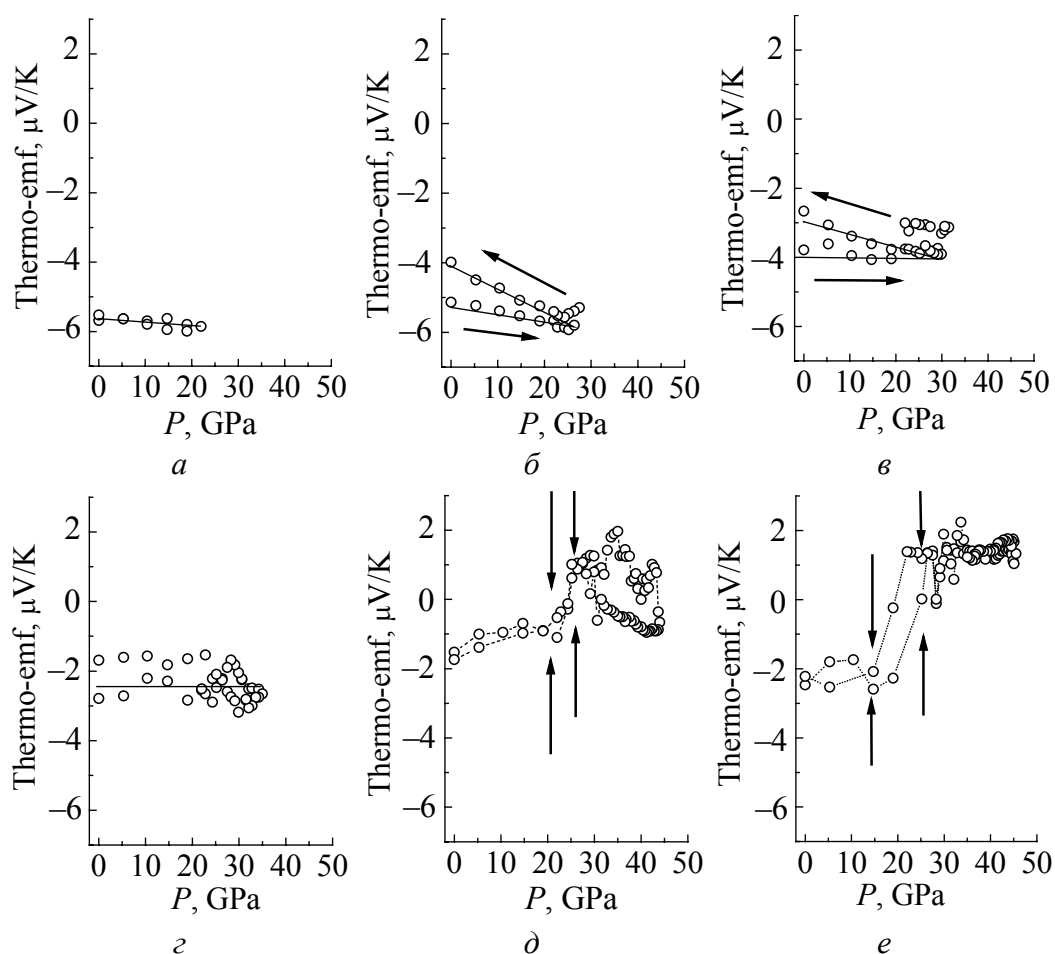


Рис. 1. Барические зависимости термоэдс свинца

Заметим, что изменения, происходящие в свинце при пластической деформации, зависят от времени. Релаксационные процессы термоэдс хорошо описываются (коэффициент корреляции ~ 0.95) экспоненциальной зависимостью (рис. 2) вида

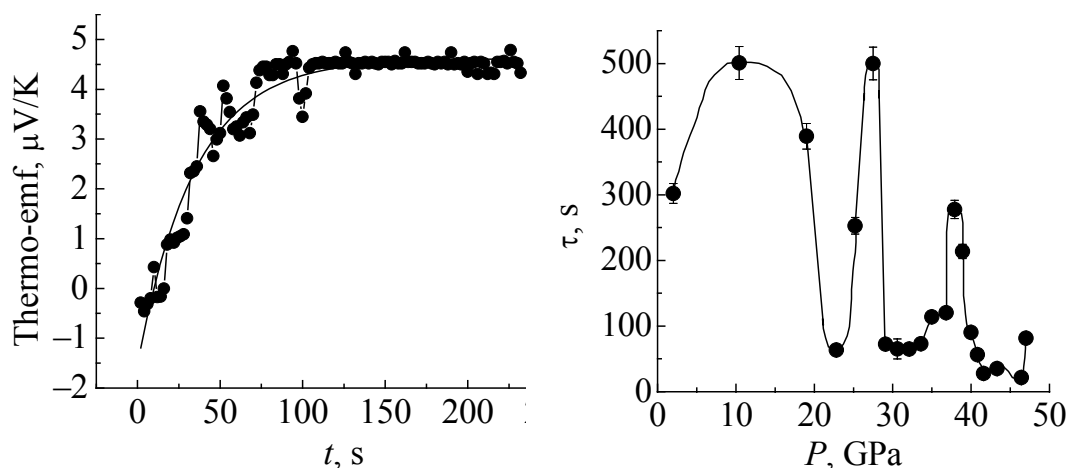


Рис. 2. Пример зависимости термоэдс от времени при давлении 39 GPa

Рис. 3. Барическая зависимость времени релаксации термоэдс

$$S = S_0 + A \exp(-t/\tau),$$

где t – время, τ – время релаксации.

При обработке и анализе зависимостей термоэдс от времени обнаружили, что в области давлений порядка 11, 28 и 37 GPa (рис. 3) времена релаксации возрастают в несколько раз. Данные по времени релаксации коррелируют с полученными результатами по барическим зависимостям термоэдс.

В интервале давлений 0–100 GPa было обнаружено наличие фазовых превращений при 13 и 87 GPa [1–4]. Наши исследования показали, что вероятные структурные превращения в свинце существуют также в области давлений 30 GPa. Это может быть связано с тем, что изменения, протекающие в свинце при $P \sim 30$ GPa, происходят на микроуровне. Их можно обнаружить с помощью измерения термоэдс.

Эксперименты показали, что измерение термоэдс при сверхвысоких давлениях позволяет изучать модификацию металлов и сплавов непосредственно во время пластического деформирования. Это создает возможность исследования влияния высоких пластических деформаций не только на возникновение новых структурных состояний, но и на динамику этих превращений.

1. T. Takahashi, H.K. Mao, W.A. Bassett, Science **165**, 1352 (1969).
2. A.S. Balchan, H.G. Drickamer, Rev. Sci. Instrum. **32**, 308 (1961).
3. A.Y. Liu, A. Garcia, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B43**, 1795 (1990).
4. Y.K. Yohra, A.L. Ruoff, Phys. Rev. **B42**, 8651 (1990).
5. L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakuv, High Temperatures–High Pressures **6**, 499 (1974).

O.V. Savina, A.N. Babushkin, A.R. Dinislamov

EFFECT OF HIGH PRESSURES ON THERMOELECTRIC PROPERTIES OF LEAD

Effect of high (5–50 GPa) pressures on thermoelectric properties of lead during high-pressure treatment has been studied and probable phase transformations have been revealed. Room-temperature dependences of lead thermo-emf on pressure and time have been investigated. It has been determined that in lead there exist probable structural transformations in regions of ~ 11 and ~ 30 GPa.

Fig. 1. Pressure dependences of lead thermo-emf

Fig. 2. An example of the time dependence of thermo-emf for a pressure of 39 GPa

Fig. 3. Pressure dependence of thermo-emf relaxation time

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев¹, И.К. Камилов¹, Р.К. Арсланов¹, У.З. Залибеков¹,
В.М. Новоторцев², С.Ф. Маренкин², С.А. Варнавский²

БАРИЧЕСКИЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ
КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В ФЕРРОМАГНИТНОМ
ПОЛУПРОВОДНИКЕ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$

¹Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: a.mollaev@mail.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский пр-т, 31, г. Москва, 119991, Россия
E-mail: csq@mail.ru

При атмосферном давлении измерены температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H в диапазоне температур 77–400 К. Определена энергия ионизации мелкого акцепторного уровня E_a . Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. При гидростатических давлениях до 5 GPa и $T = 300$ К измерены удельное электросопротивление и коэффициент Холла в образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ ($x = 0-0.19$). При $P = 3.2$ GPa соединение CdGeP_2 диссоциирует с образованием фаз CdP_2 и Ge . Введение марганца упрочняет кристаллическую структуру CdGeP_2 . Для образца $\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$ характерен обратимый фазовый переход при $P = 3.5$ GPa.

Введение

Изучение новых функциональных магнитных материалов для спинтроники входит в число важнейших направлений современной техники полупроводников. Настоящая работа является продолжением цикла исследований новых магнитных полупроводниковых материалов на базе тройных полупроводников $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$, которые являются кристаллохимическими аналогами соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

В работах [1,2] были обнаружены и изучены структурные фазовые переходы при высоком гидростатическом давлении в магнитном полупроводнике $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ с различным x . Увеличение процентного содержания марганца в этом соединении сдвигает положение фазового перехода на шкале высоких давлений в сторону низких. Измерены температурные зависимости

удельного электросопротивления, коэффициента Холла и термоэдс ($T = 77\text{--}410\text{ K}$), из которых были определены некоторые зонные параметры соединения.

CdGeP_2 привлекает внимание высокой фоточувствительностью и в обычных условиях имеет тетрагональную структуру типа халькопирита GaFeS_2 . Фазовые равновесия в CdGeP_2 изучены методом закалки до $P \sim 9\text{ GPa}$ и $T = 1200^\circ\text{C}$. При $P = 5\text{--}7\text{ GPa}$ и температуре $T > 700^\circ\text{C}$ CdGeP_2 разлагается на $\text{Cd}_3\text{P}_2 + \text{GeP} + \text{P}$ (черный). При $P > 7\text{ GPa}$ и $T = 500\text{--}1200^\circ\text{C}$ фаза I разлагается на $\text{Cd} + \text{GeP}_2$ (структура GeP_2 не определена).

Однако до последнего времени марганец как потенциальный член твердого раствора CdGeP_2 не рассматривался [3]. Ранее [4] малые концентрации марганца как легирующей примеси не показали каких-либо примечательных магнитных и других свойств. В настоящий момент ведутся исследования, направленные на поиск и определение электромагнитных и других свойств.

Представлялось интересным продолжить изучение на базовом образце CdGeP_2 и на образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ с различным процентным содержанием марганца.

2. Методика и техника эксперимента

Для получения объекта исследования – поликристаллического дифосфида германия–кадмия, легированного марганцем, использовали монокристаллический дифосфид кадмия, приготовленный специально для данной работы, марганец, двукратно сублимированный (чистота 99.99%), германий и фосфор (особо чистые). Состав шихты в основном соответствовал гипотетическому разрезу $\text{CdGeP}_2\text{--MnP}_2$. Загрузку общим весом 45–50 г помещали в кварцевую ампулу, покрытую внутри пленкой пиролитического углерода, которую откачивали до 10^{-2} Pa , нагревали (с промежуточной выдержкой при 450°C) до температуры, превышающей точку плавления CdGeP_2 ($\sim 800^\circ\text{C}$), с последующим закаливанием при температуре 0°C для получения образцов с максимальным содержанием марганца. Концентрация Mn составляла 4.5 и 2.0 wt.% от взятой навески. Соответствующие атомные доли Mn (x), рассчитанные в предположении, что марганец в основном замещает кадмий [3] по схеме $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$, составляли 0.19 и 0.09. Содержание Mn в кристаллах определяли методом атомной абсорбции. Данные химического анализа по содержанию марганца хорошо соответствовали исходному составу образцов. Намагниченность измеряли вибрационным магнитометром и сквидом, восприимчивость – методом Фарадея с электромагнитной компенсацией, электросопротивление – четырехзондовым методом.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-1 (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр) в интервале углов $2\theta = 10\text{--}90^\circ$. Дифрактограммы образцов CdGeP_2 , $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$, $\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$, снятые до приложения давления, представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, все пики на

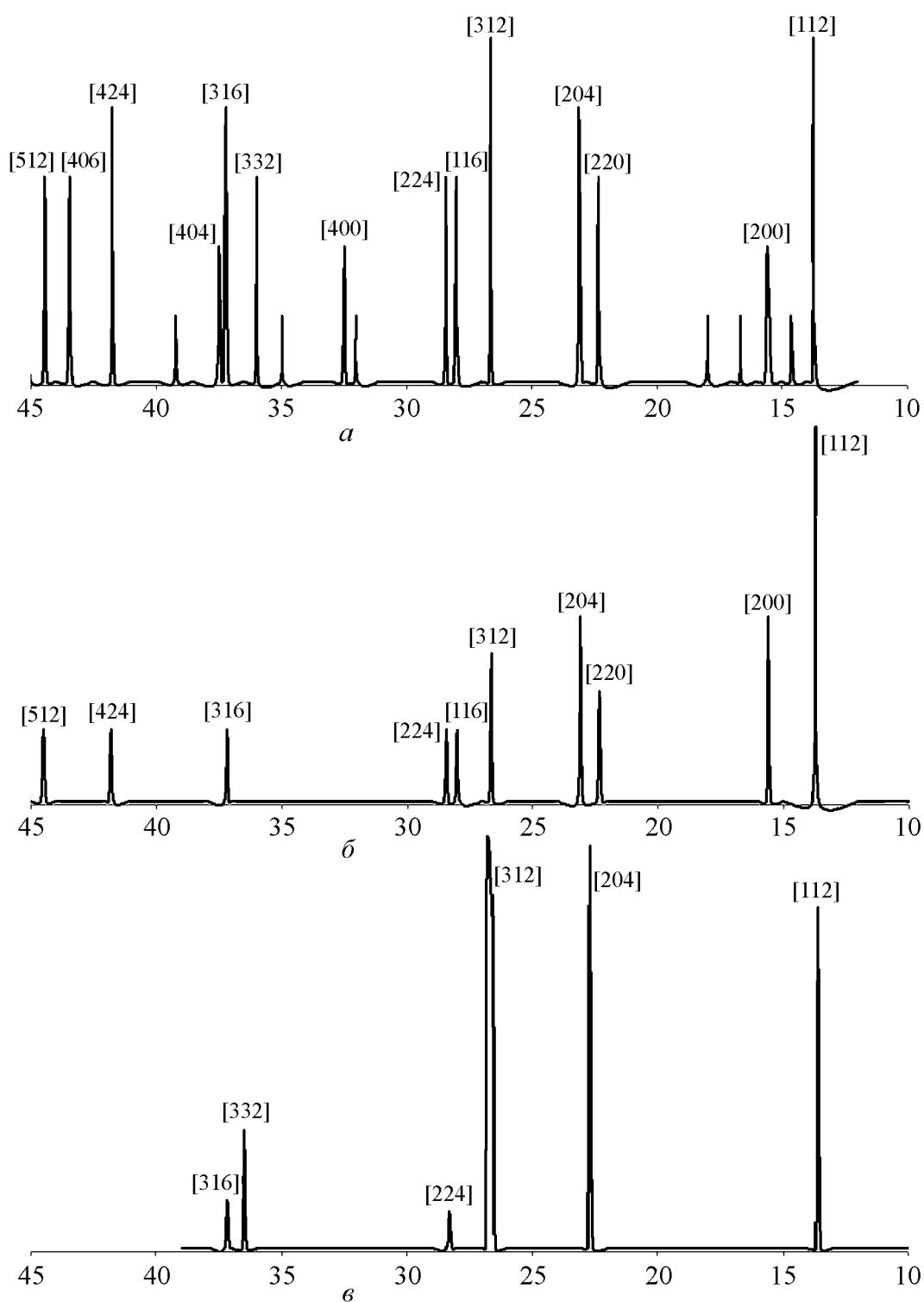


Рис. 1. Дифрактограммы образцов CdGeP_2 (а), $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ (б), $\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$ (в)

дифрактограммах отвечали соединению CdGeP_2 . Пиков, характерных для бинарных соединений марганца с фосфором, не наблюдали. Экспериментальные межплоскостные расстояния сравнивали с эталонными для соединения CdGeP_2 по картотеке PDF, при этом с ростом содержания марганца

наблюдался сдвиг в сторону больших углов 2θ по сравнению с эталоном, что свидетельствовало об уменьшении параметров решетки.

Измерения проводили в аппарате высокого давления типа наковальня с лункой («тороид») при гидростатических давлениях до 7 GPa. Тороид помещали в многovitковый соленоид, который генерировал магнитное поле напряженностью $H \leq 5$ kOe, образцы шлифовали, травили до размеров $3 \times 0.8 \times 0.8$ mm. Точечные контакты наносили оловом. Погрешность измерений удельного электросопротивления, коэффициента Холла и давления составляла соответственно ± 3 , 3.5 и 3%. Более подробно методика измерений изложена в работе [5].

Эксперимент

Результаты измерений температурных зависимостей $\rho(T)$ и $R_H(T)$ для образцов CdGeP_2 (образец № 1) и $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ (образец № 2) p -типа представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2,

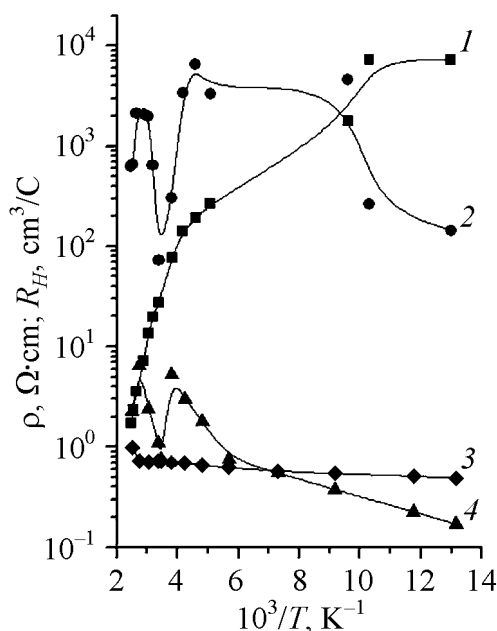


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (кривые 1, 3) и коэффициента Холла R_H (кривые 2, 4) для CdGeP_2 (кривые 1, 2) и $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ (кривые 3, 4)

для образца CdGeP_2 значение удельного сопротивления ρ резко увеличивается с понижением температуры, причем $\lg \rho$ пропорционален $1/T$, что типично для случая достаточно сильной компенсации. В образце $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ с более высоким значением концентрации дырок при комнатной температуре удельное сопротивление уменьшается по абсолютной величине и при этом достаточно слабо зависит от температуры. Коэффициент Холла в области низких ($T \geq 160$ K) температур начинает уменьшаться, что свидетельствует об участии в проводимости акцепторных уровней с энергией ионизации $E_a \leq 0.02$ eV. Из температурных зависимостей $\rho(T)$ и $R_H(T)$ следует, что образцы CdGeP_2 и $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ в исследованном интервале температур обнаруживают

примесную проводимость. Температурный ход кривой $R_H(T)$ может быть интерпретирован с помощью простой модели с одним сортом носителей заряда.

При высоких (до 5 GPa) гидростатических давлениях при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур измерены удельное электросопротивление ρ и коэффициент Холла R_H на базовом образце № 1 и образцах № 2 и 3 ($\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$) (рис. 3).

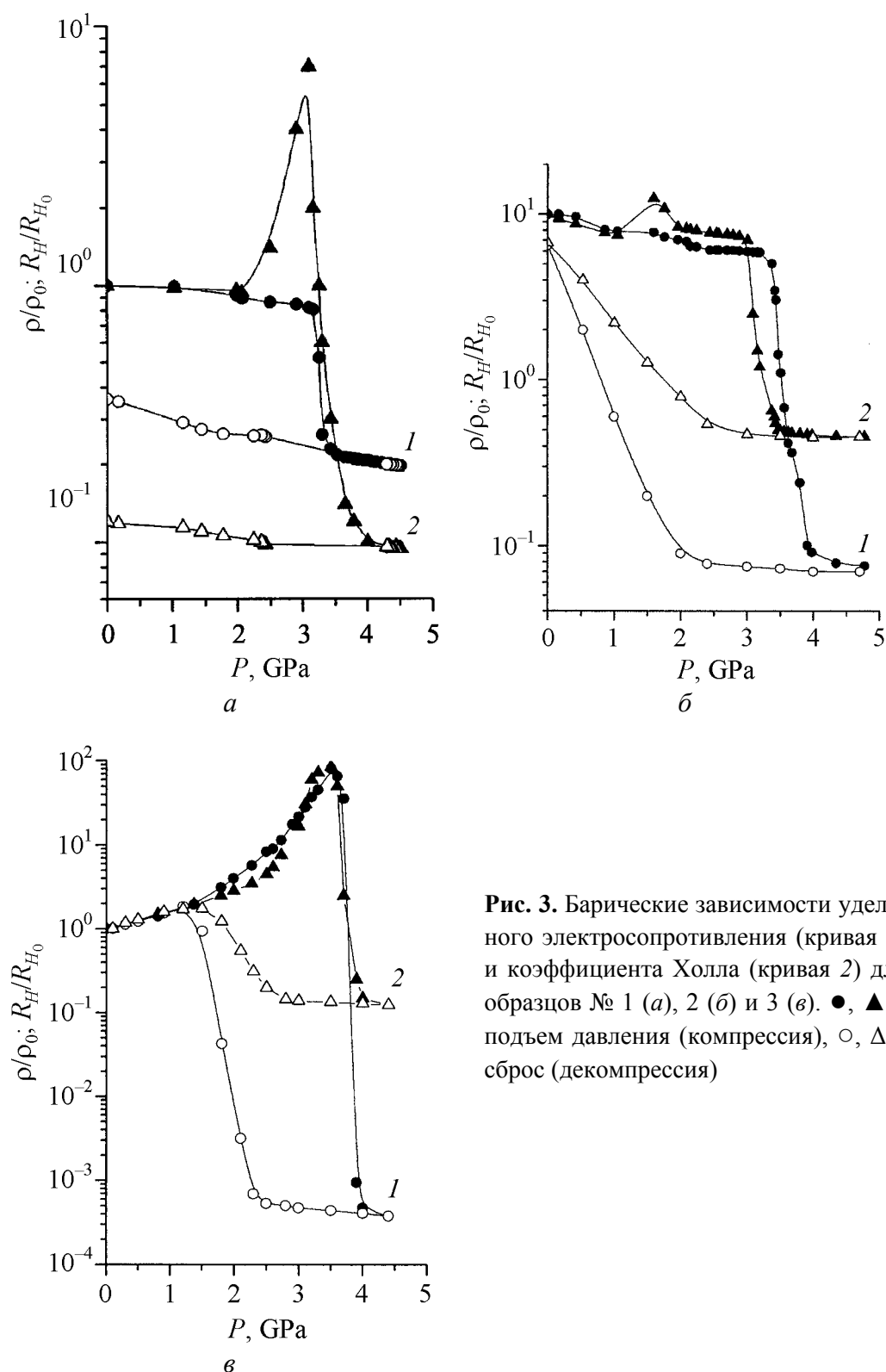


Рис. 3. Барические зависимости удельного электросопротивления (кривая 1) и коэффициента Холла (кривая 2) для образцов № 1 (а), 2 (б) и 3 (в). \bullet, \blacktriangle – подъем давления (компрессия), \circ, \triangle – сброс (декомпрессия)

Из рис. 3,а видно, что в образце № 1 удельное электросопротивление (кривая 1) сначала очень медленно понижается, а при давлении $P = 3.2$ GPa $\rho(P)$ резко падает почти на порядок, и наступает фазовый переход. При дав-

лении $P \geq 4$ GPa кривая $\rho(P)$ выходит на насыщение, фазовый переход заканчивается. Тот факт, что $\rho(P)$ до фазового перехода понижается слабо, вероятно, можно объяснить тем, что с ростом давления происходит взаимокompенсация изменения концентрации и подвижности носителей заряда. Прямая линия при декомпрессии указывает на то, что происходит разложение CdGeP_2 на $\text{Cd}_3\text{P}_2 + \text{GeP} + \text{P}$ (черный) так же, как в работе [3]. В области насыщения электропроводность $\sigma = 43 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что характерно для вырожденных полупроводников. Коэффициент Холла до давлений $P \approx 2$ GPa не меняется и при $P > 2$ GPa резко возрастает (в 7 раз), при $P \approx 3$ GPa наступает фазовый переход. Затем величина R_H падает приблизительно в 70 раз, и при $P > 4$ GPa кривая $\rho(P)$ выходит на насыщение, концентрация носителей составляет $p \sim 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Такие значения σ и p позволяют утверждать, что в CdGeP_2 имеет место фазовый переход полупроводник–полупроводник.

В образце № 2 (рис. 3,б) удельная электропроводность слабо понижается до давлений $P \approx 3.3$ GPa, при $P \approx 3.3$ GPa резко падает почти на 2 порядка, начинается фазовый переход, и при $P > 3.5$ GPa кривая $\sigma(P)$ выходит на насыщение ($\sigma = 290 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Коэффициент Холла до давлений $P < 3.5$ GPa также резко падает, больше чем на порядок. Начинается фазовый переход. При $P \approx 4$ GPa кривая $R_H(P)$ выходит на насыщение ($p = 6.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Такие значения σ и p позволяют утверждать, что происходит фазовый переход полупроводник–полупроводник.

В образце № 3 (рис. 3,в) удельная электропроводность и коэффициент Холла до давлений $P = 3.5$ и 3.4 GPa возрастают с различными барическими коэффициентами, достигают максимумов при $P = 3.5$ GPa и затем резко падают (удельное электросопротивление почти на 6 порядков, а коэффициент Холла на 2 порядка), наступает фазовый переход. При давлениях $P > 4$ GPa фазовый переход заканчивается, в области насыщения $p \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и $\sigma \approx 500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, что характерно для вырожденного полупроводника. Таким образом, в образце № 3 происходит фазовый переход полупроводник–полупроводник.

Теперь рассмотрим обратный ход кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ для образцов № 1–3. В образце № 1 он имеет вид прямой. По аналогии с результатами, полученными в [6], можно сделать вывод о том, что при приложении давления в CdGeP_2 происходит необратимый фазовый переход с разложением вещества на составляющие.

Из кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ для образца № 2 видно, что при сбросе давления имеет место фазовый переход при $P = 2.3$ GPa. Однако, так как значения $\rho(P)$ и $R_H(P)$ до приложения и снятия давления несколько разнятся, мы делаем вывод, что имеет место необратимый фазовый переход с частичным разложением вещества.

В образце № 3 значения $\rho(P)$ и $R_H(P)$ до и после приложения давления совпадают, т.е. имеет место обратимый структурный фазовый переход (четкий при декомпрессии при $P = 2.3$ GPa).

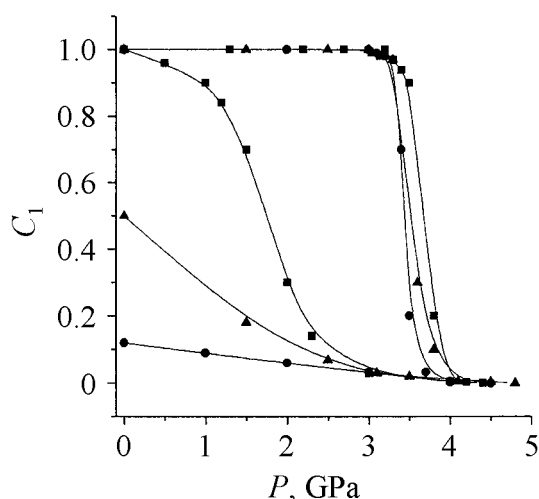


Рис. 4. Зависимость объемной доли исходной фазы C_1 от давления при подъеме и сбросе давления для образцов № 1 (—●—), 2 (—▲—) и 3 (—■—)

Динамика изменения исходной фазы C_1 с повышением давления рассчитана на основе модели гетерофазная система–эффективная среда [6]. Из рис. 4 видно, что исходная фаза C_1 в образце № 1 восстанавливается на 10%, в образце № 2 – на 50%, а в образце № 3 – полностью, т.е. процесс является обратимым. Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазного анализа, проведенного на образцах после снятия давления. На дифрактограмме CdGeP_2 наблюдаются пики, соответствующие CdP_2 и Ge (барическое разложение полное). На дифрактограмме образца

$\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ кроме пиков, относящихся к фазам CdP_2 и Ge, наблюдаются пики CdGeP_2 (разложение частичное). На дифрактограмме образца $\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$ наблюдаются только пики, соответствующие CdGeP_2 , – барическое разложение отсутствует. Таким образом, увеличение содержания марганца усиливает барическую устойчивость образца CdGeP_2 .

Выводы

В заключение можно констатировать, что в образцах CdGeP_2 и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ имеет место структурный фазовый переход, который сдвигается в сторону высоких давлений с увеличением процентного содержания марганца. Определена энергия ионизации мелкого акцепторного уровня $E_a \sim 0.02$ eV при атмосферном давлении, которая хорошо согласуется с литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-33068, № 05-02-16608) и проекта Президиума РАН «Физика и механика сильно сжатого вещества и проблем внутреннего строения Земли и планет».

1. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, У.З. Залибеков, С.Ф. Маренкин, В.М. Новоторцев, С.Г. Михайлов, А.В. Молчанов, Неорган. материалы **41**, 11 (2005).
2. А.Ю. Моллаев, И.К. Камбаров, Р.К. Арсланов, А.Б. Магомедов, У.З. Залибеков, С.Ф. Маренкин, В.М. Новоторцев, С.Г. Михайлов, ФТВД **15**, № 1, 102 (2005).
3. Г.А. Медведкин, Т. Ишибаши, Т. Ниши, К. Сато, ФТП **35**, 305 (2001).

4. *Landolt-Börnstein*, Semiconductors: Physics of Ternary Compounds, O. Madelung (ed.), Springer Verlag, Berlin–Heidelberg (1985).
5. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайтулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорган. материалы **37**, 403 (2001).
6. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, М.И. Даунов, Л.А. Сайтулаева, ФТВД **13**, № 1, 29 (2003).

A.Yu. Mollaev, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, U.Z. Zalibekov, V.M. Novotorcev, S.F. Marenkin, S.A. Varnavskii

BARIC AND TEMPERATURE DEPENDENCES OF KINETIC COEFFICIENTS IN FERROMAGNETIC SEMICONDUCTOR $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$

Temperature dependences of specific resistance ρ and Hall coefficient R_H have been measured under atmospheric pressure and $T = 77\text{--}400$ K. Ionization energy of small acceptor level E_a has been determined. The results agree well with the literary data. Specific electrical resistance and Hall coefficient for samples of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ ($x = 0\text{--}0.19$) have been measured at hydrostatic pressures up to 5 GPa and at 300 K. At $P = 3.2$ GPa, dissociation of solid solution $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ leads to the formation of separate phases of CdP_2 and Ge for $x < 0.19$. The addition of Mn stabilizes the crystal structure of CdGeP_2 and for the compound $\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$ a reversible phase transition at $P = 3.5$ GPa is the case.

Fig. 1. Diffraction patterns for samples CdGeP_2 (a), $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ (b), $\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$ (c)

Fig. 2. Temperature dependences of specific resistance ρ (curves 1, 3) and Hall coefficient R_H (curves 2, 4) for CdGeP_2 (curves 1, 2) and $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ (curves 3, 4)

Fig. 3. Baric dependences of specific electroresistance (curve 1) and Hall coefficient (curve 2) for samples № 1 (a), 2 (b) and 3 (c). ●, ▲ – pressure rise (compression), ○, Δ – pressure release (decompression)

Fig. 4. Dependence of initial phase C_1 volumetric part on pressure at pressure rise and release for samples № 1 (—●—), 2 (—▲—) and 3 (—■—)

PACS: 42.70.Mp, 81.10.Dn, 42.65.K

Н.А. Каланда, С.А. Гурецкий, А.М. Лугинец, Е.А. Фадеева, А.У. Шелег,
В.Г. Гуртовой

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ

ГНУ Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 17, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: kalanda@ifftp.bas-net.by

Проведены исследования по оптимизации условий роста и режимов последующей термообработки кристаллов $(\alpha)K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ с целью увеличения их структурного совершенства. Установлено, что существует оптимальный диапазон значений линейных скоростей роста $V_{gr} = 0.055-0.065$ мм/ч грани (100) монокристаллов $(\alpha)K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$, при которых лучевая прочность имеет максимальные значения, а электропроводность – минимальные. Проведение дополнительного отжига при $pO_2 = 7 \cdot 10^5 - 10^6$ Па по режиму: нагрев со скоростью 100–50 К/ч до 1273 К (выдержка $t = 40-50$ ч) → охлаждение 0.5–8 К/ч до 1173 К и 10–50 К/ч – до 303 К способствовало увеличению значений P_{max} и σ в 1.3 и 1.7 раза соответственно.

В настоящее время одними из часто используемых элементов для электро- и нелинейно-оптических устройств являются монокристаллы $KTiOPO_4$, поскольку они обладают рядом существенных достоинств: высокой прозрачностью, широким интервалом рабочих частот, высоким порогом лазерного разрушения, хорошей температурной и механической стабильностью и т.д. [1–3]. Недостатком $KTiOPO_4$, применяемых в электрооптических устройствах, является трудность управления кристаллами из-за их низкого структурного совершенства и малости величин электрооптических коэффициентов, требующих высоких управляющих напряжений [4,5].

Повышения эффективности использования кристаллов $KTiOPO_4$ в электрооптических устройствах достигали путем частичного замещения ионов K^+ на Rb^+ . Так как ионный радиус Rb^+ на ~ 10% больше, чем у K^+ , то подвижность Rb^+ меньше, чем K^+ [2]. Данное обстоятельство приводит к понижению значений электропроводности, повышению лучевой прочности кристаллов $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$, а также показателя преломления, нелинейно- и

электрооптических коэффициентов. Тем не менее существует ряд трудностей, обусловленных, в частности, особенностями тепломассообмена в растворе-расплаве и влияющих на механизм роста кристаллов и соответственно на формирование их реальной структуры, решение которых и по настоящий момент остается актуальным. Поэтому для увеличения структурного совершенства кристаллов (α)KRTP необходимо проведение работ с целью дальнейшей оптимизации условий роста и режимов их послеростовой термообработки.

Для выращивания кристаллов $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ (где $0.1 < x < 0.5$) использовали термоустановку с нагревательными карбидокремниевыми элементами и автоматической регулировкой температуры, точность поддержания которой ± 0.1 К. Кристаллы выращивали в безвольфрамовых растворах-расплавах на основе исходных окислов $TiO_2-K_2HPO_4-KH_2PO_4$ на затравку с ориентацией в плоскости (100). Измерения электропроводности σ проводили на монокристаллических пластинах толщиной $\sim 1-2$ мм, вырезанных вдоль кристаллографической оси OZ , на переменном токе в диапазоне частот $10-10^6$ Hz. Политермические зависимости σ определяли в режиме квазистационарного непрерывного нагревания образцов в интервале температур 77–500 К со скоростью ~ 0.008 К/с. Температуру образца измеряли хромель-копелевой термопарой, спай которой находился на поверхности образца. Для измерения лучевой прочности оптических покрытий использовали одномодовый моноимпульсный Nd:YAG лазер с преобразователем частоты лазерного излучения LS-2137 производства СП «LOTIS ТП». Нестабильность выходной энергии излучения 2-й гармоники ($\lambda = 532$ nm) составляла $\pm 2.5\%$, 3-й ($\lambda = 355$ nm) – $\pm 3.5\%$. Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре (ДРОН-3, Cu K_α -излучение).

При увеличении концентрации Rb_2O в растворе-расплаве наиболее термодинамически стабильной является высокотемпературная (β)KRTP-фаза. Для получения (α)KRTP-фазы следует понижать температуру выращивания монокристаллов, что приводит к увеличению вязкости раствора-расплава и необходимости понижения скорости роста кристалла, которая контролируется по линейной скорости роста V_{gr} грани (100). Данные по лучевой прочности P_{max} кристаллических образцов и температурной зависимости электропроводности σ , измеренной на частотах 10^2-10^6 Hz, тонких пластин z-срезов (α) $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ (где $0.1 < x < 0.5$) использовали для оптимизации режимов выращивания и послеростовой обработки кристаллов.

Установлено, что существует оптимальный диапазон значений линейных скоростей роста грани выращивания монокристаллов (α) $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$, при которых лучевая прочность имеет максимальные значения, а электропроводность – минимальные (рис. 1). Увеличение скорости выращивания кристаллов приводит к захвату раствора-расплава и резкому возрастанию плотности дислокаций, что значительно уменьшает порог разрушения. Так,

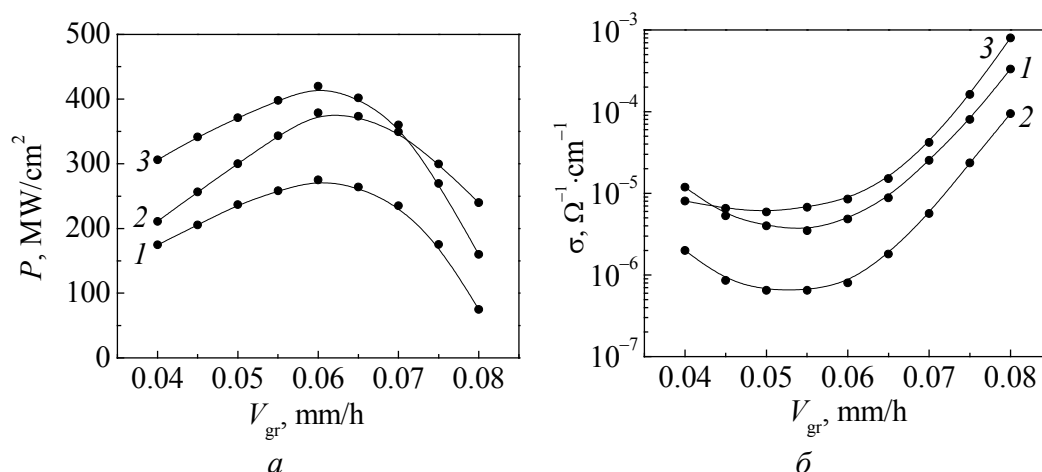


Рис. 1. Влияние скорости роста кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ на их лучевую прочность (а) и электропроводность (б): 1 – $x = 0.1$, 2 – 0.2 , 3 – 0.4

в интервале $V_{\text{gr}} = 0.04\text{--}0.055 \text{ mm/h}$ из-за низкой скорости роста и соответственно незначительного пересыщения происходит резкое уменьшение кристаллизационного давления растущей грани на микровключения, присутствующие в растворе-расплаве, что приводит к их захвату кристаллом. Появление микровключений способствует уменьшению спектральных характеристик кристалла (рис. 2). При увеличении скорости роста ($V_{\text{gr}} = 0.065\text{--}0.08 \text{ mm/h}$) в кристалле появляются макровключения ввиду захвата им раствора-расплава, стимулирующие образование сети дислокаций, которые значительно снижают значения лучевой прочности (рис. 3).

Для снятия напряжений, уменьшения концентрации катионных и анионных дефектов, а также с целью повышения монокристаллическости кристалла осуществляли дополнительные полиизотермические отжиги при давлении кислорода $p\text{O}_2 = 10^5\text{--}10^6 \text{ Pa}$ в интервале температур $1273\text{--}303 \text{ K}$. Увеличение

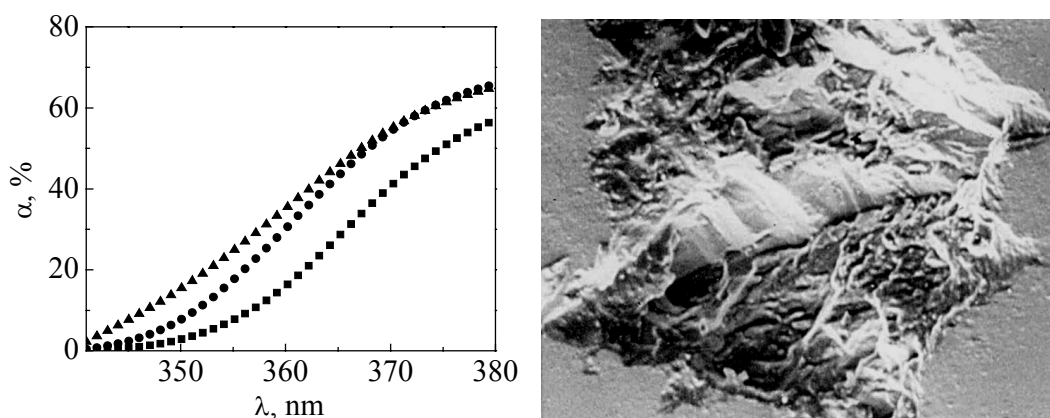


Рис. 2. Прозрачность кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ в ультрафиолетовой области спектра, выращенных при скорости роста $V_{\text{gr}} = 0.04\text{--}0.055 \text{ mm/h}$: ■ – $x = 0.1$, ● – 0.2 , ▲ – 0.4

Рис. 3. Микроструктура очага разрушения лазерным лучом поверхности кристалла $\text{K}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{TiOPO}_4$ на дислокации

значений P_{\max} в 1.3 и σ в 1.7 раза было получено на монокристаллах, отожженных при $pO_2 = 7 \cdot 10^5 - 10^6$ Па по режиму: нагрев со скоростью 100–50 К/ч до 1273 К (выдержка $t = 40-50$ h) \rightarrow охлаждение 0.5–8 К/ч до 1173 К и 10–50 К/ч – до 303 К. Отжиг при давлениях кислорода $pO_2 < 7 \cdot 10^5$ Па по режиму, описанному выше, не приводил к значительным изменениям величин P_{\max} и σ , полученным на неотожженных кристаллах. При $pO_2 > 10^6$ Па значения P_{\max} и σ повышены в 1.1 и 1.2 раза, что значительно ниже величин P_{\max} и σ , полученных при $pO_2 = 7 \cdot 10^5 - 10^6$ Па. Следует указать, что при давлении кислорода выше 10^6 Па поверхность кристаллов становилась матовой и появлялись напряженные участки. Можно предположить, что ухудшение структурного качества кристаллов (α)K RTP, отожженных при $pO_2 > 10^6$ Па, связано с их переокислением.

Таким образом, установлено, что существует оптимальный диапазон значений линейных скоростей роста $V_{gr} = 0.055-0.065$ мм/ч грани (100) монокристаллов (α) $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$, при которых лучевая прочность имеет максимальные значения, а электропроводность – минимальные. Проведение дополнительного отжига при $pO_2 = 7 \cdot 10^5 - 10^6$ Па по режиму: нагрев со скоростью 100–50 К/ч до 1273 К (выдержка $t = 40-50$ h) \rightarrow охлаждение 0.5–8 К/ч до 1173 К и 10–50 К/ч – до 303 К способствовало увеличению значений P_{\max} и σ в 1.3 и 1.7 раза соответственно.

1. C.V. Kannan, S. Ganesa Moorthy, C. Subramanian, P. Ramasamy, Cryst. Res. Technol. **37**, 1180 (2002).
2. Q. Guan, J. Wang, W. Cui, J. Wei, Y. Liu, Cryst. Res. Technol. **33**, 821 (1998).
3. C.V. Kannan, S. Ganesa Moorthy, V. Kannan, C. Subramanian, P. Ramasamy, J. Cryst. Growth. **245**, 289 (2002).
4. W.J. Liu, S.S. Jiang, X.R. Huang, X.B. Hu, Appl. Phys. Lett. **68**, 25 (1996).
5. K. Daneshvar, E.A. Giess, A.M. Bacon, D.G. Dawes, L.A. Gea, L.A. Boatner, Appl. Phys. Lett. **71**, 756 (1997).

N.A. Kalanda, S.A. Guretskii, A.M. Luginets, E.A. Fadeeva, A.U. Sheleg, V.G. Gurtovoi

FEATURES OF TRANSFORMATION OF THE DEFECTIVE STRUCTURE OF $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ CRYSTALS UNDER THE ACTION OF OXYGEN PRESSURE AND GROWTH CONDITIONS

Studies on the optimization of growth conditions and regimes of the subsequent heat treatment of (α) $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ crystals for the purpose of improving their structural perfection have been carried out. It is established that there is an optimum range of the linear rates of growth $V_{gr} = 0.055-0.065$ mm/h of face (100) of (α) $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ single crystals with which the damage threshold has maximum values, and electrical conductivity – the minimum ones. Additional annealing with $pO_2 = 7 \cdot 10^5 - 10^6$ Pa according to the

scheme: heating at a rate 100–50 K/h to 1273 K (endurance $t = 40\text{--}50$ h) \rightarrow cooling 0.5–8 K/h to 1173 K and 10–50 K/h to 303 K contributed to an increase in P_{\max} values by a factor of 1.3 and σ increase by a factor of 1.7.

Fig. 1. Influence of the rate of $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ crystals growth on their damage threshold (a) and electrical conductivity (b): 1 – $x = 0.1$, 2 – 0.2, 3 – 0.4

Fig. 2. Transparency of $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ crystals in the ultraviolet region of the spectrum grown at a rate $V_{\text{gr}} = 0.04\text{--}0.055$ mm/h: ■ – $x = 0.1$, ● – 0.2, ▲ – 0.4

Fig. 3. Microstructure of the center of destruction of $\text{K}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{TiOPO}_4$ crystal surface by laser beam at the dislocation

PACS: 83.70.Fn

Г.Ф. Невструев, Г.Д. Ильницкая, А.Н. Соколов

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ПОВЫШЕННОЙ ОДНОРОДНОСТИ

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина
E-mail: kybor@ism.kiev.ua

Разработан способ получения высокопрочных и термостабильных порошков кибора марки КТ, включающий совершенную технологию синтеза кристаллов кибора и последующую их адгезионно-магнитную сортировку (АМС). Повышена работоспособность порошков кибора по сравнению с порошком кубонита марки КР в 2 раза и порошков продуктов АМС по сравнению с исходным порошком кибора еще в 2 раза.

Уникальные физико-механические свойства, высокая термостабильность и диффузионная устойчивость, отсутствие химического сродства с железом определили основную область применения кубического нитрида бора (сBN) в качестве инструментального режущего и абразивного инструмента, предназначенного в основном для обработки сталей, закаленных до высокой твердости. Разработка новых инструментальных материалов и создание высокопроизводительных технологических процессов их обработки требуют оснащать предназначенный для этих целей абразивный инструмент высокопрочными и термостабильными шлифпорошками сBN. Высокие физико-механические характеристики этих порошков достигаются прежде всего за счет совершенства кристаллической структуры и низкого уровня примесей и включений.

Благодаря оптимальному сочетанию компонентов, формирующих среду кристаллизации, схемы снаряжения ячейки высокого давления и баротермических параметров синтеза в ИСМ НАНУ разработан способ получения высокопрочных и термостойких шлифпорошков сBN. Этот материал назвали «кибор» [1]. Указанные шлифпорошки состоят преимущественно из монокристаллов и их сростков, большинство из которых имеет четкую огранку. Их цвет от светло-желтого до золотистого. Кристаллы прозрачные, видимые включения практически отсутствуют. Данные рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют о совершенстве внутреннего строения кристаллов, благодаря чему они обладают высокой теплопроводностью,

достигающей $750 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [2], и термостойкостью. Их прочность после термообработки увеличивается на 10–15% [3], однако кристаллы кибора одной крупности различаются по прочности. Получение шлифпорошков *cBN*, однородных по прочности и термостабильности, является весьма актуальным. Обеспечить такую однородность невозможно только совершенствованием технологии синтеза порошков и их классификацией по зернистости. При исследовании свойств кристаллов *cBN*, синтезированных в одном цикле, отмечается их широкое разнообразие по дефектности поверхности, что создает неэффективную сортировку по форме зерен [4]. На этой основе в ИСМ НАН Украины разработан способ АМС кристаллов *cBN* по дефектности поверхности и прочности [5].

Явление адгезии использовано в процессе разделения зерен кибора по уровню дефектности поверхности, прочности и ряду других свойств. Для этого на поверхность порошков *cBN* наносится покрытие в виде отдельных микро- и наночастиц ферромагнитного порошка, которые адгезионно закрепляются на дефектных участках поверхности кристаллов *cBN*. В итоге у зерен *cBN* возникают приобретенные магнитные свойства, величина которых пропорциональна уровню дефектности поверхности и массе закрепившихся частиц железа. В результате магнитные свойства обеспечивают условия высокоселективного разделения зерен *cBN* в магнитном поле различной напряженности на ряд порошков, различающихся по прочности.

Силу адгезии частиц ферромагнитного порошка к поверхности кристалла *cBN* определяли магнитным методом из соотношения сил адгезии F_{ad} и тяжести зерна кибора P_{cBN} . Сила адгезионного взаимодействия частиц ферромагнитного порошка с поверхностью кристалла F_{ad} превышает силу магнитного притяжения ферромагнитных частиц F_{mag} . Она, в свою очередь, больше силы тяжести кристалла *cBN*, т.е. его веса:

$$\begin{aligned} F_{\text{ad}} &> F_{\text{mag}} > P_{\text{cBN}}, \\ F_{\text{ad}} &= m_{\text{Fe}} a > P_{\text{cBN}} = m_{\text{cBN}} g, \\ a &> \frac{m_{\text{cBN}}}{m_{\text{Fe}}} g, \end{aligned}$$

где a , g – ускорения сил соответственно адгезионного взаимодействия и тяжести; m_{Fe} , m_{cBN} – массы частиц соответственно железа и зерна кибора.

Оценка величины силы адгезии сферической частицы железа диаметром $1 \text{ } \mu\text{m}$ к гладкой поверхности кристалла кибора размером $200 \text{ } \mu\text{m}$ составляет $\sim 10^{-2} \text{ dyn}$, а вес кристалла кибора $\sim 10^{-3} \text{ dyn}$. Следовательно, сила адгезионного взаимодействия превышает силу тяжести кристалла *cBN*. Поэтому поверхностные силы могут эффективно применяться в процессах разделения порошков *cBN*, а закрепившиеся микрочастицы железа будут выступать в роли магнитных носителей. Экспериментально установлено, что ускорение силы адгезии частиц железа в единицах ускорения силы тяжести составляет не менее $(10^8 - 10^{12})g$ (рис. 1).

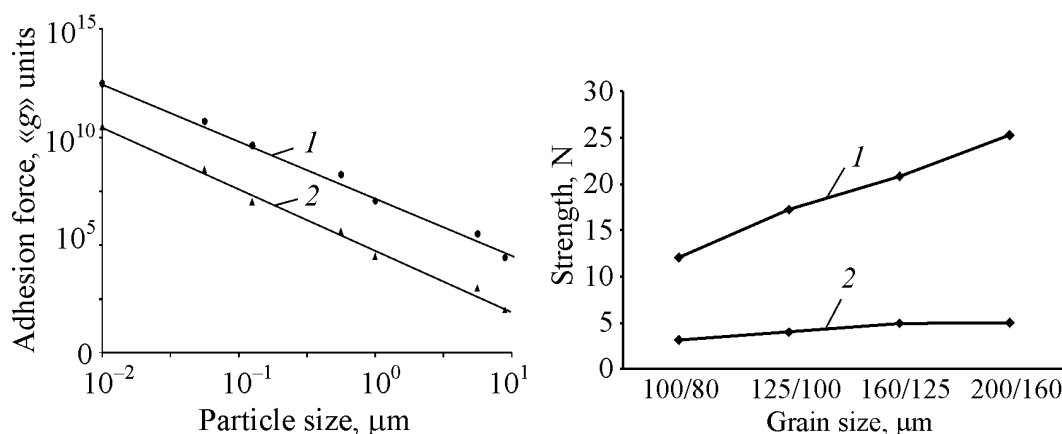


Рис. 1. Зависимость силы адгезии ферромагнитных частиц на поверхности зерен *c*BN различной крупности: 1 – 200/160, 2 – 80/63

Рис. 2. Прочность порошков различной зернистости *c*BN марки КТ после АМС: 1 – максимальная, 2 – минимальная

Из анализа приведенных рассуждений следует, что при определенных условиях контактного взаимодействия кристаллов *c*BN и ферромагнитных частиц возникающие силы адгезионного взаимодействия весьма значительны и реально обеспечивают возможность разделения кристаллов кибора в магнитном поле.

Этот метод сортировки был опробован при разделении зерен порошков кибора разной зернистости. Результаты разделения шлифпорошков зернистости 100/80, 125/100, 160/125 и 200/160 представлены на рис. 2, на котором кривая 1 построена по значениям максимальной прочности полученных фракций разделения, а кривая 2 – по значениям минимальной прочности. Наблюдается эффективное разделение шлифпорошков разной зернистости кубонита марки КТ. Следует отметить, что такая сортировка приводит к повышению термостабильности порошков кибора на 10–15% от пятого продукта к первому.

В таблице приведены результаты АМС порошка кибора марки КТ зернистостью 200/160, разделенного на пять групп. В полученных порошках были определены значения коэффициента поверхностной активности K_a , магнитной восприимчивости χ , статической прочности P и однородности по прочности $K_{str.un}$. Необходимо отметить, что однородность полученных порошков возрастает в 2.2–1.8 раза по сравнению с исходным порошком.

Таблица

Результаты АМС порошка кибора КТ зернистости 200/160

Номер фракции разделения	Выход, %	K_a , %	χ , $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$	P , N	$K_{str.un}$, %
1	0.5	0.05	0.32	29.5	33
2	24.0	0.12	0.58	24.5	38
3	35.6	0.38	0.91	17.3	39
4	27.8	0.96	0.94	12.2	39
5	12.1	2.29	1.77	8.3	34
Исходный	100.0	0.71	0.94	16.6	18

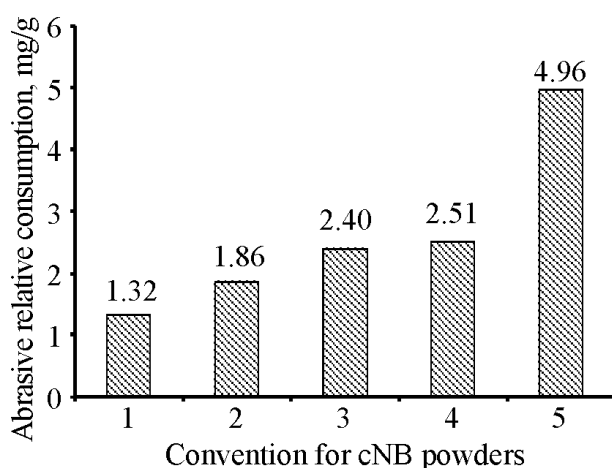


Рис. 3. Работоспособность порошков cBN марок КТ и КР: 1, 2, 3 – продукты сортировки порошков КТ; 4, 5 – исходный порошок соответственно КТ и КР

Создание термостабильных кристаллов кибора в сочетании с современным способом АМС обеспечило возможность получения шлифпорошков кибора одной зернистости, но с разными прочностью и термостабильностью, которые могут использоваться в различных областях применения.

Работоспособность инструмента, оснащенного испытываемыми порошками cBN зернистостью 100/80 – кибора марки КТ и кубонита марки КР, проверяли на примере шлифования быстрорежущей стали Р6М5 при производительности до 1200 mm³/min. Сравнительный расход порошков кибора марки КТ и кубонита марки КР зернистостью 100/80 представлен в виде гистограммы на рис. 3. Испытания показали, что относительный расход исходных порошков кибора (образец 4) в 2 раза ниже расхода кубонита марки КР (образец 5). Работоспособность кругов, оснащенных порошками кибора (образцы 1, 2 и 3), полученных АМС, значительно выше по сравнению с исходным порошком кибора (образец 4). При этом относительный расход кибора уменьшился до 1.32–2.40 mg/g. Следовательно, работоспособность каждого из порошков кибора с высокой однородностью и разной прочностью после АМС выше работоспособности инструмента, оснащенного исходным порошком кибора с более низкой однородностью.

Таким образом, повышение работоспособности инструмента, оснащенного шлифпорошком cBN, достигается за счет улучшения качества используемого порошка, т.е. за счет повышения его прочности, термостабильности и увеличения однородности по прочностным характеристикам.

1. А.А. Шульженко, Н.В. Новиков, П.С. Кислый, А.И. Прихна, А.Н. Соколов, Сверхтвердые материалы № 3, 17 (1980).
2. Т.Д. Оситинская, А.П. Подоба, Промышленная теплотехника 3, № 1, 43 (1981).
3. А.А. Шульженко, С.А. Божко, А.Н. Соколов и др., Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора, Наукова думка, Киев (1993).
4. В.Г. Алешин, А.А. Смехнов, А.Н. Соколов и др., в сб.: Влияние высоких давлений на структуру и свойства сверхтвердых материалов, ИСМ АН УССР, Киев (1985), с. 32–36.

5. Пат. 4408 України, МПК В 03 С 1/00, Спосіб магнітної сепарації зернистого матеріалу з різною шершавістю поверхні, Г.Ф. Невструев, Б.А. Олейніков, Г.Д. Ільницька, М.О. Давидов, В.І. Мельник (СРСР), № 1312811; Заявл. 01.07.85; Опубл. 27.12.94, Бюл. № 6-1.

G.F. Nevstruyev, G.D. Il'nitskaya, A.N. Sokolov

PRODUCTION OF THERMOSTABLE CUBIC BORON NITRIDE POWDERS OF IMPROVED HOMOGENEITY

A method of production of high-strength and thermostable KT kibor cubic boron nitride powders has been developed. The method includes perfect technology of kibor crystals synthesis and successive adhesion-magnetic classifying. The serviceability of kibor powders is 2 times higher in comparison with cubic boron nitride grade KP and serviceability of AMC product powders is again 2 times higher in comparison with initial kibor powder.

Fig. 1. Adhesion force of ferromagnetic particles on the surface of grains of cBN of various sizes: 1 – 200/160, 2 – 80/63

Fig. 2. Strength of the KT cBN of various grain sizes after AMC: 1 – maximum, 2 – minimum

Fig. 3. Serviceability of cBN powders grades KT and KP: 1, 2, 3 – products of KT powder sorting; 4, 5 – initial powders, KT and KP, respectively

PACS: 81.05.Mh, 81.20.Ev, 81.40.Vw, 61.10.Nz

Н.П. Беженар¹, С.А. Божко¹, Т.А. Гарбуз¹, Е.В. Криштова¹, Н.Н. Белявина²

СПЕКАНИЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ПОРОШКОВ cBN С ДОБАВКАМИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

¹Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
пр. Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина

Исследованы условия получения поликристаллических материалов на основе кубического нитрида бора (PCBN) реакционным спеканием при высоком давлении порошков cBN (cubic BN) с Al в присутствии добавок тугоплавких соединений TiB_2 , ZrN . Установлено влияние таких добавок на характер реакционного взаимодействия между cBN и Al , твердость и абразивный износ образцов PCBN.

Введение

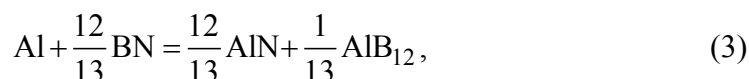
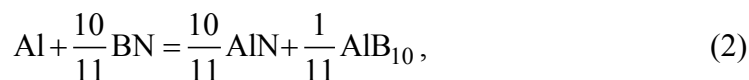
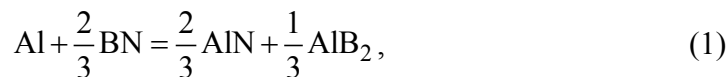
Тенденции развития производства сверхтвердых PCBN для лезвийного инструмента связаны с их назначением для конкретных областей металлообработки и конкретных обрабатываемых материалов. Из этого вытекают основные требования к PCBN – вязкость разрушения (в условиях больших силовых нагрузок на черновых операциях) и износостойкость (в условиях точной размерной обработки – на финишных) [1].

Продукция PCBN фирм, занимающих ведущее место на мировом рынке, при широкой номенклатуре геометрии режущих пластин характеризуется не очень широким химическим (фазовым) составом. Кроме cBN , в PCBN, предназначенные для черновых операций, включают, как правило, соединения алюминия (AlN , AlB_2), для финишных операций – TiC , TiN , или их же вместе с соединениями алюминия. В Институте сверхтвердых материалов НАН Украины разработан конкурентоспособный PCBN – киборит. Марки киборит-1 и киборит-2 получают реакционным спеканием в системе $cBN-Al$. PCBN марки киборит-3, получаемый реакционным спеканием в системе $cBN-Al-TiC$, впервые в мире был использован для элементов конструкций аппаратов высокого давления (АВД) [2].

Целью данной работы было исследование влияния на реакционное спекание в системе $cBN-Al$ добавок тугоплавких соединений TiB_2 , ZrN , нетра-

диционных для известных PCBN. Ожидаемые результаты – управление кинетикой взаимодействия *c*BN с Al и в перспективе получение новых материалов на основе *c*BN и тугоплавких боридов, обеспечивающих стойкость оснащенного ими режущего инструмента.

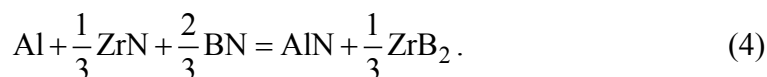
Изучение реакционного взаимодействия между *c*BN и расплавом алюминия при давлениях 2.5–7.7 ГПа и температурах 1300–2300 К с последующей идентификацией фаз в образцах методом рентгеноструктурного анализа показало [3], что образование AlN при 1300 К сопровождается растворением бора в расплаве с последующей кристаллизацией при более высоких температурах боридных фаз разного состава. При этом на диаграмме плавкости Al–BN высокое давление сдвигает перитектическую реакцию $\text{Liquid} + \text{AlB}_{12} + \text{AlN} \rightarrow \text{AlB}_2 + \text{AlN}$ в сторону высоких температур, что объясняется объемными эффектами реакций



которые соответственно составляют: -0.047 ; -0.008 и $-0.009 \text{ см}^3/\text{г}$. В связи с таким сдвигом и с локальными отклонениями концентрации бора в расплаве при температуре спекания 1750 К одновременно могут идти все три реакции.

В реальных условиях на поздних стадиях спекания, когда сформировалась почти беспористая структура, перитектические реакции с уменьшением объема в локальных объемах провоцируют нежелательный фазовый переход $\text{cBN} \rightarrow \text{hBN}$ (hexagonal BN), а также наличие остаточного алюминия, т.е. изменение кинетики в сторону незавершенного реакционного взаимодействия.

Частично решают такие проблемы существующие способы управления реакционным спеканием *c*BN с Al, связанные с выбором p , T -параметров процесса и дисперсности порошков *c*BN [3], в том числе способ двухстадийного реакционного спекания [4]. Идея добавки диборида титана в шихту, содержащую порошки *c*BN и Al, связана с близостью периодов кристаллической решетки фаз одного структурного типа – AlB_2 и TiB_2 (табл. 1) и, как следствие, с возможностью эпитаксиальной кристаллизации AlB_2 из расплава Al–B. Добавка ZrN в шихту, по предварительным оценкам, может изменить направление реакционного взаимодействия в системе *c*BN–Al в сторону образования связки, содержащей борид циркония и нитрид алюминия. Такой вариант можно представить реакцией



Технология получения образцов

Шихта (11 вариантов) состояла в основном из cBN и имела стабильное содержание Al – 10 mass.%. В контрольном варианте она не включала тугоплавких соединений. Экспериментальные образцы содержали 5, 10, 15, 20 и 25 mass.% TiB_2 или 7, 13, 19, 25 и 32 mass.% ZrN . Порошки тугоплавких соединений (х.ч.) Донецкого завода химических реактивов кратковременно (3 min) размалывали в планетарном активаторе АПФ (фирма «Гефест», Российская Федерация).

Гранулометрический анализ исходных порошков выполняли на гранулометре фирмы SESHIN с лазерным датчиком LMS-30, удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). В модели дисперсной системы идеальных шаров между диаметром частицы d (см) и удельной поверхностью σ (m^2/cm^3) соблюдалось соотношение $d = 6/\sigma$. В связи с распределением по зернистости в реальных микронных порошках $d_{med} < d$, поэтому корректнее использовать метод гранулометрии. Свойством субмикронных порошков, особенно содержащих некоторое количество фракций нанодиапазона, является склонность к образованию конгломератов частиц, идентифицируемых гранулометром как отдельные частицы большего размера. Поэтому такие порошки более корректно характеризовать данными метода БЭТ [5].

Компоненты шихты значительно различались по дисперсности. В порошках тугоплавких соединений: $d_{med} = 0.86 \mu m$, $\sigma_{BET} = 2.40 m^2/g$; cBN марки КМ 14/10: $d_{med} = 9.9 \mu m$, $\sigma_{BET} = 0.60 m^2/g$; алюминия (99% Al): $d_{max} = 80 \mu m$, $d_{med} = 26.4 \mu m$, $\sigma_{BET} \sim 0.1 m^2/g$.

Спекание осуществляли в АВД типа «наковальня» с углублением (торид) с использованием графитового нагревателя. Подъем давления и температуры осуществляли последовательно двумя этапами. Предварительную пропитку шихты алюминием выполняли под давлением 2.5 GPa при температуре 1300 K, завершающее спекание – при 7.7 GPa, 2300 K. Продолжительность спекания была одинаковой во всех экспериментах, а влияние состава шихты на кинетику спекания (характер реакций и степень их завершенности) оценивали, сопоставляя фазовый состав экспериментальных образцов и рассчитанный по балансу массы в реакциях (1)–(4).

Образцы после спекания подвергали механической обработке алмазным инструментом для удаления графита с поверхности и ее подготовки в соответствии с требованиями методик исследования.

Методы исследования

Фазовый рентгеновский анализ (XRD) выполняли с использованием автоматизированного программного комплекса (АПК), включающего ДРОН-3 и РС IBM с пакетом программ. Период кристаллической решетки определяли с точностью $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ nm. Рентгенографирование проводилось в излучении CuK_{α} .

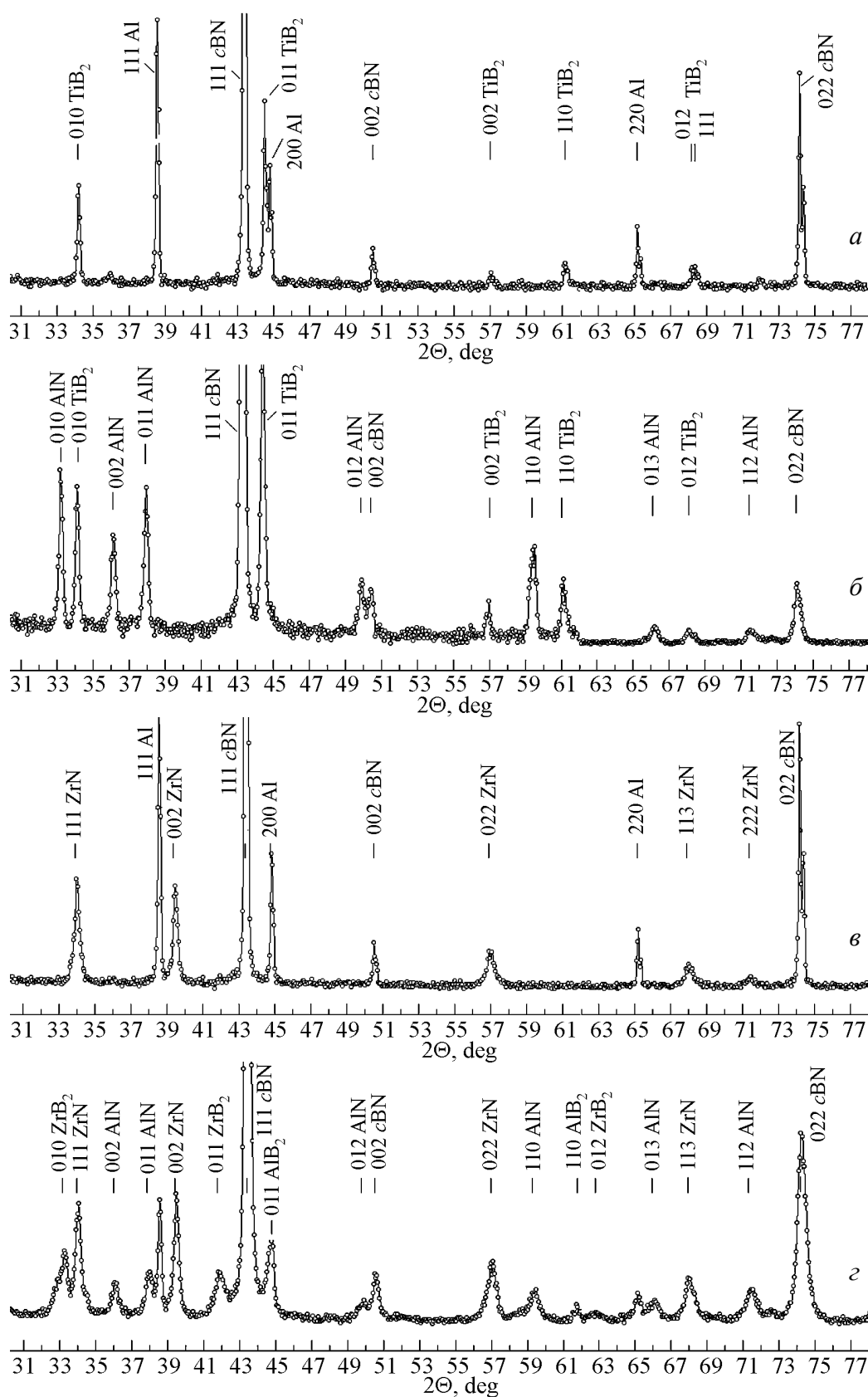


Рис. 1. Дифрактограммы шихты cBN, содержащей: 10% Al, 10% TiB_2 (a) и 10% Al, 7% ZrN (б); б, г – соответствующие композиты после спекания

Для количественного фазового анализа поликристаллов, получаемых из шихты $c\text{BN-Al-TiB}_2$, снимали эталонные дифрактограммы нескольких порошковых смесей с известным соотношением по массе $\text{TiB}_2/c\text{BN}$ и производили градуировку соотношения интенсивностей линий $111_{c\text{BN}}$ и 011_{TiB_2} . Кроме того, использовали полученные ранее аналогичные градуировки для порошковых эталонов-смесей $c\text{BN-Al}$ и $c\text{BN-AlN}$ [3].

Твердость образцов определяли по восстановленному отпечатку алмазного индентора Кнупа при нагрузке на индентор 10 N, плотность – методом гидростатического взвешивания (в ацетоне и воде). Оценку абразивного износа выполняли при шлифовании образцов разного фазового состава алмазной суспензией на чугунной планшайбе в условиях фиксированных значений абразивной нагрузки и времени. Характеристика износа – изменение высоты (Δh , mm).

Результаты и их обсуждение

Типичные дифрактограммы шихты и образцов после спекания показаны на рис. 1. В составе поликристаллов, полученных из шихты $c\text{BN-Al-TiB}_2$, идентифицированы фазы $c\text{BN}$, AlN и TiB_2 . Последняя имела периоды решетки $a = b = 0.3032$ nm, $c = 0.3230$ nm, $c/a = 1.065$, но в количестве, превосходящем ее содержание в шихте на 4–5 mass.% (рис. 2). Согласно балансу массы в реакции (1) содержание AlB_2 должно составить ~ 6 mass.%. Учитывая близкие периоды решетки фаз AlB_2 и TiB_2 (табл. 1), а также разницу атомного фактора интенсивности линий двух фаз, можно считать, что в поликристалле спектр XRD-фазы, идентифицированной как TiB_2 , является суперпозицией спектров обоих диборидов. Содержание AlN в таких поликристаллах отвечало балансу массы в реакции (1). Одним из вариантов может быть

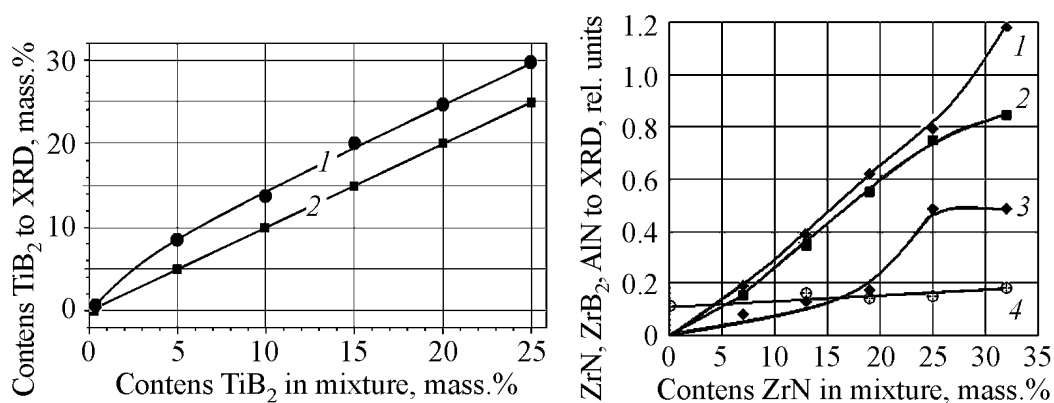


Рис. 2. Содержание TiB_2 по результатам XRD в шихте (1) и в поликристаллах после спекания (2)

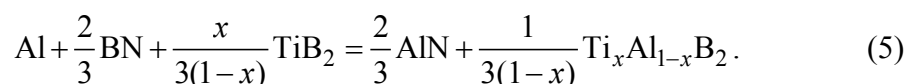
Рис. 3. Содержание фаз в относительных единицах интенсивности отражений XRD: в шихте $\text{ZrN}/c\text{BN}$ (1) и в поликристаллах $\text{ZrB}_2/c\text{BN}$ (2), $\text{ZrN}/c\text{BN}$ (3), $\text{AlN}/c\text{BN}$ (4)

Таблица 1

Периоды кристаллической решетки фаз структурного типа AlB_2

Фаза	a , nm	c , nm	c/a	Литература
AlB_2	0.30062 ± 0.00001	0.32548 ± 0.00001	1.083	[6]
TiB_2	0.3028	0.3228	1.066	[7]
ZrB_2	0.3165	0.3547	1.12	[7]

образование твердого раствора по типу реакции



Подтверждение этого требует более детального структурного исследования.

В поликристаллах, спекаемых без добавки TiB_2 , содержание AlN соответствовало балансу массы в реакции (3), но высший борид не был идентифицирован, так как основные отражения 133, 140 и 356 фазы $\alpha-AlB_{12}$ накладываются соответственно на отражения 010, 002 и 013 фазы AlN .

В составе поликристаллов, полученных из шихты $cBN-Al-ZrN$, идентифицированы фазы cBN , AlN , ZrN , а также ZrB_2 , полученная в результате реакции (4), с периодами решетки: $a = b = 0.3163$ nm, $c = 0.3520$ nm, $c/a = 1.11$. Фаза AlB_2 была идентифицирована только при спекании шихты с содержанием 7% ZrN (см. рис. 1, з). Рис. 3 дает общее представление о различии фазового состава поликристаллов, полученных из шихты с разным содержанием ZrN . По оси Y представлены содержания фаз ZrN , ZrB_2 , AlN (в относительных единицах – по соотношению интенсивности наиболее сильных линий этих фаз и cBN). Идентификация фазы AlB_2 позволяет предполагать, что при небольшом (7%) содержании ZrN в шихте идут реакции типа (5) и (1). С его повышением до 19% получает преимущество реакция (5), алюминий полностью связывается азотом нитрида циркония, и содержание ZrB_2 возрастает синхронно возрастанию ZrN в шихте. Во всех случаях в спеченных поликристаллах в небольшом количестве остается фаза ZrN . Дальнейшее возрастание ($> 19\%$) ZrN в шихте не позволяет завершить реакции, в спеченных поликристаллах идентифицирован несвязанный алюминий.

Экспериментально установленные значения плотности (ρ , g/cm^3) образцов, изготовленных из шихты $cBN-Al-TiB_2$, были соотнесены с расчетными значениями плотности беспористых композитов, получаемых реакционным спеканием. Состав таких композитов (mass.%) рассчитывали по балансу массы в реакции (1), полагая, что масса TiB_2 в исходной шихте сохраняется в продуктах реакции. Пересчет содержания фазы от массовых процентов m_i к объемным v_i проводили по формуле $v_i = (m_i/\rho_i)/\Sigma(m_i/\rho_i)$, при этом использовали известные значения рентгеновской плотности фаз ρ_i . Далее рассчитывали плотность композитов (ρ_0 , g/cm^3) по правилу смеси: $\rho_0 = \Sigma v_i \rho_i$. Аналогичные расчеты значений ρ_0 для образцов, полученных из шихты $cBN-Al-ZrN$, проводили на основе баланса массы в реакциях (4) и (1) для варианта, содержащего 7% ZrN , и в реакции (4) –

для остальных вариантов (поскольку содержания ZrN достаточно для полного связывания алюминия и AlB_2 не был идентифицирован на дифрактограммах).

В табл. 2 приведены результаты экспериментов. Дисперсия средних значений плотности (при доверительной вероятности $p = 0.68$, коэффициенте Стьюдента $t = 1.13$) была в большинстве случаев меньше при проведении измерений в ацетоне. Варьирование типа и количества добавок в шихте практически не изменяло относительную плотность образцов ($\rho/\rho_0 = 0.97\text{--}0.98$). Ее значения приближаются к тем ($\rho/\rho_0 = 0.99$), которые достигнуты при реакционном спекании композитов PCBN типа киборит [4].

Таблица 2

Плотность образцов, полученных из шихты cBN–AlN
с добавками тугоплавких соединений

№ п/п	TiB ₂	ZrN	Расчет ρ_0 , g/cm ³	Измерение в ацетоне		Измерение в воде	
	mass. %			ρ , g/cm ³	ρ/ρ_0	ρ , g/cm ³	ρ/ρ_0
1	0	0	3.446	3.36 ± 0.01	0.976	3.32 ± 0.04	0.96
2	5	0	3.486	3.391 ± 0.005	0.973	3.36 ± 0.02	0.964
3	10	0	3.526	3.46 ± 0.04	0.98	3.39 ± 0.02	0.961
4	15	0	3.566	3.452 ± 0.02	0.968	3.40 ± 0.03	0.953
5	20	0	3.602	3.496 ± 0.003	0.971	3.43 ± 0.02	0.952
6	25	0	3.638	3.531 ± 0.03	0.970	3.44 ± 0.02	0.946
7	0	7	3.56	3.446 ± 0.05	0.986	3.472 ± 0.07	0.975
8	0	13	3.67	3.595 ± 0.009	0.980	3.565 ± 0.07	0.971
9	0	19	3.79	3.760 ± 0.05	0.992	3.695 ± 0.029	0.975
10	0	25	3.93	3.900 ± 0.039	0.992	3.756 ± 0.029	0.956
11	0	32	4.07	4.017 ± 0.079	0.987	3.962 ± 0.009	0.973

Снижение твердости поликристаллов находится в корреляции с уменьшением объемного содержания cBN, рассчитанного по балансу массы в реакциях (1) и (4) (рис. 4). Из шихты, включающей от 5 до 15 mass.% тугоплавких соединений, были получены поликристаллы с твердостью по Кнупу в пределах 30–28 GPa. Это соответствует твердости поликристаллов киборита-2, получаемого из шихты, не содержащей тугоплавких соединений, и киборита-3, шихта которого включает около 25% карбида титана [8]. Увеличение содержания TiB₂ в шихте от 15% влияло на снижение твердости значительнее, чем такое же увеличение содержания ZrN, что может быть связано с особенностями формирования микроструктуры.

Абразивный износ поликристаллов, полученных из шихты с добавками ZrN и TiB₂, изменяется практически одинаково при их содержании до 15–19%, а далее более интенсивно растет в поликристаллах с диборидом титана (рис. 5). При этом наблюдается корреляция абразивного износа с содержанием cBN в поликристаллах и их твердостью (см. рис. 4). Следует отметить, что износ PCBN в режущем инструменте является сложным процессом, и механизм абразивного износа – только отдельная его составляющая,

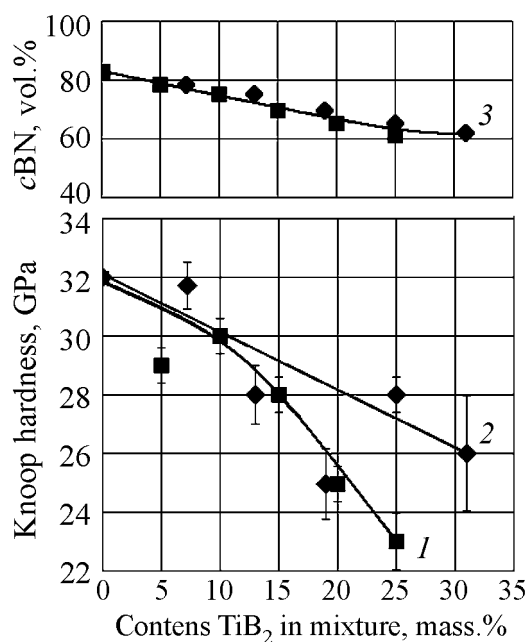


Рис. 4. Твердость по Кнупу поликристаллов в зависимости от содержания в шихте добавок диборида титана (1), нитрида циркония (2) и содержание в поликристаллах cBN (3)

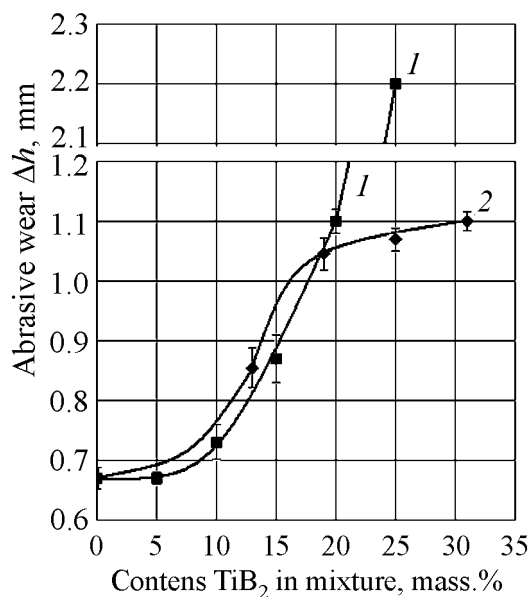


Рис. 5. Абразивный износ поликристаллов после спекания в зависимости от содержания в шихте добавок диборида титана (1) и нитрида циркония (2)

далеко не главная. Полученные здесь значения абразивного износа в контакте PCBN с более твердым алмазом значительно превосходят реально допустимые значения износа инструмента в контакте PCBN с менее твердыми обрабатываемыми материалами, такими как закаленная углеродистая сталь, чугун, суперсплавы класса Ni-Cr и т.д. Важными (иногда преимущественными) составляющими износа резцов из PCBN на операциях металлообработки являются адгезионный и химический износы. Поэтому для оптимизации состава композитов кубического нитрида бора с использованием нетрадиционных для PCBN тугоплавких соединений (TiB_2 , ZrN) необходимо изготовление и испытание инструмента. Такую оптимизацию целесообразно выполнять в пределах тех составов шихты, при которых твердость и абразивный износ образцов мало отличаются от базовых значений (из шихты без добавок тугоплавких соединений).

Выводы

1. Экспериментально установлено, что при реакционном спекании порошков cBN и Al (под давлением 7.7 GPa, при температуре 2300 K), приводящем к образованию нитрида и боридов алюминия, добавки в шихту диборида титана инициируют образование AlB_2 вместо высших боридов алюминия, а добавки ZrN изменяют характер реакционного взаимодействия так, что помимо AlN преимущественно образуется ZrB_2 .

2. Полученные данные по твердости и абразивному износу поликристаллов позволяют сделать вывод о целесообразности более детальных исследований условий получения и свойств PCBN, в составе связки которых содержатся бориды тугоплавких металлов (TiB_2 , ZrB_2) в количестве до 10–15%.

1. J. Barry, G. Akdogan, P. Smyth, F. McAvinue, P. O'Halloran. Application Areas for PCBN Materials // 1 st International Industrial Diamond Conference 20–21 Oktober 2005 Barselona Spain: Papers by Author (2005).
2. Н.В. Новиков, А.А. Шульженко, Н.П. Беженар, С.А. Божко, А.И. Боримский, П.А. Нагорный, Инструментальный світ № 1, 10 (2002).
3. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, П.А. Нагорный, Сверхтвердые материалы № 1, 37 (2002).
4. Н.П. Беженар, Сверхтвердые материалы, Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов, А.А. Шульженко (ред.), ИСМ им. В.Н. Бакуля НАНУ, ИПЦ «АЛКОН», Киев (2003).
5. А.А. Шульженко, Н.П. Беженар, С.А. Божко, В.Л. Гвяздовская, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Сверхтвердые материалы № 2, 76 (2003).
6. I. Loa, K. Kunc, K. Syassen, P. Bouvier, arXiv cond-mat/ 0206051, vol. 1, Juni 5, 2002, September 19, 2005.
7. Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев, Высокотемпературные бориды, Металлургия, Москва (1991).
8. М.П. Беженар, М.Г. Лошак, О.О. Шульженко, Л.И. Александрова, С.А. Божко, М.И. Заїка, в сб.: Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, ИСМ им. В.Н. Бакуля, Киев (2006), вып. 9, с. 168.

N.P. Bezhenar, S.A. Bozhko, T.A. Garbuz, E.V. Krishtova, N.N. Belyavina

HIGH-PRESSURE ASSISTED SINTERING OF POWDERS cBN WITH REFRACTORY ADDITIVES

Polycrystalline materials on the base of cubic boron nitride (PCBN) were prepared by high-pressure reaction sintering the mixture of cBN (cubic BN) and Al powders with the refractory TiB_2 or ZrN compounds as additions. Conditions of their production as well as influence of additions on character of reaction interaction between cBN and Al and on some mechanical properties (hardness and abrasive wear) of PCBN materials were studied.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of initial mixture cBN containing: 10% Al, 10% TiB_2 (a) and 10% Al, 7% ZrN (б); δ , ε – the composites after sintering

Fig. 2. The content of TiB_2 determined by X-ray diffraction data in mixture (1) and in product of sintering (2)

Fig. 3. Surplus phases in relative units of intensity of reflections XRD: in mixture ZrN/cBN (1); ZrB_2 /cBN (2), ZrN/cBN (3), AlN/cBN (4) polycrystals

Fig. 4. The Knoop hardness of polycrystals depending on the content of titanium boride (1), zirconium nitride (2) admixture and content of cBN in polycrystals (3)

Fig. 5. Abrasive wear of polycrystals depending on the content of titanium boride (1) and zirconium nitride (2) admixture

PASC: 81.20.Ev

Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, Г.Ф. Невструев, Г.Д. Ильницкая,
И.Н. Зайцева

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ АЛМАЗНЫХ ШЛИФПОРОШКОВ ОТ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина
E-mail: bogatyreva@ism.kiev.ua

Представлены экспериментальные данные по исследованию прочностных характеристик шлифпорошков алмаза различной зернистости. Показано влияние объемных и поверхностных дефектов кристаллов алмаза на прочность.

Физико-механические свойства синтетического алмаза зависят от совершенства кристаллической решетки и структуры кристалла алмаза.

Для синтетического алмаза характерно большое разнообразие дефектов [1], которые в большей или меньшей степени влияют на прочностные свойства. Одним из его характерных постоянных дефектов является высокое содержание в нем парамагнитного азота в форме одиночных замещенных атомов (С-центров). Наличие парамагнитного азота исследуют методом ЭПР, а физико-механические свойства алмаза оценивают по величине твердости или путем разрушения кристаллов при статической или динамической нагрузке. Однако зависимости прочности синтетического алмаза от количества в нем парамагнитного азота не показано [2]. В данной работе изучено присутствие в кристаллах алмаза парамагнитного азота (табл. 1), но однозначного его влияния на прочность не установлено.

Синтетические алмазы содержат большой процент дефектных кристаллов. К ним относятся кристаллы с мозаичным и блочным строением, блоки которых разориентированы относительно друг друга. Это находит отражение в дефектности поверхности кристаллов. Специфические особенности синтетических алмазов определяются главным образом очень высокими скоростями роста, что влияет не только на внешнюю, но и на внутреннюю морфологию кристаллов, в которых количество металлических включений в виде объемных дефектов может достигать нескольких весовых процентов [2]. Объемные дефекты в основном обусловлены присутствием в кристалле алмаза включений сплава-растворителя и поэтому количественно тесно связаны с удельной магнитной восприимчивостью χ [3].

Таблица 1

Характеристика алмазных шлифпорошков марки АС6 зернистостей 200/160 и 125/100, разделенных в магнитном поле

Характеристика порошков	200/160		125/100	
	Магнитный	Немагнитный	Магнитный	Немагнитный
Средний размер зерна \bar{d} , μm	182	183	141	138
Коэффициент формы зерен K_f , arb. units	1.42	1.51	1.44	1.46
Удельная магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-8}$, m^3/kg	34.7	3.7	30.2	2.8
Общее содержание включений β , %	3.805	2.729	3.522	2.275
Статическая прочность P , N: исходная; после термообработки при 1000°C	8.2	8.0	9.7	9.4
	5.2	5.7	5.5	6.3
Динамическая прочность Fi , arb. units	15	13	40	40
Данные ЭПР: концентрация парамагнитного азота n (10^{19} cm^{-3}); ширина центральной линии спектра ΔH , Т	1.2	0.9	5.2	3.1
	2.3	3.5	8.7	3.5
Удельная поверхность S , m^2/kg	0.343	0.372	0.214	0.228

С позиций технологического разделения алмазов предложено все известные дефекты алмазов распределить по трем группам: кристаллографическая форма кристаллов, структурные (объемные) дефекты, дефекты поверхности.

В процессе синтеза по мере повышения его температуры форма кристаллов алмаза изменяется от куба к октаэдру с одновременным повышением значения прочности. После разделения зерен алмаза на узкие зернистости их сортировка по прочности производится на вибрирующей наклонной поверхности с разделением на 7–11 ячеек. Как правило, прочность кристаллов снижается по мере уменьшения их изометричности [4].

Однако при этом зерна алмаза не разделяются по содержанию металлических включений и дефектам поверхности. Разделение зерен алмаза по содержанию включений производят в магнитном поле разной напряженности на 5–10 продуктов с различной магнитной восприимчивостью, которая зависит от магнитной восприимчивости используемого при синтезе сплава-растворителя. Прочность кристаллов алмаза с разной магнитной восприимчивостью практически остается без изменения. Однако прочность после высокотемпературной обработки (термопрочность) снижается тем больше, чем выше значение магнитной восприимчивости.

При исследованиях были использованы порошки алмаза различной зернистости низкопрочных марок. Прочностные характеристики порошков алмаза, а именно статическую P и динамическую Fi прочности, а также коэф-

коэффициент формы зерен K_f определяли по методикам ДСТУ 3292–95. Дефектность поверхности порошков оценивали по удельной поверхности, которую определяли по методу Брунауэра-Эммета-Теллера [5] и коэффициенту поверхностной активности K_a [6]. Общее содержание включений и примесей в порошках алмаза β измеряли методом рентгенофлуоресцентного интегрального анализа с использованием растрового электронного микроскопа BS-340 и энергодисперсного анализатора рентгеновских спектров «Link-860» [7].

В табл. 1 приведены экспериментальные характеристики низкопрочных порошков алмаза марки АС6 зернистостей 200/160 и 125/100, разделенных в магнитном поле на немагнитный и магнитный продукты. Из таблицы следует, что в магнитном поле происходит незначительное разделение порошков алмаза по K_f и S . Существенное разделение порошков осуществляется по содержанию в них объемных дефектов, выраженных в виде изменения χ и β . При этом прочность в исходном состоянии несколько выше в магнитных продуктах как при статической, так и при динамической прочностях. Однако в магнитных продуктах статическая прочность снижается более значительно, чем в немагнитных после высокотемпературного нагрева при 1100°C.

Таблица 2

**Результаты адгезионно-магнитной сортировки алмазов
марки АС6 зернистости 200/160**

Характеристика порошков	Продукты сортировки				
	Исходный	1	2	3	4
Коэффициент поверхностной активности K_a , %	0.92	0.78	0.87	1.12	2.11
Удельная магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-8}$, m^3/kg	15.4	2.7	14.8	21.7	39.8
Коэффициент формы зерен K_f , arb. units	1.45	1.23	1.47	1.65	1.88
Общее содержание включений β , %	3.236	2.115	–	–	3.899
Статическая прочность P , N: исходная; после термообработки при 1100°C	8.8	22.6	15.8	7.8	4.9
	6.1	21.9	12.9	5.9	2.7

Физико-механические и некоторые другие свойства зерен синтетического алмаза тем ниже, чем более дефектна их поверхность. На этом основана адгезионно-магнитная сортировка (АМС) алмазных порошков по прочности [8]. Сортировка предусматривает избирательное закрепление тонкозернистых микрочастиц ферромагнитного порошка и последующее разделение кристаллов алмаза с увеличенными приобретенными магнитными свойствами. Кристаллы алмаза с различной магнитной восприимчивостью будут иметь разную прочность. При помощи АМС порошки алмаза марки АС6 зернистости 200/160 были разделены на 4 продукта (табл. 2.). Разделение

порошков происходит как по содержанию объемных дефектов (χ и β), так по степени дефектности поверхности K_d . Прочность полученных порошков снижается по мере увеличения степени дефектности их поверхности.

Таким образом, показано, что при делении порошков алмаза по дефектности поверхности происходит одновременное разделение их по форме зерен и содержанию объемных дефектов, что обеспечивает эффективное разделение порошков алмаза по прочности. Экспериментально подтверждено, что АМС сортировки является универсальным процессом, обеспечивающим эффективное высокоселективное разделение порошков алмаза по прочности. Этот способ позволил получать особопрочные алмазные шлифпорошки марок АС200–АС400 [9].

1. А.И. Чепуров, И.И. Федоров, В.М. Сонин, Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГТМ, Новосибирск (1997).
2. Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев, А.М. Налетов, В.И. Непица, Природные и синтетические алмазы, Наука, Москва (1986).
3. Г.П. Богатырева, В.Б. Крук, Г.Ф. Невструев, В.М. Кулигин, Т.Д. Крылова, Э.Е. Раковский, Синтетические алмазы № 6, 14 (1977).
4. Ю.И. Никитин, Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков, Наукова думка, Киев (1984).
5. Г.П. Богатырева, В.Л. Гвяздовская, Сверхтв. материалы № 2, 25 (1986).
6. Г.Д. Ильницкая, в сб.: Физико-химические свойства сверхтвердых материалов и методы их анализа, ИСМ НАН Украины, Киев (1987), с. 33–39.
7. В.Н. Ткач, Г.Д. Ильницкая, Г.Ф. Невструев, Е.Ф. Кузьменко, Сверхтв. материалы № 6, 26 (2000).
8. Пат. 4408 України, МПК В 03 С 1/00, Спосіб магнітної сепарації зернистого матеріалу з різною шершавістю поверхні, Г.Ф. Невструев, Б.А. Олейников, Г.Д. Ильницкая, М.О. Давидов, В.І. Мельник (СРСР), № 1312811; Заявл. 01.07.85; Опубл. 27.12.94, Бюл. № 6-1.
9. Г.Д. Ильницкая, Г.П. Богатырева, Г.Ф. Невструев, в сб.: Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов, Н.В. Новиков (ред.), ИСМ НАН Украины, Киев (2005), с. 63–70.

N.V. Novikov, G.P. Bogatyreva, G.F. Nevstruev, G.D. Il'nitskaya, I.N. Zaitseva

DEPENDENCE OF DIAMOND GRINDING POWDER STRENGTH ON STRUCTURE OF DIAMOND CRYSTALS

Data on experimental investigation of strength characteristics for diamond grinding powder of various graininess are given. Influence of bulk and surface defects on strength is shown.

PACS: 81.40.-z

Я.Е. Бейгельзимер, Д.В. Прилепо, С.Г. Сынков

ПОЛУНЕПРЕРЫВНАЯ ВИНТОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ

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

Представлены результаты исследования механики течения материала при полунепрерывной винтовой экструзии (ПНВЭ). Исследование проведено на модельной установке, выполненной из оргстекла. В качестве материала для исследований взят слоистый пластилин. Показано, что в очаге деформации при ПНВЭ реализуется простой сдвиг в плоскости, параллельной оси заготовки. Выполнены теоретические оценки, показывающие возможность реализации этого процесса «в металле».

Одним из методов интенсивной пластической деформации (ИПД) является винтовая экструзия (ВЭ), которая позволяет осуществлять деформацию простого сдвига в плоскости, перпендикулярной оси заготовки [1,2]. Методом ВЭ можно (после нескольких проходов заготовки) получать хорошо проработанную по всему объему структуру, сохраняя при этом первоначальные размеры образца, что очень важно при дальнейшем его использовании. Основным недостаток ВЭ – невозможность обработки заготовок большой длины ввиду значительной площади поверхности трения, характерной для всех участков канала, которая вносит существенную составляющую в усилие прессования.

Одним из способов, позволяющих значительно снизить усилие прессования, является прессование с активным действием сил трения [3]. Такие процессы осуществляются во время прямого прессования, когда заготовка движется вместе с контейнером, в котором находится, причем скорости движения заготовки и контейнера могут отличаться.

Для того чтобы реализовать активное трение при ВЭ, традиционный канал винтовой матрицы (рис. 1,а) мы модифицировали (рис. 1,б). Такая схема канала позволяет создать установку для полунепрерывного процесса. При этом на одной оси на определенном расстоянии друг за другом размещаются деформирующие элементы матрицы, через которые осуществляется экструзия при протягивании заготовки вдоль канала. Заготовка продвигается при помощи заталкивающего устройства (ЗУ), состоящего из двух плоских плит

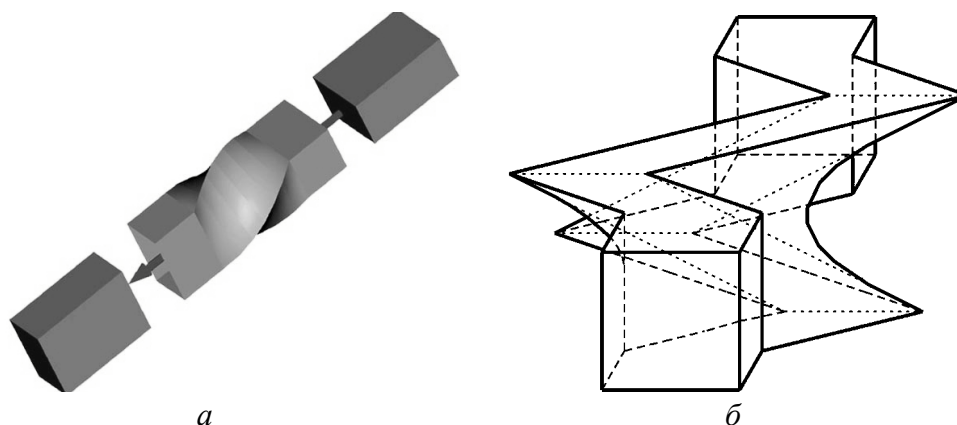


Рис. 1. Схемы традиционного (а) и модифицированного (б) винтовых каналов

со специальным рельефом на рабочей поверхности для повышения проталкивающей способности (рис. 2). Эти плиты совершают сложное возвратно-поступательное четырехтактное движение: *а* – подход ЗУ к заготовке (захват); *б* – проталкивание заготовки одновременно через все винтовые матрицы; *в* – отход ЗУ от заготовки (освобождение); *г* – возврат ЗУ в первоначальное положение.

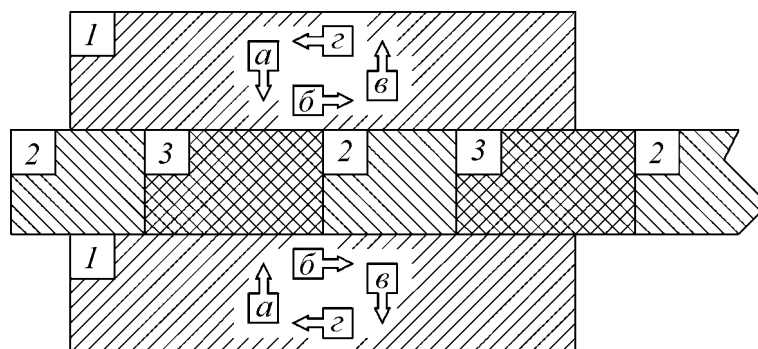


Рис. 2. Принципиальная схема установки для ПНВЭ: 1 – ЗУ, 2 – плоские направляющие, 3 – модифицированная винтовая матрица

Известно, что для получения ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, например в титане, необходимо достичь степени деформации сдвига порядка 5 [4]. Степень деформации сдвига определяется как $e = \operatorname{tg} \alpha$. Если в матрице использовать два участка с углами наклона по 45° в разные стороны, то при проходе металла через такую матрицу в нем будет накапливаться степень деформации $e \sim 2$. Следовательно, для получения УМЗ в титане понадобится установка для ПНВЭ с тремя матрицами.

Процесс ПНВЭ реализовали таким образом. Заготовку помещали передним торцом в прямую заходную часть канала, образованную плоскими направляющими 2 и плоскими плитами ЗУ 1, которые находились в «не зажатом» положении. Затем ЗУ сжимали, захватывая заготовку, и протаскивали ее через деформирующую часть матрицы (ДЧМ) 3 при поступательном движении (такты

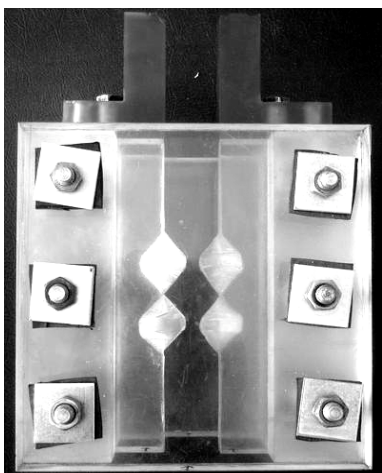


Рис. 3. Лабораторная установка (показана без плоских плит ЗУ)

а и *б*) на расстояние, равное величине хода ЗУ. При вхождении ДЧМ заготовка претерпевала преобразование прямоугольного сечения в параллелограммное, накапливая при этом деформацию одного знака. При выходе из ДЧМ заготовка из параллелограммной приобретала первоначальную прямоугольную форму, получая деформацию обратного знака. Далее заготовку освобождали (такт *в*), ЗУ возвращали в исходное положение (такт *г*), после чего происходил захват уже большей части заготовки, и т.д.

С целью предварительного исследования характера течения металла мы произвели физическое моделирование процесса. Была разработана и изготовлена модель установки для ПНВЭ из органического стекла (рис. 3)

Установка имеет такие параметры канала матрицы: входная часть – $26 \times 26 \times 120$ mm; деформирующая – угол наклона деформирующих стенок канала – $\pm 45^\circ$, длина – 60 mm; выходная часть – $26 \times 26 \times 45$ mm. На установке был продеформирован пластилиновый трехслойный трехцветный образец с размерами $26 \times 26 \times 105$ mm.

Эксперимент проводили при температуре 20°C . Установку собрали, как показано на рис. 3, предварительно покрыв рабочие поверхности канала смазкой, в качестве которой использовали пчелиный воск с касторовым маслом. После смазки заготовку поместили во входной части канала матрицы, между двух «не зажатых» плит ЗУ. Далее ЗУ зажали и провели процесс прессования до упора ЗУ в нижнюю плиту пресса так, чтобы затормозить заготовку в канале матрицы. Процесс остановили, разобрали установку, извлекли заготовку и порезали ее на темплеты. На рис. 4 показаны характерные сечения заготовки. Из снимков видно, что модельный материал повторяет изменения формы сечения канала матрицы и в нем реализуется деформация по схеме простого сдвига в плоскости, параллельной оси заготовки. Это свидетельствует об ином течении материала при деформировании, чем при ВЭ, и ставит процесс в разряд новых.

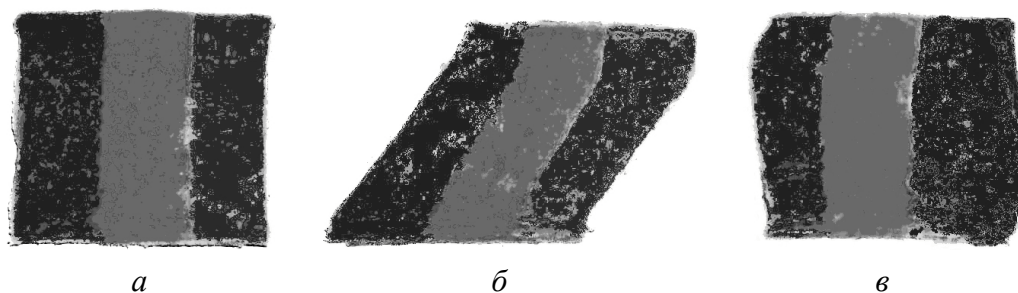


Рис. 4. Сечения заготовки во входной (*а*), деформирующей (*б*) и выходной (*в*) частях матрицы

Рассмотрим возможность применения «зажимного» ЗУ для ПНВЭ. Необходимо рассчитать силу сдавливания и рабочую длину ЗУ, при которых они способны перемещать заготовку по каналу с силой, необходимой для деформирования.

Поскольку деформированное состояние определяется как

$$e = \operatorname{tg} \alpha,$$

при $\alpha = 45^\circ$ и «двойной» винтовой матрице $e = 2$.

Тогда давление, которое необходимо создать ЗУ в продольном направлении, составит

$$p = \sigma_{ysl} ek,$$

где σ_{ysl} – предел текучести деформируемого материала, kg/mm^2 ; k – коэффициент, учитывающий трение заготовки о деформирующие и направляющие части матрицы и противодействие.

Сила сжатия заталкивающего устройства

$$Q = \frac{abp}{2\mu},$$

где a и b – размеры сечения заготовки, mm ; μ – коэффициент трения между ЗУ и заготовкой.

Условие проталкивания заготовки ЗУ представим в виде

$$\frac{l}{a} > \frac{p}{2\mu\sigma_{ysl}},$$

где l – длина заготовки, находящейся в «зацеплении» с ЗУ, mm .

Это соотношение показывает, что при $\sigma_{ysl} = 50 \text{ kg/mm}^2$, $\mu = 0.3$, $e = 2$, $k = 1.5$ отношение длины к поперечному сечению заготовки должно быть не менее 5 для проталкивания через одну «двойную» винтовую матрицу с подвижными стенками.

Выводы:

- показана возможность осуществления ВЭ с помощью сил активного трения;
- установлено, что в процессе деформирования материал повторяет изменение геометрии деформирующего инструмента;
- показано, что при ПНВЭ деформация осуществляется по схеме простого сдвига, плоскость которого расположена параллельно большей оси заготовки, что позволяет существенно улучшить механические свойства заготовки вдоль этого направления.

1. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, С.Г. Сынков, А.Н. Сапронов, В.Г. Сынков, ФТВД 9, № 3, 109 (1999).

2. *Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin*, Ultrafine Grained Materials II, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe (eds.), TMS (2002), p. 297–304.
3. *В.Л. Бережной, В.Н. Щерба, А.И. Батулин*, Прессование с активным действием сил трения, Металлургия, Москва (1988).
4. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков*, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).

Y.E. Beygelzimer, D.V. Prylepo, S.G. Synkov

SEMICONTINUOUS TWIST EXTRUSION

Results of studies of mechanical flow of material under semicontinuous twist extrusion (SCTE) are described. Study is run for model installation made from glass. Flaky plasticine was taken for studies. It is shown that in the strain area under semicontinuous twist extrusion a sample shear in planes parallel to axis of billet is realized. Theoretical evaluations, showing possibility of process realization «in metal», have been performed.

Fig. 1. Schemes of conventional (*a*) and modified (*b*) twist channels

Fig. 2. Diagram of a plant for SCTE: 1 – pusher, 2 – flat guides, 3 – modified twist die

Fig. 3. Laboratory plant (pusher plates are not shown)

Fig. 4. Billet sections in inlet (*a*), deforming section (*b*) and outlet (*b*) of the die

PACS: 81.40.Lm, 62.20.Fe

С.В. Мирошниченко¹, В.Г. Сынков²

ОЦЕНКА ПРЕДЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ИНСТРУМЕНТА ДЛЯ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ МАТЕРИАЛОВ

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

²Донецкий институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: vasy41@mail.ru

Для реального технологического процесса проведена оценка предельных состояний элементов щелевого инструмента (контейнеров, матриц, пуансонов) при винтовой экструзии (ВЭ) материалов. Полученные результаты позволяют разрабатывать технологические режимы деформирования с учетом прочности инструмента.

В процессе накопления интенсивных пластических деформаций при ВЭ материалов важную роль играют прочностные возможности деформирующего инструмента. Особое внимание следует уделить тем его элементам, которые работают в наиболее неблагоприятных условиях. К их числу относятся щелевые элементы контейнеров, матрицы с винтовым внутренним профилем и плоские в поперечном сечении пуансоны. Концентрация напряжений в углах инструмента, приложение к заготовке противодействия и использование повышенных температур усугубляют тяжелые условия работы. Начало разрушения и потеря устойчивости инструмента происходят как в угловых зонах внутренних слоев контейнера и матрицы, так и на участке прямоугольного сечения плунжера.

Расчет предельного состояния щелевых контейнеров и винтовых матриц, предельного давления пуансона на заготовку P_{1S}^{lim} обычно связывают с максимальным контактным напряжением P_{1c}^{max} на рабочих поверхностях контейнера и матрицы в момент появления в них пластической деформации. С учетом влияния на напряженно-деформированное состояние (НДС) инструмента высоты зоны нагружения h_H , ее положения относительно торца h_0 , средней толстостенности внутреннего слоя контейнера или фильеры m_1 и формы винтового канала этот параметр можно получить путем аппроксимации численных результатов НДС [1]. Давление пуансона на заготовку P_{1S} в первом приближении можно вычислить по соотношению [2]:

$$P_{1S} = \sigma_S \left(\frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \gamma + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\mu}{\cos \gamma_{\max}} \frac{h}{R} \right) + q, \quad (1)$$

где σ_S – предел текучести материала заготовки, γ – угол наклона винтовой линии канала к его оси, μ – коэффициент пластического трения, h – высота винтового канала, R – максимальный радиус сечения заготовки в винтовом канале, q – противодействие.

Среднее контактное напряжение на поверхности винтового канала P_{1c} можно определить по аналогии с [1] из соотношения

$$P_{1c} = P_{1S} S_b / S_z (1 + f \operatorname{ctg} \gamma), \quad (2)$$

где S_b , S_z – площади соответственно поперечного сечения заготовки и проекции винтовой поверхности контакта заготовки с матрицей на плоскость поперечного сечения заготовки, перпендикулярного его продольной оси, S_z зависит от угла поворота α выходного сечения заготовки относительно входного сечения; f – коэффициент трения на контактной поверхности. С учетом наложения противодействия q и использования квазижидкой рабочей среды в качестве верхней оценки контактного напряжения на поверхности рабочего канала контейнера примем давление плунжера на заготовку $P_{1c} = P_{1S}$.

Окружное напряжение $\sigma_{\tau 1}$ на поверхности рабочего канала инструмента можно представить в виде

$$\sigma_{\tau 1} = k_{\sigma 1} k_{1h} P_{1c} - k_{\sigma 2} k_{2h} P_2, \quad (3)$$

где $k_{\sigma 1}$, $k_{\sigma 2}$ – коэффициенты концентрации напряжений в угловых зонах щекового и винтового каналов от нагрузок P_{1c} и P_2 соответственно [3,4]; P_2 – давление бандажирования внутреннего слоя контейнера или фильеры; k_{1h} , k_{2h} – коэффициенты влияния высоты участка h нагрузок P_{1c} и P_2 на $\sigma_{\tau 1}$ [1], H – высота инструмента.

Предельное (из условия наступления пластичности) контактное давление в рабочем канале определится из соотношения [5]:

$$\chi \sigma_i + (1 - \chi) \sigma_{\tau 1} \leq \sigma_{S1}, \quad (5)$$

где χ – коэффициент хрупкости материала внутреннего слоя; σ_i – интенсивность напряжения,

$$\sigma_i = \frac{\sqrt{3}}{2} (\sigma_{\tau 1} - \sigma_{r1}) \quad (6)$$

$\sigma_{\tau 1}$, σ_{r1} – главные напряжения; σ_{S1} – предел текучести материала внутреннего слоя контейнера или фильеры матрицы при растяжении.

Подставив значения компонент напряжения из (2), (3), (6) в (5), заменив P_2 на $k_3 \sigma_{2S}$ и решив неравенство относительно P_{1c} , получим

$$P_{lc}^{\max} \leq \sigma_{1S} \frac{1 + Sk_{\sigma 1} k_{2h} k_3 \left(\chi \frac{\sqrt{3}}{2} + 1 - \chi \right)}{k_{\sigma 1} k_{1h} \left(\chi \frac{\sqrt{3}}{2} + 1 - \chi \right) + \chi \frac{\sqrt{3}}{2}}, \quad (7)$$

где $S = \sigma_{2S}/\sigma_{1S}$ (σ_{2S} – предел текучести материала банджа при растяжении); k_3 – коэффициент эффективности бандажирования, зависящий от конструктивной схемы и толстостенности банджа [6].

Предельное состояние пуансонов зависит от нескольких факторов: способа закрепления его торцов, гибкости и условий приложения нагрузки. Эти факторы определяются конструктивной схемой узла подвески пуансона, способом крепления узлов контейнера и матрицы, установочными зазорами пуансона в отверстии контейнера, технологической схемой процесса выдавливания заготовки и жесткостью системы пуансон–контейнер, ответственных за нарушение соосности при установке пуансона и наложении нагрузки [4].

В этих условиях должны быть не только учтены границы наступления пластичности материала плунжера и его сопротивления продольной устойчивости, но и оценены дополнительные напряжения от эксцентриситета приложения нагрузки относительно его оси. Поэтому наступление предельного напряжения σ_{\lim} в плунжере определяется его минимальным значением, полученным из двух неравенств:

$$\begin{aligned} \sigma_{\lim} &\leq P_{1S} - \sigma_{\text{ecc}}, \\ \sigma_{\lim} &\leq \sigma_r. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $\sigma_{\text{ecc}} = 6P_{1S}e/a$ – напряжение в поверхностном волокне плунжера от приложения нагрузки с эксцентриситетом e (a – ширина плунжера в направлении выпучивания), $\sigma_r = \pi^2 E/\lambda^2$ – предельное напряжение в плунжере при потере устойчивости (E – модуль упругости; $\lambda = 2\sqrt{3} L\mu/a$ – коэффициент гибкости, где L – длина; μ – коэффициент жесткости закрепления концов плунжера).

Второе неравенство (8) используется в случае, если сохраняется условие

$$L \geq L_{\text{col}} = \frac{\pi a}{2\sqrt{3}\mu} \sqrt{\frac{E}{\sigma_p}}, \quad (9)$$

где L_{col} – критическая длина сжатого плунжера, σ_p – предел пропорциональности материала плунжера.

Пример. При винтовой экструзии профиля 25×40 mm из сплава $\sigma_S = 1.0$ GPa при $t = 400^\circ\text{C}$ с наложением противодействия $q = 0.3$ GPa через матрицу, характеристики которой $\gamma = 45^\circ$, $\alpha = 50^\circ$, $h = 21.5$ mm, $H = 80$ mm, $k_{\sigma 1} = k_{\sigma 2} = 4$ [3,4], $k_{1h} = 2$, $k_{2h} = 3$, $k_3 = 0.7$, $\sigma_{S1} = 1.1$ GPa (сталь 4X5B2ФС) [7], $S = 1$, $\chi = 0.7$, $f = 0.2$, $R = 21.8$ mm, $S_z = 700$ mm², силовые параметры процесса выдавливания согласно

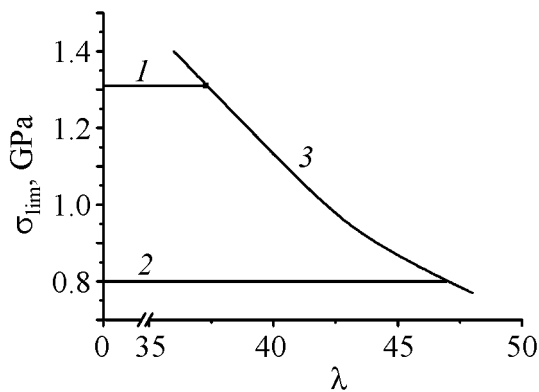


Рис. Номограмма для определения предельного состояния пуансона: 1 – сталь P18; 2 – сталь 4XB2ФС; 3 – $P_{1S} < \sigma_{lim}$

денным выше параметрам выдавливаемого профиля (25×40 mm), $t = 400^\circ\text{C}$, $\mu = 1.5$, $E = 200$ GPa, $e = 0.5$ mm (базовые детали сопрягаются друг с другом с точностью по 12 качеству), $\sigma_p = 1.5$ GPa (сталь P18, кривая 1) и $\sigma_p = 1$ GPa (сталь 4XB2ФС, кривая 2) [7], потеря устойчивости может произойти при значениях $\sigma_{lim} \geq 1.38$ GPa $< P_{1S}$ или $\sigma_{lim} \geq 0.88$ GPa $< P_{1S}$ независимо от условия $L < L_{col}$. При $P_{1S} < \sigma_{lim}$ потеря устойчивости плунжера определяется вторым неравенством (8) и кривой 3.

Таким образом, при винтовой экструзии указанного профиля и заданных параметрах инструмента потеря упругого характера нагружения оснастки произойдет в плунжере, а снижение эксцентриситета приложения нагрузки до $e = 0$ не решит проблему его работоспособности.

(1) $P_{1S} = 1.39$ GPa. Среднее контактное напряжение на поверхности винтового канала согласно (2) $P_{1c} = 1.65$ GPa. Предельное контактное напряжение согласно (7) составляет $P_{1c}^{max} = 1.66$ GPa.

На рисунке приведена номограмма, с помощью которой можно выбрать конструктивные параметры плунжера, условия закрепления его концов, используемый материал. При размерах поперечного сечения плунжера, соответствующего приве-

1. С.В. Мирошниченко, В.Г. Сынков, Металлообработка **30**, № 6, 34 (2006).
2. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, С.Г. Сынков, А.Н. Сапронов, В.Г. Сынков, ФТВД **9**, № 3, 109 (1999).
3. П.И. Перлин, Л.Ф. Толченова, Труды ВНИИМЕТМАШ № 1 (1960).
4. И.А. Биргер, Б.Ф. Шор, Г.Б. Иосилевич, Расчет на прочность деталей машин. Справочник, Машиностроение, Москва (1979).
5. С.В. Мирошниченко, В.Г. Сынков, ФТВД **10**, № 2, 92 (2000).
6. С.В. Мирошниченко, В.Г. Сынков, ФТВД **11**, № 1, 90 (2001).
7. Ю.А. Геллер, Инструментальные стали, Металлургия, Москва (1975).

S.V. Miroshnichenko, V.G. Synkov

ESTIMATION OF THE LIMITING STATE OF TOOL FOR TWIST EXTRUSION OF MATERIALS

Limiting states of the slot instrument (containers, dies, punches) for twist extrusion (TE) of materials have been estimated for a real technological process. The obtained results

make it possible to develop technological modes of deformation with tool strength taken into consideration.

Fig. Nomogram to determine the limiting state of the punch: 1 – steel P18; 2 – steel 4XB2ΦC; 3 – $P_{1S} < \sigma_{lim}$

PASC: 62.20.Fe

Е.М. Борисовская¹, Д.Г. Вербило¹, В.А. Писаренко¹, Ю.Н. Подрезов¹,
В.А. Назаренко¹, Я.И. Евич¹, В.И. Копылов²

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННОГО ТИТАНА

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина
E-mail: podrezov@materials.kiev.ua

²Физико-технический институт НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь

Обработка кривых упрочнения в координатах $d\sigma/de$ – σ в предварительно деформированных материалах, испытанных на одноосное сжатие, позволяет выделить две стадии упрочнения, характеризующиеся тремя параметрами: модулем пластичности θ , характеризующим скорость линейного упрочнения материала и соответствующим значением производной на истинной кривой упрочнения; коэффициентом упрочнения на начальной стадии K_{III} , определяемым как угол наклона на кривой $d\sigma/de$ – σ на начальном участке упрочнения; напряжением Войса σ_{III} , которое определяется как точка пересечения ниспадающего участка зависимости $d\sigma/de$ – σ с осью напряжений.

Введение

В работе [1] нами был предложен новый подход к анализу кривых упрочнения предварительно деформированных материалов. Суть подхода состояла в том, что в качестве основного метода предлагалось использовать испытание образцов на одноосное сжатие. При анализе механического поведения деформированных образцов этот метод имеет несомненные преимущества перед одноосным растяжением (где при очень малых деформациях образуется шейка) и перед кручением (где сложность изготовления объекта исследования затрудняет анализ влияния структурной и кристаллографической анизотропии).

Результаты исследований показывают, что при выполнении простейших требований к образцам на сжатие (параллельность торцевых граней) и использовании допустимых соотношений между шириной b и высотой h образца ($b/h = 1-1.5$) удастся получить корректные значения параметров упрочнения в диапазоне истинных деформаций $e = 0-0.3$, что примерно на порядок больше, чем при растяжении. Применяя образцы правильной кубической формы, можно

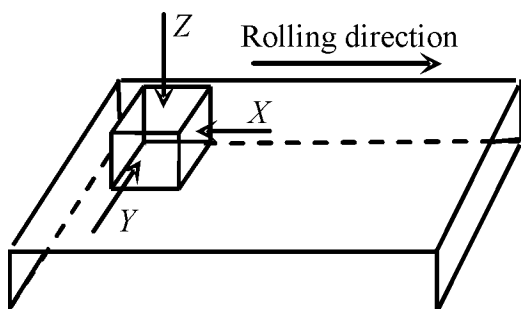


Рис. 1. Схема вырезки образца (размерами $3 \times 3 \times 3$ mm) из прокатанного листа

достаточно просто осуществлять сравнительный анализ механического поведения предварительно деформированного материала в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Проведены исследования параметров упрочнения при сжатии титана, продеформированного прокаткой до степеней деформации $e = 0.2-1.7$, в трех направлениях, обозначенных X, Y и Z (рис. 1).

Обработка результатов исследований в координатах $d\sigma/d\varepsilon-\sigma$ позволяет определять скорость упрочнения материала при заданной степени предварительной деформации, а при наличии образцов, продеформированных до разных степеней, достаточно точно воспроизводить кривую упрочнения в широком диапазоне деформаций.

Для пояснения этих положений обратимся к рис. 2. На рис. 2,а приведены кривые упрочнения образцов – исходного и предварительно продеформированного до деформации e_1 . Если исходный образец в процессе деформации проходит через все стадии эволюции структуры, достигая фиксированного значения упрочнения σ_1 при деформации e_1 , то после разгрузки и повторного нагружения деформирующее напряжение σ_1 достигается значительно быстрее, поскольку лишь незначительная степень деформации нужна для реновации работы источников Франка–Рида. Участок диаграммы $\sigma_1-\sigma_2$, характеризующий кривую упрочнения предварительно деформированного материала в интервале деформаций $\Delta e = e_2 - e_1 = 0.1-0.2$ может быть аппроксимирован прямой линией, наклон которой соответствует скорости упрочнения материала при степени деформации e_1 .

Перестройка истинной диаграммы нагружения деформированного материала в координаты $d\sigma/d\varepsilon-\sigma$ дает информацию об изменении скорости упрочнения образца при его нагружении. На рис. 2,б приведена пересчитанная в этих координатах кривая упрочнения титана, предварительно продеформированного до $e = 1.25$. Данная кривая является результатом компьютерной обработки истинной кривой упрочнения при сжатии образца в направлении приложения усилия при прокатке. На кривой выявляются два ярко выраженных участка: 1) с резким замедлением скорости упрочнения (характеризует условия реновации источников Франка–Рида); 2) с постоянным значением $d\sigma/d\varepsilon$ (характеризует скорость упрочнения материала при соответствующей степени повторной деформации). По аналогии с классической теорией упрочнения недеформированных материалов предлагаем характеризовать процесс упрочнения предварительно деформированного материала тремя параметрами:

– модулем пластичности θ , который характеризует скорость линейного упрочнения деформированного материала;

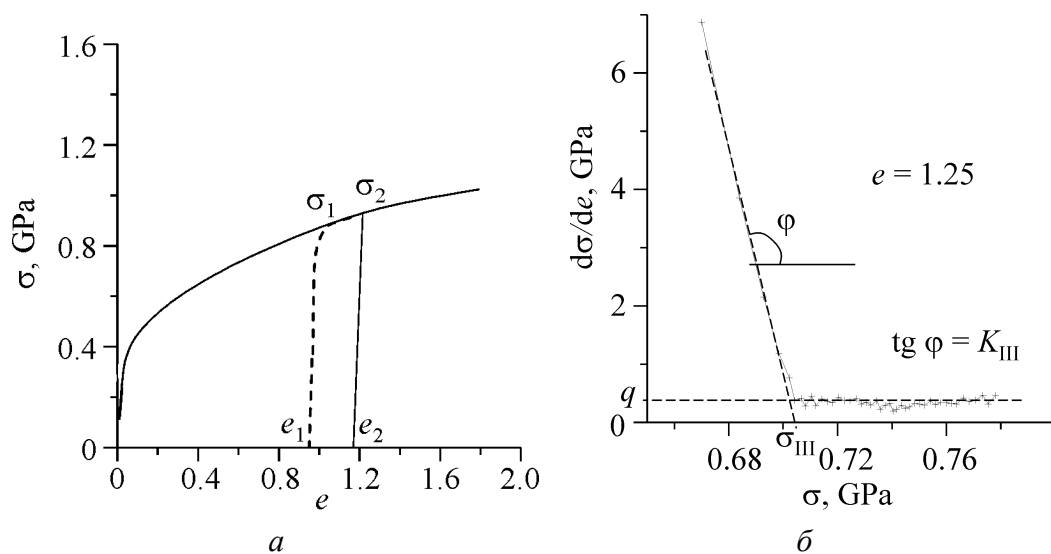


Рис. 2. Истинные кривые упрочнения титана: *a* – исходного (—) и предварительно деформированного (----); *б* – деформированного до $e = 1.25$ (пересчитанная в координатах $d\sigma/de-\sigma$)

– коэффициентом упрочнения на начальной стадии K_{III} , определяемым как угол наклона на кривой $d\sigma/de-\sigma$ на начальном участке упрочнения. С физической точки зрения параметр K_{III} характеризует способность деформированного материала реанимировать условия после процесса разгрузки. По сути, величина K_{III} связана со скоростью реновации источников Франка–Рида и перехода дислокаций из неподвижного состояния в подвижное вплоть до возобновления условий деформации, которые реализовывались в образце до момента разгрузки;

– напряжением Войса σ_{III} , определяемым как точка пересечения прямой начальной стадии упрочнения с осью напряжений. Формально эта точка соответствует напряжению Войса в трактовке теории Кокса [2].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Значения параметров упрочнения приведены в табл. 1. На рис. 3 представлена зависимость параметра θ от степени предварительной деформации для образцов, сжатых в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

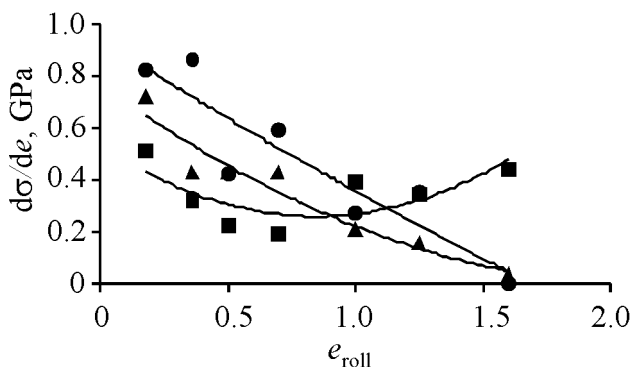


Рис. 3. Зависимость скорости упрочнения от степени предварительной деформации для образцов, сжатых в направлениях Z (●), Y (■), X (▲)

Таблица 1

Параметры упрочнения деформированных образцов титана

Направление	e_{roll}	0.18	0.36	0.5	0.7	1.0	1.25	1.7
X	σ_{02} , МПа	418	565	570	640	615	607	705
	σ_{10} , МПа	575	750	690	745	745	635	705
	θ , МПа	827	867	430	595	274	354	0
	K_{III}	60	13	72	35	79	169	195
	σ_V^0 , МПа	537	776	642	720	721	707	752
Y	σ_{02} , МПа	395	647	630	620	655	705	700
	σ_{10} , МПа	540	660	675	705	798	815	800
	θ , МПа	514	340	224	194	398	351	440
	K_{III}	54	347	89	46	30	47	37
	σ_V^0 , МПа	519	649	683	686	780	793	805
Z	σ_{02} , МПа	470	595	610	573	730	760	860
	σ_{10} , МПа	605	735	810	677	970	930	980
	θ , МПа	722	428	428	427	208	156	36
	K_{III}	11	9	16	66	83	37	80
	σ_V^0 , МПа	603	790	805	836	959	909	987

Из представленных результатов видно, что при испытаниях в направлениях X и Z скорость упрочнения θ уменьшается с ростом степени предварительной деформации, достигая практически нулевых значений при $e = 1.7$. При испытаниях в направлении Y параметры упрочнения сначала падают от 800 до 200 МПа, однако при деформациях больше $e = 0.8$ повышаются до 350–400 МПа.

Полученные результаты несколько противоречат классической теории деформационного упрочнения [2], согласно которой падение скорости упрочнения происходит лишь при средних степенях деформации, т.е. при $e = 0.2$ – 0.8 , когда формируются слаборазориентированные ячейки. При больших степенях деформации (при образовании нанозерен) согласно деформационной теории скорость упрочнения должна сохраняться постоянной. Наблюдаемое в нашем эксперименте падение скорости упрочнения при больших степенях деформации связано, по-видимому, с явлением кристаллографической анизотропии именно в направлениях X и Z .

Указанные особенности упрочнения сильнодеформированных материалов наблюдаются и при их испытаниях на растяжение на стадии шейкообразования. Номинальные кривые упрочнения при растяжении исследованных титановых сплавов представлены на рис. 4. Из графиков видно, что все образцы имеют достаточно малую область равномерной деформации, поскольку в них довольно быстро достигается условие Консидера, соответствующее условию образования шейки: $d\sigma/de = \sigma$. Дальнейшее образование шейки должно идти тем быстрее, чем меньше скорость упрочнения деформированного материала. Учитывая, что испытания проводили в направлении X ,

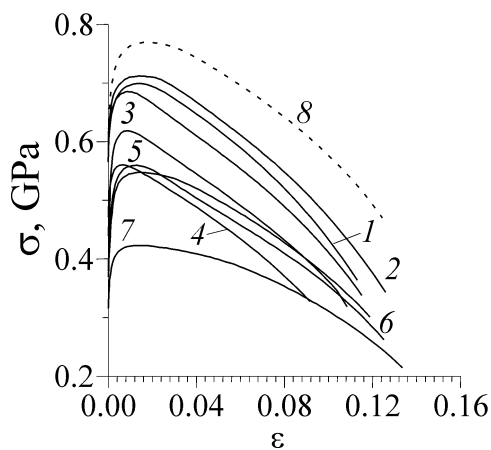


Рис. 4. Номинальные кривые упрочнения деформированного титана, испытанного на растяжение: 1 – $e_{\text{roll}} = 1.6$, 2 – 1.25, 3 – 1.0, 4 – 0.8, 5 – 0.5, 6 – 0.35, 7 – 0.8, 8 – после РКУП

которого расположена вдоль оси Y . Следовательно, шейкообразование образца происходит в основном за счет его сжатия в направлении Y . Напомним, что скорость упрочнения при сжатии в этом направлении увеличивается при переходе к большим деформациям (см. рис. 3), что и приводит к замедлению процесса шейкообразования.

Таким образом, при анализе процессов упрочнения сильнодеформированных материалов следует учитывать направление (знак) деформирования соответствующей оси образца.

Представляло интерес проанализировать законы деформационного упрочнения в образцах, продеформированных по схеме, позволяющей варьировать направление деформации. Таким методом деформации является равноканальное угловое прессование (РКУП). При такой схеме деформирования плоскость максимального сдвига может изменяться после каждого прохода. Деформирование проводили по методике, разработанной в Физико-техническом институте НАН Беларуси [3,4]. Образцы имели прямоугольную форму ($14 \times 14 \times 150$ mm), которая сохранялась на протяжении всего испытания. Эксперименты выполняли на том же малолегированном титане. Направление РКУП меняли после каждого прохода. Образец был продеформирован за 4 прохода при температуре 375°C . Истинная деформация за каждый проход $e \sim 1$, таким образом, суммарная деформация образцов $e \sim 4$.

Образцы были испытаны на сжатие в трех плоскостях, привязанных к плоскостям прямоугольного образца после РКУП по аналогии с рис. 1, а также в плоскости, параллельной плоскости легкого сдвига при последнем прессовании (она расположена под углом 45° к плоскости основания образца и обозначена буквой T). Кроме того, были проведены испытания на растяжение образцов, вырезанных вдоль длинной оси заготовки.

следовало ожидать, что скорость локализации должна возрастать с увеличением степени деформации. Действительно, из рис. 4 видно, что скорость образования шейки (которая обратно пропорциональна общему удлинению образца до разрушения) существенно повышается при увеличении предварительной деформации от 0.2 до 0.8, однако при дальнейшем росте деформации скорость образования шейки существенно замедляется.

Этот, на первый взгляд, парадоксальный факт находит достаточно простое объяснение с учетом анизотропии шейкообразования в прокатанном титане. Шейка всех разрушенных образцов имеет форму эллипса, малая ось

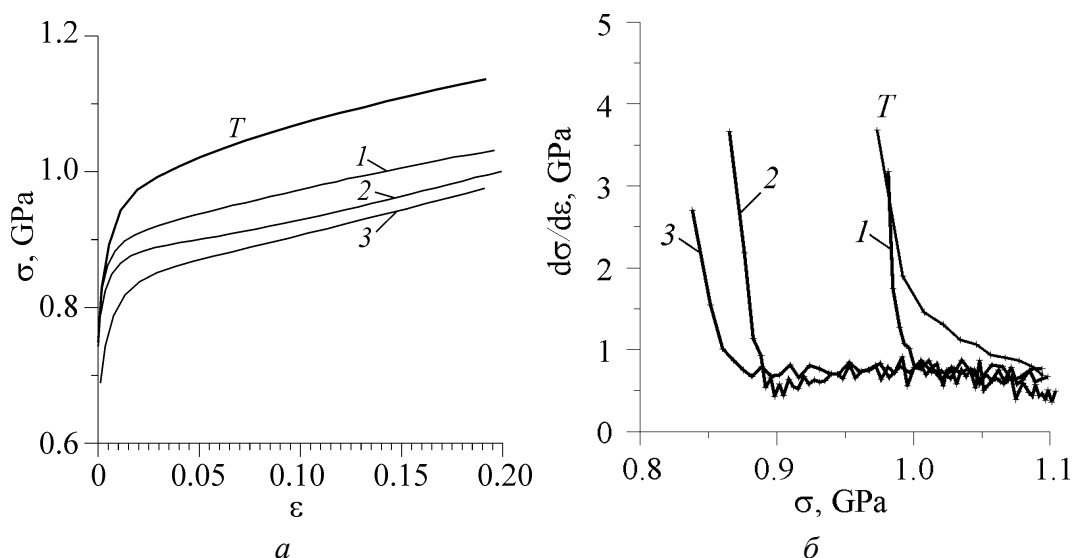


Рис. 5. Кривые упрочнения РКУП-титана, испытанного на сжатие: *a* – в разных плоскостях, *б* – в координатах $d\sigma/d\varepsilon$ – σ ; 1 – направление *Y*, 2 – *Z*, 3 – *X*

Результаты экспериментов на сжатие приведены на рис. 5. Кривые упрочнения для трех взаимно перпендикулярных направлений практически не отличаются, а для плоскости легкого сдвига значение упрочнения примерно на 100 МПа выше. По параметрам упрочнения РКУП-образец превосходит прокатанные образцы, хотя его температура деформирования примерно на 300°C выше. Обращает на себя внимание очень высокое значение скорости линейного упрочнения. Исходя из условий Консидера, такой образец при растяжении должен очень медленно формировать шейку. Все образцы демонстрируют очень высокий коэффициент линейного упрочнения $\theta = 700$ –800 МПа, который по абсолютному значению близок к пределу текучести материала.

Эксперименты на растяжение (см. рис. 4, кривая 8) показали, что в РКУП-образце шейка действительно формируется медленнее, чем в прокатанных образцах, однако, вопреки ожиданиям, значительно быстрее, чем в рекристаллизованных. По-видимому, эффект текстуры начинает проявляться сразу, как только схема испытаний меняется на одноосную.

Поскольку РКУП-образцы демонстрировали резерв деформационного упрочнения, представляло интерес дополнительно продеформировать их путем низкотемпературной прокатки. Брусек РКУП-титана высотой 14 mm разрезали на две пластины длиной 4.6 и 8.4 mm, которые затем при комнатной температуре прокатывали с шагом 0.2 mm за проход до толщины 3 mm. В дополнение к РКУП-деформации после прокатки для первого образца $e = 0.5$, для второго $e = 1$. По аналогии с предыдущими экспериментами прокатанные образцы были испытаны на сжатие в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Истинные кривые деформационного упрочнения представлены на рис. 6. Прежде всего обращают на себя внимание очень высокие значения предела

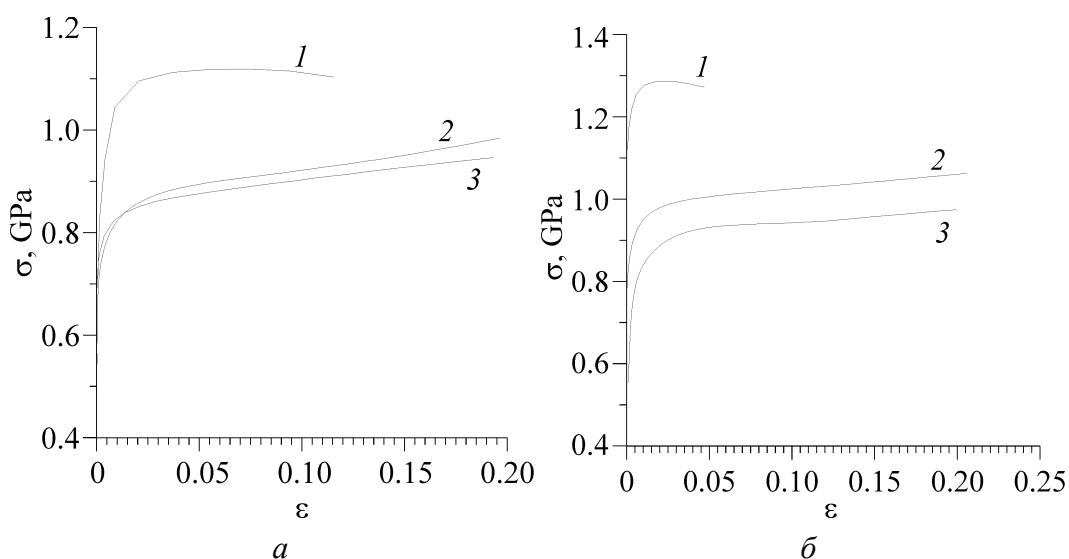


Рис. 6. Кривые деформационного упрочнения титана, продеформированного по схемам: *а* – РКУП + 33% прокатки, *б* – РКУП + 50% прокатки; 1 – направление Z, 2 – X, 3 – Y

текучести и деформирующего напряжения образцов, сжатых в направлении Z. У первого образца предел текучести достигал 1.0 GPa, у второго – 1.2 GPa, а максимальное деформирующее напряжение второго образца составляло 1.3 GPa. Эти значения близки к рекордным для деформированного титана технической чистоты. В направлениях X и Y указанные значения заметно ниже, однако тоже находятся на уровне 1.0 GPa.

Анализ кривых упрочнения для образцов, испытанных в направлении Z, был затруднен, поскольку в них достаточно быстро начинается локализованная деформация, и, в конце концов, образцы разрушаются путем локализованного сдвига по плоскости, совпадающей с плоскостью легкого сдвига при последнем проходе РКУП. В двух других плоскостях анализ параметров упрочнения проведен в соответствии с методикой, представленной на рис. 2,б. Данные об этих параметрах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчетов параметров упрочнения деформированных образцов РКУП-титана, подвергнутого дополнительной прокатке

Направление сжатия	$e_{\text{roll}} = 0.5$			$e_{\text{roll}} = 1$		
	X	Y	Z	X	Y	Z
σ_{02} , МПа	742	769	998	665	865	1200
σ_{10} , МПа	910	890	1065	930	1015	1298
θ , МПа	530	500	–	195	400	–
K_{III}	67	75	–	69	83	–
σ_V^0 , МПа	900	872	–	940	1008	–

Обращает на себя внимание, что абсолютные значения скорости упрочнения образцов, продеформированных по схеме РКУП + прокатка, хорошо совпадают со значениями, полученными на образцах, продеформированных прокаткой до тех же степеней деформации (см. табл. 1). В частности, после больших степеней деформации прокаткой образцы, сжатые в направлении X , демонстрируют практически нулевую скорость упрочнения, а образцы, продеформированные в направлении Y , упрочняются со скоростью 400 МПа. Напомним, что мы связывали этот эффект с возникновением кристаллографической текстуры после прокатки. По-видимому, после прокатки РКУП-образцов проявляется кристаллографическая текстура, что приводит к насыщению упрочнения, однако при более высоких (примерно на 300 МПа) значениях по сравнению с традиционной прокаткой.

Этот же эффект, по-видимому, является причиной того, что в РКУП-образцах не проявляются затруднения шейкообразования в экспериментах на растяжение, несмотря на приближение параметра скорости упрочнения к значению напряжения течения, что соответствует выполнению условия Консидера. Вероятно, даже незначительное поперечное сужение образца при растяжении приводит к уменьшению скорости упрочнения за счет текстурных изменений и, как следствие, к локализации деформации в шейке.

Выводы

1. Предложена методика исследования законов упрочнения сильнодеформированных материалов методом одноосного сжатия. В качестве параметров предлагается использовать величины θ , K_{III} и σ_{III} .

2. Обнаружено существенное различие влияния степени деформации на параметр θ в прокатанном титане и в титане, продеформированном методом РКУП: в первом случае параметр θ резко снижается с увеличением деформации, во втором – сохраняет высокие значения до больших степеней и во всех направлениях.

3. Установлено, что при прокатке РКУП-титана существенно возрастают значения предела текучести, но снижается коэффициент линейного упрочнения.

1. Ю.Н. Подрезов, ФТВД **14**, № 4, 42 (2004).
2. U.F. Kocks, H. Mesking, Prog. Mater. Sci. **48**, 171 (2003).
3. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малишев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
4. V.I. Kopylov, Investigation and Application of Severe Plastic Deformation, Proc. of NATO ARW, Moscow, Russia (1999), T.C. Lowe, R.Z. Valiev (eds.), KAP, Netherland (1999), p. 23–29.

E.M. Borisovskaya, D.G. Verbilo, V.A. Pisarenko, Yu.N. Podrezov, V.A. Nazarenko, Ya.I. Evich, V.I. Kopylov

PECULIARITIES OF STRUCTURE FORMATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF DEFORMED TITANIUM

A method of processing of strength–strain curves plotted for compression of deformed materials is proposed. Three parameters of strengthening characterize strength–strain curves: θ – linear velocity of strengthening, K_{III} – coefficient determined as inclination of $d\sigma/de$ – σ curves at primary stage, σ_{III} – Voce strength determined as point of intersection of strength–strain curves with stress axis.

Fig. 1. Scheme of cutting a sample ($3 \times 3 \times 3$ mm) from rolled sheet

Fig. 2. Real curves for titanium hardening: a – starting (—) and preliminary deformed (----); $\bar{\sigma}$ – deformed to $e = 1.25$ (recalculated on coordinates $d\sigma/de$ – σ)

Fig. 3. Dependence of hardening rate on degree of preliminary deformation for samples compressed in directions Z (•), Y (■), X (▲)

Fig. 4. Nominal hardening curves for deformed titanium after tensile tests: $1 - e_{roll} = 1.6$, $2 - 1.25$, $3 - 1.0$, $4 - 0.8$, $5 - 0.5$, $6 - 0.35$, $7 - 0.8$, after ECAP

Fig. 5. Hardening curves for ECAP-titanium tested by compression: a – in different planes, $\bar{\sigma}$ – in the $d\sigma/de$ – σ coordinates; 1 – direction Y , $2 - Z$, $3 - X$

Fig. 6. Strain hardening curves for titanium deformed by the schemes: a – ECAP + 33% rolling, $\bar{\sigma}$ – ECAP + 50% rolling; 1 – direction Z , $2 - X$, $3 - Y$

PASC: 81.40.–z

В.А. Поклад, О.И. Самойлов, И.А. Бурлаков

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЗАГОТОВОК ИЗ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП741НП МЕТОДОМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МНОГОПЕРЕХОДНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

ФГУП ММП «САЛЮТ»

пр-т Буденного, 16, г. Москва, 105118, Россия

E-mail: burlakov@salut.ru

Разработана технология жидкофазного спекания порошковых жаропрочных сплавов типа ЭП741НП, которая создает предпосылки для их деформирования под высоким давлением. Показано, что в результате удастся получить микrokристаллический материал, позволяющий в последующем осуществлять изотермическую прокатку в условиях сверхпластичности.

После многолетних исследований и летной практики зарубежные фирмы пришли к выводу о необходимости дополнительной деформации заготовок дисков из никелевых жаропрочных порошковых сплавов, полученных горячим изостатическим прессованием (ГИП). Для этого и была разработана технология «Геторайзинг», которая включает операции ГИП, экструзии и штамповки заготовок в режиме сверхпластичности. Такая технология требует мощного прессового оборудования и дорогостоящей оснастки.

Исследования, проведенные в России (ОАО ВИЛС, НИИД), показали, что прямое прессование заготовок, полученных ГИП, особенно в отсутствие бокового подпора, приводит к их разрушению, что связано с особенностью деформации порошковых изделий.

Для решения проблемы деформирования заготовок из порошковых жаропрочных сплавов типа ЭП741НП нами была разработана технология их жидкофазного спекания. Она основана на том, что при нагревании сплавов в интервале солидус–ликвидус в материале появляется жидкая фаза, которая, в частности для сплава ЭП741НП, отвечает составу γ' -фазы. Жидкая фаза меняет структуру материала и создает предпосылки для его деформации. Однако относительная плотность полученной таким методом заготовки находится на уровне 0.93–0.95, что требует ее уплотнения. Поэтому было принято решение для уплотнения таких заготовок использовать ГИП при высоком давлении, а для формообразования диска перед завершающей механи-

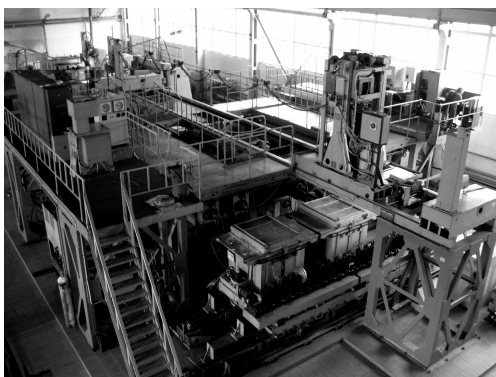
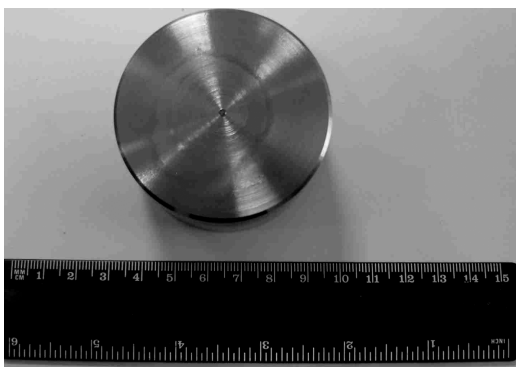


Рис. 1. Автоматизированная линия раскатки дисков АЛРД-800

ческой обработкой – изотермического формообразования на автоматизированной линии раскатки дисков АЛРД-800 (рис. 1).

Работами ряда организаций (СКТБ «Тантал», НИИД, ИПСМ и др.) было показано, что монолитные заготовки при изотермической раскатке должны иметь микrokристаллическую структуру, сформированную по специальной технологии. Нами проведены работы с целью получения заданной структуры для порошковых сплавов. Были изготовлены модельные заготовки, на которых отрабатывалась технология: ГИП, жидкофазное спекание, многоступенчатая горячая осадка (рис. 2–4).



а



б

Рис. 2. Механообработанные заготовки после режимов: *а* – жидкофазное спекание + газостатирование, *б* – газостатирование + жидкофазное спекание



а



б

Рис. 3. Заготовки из сплава ЭП741НП в процессе горячей осадки (*а*) и после деформации (*б*)

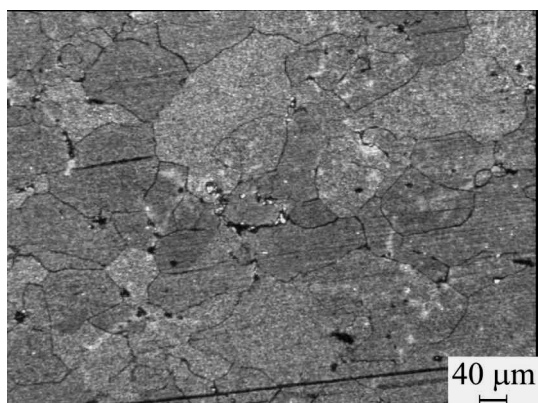


Рис. 4. Микроструктура сплава после многостадийной осадки

В результате проведения вышеуказанных операций размер зерна в материале заметно уменьшился. Это дало нам возможность определить технологическую схему получения микрокристаллической структуры крупногабаритных заготовок, направляемых на изотермическую раскатку в условиях сверхпластичности. Упакованную в металлический контейнер заготовку весом 32 kg спекали с жидкой фазой, после чего капсулу удаляли

для контроля качества заготовки. Далее заготовку упаковывали в новую капсулу и подвергали ГИП в газостате «ABRA» (ОАО «Композит»).

Изотермическую осадку осуществляли на прессе модели ПА 2642 в изотермическом блоке УИДИН-400М. Капсулу с заготовкой помещали в дополнительный теплоизоляционный контейнер, наполненный мультимелкозернистым войлоком МКРВ-20, и осаживали также силами ОАО «Композит». При осадке диаметр заготовки увеличился с 201 до 378 mm, а контактное давление на завершающей стадии деформирования не превышало $13.8\text{--}11.7 \text{ kgf/mm}^2$ по сравнению с начальным значением 32.7 kgf/mm^2 .

Как известно, одним из основных признаков появления микрокристаллической структуры в материале является резкое снижение напряжения материала при его деформации. На осаженной заготовке никаких дефектов обнаружено не было. Это дает основания ожидать, что данная порошковая заготовка может быть подвергнута изотермической раскатке в режиме сверхпластичности.

V.A. Poklad, O.I. Samoilov, I.A. Burlakov

FORMATION OF BILLETS OF NICKEL ALLOY ЭП741НП BY MULTISTEP ISOTHERMAL DEFORMATION

A technology of liquid-phase sintering of powder superalloys of the ЭП741НП type has been developed making their deformation possible under high pressure. It is shown that the resulting microcrystalline material can be isothermally rolled under superplasticity conditions.

Fig. 1. Unmanned line for disk rolling ALRD-800

Fig. 2. Machined billets after regimes: *a* – liquid-phase sintering + HIP, *b* – HIP + liquid-phase sintering

Fig. 3. Billets of alloy ЭП741НП under upsetting (*a*) and after deformation (*b*)

Fig. 4. Microstructure of multistep deformed billet

PACS: 61.10.-i, 71.20.Nr, 75.20.Ck

Л.С. Лобановский

СИНТЕЗ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ИЛЬМЕНИТА

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: lobanov@ifftp.bas-net.by

Изучено влияние катионного замещения никеля скандием на кристаллическую структуру, магнитные и электрические свойства в твердом растворе $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$. Установлено, что при таком замещении наблюдается увеличение объема элементарной ячейки вследствие изменения среднего окислительного состояния ионов марганца и внедрения большего иона кадмия вместо никеля. Магнитные свойства определяются статистическим распределением ионов скандия по марганцевой и никелевой подрешеткам. В результате суммарный магнитный момент марганцевой подрешетки снижается, в то время как момент никелевой подрешетки возрастает, приводя к уменьшению величины удельной намагниченности ферромагнитного твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$.

Введение

Сложные оксиды переходных элементов со структурой перовскита типа $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$ (где Ln – лантаноид, А – щелочноземельный ион, В – ион переходной группы железа) в настоящее время достаточно интенсивно изучаются в связи с большим разнообразием фазовых переходов в структурных, магнитных и электрических свойствах, а также наличием магниторезистивного эффекта вблизи комнатных температур, что представляет практический интерес [1–3]. Природа фазовых переходов в этих соединениях в настоящее время является предметом дискуссий. В то же время не достаточно работ, посвященных изучению свойств оксидов со структурой ильменита [4–7]. Естественно, эти оксиды исследованы в меньшей степени.

В отличие от структуры перовскита [1] общей формулой ABO_3 (здесь А и В – ионы различных элементов с различным ионным радиусом), в структуре ильменита с аналогичной общей формулой А и В – это ионы с близким радиусом, которые способны располагаться в октаэдрических позициях, образованных ионами кислорода. В результате в структуре ильменита формируются слоистые подрешетки, образованные октаэдрами AO_6 и BO_6 [4,7].

Известно [1], что в марганцевом оксиде со структурой перовскита LaMnO_3 , содержащем изовалентные ионы Mn^{3+} , межслоевое взаимодействие между этими ионами является отрицательным и формируется антиферромагнитная структура А-типа. Изменения кристаллоструктурных, магнитных и электрических свойств перовскита, вызванные возникновением фазовых переходов, связаны с наличием разновалентных ионов марганца в В-подрешетке структуры перовскита. Поскольку обменные взаимодействия в манганитах со структурой перовскита, определяющие магнитные свойства этих соединений и электрический транспорт, осуществляются по В-подрешетке, образованной октаэдрическими комплексами MnO_6 , наличие разновалентных ионов марганца сильно влияет на магнитное состояние и электроперенос манганитов со структурой перовскита. Угол связи Mn-O-Mn в этих соединениях остается $\sim 180^\circ$. В связи с особенностью зонной структуры вблизи уровня Ферми в марганцевых перовскитах возникает большой магниторезистивный эффект при наложении внешнего магнитного поля.

В случае манганитов со структурой ильменита NiMnO_3 и CoMnO_3 межслоевое обменное взаимодействие также отрицательно, но поскольку в слоях находятся различные магнитные ионы, эти соединения являются ферримагнетиками.

Представляет интерес изучение поведения магнитных и электрических свойств в манганитах со структурой ильменита, в которых ионы марганца находятся в гетеровалентном состоянии. Индуцировать различные валентные состояния ионов марганца можно путем замещения части ионов Ni^{2+} в родительском NiMnO_3 на ионы трехвалентного скандия. В результате для сохранения электронейтральности валентность части ионов марганца изменится согласно формуле $\text{Ni}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_x\text{O}_3$. Изучение свойств замещенных оксидов со структурой ильменита может дополнить существующие экспериментальные и теоретические данные, полученные на перовскитоподобных оксидах, и способствовать выяснению природы и закономерностей поведения физических свойств в оксидах со структурой перовскита и ильменита.

Эксперимент

Образец $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ изготавливали из оксидов NiO , Sc_2O_3 и MnO_2 , взятых в соответствующих соотношениях. После предварительного помола полученную шихту пелетизировали в никелевую фольгу и помещали в контейнер высокого давления с графитовым нагревателем. Никелевую фольгу использовали в качестве изолятора от графитового нагревателя, который является восстановителем, в то время как для синтеза манганитов со структурой ильменита необходима окислительная среда. Синтез проводили при одновременном воздействии высоких давления (5 GPa) и температуры (1450 K). Рентгенографические исследования проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М при комнатной температуре. Магнитные измерения выполнены на магнитометре типа Foner в температурном интервале 4–200 K и магнитных полях индукцией 1.5 Т. Электрические свойства измеряли стандартным 4-зондовым методом.

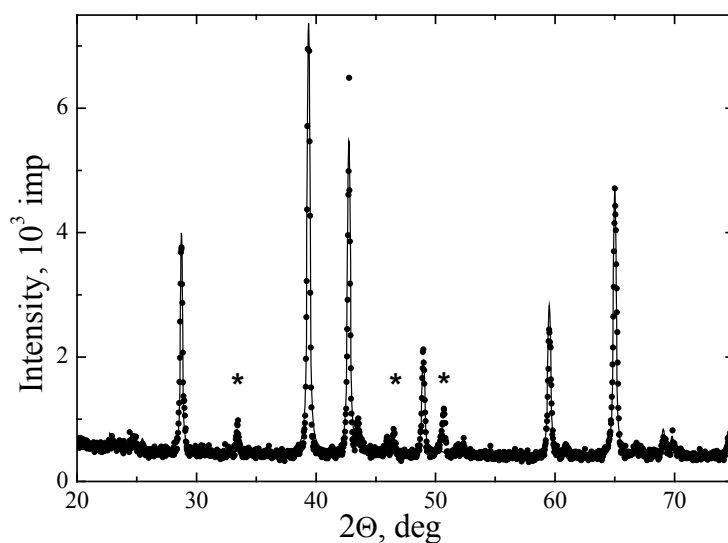


Рис. 1. Рентгенограмма твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$, полученная при комнатной температуре: — — теоретическая кривая, полученная при обработке программой Fullprof; * — рефлексы примесной фазы Mn_2O_3

Результаты и обсуждение

Полнопрофильный анализ рентгенограммы (рис. 1), проведенный по методу Ритвелда, показал наличие структуры ильменита с ромбоэдрическими искажениями. На рентгенограмме обнаружены слабые (до 5%) рефлексы примесной фазы Mn_2O_3 . Параметры элементарной ячейки, рассчитанные в пространственной группе $R\bar{3}$, составили $a = b = 4.920 \text{ \AA}$ и $c = 13.694 \text{ \AA}$. Наличие ионов скандия слегка увеличивало объем элементарной ячейки структуры ильменита относительно исходного соединения NiMnO_3 [4,6,7]. Такое поведение элементарной ячейки можно интерпретировать, учитывая, что ионный радиус Sc^{3+} несколько больше ионного радиуса Ni^{2+} , а радиус Mn^{3+} , образующийся при замещении никеля скандием, больше радиуса Mn^{4+} [8].

Магнитные свойства, измеренные в широких температурном и полевом интервалах, указывают на ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов марганца и никеля. Максимальная величина удельной намаг-

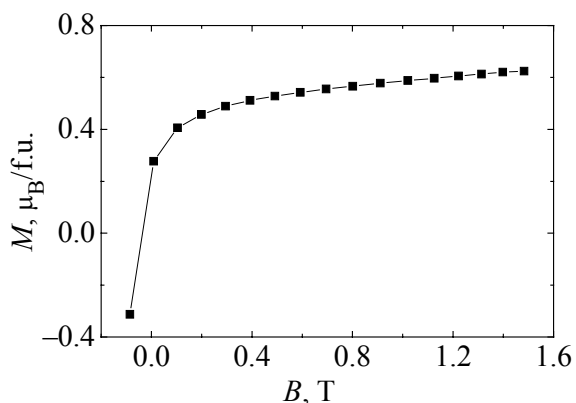


Рис. 2. Полевая зависимость удельной намагнитненности твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$, снятая при температуре 5 К

нитченности, приходящаяся на формульную единицу, измеренная нами в магнитном поле индукцией 1.5 Т (рис. 2), составляла ~ 0.6 магнетона Бора, что ниже обнаруженной в родительском соединении NiMnO_3 [5,6]. Это несколько неожиданно, поскольку предполагалось, что замещение части парамагнитных ионов никеля на ионы диамагнитного скандия приведет к уменьшению суммарного магнитного момента никелевой

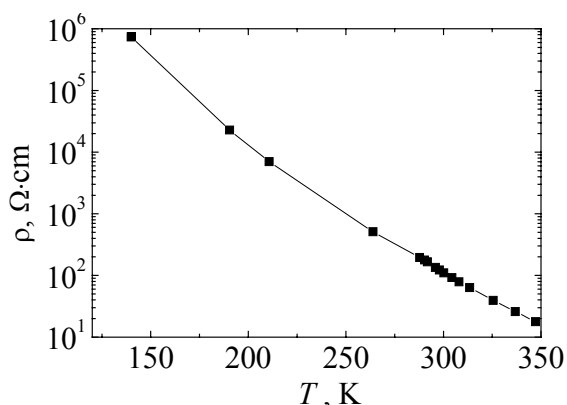


Рис. 3. Температурная зависимость величины удельного электросопротивления твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$

момента марганцевой подрешетки и, соответственно, увеличивая магнитный момент никелевой подрешетки. Таким образом, величина удельной намагниченности полученного соединения уменьшается. Однако, как предположили авторы [5], в NiMnO_3 помимо спинового вклада в магнитное упорядочение существует также орбитальный вклад магнитных моментов ионов никеля и марганца, что значительно усложняет интерпретацию магнитных свойств. Для более детального исследования магнитного состояния и магнитной структуры твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ необходимы нейтронографические исследования.

Электрические свойства измеряли в температурном интервале от 120 до 350 K (рис. 3). Установлено, что во всем исследованном температурном интервале твердый раствор является полупроводником с энергией активации ~ 0.2 eV. Аномалий на температурной зависимости электрических свойств обнаружено не было.

В заключение отметим, что замещение части ионов никеля скандием ведет к снижению величины удельной намагниченности и росту объема элементарной ячейки. Последнее связано как с внедрением ионов скандия с ионным радиусом, большим, чем у никеля, так и с образованием ионов Mn^{3+} вместо Mn^{4+} . На наш взгляд, уменьшение величины удельной намагниченности объясняется статистическим распределением скандия по подрешетке структуры ильменита, что ведет к внедрению части ионов марганца в подрешетки никеля, снижая тем самым суммарный магнитный момент твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$.

подрешетки и возрастанию удельной величины намагниченности. Однако интерпретировать такое поведение магнитных свойств можно, предполагая статистическое распределение ионов скандия по структуре ильменита вследствие близости ионов скандия, никеля и марганца. В результате часть ионов марганца Mn^{3+} и/или Mn^{4+} локализуется в никелевой подрешетке, уменьшая тем самым величину суммарного магнитного

1. J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
2. J.B. Goodenough, Rep. Prog. Phys. **67**, 1915 (2004).
3. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
4. T.J. Swoboda, R.C. Toole, J.D. Vaughan, J. Phys. Chem. Solids **5**, 293 (1958).

5. R.M. Bozorth, D.E. Walsh, J. Phys. Chem. Solids **5**, 299 (1958).
6. I.O. Troyanchuk, V.N. Derkachenko, E.F. Shapovalova, Cryst. Res. Technol. **27**, 593 (1992).
7. T.F.W. Barth, E. Posnjak, Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie **88**, 265 (1934).
8. R.D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).

L.S. Lobanovsky

SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ SOLID SOLUTION WITH ILMENITE STRUCTURE

Effect of nickel cation substitution with scandium one on the structure, magnetic and electrical properties of solid solution $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ has been studied. It was estimated that the substitution leads to the increase of the unit cell volume of $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ due to the change of the average valence state of the manganese ions and embedding larger Sc-ion instead of nickel one. The magnetic properties are determined by statistical distributions of Sc-ions into manganese and nickel sublattices. As a result, the total magnetic moment of the manganese sublattice decreases. At the same time the total magnetic moment of nickel sublattice increases leading to the reduction of the specific magnetization value of ferrimagnetic $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ solid solution.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ solid solution collected at the room temperature: — – theoretical curve calculated with Fullprof program; * – Mn_2O_3 impurity reflections.

Fig. 2. Field dependence of the specific magnetization value of the $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ solid solution measured at 5 K

Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity of $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ solid solution

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, А.Г. Алибеков, Л.А. Сайпулаева

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И КОЭФФИЦИЕНТ ХОЛЛА В n -CdTe В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Измерены удельное электросопротивление и коэффициент Холла n -CdTe при высоких гидростатических давлениях до 6 GPa. В диапазоне давлений $P = 0$ –5 GPa наблюдаются два фазовых перехода: 1) цинковая обманка–киноварь (переход полупроводник–полупроводник, $P = 2.1 \pm 0.2$ GPa); 2) киноварь–натрий хлор (переход полупроводник–металл, $P = 3.5 \pm 0.3$ GPa).

Введение

Теллурид кадмия представляет большой интерес как материал для солнечных батарей и легко получается из расплава в виде материала n - и p -типа.

При атмосферном давлении полупроводниковое соединение CdTe известно в двух модификациях. Термодинамически стабильной является фаза I с кубической структурой типа сфалерита (цинковой обманки) ($a = 0.6478$ nm, $Z = 4$, плотность 5.87 g/cm³, пространственная группа $F\bar{4}3m$).

Барические исследования эффекта Холла и электропроводности в теллуриде кадмия в широком интервале температур позволяют получить важную информацию о фазовых переходах, установить области устойчивости фаз, выяснить роль структурных дефектов, глубже понять природу явлений, наблюдающихся в кристаллах при высоких давлениях, и направленно влиять на свойства материалов, используемых в новой технике.

Фазовые превращения в CdTe в твердом состоянии при комнатной температуре изучены достаточно подробно методом измерения электросопротивления, рентгеноструктурным, оптическим, объемным и другими методами [1–6]. Имеющиеся литературные данные, касающиеся зависимости структурных и электрофизических свойств теллурида кадмия от давления, существенно различаются. Эти расхождения вызваны прежде всего различными способами синтеза CdTe и измерения.

В ранних исследованиях были обнаружены два фазовых перехода:

1) из структуры сфалерита или вюрцита в структуру типа NaCl в диапазоне давлений 2.8–3.9 GPa. Переход от тетра- к октаэдрической координации сопровождается уменьшением объема приблизительно на 20% и перемещением катионов из октаэдрических пустот каменной соли в одну из двух смежных тетраэдрических пустот;

2) в тетрагональную объемно-центрированную структуру типа белого олова в области давлений 9.0–10 GPa. Фаза со структурой типа NaCl является металлом.

Известно, что переход между фазами цинковая обманка и натрий хлор имеет более сложный характер. В области $P \approx 2.5\text{--}4$ GPa наблюдаются два фазовых перехода: цинковая обманка–киноварь и киноварь–натрий хлор.

В работе [4] было измерено удельное электросопротивление ρ в области фазового перехода в p -CdTe. На барических зависимостях $\rho(P)$ обнаружены два четких максимума: при $P = 1.8$ GPa – фазовый переход цинковая обманка–киноварь, при $P = 3.2$ GPa – киноварь–натрий хлор. Нам представлялось интересным продолжить исследования на образцах n -типа.

Техника эксперимента

Измерения проводили в аппарате высокого давления типа «тороид», который был помещен в многослойный соленоид с полем $H \leq 5$ kOe. Образцы CdTe вырезали из монокристаллического слитка, шлифовали, травили, точечные контакты (омические) наносили индием. Измерительная ячейка представляла собой фторопластовую капсулу, которая имела до 12 электровыводов, что позволяло в один прием измерять два эффекта и контролировать давление в процессе измерения при подъеме и сбросе. Более подробно методика и техника эксперимента описаны в [7].

Эксперимент и обсуждение

Впервые одновременно на образцах n -CdTe измерены удельное электросопротивление ρ и коэффициент Холла R_H при высоком гидростатическом давлении до 6 GPa. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1. Из рис. 1,а видно, что до давлений $P = 2$ GPa электросопротивление возрастает с различными барическими коэффициентами на ~ 4 порядка, что обусловлено наличием квазилокализованного уровня дефекта, расположенного в глубине зоны проводимости [8]. При давлениях $P = 2.1 \pm 0.2$ GPa и $P = 3.5 \pm 0.3$ GPa наблюдаются два четких максимума, связанные с переходами: 1) цинковая обманка–киноварь, 2) киноварь–натрий хлор. Затем удельное электросопротивление падает на ~ 6 порядков и при $P > 5$ GPa выходит на насыщение. В области насыщения $\sigma \approx 300$ $\Omega \cdot \text{cm}$, что свидетельствует о металлическом характере проводимости.

Сценарий поведения коэффициента Холла аналогичен (рис. 1,б). С ростом давления коэффициент Холла возрастает почти на 2 порядка и затем падает на 3 порядка. В области насыщения концентрация носителей $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, что еще раз указывает на металлический характер проводимости.

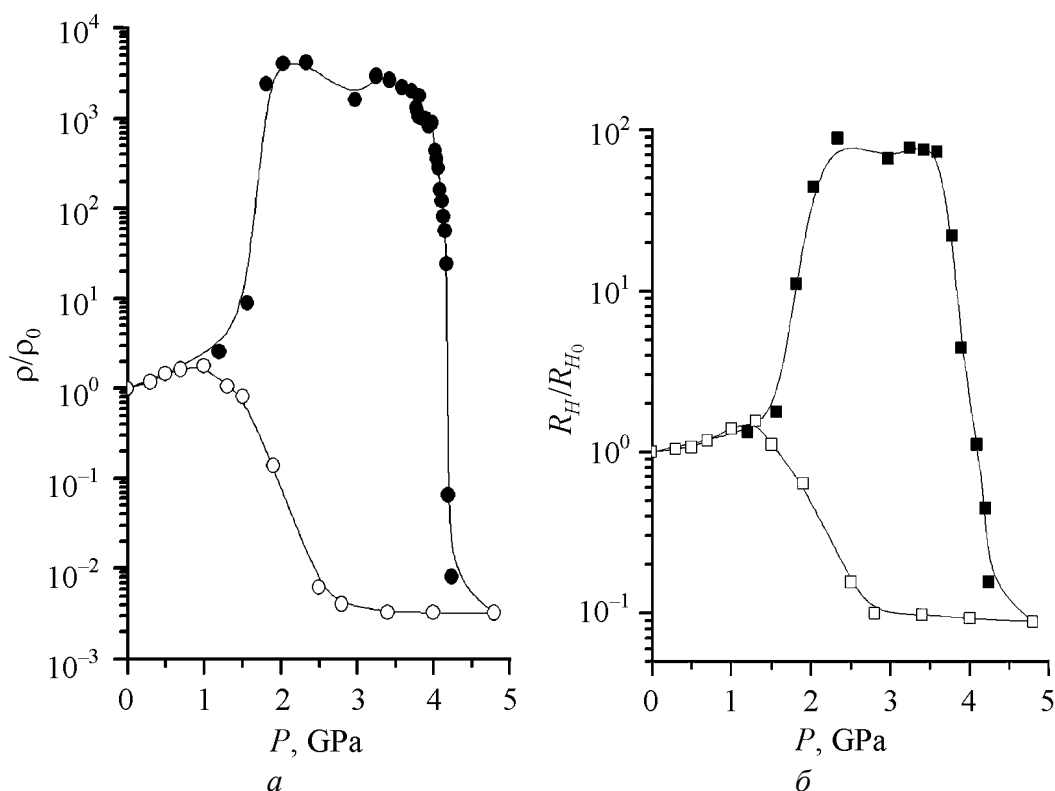


Рис. 1. Барические зависимости приведенных к атмосферному давлению удельного электросопротивления (а) и коэффициента Холла (б) в n -CdTe ($n = 7.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 760 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): ●, ■ – подъем давления; ○, □ – сброс

На барических зависимостях удельного электросопротивления и коэффициента Холла при сбросе давления наблюдается также фазовый переход при $P \approx 2.3$ GPa.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05–02–16608) и подпрограммы № 3 Программы Президиума РАН П-09 «Исследование вещества в экстремальных условиях».

1. Е.Ю. Тонков, Фазовые превращения соединений при высоком давлении, Т. 1, Е.Г. Понятовский (ред.), Металлургия, Москва (1988).
2. П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Петкевич, Полупроводниковая электроника. Справочник, Наукова думка, Киев (1975).
3. D. Martínez-García, Y. Le Godec, M. Mézouar, G. Syfosse, J.P. Itié, J.M. Besson, Phys. Status Solidi **B211**, 461 (1999).
4. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Ю.М. Иванов, ФТВД **13**, № 1, 43 (2003).
5. S. Gilliland, J. González, H.S. Güder, A. Segura, I. Mora, V. Muñoz, Phys. Status Solidi **B235**, 441 (2003).
6. H.S. Güder, S. Gilliland, J.A. Sans, A. Segura, J. González, I. Mora, V. Muñoz, A. Muñoz, Phys. Status Solidi **B235**, 509 (2003).

7. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорган. материалы **37**, 403 (2001).
8. В. Пол, Труды IX Междунар. конф. по физике полупроводников, Москва (1968), т. 1, с. 17.

A.Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, A.G. Alibekov, L.A. Saypulaeva

SPECIFIC ELECTRIC RESISTANCE AND HALL COEFFICIENT IN *n*-CdTe IN A REGION OF PHASE TRANSITION UNDER PRESSURE

The specific electric resistance and Hall coefficient in *n*-CdTe are measured at high hydrostatic pressure up to 6 GPa. In the pressure range $P = 0\text{--}5$ GPa there are two phase transitions: 1) zinc blende–cinnabar (semiconductor–semiconductor transition, $P = 2.1 \pm 0.2$ GPa); 2) cinnabar–NaCl (semiconductor–metal transition, $P = 3.5 \pm 0.3$ GPa).

Fig. 1. The baric dependence of specific electric resistance (ρ) and Hall coefficient (R_H) in *n*-CdTe ($n = 7.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 760 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) reduced to the atmospheric pressure:
●, ■ – pressure increase; ○, □ – release

PACS: 81.40.Vw, 82.40.-g

И.В. Нога, В.М. Шаталов

РОСТ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ КАК ФАКТОР ИНАКТИВАЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ

Донецкий национальный университет
ул. Щорса, 46, г. Донецк, 83050, Украина
E-mail: nogainna@mail.ru

Установлено влияние кислотности среды на степень деградации витамина С под давлением и на пороговые значения давления, инактивирующего микроорганизмы. Показано, что механизм инактивации микроорганизмов высоким давлением может быть обусловлен сопутствующим ростом кислотности среды. Критические для многих микроорганизмов значения давления ~ 500 МПа (при 25 °С) или температуры стерилизации ~ 60 °С (при $P = 0$) вызывают одинаковое уменьшение равновесного рН воды и соответствуют выходу за границы кислотного оптимума.

В настоящее время проводятся широкие исследования эффектов и механизмов действия высокого давления на биосистемы, поскольку оно используется как инструмент обратимой денатурации белков [1], а также в связи с развитием новой технологии стерилизации высоким давлением продуктов питания, которая в отличие от термообработки сохраняет свежесть и другие пищевые качества продуктов [2]. В нашей предыдущей работе [3] было изучено влияние высокого давления на инактивацию микроорганизмов и деградацию витамина С в вишневом соке, получены значения термодинамических параметров, которые определяют константу скорости инактивации как функцию давления, температуры и времени выдержки. В [4] на примере яблочного пюре было показано, что найденные параметры инактивации мезофильно-аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (МАФАМ) можно использовать (при учете изменения кислотности) для оценки эффектов влияния высокого давления в разных средах. Знание этих параметров позволяет оптимизировать процесс обработки высоким давлением.

Цель настоящей работы – изучить возможную роль изменения кислотности в механизме инактивации микроорганизмов под давлением. С этой целью проанализируем имеющиеся сведения о влиянии кислотности среды на инактивацию микроорганизмов, сопоставим наши данные о взаимосвязи критического давления и кислотности среды в процессах инактивации неко-

торых микроорганизмов, экспериментально проверим влияние изменения кислотности на деградацию витамина С под давлением, обсудим физические причины изменения кислотности под давлением и, наконец, сделаем выводы об опосредованном инактивирующем действии на микроорганизмы повышенной температуры и давления через увеличение кислотности среды.

Давно установлено, что концентрация водородных ионов играет роль фактора, определяющего границы существования живой материи [5]. Многие экспериментальные работы показывают, что кислотность пищевой среды существенно влияет на степень инактивации микроорганизмов под действием высокого давления. В [6] приведены результаты исследования баротолерантности *Saccharomyces cerevisiae*, *Escherichia coli* и *Staphylococcus epidermidis* в различных средах (агар, бульон, яблочный джем и сок). Показано, что pH среды играет очень важную роль в разрушении микробов: *S. epidermidis* ингибировалась более чем на 90% при 300 МПа за 11.2 min при $pH = 7.2$ и за 4.8 min при $pH = 4.0$. Исследования, проведенные на *B. subtilis* [7], показали, что сопротивление бактерий влиянию давления уменьшалось, когда понижался pH молока, и что выживаемость *B. subtilis* при заданном pH может изменяться с изменением давления и температуры обработки. В [8] показано, что кислотные значения pH среды могут быть причиной инактивации поврежденных давлением клеток. Воздействие на культуру *Escherichia coli* 0157H:7 давления 400 МПа в течение 10 min и последующее ее выдерживание в среде с pH между 7.0 и 3.5 показало, что наиболее заметный рост инактивации наблюдается при $pH = 4.5$ и ниже [9].

В [10] величина внутриклеточного pH была измерена непосредственно в процессе обработки клеток давлением. Были определены внутренние pH *Lactococcus lactis* и *Lactobacillus plantarum* в процессе и после обработки давлением 200 и 300 МПа при величинах pH от 4.0 до 6.5. Инактивация давлением происходила быстрее при pH в интервале от 5 до 4. Авторы высказывают предположение, что гидростатическое давление может воздействовать на внутриклеточный pH микроорганизма через усиление диссоциации слабых органических кислот, увеличение проницаемости цитоплазматических мембран и инактивацию энзимов, необходимых для гомеостаза pH . Как следует из настоящей работы, есть основания считать, что основной причиной изменения кислотности может быть сдвиг равновесного значения pH водной среды под действием высокого давления.

Мы исследовали влияние высокого давления на инактивацию МАФАМ в вишневом соке [3] с $pH = 6.1$ и в яблочном пюре [4] с $pH = 5.3$. После обработки высоким (0–600 МПа) давлением изучали количественный и качественный состав микрофлоры образцов. На рис. 1 представлены кривые, интерполирующие наши экспериментальные данные для разных температур T и экспозиций t . Как видно, имеет место существенный сдвиг кривых в сторону меньших (примерно на 150 МПа) давлений при увеличении кислотности образца на 0.7 от $pH = 6.1$ в вишневом соке до $pH = 5.4$ в яблочном пюре.

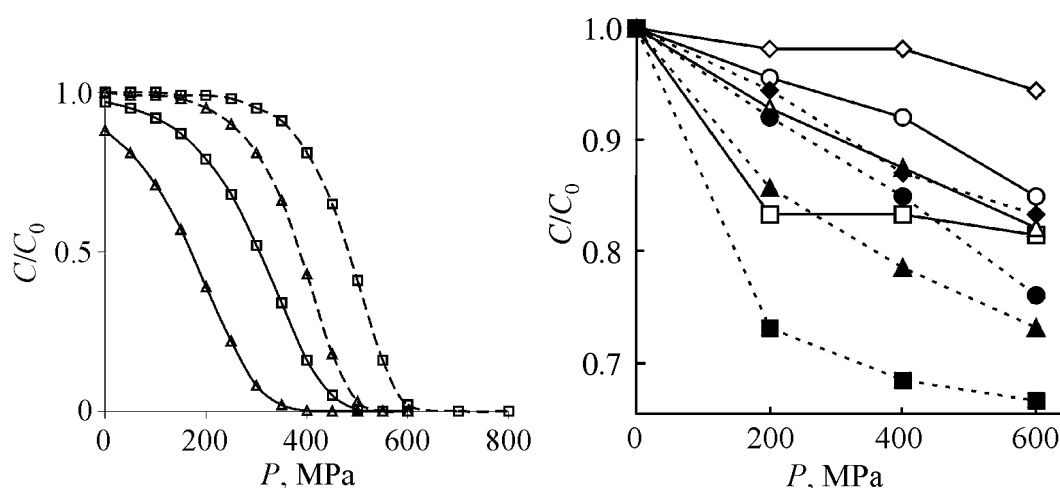


Рис. 1. Выживаемость МАФАМ (относительные числа КОЕ) в зависимости от давления P в вишневом соке [3] (штриховые кривые) с $pH = 6.1$ и в яблочном пюре [4] (сплошные) с $pH = 5.3$ для случаев $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 20$ min ($-\Delta-$) и $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10$ min ($-\square-$)

Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации витамина С в воде ($-\diamond-$) и растворах различной кислотности ($-\square-$ — $pH = 6$, $-\Delta-$ — 5 , $-\circ-$ — 4) от величины давления и времени обработки (светлые символы — 5 min, темные — 15 min)

Этот результат подтверждает факт роста скорости инактивации микроорганизмов под давлением при понижении pH [11]. Величина сдвига также согласуется с данными [11], согласно которым кислотность пищевых продуктов увеличивается от 0.2 до 0.5 единиц pH на каждые 100 МПа.

В отличие от микроорганизмов витамин С стабилизируется при повышении кислотности среды. Мы исследовали влияние давления на содержание витамина С в средах различной кислотности с целью установить возможный разброс показателей деградации витамина С под давлением в различных пищевых продуктах. В качестве растворителей использовали буферные растворы с $pH = 4, 5, 6$ (цитрат и лимонную кислоту) и воду. Образцы подвергали воздействию высокого давления 200, 400 и 600 МПа с экспозицией 5 и 15 min, после чего проводили измерения остаточной концентрации витамина С согласно [12]. Результаты измерений, представленные на рис. 2, показывают, что воздействие высокого давления на растворы с большим pH приводит к большей деградации витамина С. Тот же эффект дает увеличение времени обработки давлением. При этом кривая, описывающая концентрацию витамина С в воде, для обеих выдержек проходит выше кривой с повышенными значениями кислотности. Можно предположить, что вода под давлением действует как самый кислый буферный раствор.

Рост кислотности пищевых продуктов с увеличением давления согласуется с хорошо изученным повышением диссоциации молекул воды при росте давления и температуры [13,14]. Данные о диссоциации воды при различных давлениях и температурах можно интерполировать, используя условие термодинамического равновесия нейтральных и ионизированных молекул

воды. В результате для ее водородного показателя получаем формулу, применимую при давлениях до 1000 МПа и температурах до 100°C:

$$pH = -\lg e \frac{1}{RT} (\Delta U + T\Delta S + P\Delta V + P^2\Delta V'), \quad (1)$$

где изменение свободной энергии $\Delta U = 6.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, энтропии $\Delta S = 0.0106 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, объема $\Delta V = 12 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ и производной объема по давлению $\Delta V' = 0.0055 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$. На рис. 3 приведена зависимость равновесного значения pH от давления и температуры. Как видно из графика, подъем давления на 100 МПа уменьшает pH примерно так же, как подъем температуры на 10°C. Исходя из (1), можно получить при нормальных условиях $\left(\frac{\partial pH}{\partial P}\right) \sim 0.002 \text{ MPa}^{-1}$ и $\left(\frac{\partial pH}{\partial T}\right) \sim 0.02 \text{ K}^{-1}$. Эти оценки позволяют

сравнить воздействие давления и температуры на степень ионизации воды. Нам представляется неслучайным совпадение изменений показателя pH в интервалах стерилизующего действия температуры 60–100°C и давления 500–1000 МПа. Можем предположить, что именно изменение pH с ростом как температуры, так и давления приводит к денатурации белков и соответственно к инактивации микроорганизмов. Наше предположение выглядит вполне оправданным, если вспомнить, что наряду с тепловой существует и «холодовая» денатурация белка при аномальном понижении температуры [15]. Форма температурного оптимума тесно коррелирует с оптимумом кислотным. Отклонения кислотности ΔpH либо температуры ΔT выше или ниже оптимального значения приводят к денатурации. Давление, в отличие от ΔpH и ΔT , трудно сделать отрицательным, однако в области роста P форма кривых выживаемости (см. рис. 1) также коррелирует с формами температурного и кислотного оптимумов.

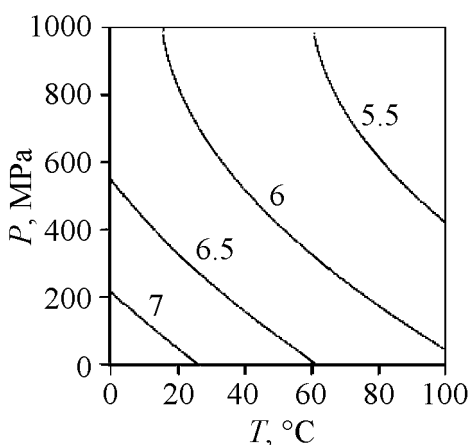


Рис. 3. Равновесные значения pH для воды в зависимости от давления и температуры, рассчитанные по формуле (1)

Итак, белки и ферменты в живых организмах всегда функционируют в определенном интервале pH . Действие многих денатурантов основано на изменении pH среды. При стерилизации продуктов высоким давлением скорость инактивации микроорганизмов возрастает при повышении кислотности среды, в то же время под давлением замедляется деградация витамина С, что свидетельствует о понижении равновесного pH водной среды под давлением. Поэтому полагаем, что денатурирующее действие высокого давления обусловлено в основном сопутствующим изменением pH среды. Таким образом, смерть

клетки может считаться вторичным эффектом, вызванным изменением pH клетки при повышении давления.

Дополнительные аргументы за или против этого утверждения можно было бы получить, пересчитав полуширину пика кислотного оптимума на соответствующие значения для оптимума по температуре и давлению. К сожалению, для такого сравнения нам пока не хватает опытных данных по конкретным продуктам. Мы можем лишь сделать весьма грубые оценки, ориентируясь на примерно одинаковые для многих микроорганизмов критические значения давления ~ 500 МПа (при 25°C) или температуры стерилизации $\sim 60^\circ\text{C}$ (при $P = 0$). Эти воздействия вызывают примерно одинаковое уменьшение равновесного pH воды (см. рис. 3). Считая происходящую при этом инактивацию микроорганизмов следствием изменения pH , получаем соответствующую полуширину кислотного оптимума порядка 1–2 единицы pH , что согласуется с данными для большинства микроорганизмов.

1. K.E. Prehoda, E.S. Mooberry, J.L. Markley, in: Protein Dynamics, Function and Design, O. Jardetzky, J.-F. Lefevre (eds.), NATO ASI Series, Plenum Press (1998), p. 59–86.
2. В.А. Сукманов, С.А. Соколов, И.В. Нога, В.М. Шаталов, И.В. Жданов, Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона № 3, 238 (2003).
3. И.В. Нога, ФТВД **16**, № 3, 126 (2006).
4. И.Н. Борисенко, Е.В. Ветрова, И.В. Нога, Е.Г. Панфилова, В.М. Шаталов, Вісник Донецького університету, сер. А: Природничі науки № 2, 375 (2006).
5. Жизнь микробов в экстремальных условиях, Д. Кашнер (ред.), Мир, Москва (1981).
6. H.Y. Ye, H. Wang, J.F. Wang, Q. Xu, Y.H. Li, Food Sci. China **17**, 30 (1996).
7. W.J. Timson, A.J. Short, Biotechnol. Bioeng. **7**, 139 (1965).
8. R. Pagan, S. Jordan, A. Benito, B. Mackey, European Conference on Emerging Food Science and Technology, European Federation of Food Science and technology, Tempere, Finland, November 22–24, 1999, p. 531–533.
9. M. Linton, J.M. McClemens, M.F. Patterson, J. Food Protect **62**, 277 (1999).
10. A. Molina-Gutierrez, V. Stipl, A. Delgado, M.G. Ganzle, R.F. Vogel, Appl. Environ. Microbiol. **68**, 4399 (2002).
11. K. Heremans, in: High pressure effects on biomolecules, D.A. Leward, D.E. Jonson, A.P. Hasting (eds.), Nottingham University Press, England (1995), p. 81–97.
12. ГОСТ 24556–89 (СТ СЭВ 6245–88), Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витамина С, Изд-во стандартов, Москва (1989).
13. Краткий справочник физико-химических величин, К.П. Мищенко, А.А. Равдель (ред.), Химия, Москва (1974).
14. International Association for the Properties of Steam Standard Reference Data, Release on the ion product of water substance, may 1980, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234, USA.
15. А.В. Финкельштейн, О.Б. Птицин, Физика белка, КДУ, Москва (2005).

I.V. Noga, V.M. Shatalov

GROWTH OF SOLUTION ACIDITY UNDER PRESSURE AS A FACTOR OF MICROORGANISM INACTIVATION

Influence of acidity of solution on vitamin C degradation degree under pressure and on the threshold values of pressure causing microorganism inactivation is established. It is shown that the microorganism inactivation under high pressure can be caused by accompanying growth of acidity of environment. The critical for many microorganisms value of pressure ~ 500 MPa (at 25°C) or temperatures of sterilization $\sim 60^\circ\text{C}$ (at $P = 0$) cause identical reduction of the equilibrium pH of water that corresponds to going out of the limits of the pH optimum.

Fig. 1. Survival rate for mesophylic-anaerobic and optionally anaerobic microorganisms (relative numbers of colony-forming units) as a function of pressure P in cherry juice [3] (dashed curves) with $pH = 6.1$ and in mashed apples [4] (solid) with $pH = 5.3$, for $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 20$ min ($-\Delta-$) and $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10$ min ($-\square-$)

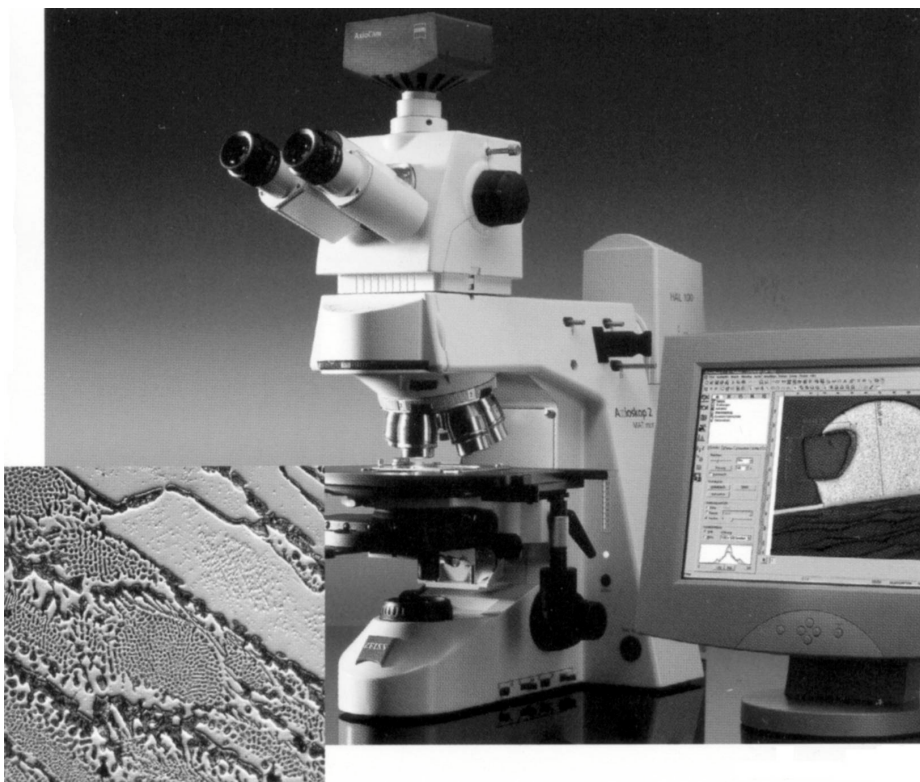
Fig. 2. Dependence of residual concentration of vitamin C in water ($-\diamond-$) and solutions of various acidity ($-\square-$ – $pH = 6$, $-\Delta-$ – 5 , $-\circ-$ – 4) on pressure value and time of treatment (light symbols – 5 min, dark – 15 min)

Fig. 3. Equilibrium pH values calculated by formula (1) for water as a function of pressure and temperature

МИКРОСКОПИЯ «КАРЛ ЦЕЙСС» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ДИАГНОСТИКИ ИЗДЕЛИЙ

ООО «Карл Цейсс»
E-mail: vertsanova@zeiss.ua

Для решения задач материаловедения компания «Карл Цейсс» предлагает прямые и инвертированные микроскопы отраженного света, поляризационные и стереомикроскопы последнего поколения.



Инвертированный микроскоп рабочего класса **Axiovert 40 MAT** разработан для рутинных работ и лабораторных исследований в промышленных и научных центрах. Его отличительными особенностями являются малогабаритность и устойчивость конструкции, а также реализация новых методов контрастирования с помощью объективов высокого качества изображения и разрешения.

Axiovert 200 MAT – новый исследовательский инвертированный микроскоп отраженного света с опцией проходящего света для универсального использования во всех областях индустриальной микроскопии. Объективы с

увеличением от $\times 1.25$ до $\times 150$ и применение системы дополнительного увеличения **Optovar** $\times 1$ – $\times 2.5$ гарантируют работу в соответствии с требованиями отечественных и зарубежных стандартов.

Для исследования поверхностей со структурами, изменяющими состояние поляризации света при отражении (например, структурных зерен в пробах руды) применяется поляризационный микроскоп **Axioskop 40 A Pol**. Он используется для исследования и разработки материалов практически во всех отраслях промышленности: минералогии, геологии, металлургии, производстве полимеров и керамики.

Для наблюдения объемных объектов в рутинных работах и массовых исследованиях удобными и эффективными являются компактные стереомикроскопы серии **Stemi 2000/2000 C** с плавной сменой увеличения 1:7,7, различными типами осветителей (оптоволоконные жесткие и гибкие, галогенные, круговые, люминесцентные) и стоек (прямые с основаниями различных размеров, универсальные для работы в падающем и проходящем свете, для крепления к стенке с плавным поворотом и изменением угла наклона оптической головки).

Все микроскопы «Карл Цейсс» приспособлены для документирования, обработки и анализа изображения. Компания «Карл Цейсс» предлагает широкий спектр черно-белых и цветных камер серии **AxioCam**, которые максимально точно передают изображение с микроскопа в компьютер. Управление цифровыми камерами **AxioCam** обеспечивает программа обработки и анализа изображения **AxioVision 4**. Также она позволяет проводить операции обработки, анализа, архивации изображений, создавать галереи изображений, отчетов и презентаций.

Для того чтобы ориентироваться в широком спектре микроскопов и средств для документирования и анализа изображений при комплектации исследовательской или диагностической лаборатории, необходимо точно определить цели и задачи контроля, используемые методы, технологию анализа, производительность труда. Это позволит Вам наиболее оптимально подобрать приборы, удовлетворяющие требованиям цены и качества. Специалисты украинской дочерней фирмы «Карл Цейсс» всегда рады оказать информационную, консультационную и методическую помощь специалистам при выборе микроскопов в соответствии с решаемыми задачами.

**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2007 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, интенсивные пластические деформации.
- 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 рукописей для авторов журнала
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

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

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

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 7-й или 97-й версий шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

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

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете либо передача по электронной почте:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

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

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- 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. Экспоненту следует обозначать как «exр», а не как «е» в степени.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину.

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).

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, D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

7. Подписуточные 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 подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским 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 2007 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 (062) 311–22–02.