

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



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

1–2 том 25  
2015

## Содержание

*ТЕРЕХОВ С.В.* Физико-геометрические характеристики гиперпространства. I. Обобщенная система Серре–Френе. Физический изоморфизм кватернионной алгебры Гамильтона ..... 5

*ДОВГИЙ В.Т., ЛИННИК А.И., КАМЕНЕВ В.И., ТАРЕНКОВ В.Ю., СИДОРОВ С.Л., ТОДРИС Б.М., МИХАЙЛОВ В.И., ДАВЫДЕЙКО Н.В., ЛИННИК Т.А., ПОПОВ Ю.Ф., БАЛБАШОВ А.М.* Особенности импульсного и квазистатического перемангничивания и релаксационные свойства монокристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ..... 20

*ТЕРЕХОВ С.А., БУКИН Г.В., БЕРЕЖНАЯ Л.В.* Спиновый переход в группе координационных 2D-соединений  $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$  (M – Ni, Pd, Pt), индуцированный давлением при комнатной температуре и температурой при постоянном давлении ..... 31

<i>ЭФРОС Б.М., ДЕРЯГИН А.И., МЕТЛОВ Л.С., ИВЧЕНКО В.А., ЭФРОС Н.Б., ВАРЮХИН В.Н.</i> Концентрационное расслоение и структурные изменения в Fe–Cr–Ni-сплаве при тепловой винтовой деформации .....	41
<i>УРБАНОВИЧ В.С., ШИПИЛО Н.В., ШЕСТЕЛЬ М.В.</i> Влияние вы- соких давлений и температур на микроструктуру и свойства нит- рида алюминия .....	52
<i>ПОДРЕЗОВ Ю.Н., ДАНИЛЕНКО В.И., ДАНИЛЕНКО Н.И., МАР- ЧЕНКО Н.М., ФИРСТОВ С.А.</i> Структурная чувствительность рав- номерной деформации в области нанозерен .....	66
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.</i> Эквивалентная деформация при простом сдвиге металлов .....	90
<i>УТЯШЕВ Ф.З., САМАРУКОВ Г.В.</i> Особенности раскатки полых валов газотурбинных двигателей в условиях сверхпластичности .....	98
<i>ПАШИНСКАЯ Е.Г., ЗАВДОВЕЕВ А.В., МАКСАКОВА А.А., ВАРЮ- ХИН В.Н., ТОЛПА А.А., ТКАЧЕНКО В.М.</i> Влияние волок со сдви- гом на особенности структуры и свойств малоуглеродистой прово- локи .....	107
<i>БРИТУН В.Ф., ЯРОШ В.В., КУРДЮМОВ А.В., ДАНИЛЕНКО А.И.</i> Влияние схемы нагружения на фазовые превращения в углероде при ударном сжатии .....	122
<i>ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К., СЛЮСАРЕВ В.В.</i> Исследо- вание иерархической структуры ископаемых углей методом прес- сования. Определение полной пористости .....	133

## Contents

<i>TEREKHOV S.V.</i> Physical and geometrical descriptions of hyperspace. I. The Serre–Freinet generalized system. Physical isomorphism of Hamilton algebra of the quaternions .....	5
<i>DOVGII V.T., LINNIK A.I., KAMENEV V.I., TARENKOV V.YU., SIDOROV S.L., TODRIS B.M., MIKHAYLOV V.I., DAVYDEIKO N.V., LINNIK T.A., POPOV Yu.F., BALBASHOV A.M.</i> Peculiarities of pulse and quasi-static remagnetization and relaxation properties of the $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ single crystal .....	20
<i>TEREKHOV S.A., BUKIN G.V., BEREZHNYAYA L.V.</i> Spin transition in group 2D coordination compounds $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ (M – Ni, Pd, Pt) induced by pressure at ambient temperature and temperature at atmospheric pressure .....	31

<i>EFROS B.M., DERYAGIN A.I., METLOV L.S., IVCHENKO V.A., EFROS N.B., VARYUKHIN V.N.</i> Concentration stratification and structural changes in the Fe–Ni–Cr alloy after the warm twist deformation .....	41
<i>URBANOVICH V.S., SHIPILO N.V., SHESTEL M.V.</i> The effect of high pressures and high temperatures on the properties of aluminum nitride .....	52
<i>PODREZOV Yu.N., DANILENKO V.I., DANILENKO N.I., FIRSTOV C.A., MARCHENKO N.M.</i> Structural sensitivity of uniform deformation in nanostructural materials .....	66
<i>BEYGELZIMER Yan.</i> Equivalent strain in simple shear of metals .....	90
<i>UTYASHEV F.Z., SAMARUKOV G.V.</i> Features of the rolling-off of hollow shafts of gas turbine engines under conditions of superplasticity ....	98
<i>PASHINSKAYA E.H., ZAVDOVEEV A.V., MAKSAKOVA A.A., V.N. VARYUKHIN, TOLPA A.A., TKACHENKO V.M.</i> Effect of drawing dies with shear on the structure and the properties of low-carbon steel .....	107
<i>BRITUN V.F., YAROSH V.V., KURDYUMOV A.V., DANILENKO A.I.</i> The influence of the compression mode on the phase transformations in carbon under the shock compression .....	122
<i>VASILENKO T.A., KIRILLOV A.K., SLYUSAREV V.V.</i> Study of the hierarchical structure of coals by pressing. Measuring of the total porosity .....	133



PACS: 02.10.De, 02.40.Hw, 03.30.+p

С.В. Терехов

## ФИЗИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИПЕРПРОСТРАНСТВА.

### I. ОБОБЩЕННАЯ СИСТЕМА СЕРРЕ–ФРЕНЕ. ФИЗИЧЕСКИЙ ИЗОМОРФИЗМ КВАТЕРНИОННОЙ АЛГЕБРЫ ГАМИЛЬТОНА

Статья поступила в редакцию 5 мая 2014 года

*Исследована система дифференциальных уравнений первого порядка Серре–Френе с учетом возможности поворота тройки базисных векторов вокруг вектора бинормали. Показано, что пренебрежение одной из геометрических характеристик (кривизной, кручением или поворотом) пространственной кривой приводит к осциллирующему характеру поведения соответствующего базисного вектора подвижной системы отсчета. Указано на необходимость различать геометрическую структуру траектории движения и физические свойства материальной частицы. Предложена модификация гиперкомплексной алгебры Гамильтона, отображающая поведение релятивистских объектов.*

**Ключевые слова:** экстремаль, кривизна, кручение, кватернион, интервал между событиями

*Досліджено систему диференціальних рівнянь першого порядку Серре–Френе з урахуванням можливості повороту трійки базисних векторів навколо вектору бінормалі. Показано, що зневага однією з геометричних характеристик (кривизною, крученням або поворотом) просторової кривої призводить до осцилюючого характеру поведінки відповідного базисного вектору рухливої системи відліку. Вказано на необхідність розрізняти геометричну структуру траєкторії руху й фізичні властивості матеріальної частки. Запропоновано модифікацію гіперкомплексної алгебри Гамільтона, що відображає поведінку релятивістських об'єктів.*

**Ключові слова:** екстремаль, кривизна, кручення, кватерніон, інтервал між подіями

## 1. Введение

В специализированных областях физики накоплен достаточно обширный массив теоретических и экспериментальных данных о различных физических явлениях и процессах. В частности, исследования нелинейных динамических и неравновесных термодинамических систем продемонстрировали существование универсальных закономерностей [1–4]. Поэтому моделиро-

вание общих характеристик масштабных уровней структурирования природы требует адекватного математического аппарата, позволяющего описывать разнообразные системы и процессы самоорганизации в них.

Одним из подходов к решению этой проблемы является применение гиперкомплексного исчисления Гамильтона [5–8], финслеровой [9] и фрактальной [10,11] геометрии, а также других алгебраических и геометрических построений. Например, в работах [12–16] продемонстрирована возможность применения классических гиперструктур и псевдокватернионов к описанию электромагнитного поля и необратимых кинетических процессов. Однако построение последовательной физической теории гиперпространства с учетом результатов ранее предложенных теоретических построений требует поиска такого изоморфизма алгебры Гамильтона, который отображал бы всю совокупность данных.

Широкое использование теории гиперкомплексных функций сдерживается отсутствием дифференциального и интегрального исчислений кватернионов (например, правила вычисления гиперпроизводной от произведения двух и более кватернионов, теории дифференциальных гипероператоров, вычисления неопределенных интегралов от гиперкомплексных функций и т.д.). Сложности в развитии теории связаны с некоммутативностью, неассоциативностью и изменением произведения гиперфункций при взятии операции комплексного сопряжения. Эти особенности алгебры кватернионов приводят, в частности, к необходимости вывода правила вычисления гиперпроизводной от произведения двух кватернионов.

Выбор материальным миром определенной алгебры и геометрии указывает на необходимость проведения анализа геометрических и физических характеристик физического гиперпространства с учетом теоремы Гельмгольца [17,18] на основе системы дифференциальных уравнений первого порядка типа Серре–Френе [19] для базисных кватернионов с единичной нормой. Это позволит выяснить роль геометрии экстремали (траектории движения частицы в пространственно-временном континууме) в формировании физических свойств материальной точки.

## 2. Тройка базисных векторов пространственной кривой

Скалярные, векторные и тензорные поля формируют в пространстве потенциальный рельеф, по которому происходит движение материальных объектов. Его топографическая карта изображается в виде эквипотенциальных линий (трансверсалий [20], рис. 1). В евклидовом пространстве траектория движения точки (экстремаль, рис. 1) является линией, на которой действие достигает экстремального значения. Касательные векторы к экстремали (касательный орт) и трансверсали (орт бинормали) определяют касательную плоскость к пространственной кривой. Вектор, перпендикулярный к касательной плоскости и направленный в сторону вогнутости экстремальной кривой, называют нормалью. Сформулируем и докажем теорему о тройке векторов  $\mathbf{A}(A_1, A_2, A_3)$ ,  $\mathbf{B}(B_1, B_2, B_3)$  и  $\mathbf{C}(C_1, C_2, C_3)$  (где  $A_i, B_i, C_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) –

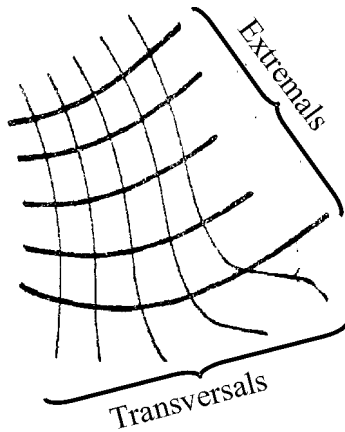


Рис. 1. Экстремали и трансверсали механического движения

проекции соответствующих векторов на координатную ось  $i$ ) на пространственной линии с естественной параметризацией, т.е. зависящих, например, от длины пространственной линии  $s$ .

**Теорема 1.** Пусть векторы  $\mathbf{A}(s)$ ,  $\mathbf{B}(s)$  и  $\mathbf{C}(s)$  зависят от естественного параметра  $s$  и удовлетворяют системе линейных дифференциальных уравнений первого порядка вида

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{A}}{ds} = K_1\mathbf{B} - K_2\mathbf{C} \\ \frac{d\mathbf{B}}{ds} = K_3\mathbf{C} - K_1\mathbf{A} \\ \frac{d\mathbf{C}}{ds} = K_2\mathbf{A} - K_3\mathbf{B} \end{cases} \quad (1)$$

где  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – постоянные действительные числа. Тогда:

а) система дифференциальных уравнений первого порядка (1) является системой Серре–Френе [3, с. 84; 19, с. 23–36; 21, с. 190–191] при нулевом значении параметра  $K_2$ ;

б) приращения векторов  $\mathbf{A}(s)$ ,  $\mathbf{B}(s)$  и  $\mathbf{C}(s)$  удовлетворяют соотношению

$$K_3 d\mathbf{A} + K_2 d\mathbf{B} + K_1 d\mathbf{C} = 0; \quad (2)$$

в) любая тройка взаимно перпендикулярных векторов ( $\mathbf{A} \perp \mathbf{B}$ ,  $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}$  и  $\mathbf{C} \perp \mathbf{A}$ ) является решением системы (1);

г) если базисный вектор не входит в соотношение (2) (например, для вектора  $\mathbf{A}$  число  $K_3 = 0$ ), то этот вектор по параметру  $s$  определяется решением уравнения осцилляторного типа;

д) если один из векторов  $\mathbf{A}(s)$ ,  $\mathbf{B}(s)$  и  $\mathbf{C}(s)$  выбрать в качестве основного, то другие векторы этой тройки можно выразить через основной вектор, его первую и вторую производные по параметру  $s$ ;

е) если любые два параметра в системе (1) равны нулю (например,  $K_1 = K_2 = 0$ ), то один из векторов не зависит от параметра  $s$  (в примере – вектор  $\mathbf{A}(s)$ ), а два других вектора ( $\mathbf{B}(s)$  и  $\mathbf{C}(s)$ ) базисной тройки подчиняются уравнению осцилляторного типа.

**Доказательство.** 1. Система уравнений (1) совпадает по виду с системой Серре–Френе при значении параметра  $K_2 = 0$ , если векторы  $\mathbf{A}(s)$ ,  $\mathbf{B}(s)$  и  $\mathbf{C}(s)$  являются ортами касательной  $\boldsymbol{\tau}$ , нормали  $\mathbf{n}$  и бинормали  $\mathbf{b}$  кривой  $s$  в заданной точке (рис. 2), т.е. образуют подвижную систему отсчета. Число  $K_1$  ( $K_1 = R_1^{-1}$ ,  $R_1$  – радиус сферы, которая имеет с линией одну общую точку) в модели Серре–Френе задает кривизну пространственной линии, а параметр  $K_3$  – ее кручение, т.е. вращение касательной плоскости  $\mathbf{COA}$  вокруг вектора  $\mathbf{A}$ . Следовательно, параметр  $K_2$  определяет второе кручение (поворот) линии при вращении плоскости  $\mathbf{COA}$  вокруг вектора бинормали  $\mathbf{C}$ . Пренебрежение

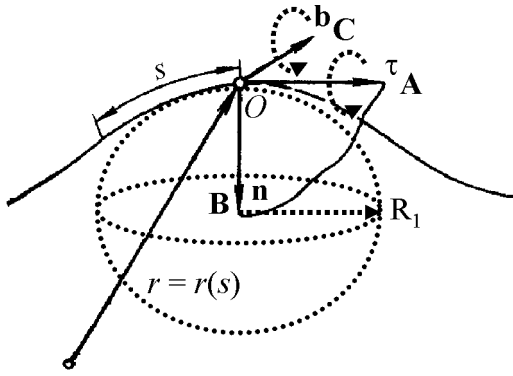


Рис. 2. Тройка подвижных векторов пространственной линии

вращением касательной плоскости вокруг вектора  $\mathbf{C}$  (параметр  $K_2 = 0$ ) приводит к коллинеарности векторов  $\frac{d\mathbf{A}}{ds}$  и  $\frac{d\mathbf{C}}{ds}$ , что является необходимым условием. Другими словами, система уравнений Серре–Френе не определяет тройку базисных векторов единственным образом в отличие от системы (1).

2. Умножим первое равенство системы (1) на множитель  $K_3 ds$ , второе – на  $K_2 ds$ , а третье – на  $K_1 ds$ ,

затем сложим полученные уравнения и придем к соотношению (2).

3. Так как векторы  $\mathbf{A}(s)$ ,  $\mathbf{B}(s)$  и  $\mathbf{C}(s)$  взаимно перпендикулярны, то их можно связать между собой векторными произведениями  $\mathbf{A} = [\mathbf{B} \times \mathbf{C}]$ ;  $\mathbf{B} = [\mathbf{C} \times \mathbf{A}]$ ;

$$\mathbf{C} = [\mathbf{A} \times \mathbf{B}] = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \end{vmatrix} = (A_2 B_3 - A_3 B_2) \mathbf{i} + (A_3 B_1 - A_1 B_3) \mathbf{j} + (A_1 B_2 - A_2 B_1) \mathbf{k}. \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{k}$  – орты декартовой системы координат, причем векторное произведение некоммутативно, т.е.

$$[\mathbf{A} \times \mathbf{B}] = -[\mathbf{B} \times \mathbf{A}]. \quad (4)$$

Дифференцируя векторные произведения по параметру  $s$ , учитывая уравнения системы (1) и равенство (4), получим

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{A}}{ds} &= \left[ \frac{d\mathbf{B}}{ds} \times \mathbf{C} \right] + \left[ \mathbf{B} \times \frac{d\mathbf{C}}{ds} \right] = -K_1 [\mathbf{A} \times \mathbf{C}] + K_2 [\mathbf{B} \times \mathbf{A}] = K_1 \mathbf{B} - K_2 \mathbf{C}; \\ \frac{d\mathbf{B}}{ds} &= \left[ \frac{d\mathbf{C}}{ds} \times \mathbf{A} \right] + \left[ \mathbf{C} \times \frac{d\mathbf{A}}{ds} \right] = -K_3 [\mathbf{B} \times \mathbf{A}] + K_1 [\mathbf{C} \times \mathbf{B}] = K_3 \mathbf{C} - K_2 \mathbf{A}; \\ \frac{d\mathbf{C}}{ds} &= \left[ \frac{d\mathbf{A}}{ds} \times \mathbf{B} \right] + \left[ \mathbf{A} \times \frac{d\mathbf{B}}{ds} \right] = -K_2 [\mathbf{C} \times \mathbf{B}] + K_3 [\mathbf{A} \times \mathbf{C}] = K_2 \mathbf{A} - K_3 \mathbf{B}. \end{aligned} \quad (5)$$

4. Продифференцируем первое уравнение системы (1) по параметру  $s$  и с учетом двух других равенств этой системы найдем

$$\begin{cases} \frac{d^2 \mathbf{A}}{ds^2} = -(K_1^2 + K_2^2) \mathbf{A} + K_2 K_3 \mathbf{B} + K_1 K_3 \mathbf{C} \\ \frac{d\mathbf{A}}{ds} = K_1 \mathbf{B} - K_2 \mathbf{C} \end{cases}. \quad (6)$$

Пусть базисный вектор  $\mathbf{A}(s)$  не входит в соотношение (2), тогда параметр  $K_3 = 0$ . Из первого уравнения системы (6) видно, что при обнулении параметра  $K_3$  основной вектор  $\mathbf{A}$  будет удовлетворять уравнению осциллятора типа

$$\frac{d^2 \mathbf{A}}{ds^2} + \omega_{10}^2 \mathbf{A} = 0, \quad (7)$$

где частота колебаний  $\omega_{10} = \sqrt{K_1^2 + K_2^2}$ .

5. Общее решение системы (6) относительно векторов  $\mathbf{B}(s)$  и  $\mathbf{C}(s)$  ( $K_3 \neq 0$ ) имеет вид (в качестве основного вектора базисной тройки выбран вектор  $\mathbf{A}(s)$ )

$$\mathbf{B} = \frac{K_2}{K_3 \omega^2} \frac{d^2 \mathbf{A}}{ds^2} + \frac{K_1}{\omega^2} \frac{d\mathbf{A}}{ds} + \frac{K_2}{K_3} \mathbf{A}, \quad (8)$$

$$\mathbf{C} = \frac{K_1}{K_3 \omega^2} \frac{d^2 \mathbf{A}}{ds^2} - \frac{K_2}{\omega^2} \frac{d\mathbf{A}}{ds} + \frac{K_1}{K_3} \mathbf{A}. \quad (9)$$

Формулы (8) и (9) показывают, что для введения системы отсчета на пространственной линии необходимо и достаточно знать естественную параметризацию одного вектора из базисной тройки. При выполнении равенств

$$\frac{K_2}{K_3} \frac{d^2 \mathbf{A}}{ds^2} + K_1 \frac{d\mathbf{A}}{ds} = 0 \quad (10)$$

или

$$\frac{K_1}{K_3} \frac{d^2 \mathbf{A}}{ds^2} - K_2 \frac{d\mathbf{A}}{ds} = 0 \quad (11)$$

происходит вырождение пространственной кривой в плоскую линию. Одновременное соблюдение условий (10) и (11) приводит к одномерному движению вдоль прямой, так как векторы  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{C}$  будут коллинеарными с вектором  $\mathbf{A}$  и сонаправленными с ним. Это возможно только тогда, когда базисные векторы не зависят от параметра  $s$ .

6. Пусть, например, параметры  $K_1$  и  $K_2$  равны нулю, тогда вектор  $\mathbf{A}$  не зависит от параметра  $s$  ( $d\mathbf{A}/ds = 0$ ), а векторы  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{C}$  не связаны с вектором  $\mathbf{A}$ . В этом случае вектор  $\mathbf{A}$  сохраняет постоянное значение, а векторы  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{C}$  осциллируют вдоль пространственной линии с частотой  $\omega = K_3$  согласно пункту 4.

Изменение базисных векторов при смещении точки вдоль заданной пространственной кривой в зависимости от значений геометрических факторов указывает на необходимость разделять геометрические особенности траектории движения и физические свойства частицы. Для описания перемещения материальной частицы в пространственно-временном континууме введем в рассмотрение гиперкомплексные структуры, алгебра которых изоморфна алгебре Гамильтона.

### 3. Кватернионы Гамильтона–Гиббса

Рассмотрим гиперкомплексные структуры (кватернионы) вида

$$A = a + A_1 i + A_2 j + A_3 k,$$

где  $a, A_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) – действительные числа. Исследуем изоморфизм алгебры Гамильтона, когда комплексные единицы  $i, j, k$  подчиняются правилам умножения, приведенным в таблице (более общий случай алгебры Клиффорда рассмотрен в работе [14]). Отметим, что обход чисел  $i, j, k$  осуществляется против часовой стрелки, т.е. они образуют левую упорядоченную тройку чисел (рис. 3,б).

Таблица

Правила умножения комплексных единиц

	$i$	$j$	$k$
$i$	1	$-k$	$j$
$j$	$k$	1	$-i$
$k$	$-j$	$i$	1

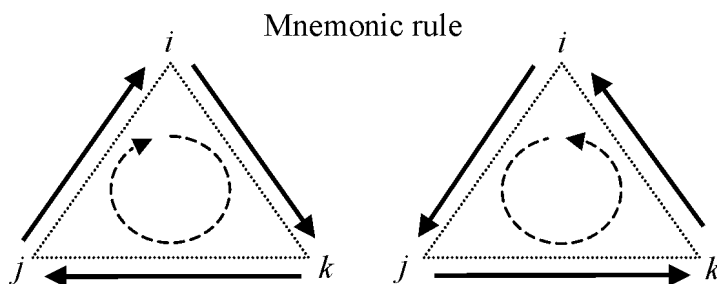


Рис. 3. Правая (а) и левая (б) упорядоченные тройки чисел

В векторной алгебре Гиббса такому правилу соответствует выбор левой тройки базисных векторов, поэтому запишем левоориентированные кватернионы Гамильтона–Гиббса в скалярно-векторной форме:

$$A = a + \gamma \mathbf{A}, \quad (12)$$

где  $a = \text{Sc}(A)$  – скалярная,  $\mathbf{A} = \text{Ve}(A)$  – векторная части кватерниона  $A$ ,  $\gamma$  – его «цвет» ( $\gamma^2 = 1$ ). Комплексно-сопряженным кватернионом называется гиперкомплексная структура вида

$$A^* = a - \gamma \mathbf{A}. \quad (13)$$

Отметим, что выражение (13) можно получить из (12) также путем замены вектора  $\mathbf{A}$  на противоположный ему вектор  $-\mathbf{A}$ , поэтому комплексно-сопряженный кватернион (13) будем называть зеркальным по векторной составляющей к кватерниону (12). Вещественно-сопряженный (или зеркальный по скалярной компоненте) кватернион  ${}^*A = -a + \gamma \mathbf{A} = -A^*$  отличается от комплексно-сопряженного кватерниона (13) только знаком. Кватернион вида  $O = 0 + \gamma \mathbf{0}$  назовем нулевым, а кватернион  $E = 1 + \gamma \mathbf{0}$  – единичным ( $\mathbf{0}$  – нуль-

вектор). Две гиперкомплексные структуры  $A = a + \gamma \mathbf{A}$  и  $B = b + \gamma \mathbf{B}$  равны между собой, если  $\begin{cases} a = b \\ \mathbf{A} = \mathbf{B} \end{cases}$ .

Для гиперструктур вида (12) выполняются все арифметические действия:

1. Сумма (разность) кватернионов  $A = a + \gamma \mathbf{A}$  и  $B = b + \gamma \mathbf{B}$  равна

$$C = c + \gamma \mathbf{C} = A \pm B = a \pm b + \gamma(\mathbf{A} \pm \mathbf{B}),$$

следовательно,  $A + A^* = A - A^* = 2a = 2\text{Sc}(A)$ ,  $A - A^* = A + A^* = 2\gamma \mathbf{A} = 2\gamma \text{Ve}(A)$ .

Если выполняется равенство  $A - B = O$ , то векторы  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  сонаправленные ( $\mathbf{A} \uparrow \uparrow \mathbf{B}$ ) и имеют одинаковую длину ( $|\mathbf{A}| = |\mathbf{B}|$ ), а при выполнении равенства  $A - B^* = O$  равные по длине векторы  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  направлены в противоположные стороны ( $\mathbf{A} \uparrow \downarrow \mathbf{B}$ ), т.е. для обоих равенств векторные части кватернионов являются коллинеарными ( $\mathbf{A} \parallel \mathbf{B}$ ). В общем случае такие векторы связа-

ны между собой соотношением  $\mathbf{B} = \beta \mathbf{A}$ , причем  $\begin{cases} \mathbf{A} \uparrow \uparrow \mathbf{B}, & \beta > 0 \\ \mathbf{A} \uparrow \downarrow \mathbf{B}, & \beta < 0 \end{cases}$  [18], поэто-

му кватернионы, удовлетворяющие равенству  $B = \beta A$ , будем называть пропорциональными.

2. Произведение кватернионов  $A = a + \gamma \mathbf{A}$  и  $B = b + \gamma \mathbf{B}$  зависит от порядка следования сомножителей и равно:

$$\begin{aligned} \text{левое } D_1 = d_1 + \gamma \mathbf{D}_1 = BA &= (b + \gamma \mathbf{B})(a + \gamma \mathbf{A}) = ab + \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + \gamma \{a\mathbf{B} + b\mathbf{A} - [\mathbf{B} \times \mathbf{A}]\}, \\ \text{правое } D_2 = d_2 + \gamma \mathbf{D}_2 = AB &= (a + \gamma \mathbf{A})(b + \gamma \mathbf{B}) = ab + \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + \gamma \{a\mathbf{B} + b\mathbf{A} - [\mathbf{A} \times \mathbf{B}]\}. \end{aligned} \quad (14)$$

С учетом правила (4) левое и правое произведения кватернионов  $A$  и  $B$  отличаются друг от друга только знаком в последнем слагаемом. Отметим, что произведение векторных частей кватернионов  $A$  и  $B$  выполняется по правилу

$$\gamma \mathbf{A} \gamma \mathbf{B} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} - \gamma [\mathbf{A} \times \mathbf{B}], \quad (15)$$

где первое слагаемое задает скалярное (коммутативное)

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_1 B_1 + A_2 B_2 + A_3 B_3, \quad \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}, \quad (16)$$

а второе – векторное (некоммутативное) произведение векторных частей кватернионов  $A$  и  $B$  (см. (3) и (4)). Используя правило (14), легко проверить, что произведение  $AE = EA = A$ . Произведение гиперкомплексных структур  $A = a + \gamma \mathbf{A}$  и  $B = b + \gamma \mathbf{B}$  равно единичному кватерниону при выполнении условий

$$AB = E : \begin{cases} ab + \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 1 \\ a\mathbf{B} + b\mathbf{A} - [\mathbf{A} \times \mathbf{B}] = 0 \end{cases}. \quad \text{Второе равенство этой системы (в силу того,}$$

что вектор  $[\mathbf{A} \times \mathbf{B}]$  перпендикулярен плоскости, в которой лежат векторы  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$ ) выполняется только тогда, когда векторы  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  связаны между собой условием коллинеарности  $a\mathbf{B} + b\mathbf{A} = 0$  или выполняются равенства  $\mathbf{A} = \mathbf{B} = 0$ .

Произведение комплексно-сопряженных гиперструктур (12) и (13) равно квадрату нормы кватерниона  $A$

$$AA^* = A^*A = a^2 - |\mathbf{A}|^2 = \|A\|^2. \quad (17)$$

Если квадрат нормы положителен ( $\|A\|^2 > 0$ , норма кватерниона вещественна), то кватернион будем называть скаляроподобным, в противном случае ( $\|A\|^2 < 0$ , норма кватерниона является комплексной величиной) – вектороподобным. Кватернион с нулевой нормой ( $\|A\| = 0$ ) назовем изохронным.

**Теорема 2.** Пусть дан неизохронный кватернион  $A = a + \gamma\mathbf{A}$ , причем модули его скалярной и векторной частей  $\begin{cases} a \neq 0 \\ |\mathbf{A}| \neq 0 \end{cases}$ . Если его норма вещественна, то вектор  $\mathbf{A}$  имеет ограниченную длину.

**Доказательство.** Согласно определению (17) вещественная норма кватерниона  $A = a + \gamma\mathbf{A}$  равна  $\|A\| = \sqrt{a^2 - |\mathbf{A}|^2} = |a| \sqrt{1 - \left(\frac{|\mathbf{A}|}{a}\right)^2} > 0$ . Так как кватернион  $A$  скаляроподобный, выражение, стоящее под квадратным корнем, положительно. Следовательно,  $|\mathbf{A}| < |a|$ , т.е. модуль векторной части кватерниона  $A$  ограничен.

**Теорема 3.** Пусть даны кватернионы  $A = a + \gamma\mathbf{A}$  и  $B = b + \gamma\mathbf{B}$ . Их произведение  $AB = A$  (или  $BA = A$ ), если: а) при значениях параметров  $\begin{cases} a \neq 0 \\ b \neq 1 \end{cases}$  кватернион  $A$  – изохронный, а норма кватерниона  $B$  равна  $\|B\| = \sqrt{2b-1}$ ; б) при значениях параметров  $\begin{cases} a \neq 0 \\ b = 1 \end{cases}$  или  $\begin{cases} a = 0 \\ b \neq 1 \end{cases}$  векторы  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  перпендикулярные.

**Доказательство.** 1. Пусть при значениях параметров  $\begin{cases} a \neq 0 \\ b \neq 1 \end{cases}$  произведение  $AB = A$ . Тогда выполняется система равенств  $\begin{cases} ab + \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = a \\ a\mathbf{B} + b\mathbf{A} - [\mathbf{A} \times \mathbf{B}] = \mathbf{A} \end{cases}$  или  $\begin{cases} a(b-1) + \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 0 \\ a\mathbf{B} + (b-1)\mathbf{A} - [\mathbf{A} \times \mathbf{B}] = 0 \end{cases}$ . Умножим первое уравнение системы на число  $a \neq 0$  и вычтем из результата второе уравнение, умноженное скалярно на вектор  $\mathbf{A}$ , получим  $(a^2 - |\mathbf{A}|^2)(b-1) = \|A\|^2(b-1) = 0$ . При значении параметра  $b \neq 1$  норма кватерниона  $A$  равна нулю ( $\|A\|^2 = 0$ ,  $|\mathbf{A}| = |a|$ ,  $\mathbf{A} = |a|\mathbf{e}_\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{e}_\mathbf{A}$  – единичный вектор в направлении вектора  $\mathbf{A}$ ), т.е. кватернион  $A$  является изохронным. Умножим первое уравнение системы на число  $b-1 \neq 0$  и вычтем из результата второе уравнение, умноженное скалярно на вектор  $\mathbf{B}$ , получим  $a((b-1)^2 - |\mathbf{B}|^2) = 0$  ( $|\mathbf{B}| = |b-1|$ ,  $\mathbf{B} = |b-1|\mathbf{e}_\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{e}_\mathbf{B}$  – единичный вектор в направлении вектора  $\mathbf{B}$ ). По условию теоремы число  $a \neq 0$ , тогда норма ква-



терниона  $B$  равна  $\|B\|^2 = b^2 - |\mathbf{B}|^2 = 2b - 1$  или  $\|B\| = \sqrt{2b - 1}$ . С другой стороны, с учетом найденных выражений для векторов  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  первое уравнение преобразованной системы можно записать в виде  $a(b - 1)(1 \pm \cos \xi) = 0$  ( $\xi$  – угол между единичными векторами  $\mathbf{e}_A$  и  $\mathbf{e}_B$ ). Из этого равенства следует, что единичные векторы  $\mathbf{e}_A$  и  $\mathbf{e}_B$  коллинеарны ( $\mathbf{e}_A \parallel \mathbf{e}_B$ ), так как угол между ними будет равен 0 ( $\mathbf{e}_A \uparrow \uparrow \mathbf{e}_B$ ) или  $\pi$  ( $\mathbf{e}_A \uparrow \downarrow \mathbf{e}_B$ ).

2. Если параметры  $\begin{cases} a \neq 0 \\ b = 1 \end{cases}$  или  $\begin{cases} a = 0 \\ b \neq 1 \end{cases}$ , то система уравнений сводится к одному равенству  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 0$ , т.е. векторы  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  перпендикулярны ( $\mathbf{A} \perp \mathbf{B}$ ).

Отметим, что теорема 3 указывает на существование в гиперпространстве необычных кватернионов, отличных от единичной гиперструктуры  $E = 1 + \gamma \mathbf{0}$ , произведение которых равно одному из них.

Операция комплексного сопряжения от произведения двух кватернионов приводит к выражению

$$(AB)^* = B^* A^*, \quad (18)$$

т.е. не только к комплексному сопряжению перемножаемых кватернионов, но и к перестановке местами сомножителей.

Произведение двух кватернионов Гиббса некоммутативно, поэтому их коммутатор отличен от нуля и равен

$$[A, B] = AB - BA = -2\gamma [\mathbf{A} \times \mathbf{B}], \quad (19)$$

при этом выполняются равенства  $[A, B] = -[A^*, B] = -[A, B^*] = [A^*, B^*]$ .

Антикоммутатор равен

$$\{A, B\} = AB + BA = 2(ab + \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + \gamma(a\mathbf{B} + b\mathbf{A})) \quad (20)$$

и справедливы соотношения  $\{A, B\} = (\{A^*, B^*\})^*$ ;  $\{A^*, B\} = (\{A, B^*\})^*$ . Удвоенное произведение кватернионов  $A$  и  $B$  равно

$$2AB = [A, B] + \{A, B\}, \quad (21)$$

т.е. произведение двух кватернионов представляется в виде полусуммы их коммутатора и антикоммутатора. В случае комплексно-сопряженных гиперструктур коммутатор равен нулю, а антикоммутатор – удвоенному значению квадрата нормы:

$$[A, A^*] = 0 \text{ и } \{A, A^*\} = 2\|A\|^2. \quad (22)$$

Произведение трех и более кватернионов Гиббса неассоциативно, т.е. зависит от порядка умножения гиперструктур. В этой связи введем понятия коммутатора ассоциации (ассоциатор), который, например, для трех гиперкомплексных чисел равен

$$\begin{aligned} [(A, B, C)] &= (AB)C - A(BC) = 2\gamma \{ [[\mathbf{A} \times \mathbf{B}] \times \mathbf{C}] - [\mathbf{A} \times [\mathbf{B} \times \mathbf{C}]] \} = \\ &= 2\gamma ((\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C} - \mathbf{A}(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})) \end{aligned} \quad (23)$$

(использована формула [21, с. 20]:  $[[\mathbf{A} \times \mathbf{B}] \times \mathbf{C}] = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - \mathbf{A}(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})$ ), и ассоциатора комплексного сопряжения (астратор), например,

$$\begin{aligned} \langle (A, B, C) \rangle &= (AB)C - (A^*(B^*C^*))^*, \\ \langle (A^*, B, C) \rangle &= (A^*B)C - (A(B^*C^*))^* \end{aligned} \quad (24)$$

и т.д. Выполнив две циклические перестановки кватернионов в формуле (23) и просуммировав все полученные ассоциаторы, находим

$$[(A, B, C)] + [(C, A, B)] + [(B, C, A)] = 0 \quad (25)$$

или

$$[[\mathbf{A} \times \mathbf{B}] \times \mathbf{C}] + [[\mathbf{C} \times \mathbf{A}] \times \mathbf{B}] + [[\mathbf{B} \times \mathbf{C}] \times \mathbf{A}] = 0, \quad (26)$$

т.е. сумма двойных векторных произведений с циклической перестановкой векторов равна нулю.

3. Деление кватерниона  $A = a + \gamma \mathbf{A}$  на неизохронный ( $\|\mathbf{B}\| \neq 0$ ) кватернион  $B = b + \gamma \mathbf{B}$  выполняется по правилам [6]:

$$\text{левое частное} - \frac{A}{B} = \frac{B^* A}{B^* B} = \frac{B^* A}{\|\mathbf{B}\|^2}; \quad \text{правое частное} - \frac{A}{B} = \frac{AB^*}{BB^*} = \frac{AB^*}{\|\mathbf{B}\|^2}.$$

Если коммутатор (19)  $[A, B^*] = 2\gamma[\mathbf{A} \times \mathbf{B}] = 0$  ( $\mathbf{A} \parallel \mathbf{B}$  – векторы  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  коллинеарные), то левое и правое частные равны между собой.

Таким образом, совместное использование алгебры кватернионов Гамильтона и векторного исчисления Гиббса порождает алгебру комплексных структур с новыми свойствами. Отличие этих кватернионов от множеств действительных и комплексных чисел состоит в том, что их произведение некоммутативно, неассоциативно и изменяется при выполнении над ним операции комплексного сопряжения, поэтому необходимо указывать порядок перемножения кватернионов и тип вычисляемого частного. Индикаторами этих свойств являются отличные от нуля коммутаторы, ассоциаторы и астраторы кватернионов. С учетом особенностей исследуемого изоморфизма алгебр Гамильтона–Гиббса рассмотрим движение частицы в гиперпространстве.

#### 4. Преобразование Лоренца

Гиперпространством будем называть скалярно-векторное (1+3)-пространство гиперкомплексных структур вида (12). Положение математической точки в пространственно-временном континууме инерциальной системы отсчета будем задавать безразмерным кватернионом

$$r = \tau + \gamma \mathbf{r}, \quad (27)$$

где  $\tau = ct/l$ ,  $c$  и  $l$  – предельная скорость (например, скорость света в вакууме (скорость звука в среде и др.)) и характерное значение длины (длина свободного пробега частицы (корреляционная длина и др.)) для рассматриваемой задачи,  $t$  – время;  $\mathbf{r} = R(x, y, z)/l$ , в выбранной системе отсчета  $\mathbf{R}(x, y, z)$  – радиус-вектор, определяющий положение точки с пространственными координатами  $x, y$ , и  $z$ .

Произведение кватерниона (27) самого на себя равно гиперструктуре

$$rr = r^2 = \tau^2 + |\mathbf{r}|^2 + 2\gamma(\tau\mathbf{r}) = L^2 + 2\gamma(\tau\mathbf{r}), \quad (28)$$

где  $L = \sqrt{\tau^2 + |\mathbf{r}|^2}$  – евклидово расстояние от точки гиперпространства до начала координат. Движение математической точки порождает мировую линию, на которой интервал между событиями  $s$  во времениподобной области [22, с. 17] гиперпространства определяется нормой кватерниона (27)

$$s^2 = \|r\|^2 = rr^* = r^*r = \tau^2 - |\mathbf{r}|^2. \quad (29)$$

На пространственно-временной евклидовой плоскости  $\tau O|\mathbf{r}|$  формула (29) определяет равнобочную гиперболу, ветви которой вытянуты вдоль временной оси. Если ввести тригонометрические функции для гиперболы [23] (синус  $\text{sh}\psi = \frac{e^\psi - e^{-\psi}}{2}$  и косинус  $\text{ch}\psi = \frac{e^\psi + e^{-\psi}}{2}$ ), то в гиперболической полярной системе координат ( $\psi$  – полярный угол)

$$\begin{cases} \tau = s \cdot \text{ch}\psi \\ |\mathbf{r}| = s \cdot \text{sh}\psi \end{cases} \quad (30)$$

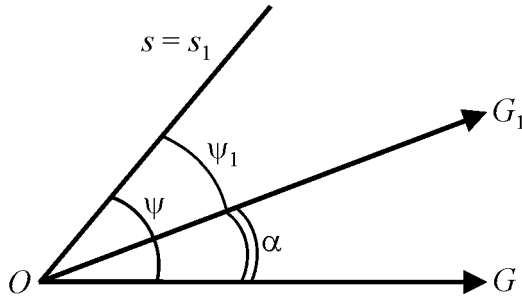
равенство (29) превращается в гиперболическое тождество  $\text{ch}^2\psi - \text{sh}^2\psi = 1$ . Гиперболический поворот отвечает в евклидовом пространстве гомотетии (сжатию или растяжению) гиперболы к координатным осям [23], т.е. скейлинговому преобразованию гиперболы.

Модуль векторной части гиперкомплексной структуры (28) за счет поворота на угол  $45^\circ$  координатных осей плоскости  $\tau O|\mathbf{r}|$  может быть приведен к норме (29). Таким образом, квадрат кватерниона положения (27) равен  $r^2 = L^2 + \gamma(s^2 \mathbf{e}_r)$ , где  $\mathbf{e}_r$  – единичный вектор в направлении вектора  $\mathbf{r}$ . Следовательно, интервал между событиями  $s$  является таким же естественным параметром, как и евклидово расстояние  $L$ . Вещественность нормы кватерниона (28) приводит к ограниченности интервала  $s \leq L$  (теорема 2).

Из формул (30) видно, что при равномерном прямолинейном движении скорость перемещения инерциальной системы отсчета определяется равенством

$$u = \frac{|\mathbf{r}|}{\tau} = \frac{v}{c} = \text{th}\psi \quad \left( \text{th}\psi = \frac{\text{sh}\psi}{\text{ch}\psi} \right), \quad (31)$$

где  $v$  – модуль скорости движения инерциальной системы.



**Рис. 4.** Старая ( $G$ ) и новая ( $G_1$ ) гиперболические полярные системы координат

**Теорема 4.** Если интервал между событиями  $s$  не изменяется ( $s_1 = s$ ) при переходе в новую гиперболическую полярную систему координат, то новые и старые координаты событий связаны между собой преобразованием Лоренца.

**Доказательство.** Пусть новая гиперболическая полярная ось  $G_1$  расположена под углом  $\alpha$  к старой полярной оси  $G$ , причем угол  $\alpha$  отсчитывается в том же направлении, что и угол  $\psi$  (рис. 4). Новые координаты

события вычислим по формулам (30): 
$$\begin{cases} \tau_1 = s_1 \cdot \text{ch}\psi_1 \\ |\mathbf{r}_1| = s_1 \cdot \text{sh}\psi_1 \end{cases}$$
 По условию теоремы

интервал между событиями остается неизменным ( $s_1 = s$ ), следовательно, изменяется только полярный угол  $\psi_1 = \psi - \alpha$  (согласно (31) новая система координат отличается от старой только скоростью прямолинейного равномерного движения). Тогда новые координаты события связаны со старыми координатами соотношениями

$$\begin{cases} \tau_1 = s_1 \cdot \text{ch}\psi_1 = s \text{ch}(\psi - \alpha) = s \text{ch}\psi \text{ch}\alpha - s \text{sh}\psi \text{sh}\alpha = \tau \text{ch}\alpha - |\mathbf{r}| \text{sh}\alpha \\ |\mathbf{r}_1| = s_1 \cdot \text{sh}\psi_1 = s \text{sh}(\psi - \alpha) = s \text{sh}\psi \text{ch}\alpha - s \text{ch}\psi \text{sh}\alpha = |\mathbf{r}| \text{ch}\alpha - \tau \text{sh}\alpha \end{cases} \quad (32)$$

В силу того, что (с учетом формул (31))

$$\text{ch}\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 - \text{th}^2\alpha}}, \quad \text{sh}\alpha = \frac{\text{th}\alpha}{\sqrt{1 - \text{th}^2\alpha}}, \quad \text{th}\alpha = \frac{v_0}{c} = u_0 \quad (33)$$

(где  $u_0$  – скорость относительного движения координатных систем), равенства (32) принимают вид преобразований Лоренца:

$$\begin{cases} \tau_1 = \frac{\tau - u_0 |\mathbf{r}|}{\sqrt{1 - u_0^2}} \\ |\mathbf{r}_1| = \frac{|\mathbf{r}| - u_0 \tau}{\sqrt{1 - u_0^2}} \end{cases} \quad (34)$$

Обратные преобразования Лоренца получают из равенств (34) путем замены скорости относительного движения  $u_0$  на противоположное значение  $-u_0$ :

$$\begin{cases} \tau = \frac{\tau_1 + u_0 |\mathbf{r}_1|}{\sqrt{1 - u_0^2}} \\ |\mathbf{r}| = \frac{|\mathbf{r}_1| + u_0 \tau_1}{\sqrt{1 - u_0^2}} \end{cases} \quad (35)$$

Формулы (34) позволяют объяснить эффекты замедления времени и сокращения длины при скоростях движения, близких к скорости  $c$  [22, с. 22–26]. Из соотношений (35) следует связь между скоростью частицы  $u$  (31) в старой инерциальной системе и ее скоростью  $u_1$  в новой инерциальной системе (формула преобразования скоростей [22, с. 26; 23, с. 96]):

$$u = \frac{u_1 + u_0}{1 + u_1 u_0}. \quad (36)$$

Из формулы (36) видно, что при выполнении равенства  $u_1 = 1$  скорость  $u = 1$  вне зависимости от величины скорости относительного перемещения  $u_0$  одной инерциальной системы по отношению к другой. Этот эффект связан с обращением в нуль интервала между событиями в обеих системах координат, т.е. точки, движущиеся со скоростью  $c$ , описываются изохронными кватернионами.

В гиперпространстве интервал между событиями  $s$ , определяемый формулой (29), является вещественным и естественным параметром мировой линии, таким же, как и параметр длины пространственной линии при движении в трехмерном пространстве Евклида. Если на мировой линии выбрать начало отсчета и положительное направление увеличения интервала между событиями (например, в сторону возрастания времени), то кватернион (27)  $r(s)$  будет функцией интервала  $s$ , а его первые и вторые производные по этому параметру будут характеризовать геометрию мировой линии: кривизну, кручение, повороты и гомотетии. С физической точки зрения указанные величины определяются скоростью и ускорением частицы, поэтому в следующей работе вычислим физико-геометрические характеристики частицы на мировой линии.

## 5. Заключение

В евклидовом пространстве геометрический вид экстремали (траектории движения) формируют потенциальные поля. Они изменяют кривизну и кручения пространства, что при определенных условиях может привести к периодическим и связанным между собой изменениям векторов подвижной системы координат. Эволюционные уравнения содержат характеристики сопряженного пространства (первые производные базисных векторов по естественному параметру) к пространству Евклида. Пренебрежение одним из геометрических факторов приводит к частным случаям описания эволюции базисной тройки векторов, причем один из этих случаев был исследован в модели Серре–Френе.

Для описания перемещения частиц в пространственно-временном континууме предлагается использовать физический изоморфизм алгебры кватернионов Гамильтона в сочетании с векторным исчислением Гиббса. Соединение неассоциативной, некоммутативной и зависящей от операции комплексного сопряжения теории Гамильтона с векторным анализом Гиббса

существенно увеличивает возможности используемого математического аппарата для отображения физической сущности реального мира. В частности, предлагаемый подход описывает поведение релятивистских частиц без привлечения дополнительных гипотез и позволяет получить все соотношения специальной теории относительности Эйнштейна. Отметим, что на мировой линии координаты частицы, которая движется с предельной скоростью, описываются изохронным кватернионом положения. Таким образом, предлагаемое теоретическое построение можно использовать для исследования физико-геометрических свойств гиперпространства на базе установленных соотношений.

1. Г. Хакен, Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах, Мир, Москва (1985).
2. Г. Хакен, Тайны природы. Синергетика: учение о взаимодействии, Институт компьютерных исследований, Москва–Ижевск (2003).
3. С.В. Терехов, Введение в синергетику, Цифровая типография, Донецк (2009).
4. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
5. Дж. Синг, Классическая динамика, Физматгиз, Москва (1963).
6. P.R. Girard, Eur. J. Phys. **5**, 25 (1984).
7. А.П. Ефремов, Гиперкомплексные числа в геометрии и физике № 1, 111 (2004).
8. Jose G. Vargas, Гиперкомплексные числа в геометрии и физике **7**, № 1, 165 (2010).
9. Г.И. Гарасько, Начала финслеровой геометрии для физиков, ТЕТРУ, Москва (2009).
10. Б. Мандельброт, Фрактальная геометрия природы, Институт компьютерных исследований, Москва (2002).
11. С.В. Терехов, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).
12. S.I. Kruglov, Annales de la Fondation Louis de Broglie **27**, 343 (2002).
13. С.В. Терехов, Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки № 2, 287 (2002).
14. С.В. Терехов, Вестник Новгородского государственного университета. Серия: Технические науки № 26, 56 (2004).
15. С.В. Терехов, ФТВД **16**, № 2, 55 (2006).
16. С.В. Терехов, И.К. Локтионов, ФТВД **23**, № 4, 5 (2013).
17. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике, Наука, Москва (1973).
18. Н.Е. Кочин, Векторное исчисление и начала тензорного анализа, Наука, Москва (1965).
19. В. Блашке, Введение в дифференциальную геометрию, Издательский дом «Удмуртский университет», Ижевск (2000).
20. В.Г. Веретенников, В.А. Синицын, Метод переменного действия, ФИЗМАТЛИТ, Москва (2005).
21. А.И. Борисенко, И.Е. Тарапов, Векторный анализ и начала тензорного исчисления, Вища школа, Харьков (1986).

22. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. II. Теория поля, Наука, Москва (1973).
23. Ф.М. Морс, Г. Фешбах, Методы теоретической физики, Т. 1, Изд-во иностр. лит., Москва (1958).

*S.V. Terekhov*

## PHYSICAL AND GEOMETRICAL DESCRIPTIONS OF HYPERSPACE. I. THE SERRE–FREINET GENERALIZED SYSTEM. PHYSICAL ISOMORPHISM OF HAMILTON ALGEBRA OF THE QUATERNIONS

The Serre-Freinet system of differential equalizations of the first order has been studied with taking into account a possibility of the turn of the three base vectors around the binormal vector. It is shown that over neglect of one of geometrical characteristics of the spatial curve (curvature, twisting or turn) brings to the oscillational pattern of behaviour of the corresponding base vector of the movable frame of reference. The necessity to distinguish the geometrical structure of trajectory of motion and the physical properties of a material particle is indicated. Modification of the Hamilton hypercomplex algebra is suggested that represents the behavior of relativist objects.

**Keywords:** extremal, curvature, twisting, quaternion, interval between the events

**Fig. 1.** Extremals and transversals of the mechanical motion

**Fig. 2.** Three movable vectors of the spatial line

**Fig. 3.** Right ( $a$ ) and left ( $\bar{b}$ ) well-organized triple of numbers

**Fig. 4.** Old ( $G$ ) and new ( $G_1$ ) hyperbolic polar systems of co-ordinates

PACS: 75.60.-d, 71.30.+h, 73.63.Bd, 75.30.Cr

В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.И. Каменев, В.Ю. Таренков,  
С.Л. Сидоров, Б.М. Тодрис, В.И. Михайлов, Н.В. Давыдейко,  
Т.А. Линник, Ю.Ф. Попов, А.М. Балбашов

## ОСОБЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОГО И КВАЗИСТАТИЧЕСКОГО ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

Статья поступила в редакцию 30 апреля 2014 года

*Исследованы особенности перемангничивания монокристалла  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  в квазистатическом и импульсном магнитных полях. Изучена релаксация намагниченности и сопротивления после воздействия сильного магнитного поля. Показано, что релаксационные кривые аппроксимируются двумя экспонентами с различными постоянными времени, связанными с релаксацией метастабильной ферромагнитной (FM) фазы к двум различным антиферромагнитным (AFM) кристаллическим структурам ( $I_{mta}$  и  $p_{21}/m$ ). Для области температур ниже 150 К предложен механизм фазовых переходов: антиферромагнитной изолирующей  $\leftrightarrow$  ферромагнитной металлической ( $AFM/I \leftrightarrow FM/M$ ) и существования высокопроводящего состояния образца после снятия намагничивающего поля. Механизм обусловлен структурным переходом, который индуцирован магнитным полем (за счет магнитострикции), и медленной релаксацией FM-фазы (большего объема) к равновесной AFM-фазе (меньшего объема) после снятия поля. Показано, что для температуры 18 К при импульсном перемангничивании время реализации фазового перехода  $AFM/I \rightarrow FM/M$  на 6–7 порядков меньше времени реализации фазового перехода  $FM/M \rightarrow AFM/I$ .*

**Ключевые слова:** манганиты, намагниченность, удельное сопротивление, фазовые переходы, зарядовое и орбитальное упорядочение, релаксация

*Досліджено особливості перемангнічування монокристала  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  у квазістатичному й імпульсному магнітних полях. Вивчено релаксацію намагніченості й опору після дії сильного магнітного поля. Показано, що релаксаційні криві апроксимуються двома експонентами з різними постійними часу, пов'язаними з релаксацією метастабільної ферромагнітної (FM) фази до двох різних антиферромагнітних (AFM) кристалічних структур ( $I_{mta}$  і  $p_{21}/m$ ). Для області температур нижче 150 К запропоновано механізм фазових переходів: антиферромагнітної ізолюючої  $\leftrightarrow$  ферромагнітної металевої ( $AFM/I \leftrightarrow FM/M$ ) та існування високопровідного стану зразка після зняття поля, що намагнічує. Механізм обумовлено структурним переходом, який індуковано магнітним полем (за рахунок магнітострикції), і повільною релаксацією FM-фази (більшого об'єму) до рівноважної AFM-фази (меншого об'єму) після зняття поля. Показа-*



но, що для температури 18 K при імпульсному перемагнічуванні час реалізації фазового переходу  $AFM/I \rightarrow FM/M$  на 6–7 порядків менше часу реалізації фазового переходу  $FM/M \rightarrow AFM/I$ .

**Ключові слова:** манганіти, намагніченість, питомий опір, фазові переходи, зарядове й орбітальне впорядкування, релаксація

## 1. Введение

Развитие нового направления микроэлектроники – спинтроники – требует разработки и использования новых материалов, в которых процессы переноса заряда определяются их магнитным состоянием. В этом отношении редкоземельные манганиты со структурой перовскита типа  $R_{1-x}M_xMnO_3$  (где R – трехвалентные ионы La, Pr, Nd и других редкоземельных элементов, M – двухвалентные ионы Sr, Ca, Ba) являются перспективными материалами [1–3]. Природа наблюдаемого в них колоссального магнитосопротивления до конца не установлена. Эти системы демонстрируют богатые фазовые диаграммы с разнообразными типами структурного, магнитного, зарядового и орбитального упорядочения [4], в которых наблюдается уникальная взаимосвязь электронных, магнитных и структурных свойств.

Манганиты с половинным замещением интересны тем, что демонстрируют спиновое, зарядовое и орбитальное упорядочение, а также индуцированные магнитным полем структурные и магнитные фазовые переходы, обладают свойствами мультиферроиков. Для практического применения этих материалов и понимания физической природы происходящих в них процессов необходимо выяснить несколько принципиальных вопросов:

1) почему в составе  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  все три фазовых перехода (структурный, магнитный, зарядового и орбитального упорядочения) совпадают по температуре, а в других составах – нет?

2) каким образом в данном образце при низких температурах происходит переход из AFM- в FM-состояние в магнитном поле несколько тесла, если шкала энергий следующая: щель в плотности состояний при температуре зарядового упорядочения  $\sim 300$  meV [5], энергия зарядового упорядочения  $\sim 12$  meV, а энергия магнитного поля 9 Т составляет только  $\sim 1.8$  meV [6]?

3) каковы причины сохранения при низких температурах высокопроводящего состояния образца после снятия намагничивающего поля?

В настоящей работе проведены исследования структурных, магнитных и транспортных свойств монокристаллов состава  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  в широкой (6–300 K) области температур, квазистатическом магнитном поле до 9 Т, импульсном магнитном поле до 14 Т. Особое внимание было уделено изучению процессов релаксации намагниченности и сопротивления после воздействия магнитного поля 9 Т.

Цель работы – выяснение природы гистерезисного характера поведения полевых зависимостей сопротивления и намагниченности при низких температурах в импульсном и квазистатическом магнитных полях до 14 Т, изучение природы фазовых переходов AFM → FM и FM → AFM, их временных характеристик, установление причины существования высокопроводящего состояния образца после снятия магнитного поля.

## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

Монокристаллические образцы состава  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом [7]. Параметры кристаллической решетки и направления кристаллографических осей определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{Ni } K_\alpha$ -излучение) по положению линий (600), (060), (008). Исследованные образцы обладали орторомбической структурой  $P_{nma}$  с постоянными решетки:  $a = 0.54780 \text{ nm}$ ,  $b = 0.54308 \text{ nm}$ ,  $c = 0.76116 \text{ nm}$ . Степень искажений в плоскости  $a$ – $b$  кристалла достаточно мала (оси  $a$  и  $b$  отличаются на 0.9%). Поэтому при кристаллизации указанные кристаллографические направления не выдерживаются, что приводит к формированию в образце двойников. Это проявляется в раздвоении рентгеновских рефлексов. Однако полуширина кривых качания для всех направлений не превышала  $1.5^\circ$ , что свидетельствует о достаточном совершенстве полученных кристаллов. Следует заметить, что двойникование является характерной особенностью монокристаллов манганитов с искаженной перовскитовой структурой.

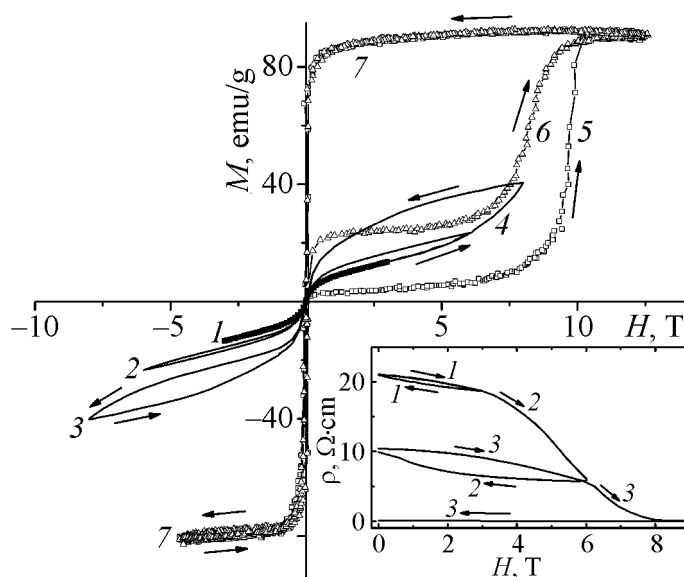
Измерение полевых и температурных зависимостей намагниченности и сопротивления и исследование процесса их релаксации выполняли на установке PPMS-9 в квазистатическом магнитном поле. Сопротивление образца определяли четырехзондовым методом в следующей геометрии: измерительный ток – вдоль оси  $c$  кристалла, магнитное поле – перпендикулярно току. В импульсном магнитном поле были исследованы зависимости  $M(H)$  в интервале температур 18–200 К с помощью индукционной методики. При этом в каждом цикле измерений на образец воздействовали двупольным импульсом магнитного поля общей длительностью 1.5 ms. Во всех экспериментах магнитное поле было направлено перпендикулярно оси  $c$  кристалла.

Монокристаллы состава  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  при охлаждении от комнатной температуры испытывают следующие преобразования: парамагнитный изолятор (PM/I)–ферромагнитный металл (FM/M) (255 К), ферромагнитный металл (FM/M) (255–150 К)–антиферромагнитный изолятор (AFM/I) (< 150 К) [4,8]. По данным нейтронографических и магнитных исследований в манганите  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  при  $T < 150 \text{ K}$  сосуществуют три фазы: AFM CE-типа (~ 60%), AFM A-типа (~ 20%) и FM (~ 20%) с объемом элементарной ячейки  $V_{\text{CE}} = 159.1 \text{ \AA}^3$  (моноклинная симметрия),  $V_{\text{A}} = 158.65 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{\text{FM}} = 159.4 \text{ \AA}^3$  (орторомбическая симметрия) [9]. В то же время при  $T > 150 \text{ K}$  основной

(> 80%) является FM-фаза с соответствующим наибольшим объемом элементарной ячейки.

В настоящей работе эксперименты по импульсному и квазистатическому перемагничиванию выполняли в температурном диапазоне ниже 150 К, т.е. в области существования антиферромагнитного изолятора. Исследование температурных зависимостей намагниченности и сопротивления проводили в диапазоне 6–300 К. При этом были обнаружены все вышеуказанные фазовые переходы. Отметим, что фазовый переход металл–диэлектрик при  $T = 150$  К для данного монокристалла, по-видимому, можно отнести к переходам металл–изолятор моттовского типа [10].

На рис. 1 приведены полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  и удельного сопротивления  $\rho(H)$  (на вставке) при температуре 10 К в квазистатическом поле (кривые 1–4) и при температуре 18 К в импульсном поле (кривые 5–7). Кривые намагничивания в квазистатическом поле демонстрируют сосуществование FM- и AFM-фаз. Каждый раз после установления равновесного состояния образца начальные участки кривых  $M(H)$  идут по одной и той же кривой 4 и в низких полях соответствуют намагничиванию существующей ферромагнитной фазы (см. ниже), а гистерезисные участки  $M(H)$  (кривые 1–3) в высоких полях соответствуют перемагничиванию фаз AFM/I–FM/M.

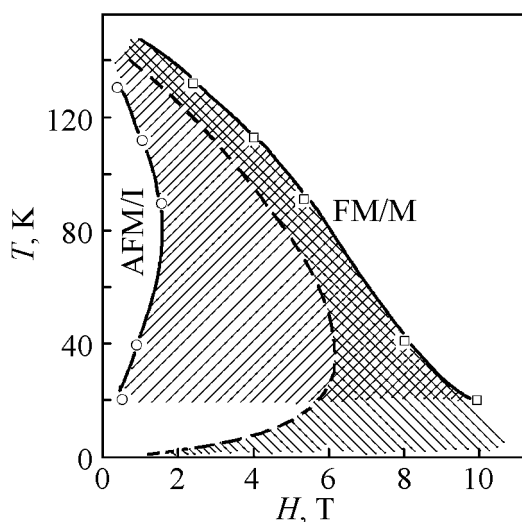


**Рис. 1.** Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  и удельного сопротивления  $\rho(H)$  (на вставке) монокристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  при температуре 10 К в квазистатическом поле (кривые 1–4) и при температуре 18 К в импульсном поле (кривые 5–7): 1, 2 и 3 – гистерезис при последовательном намагничивании и размагничивании образца в поле до 3, 6 и 8(9) Т соответственно; 4 и 5 – кривые намагничивания образца из равновесного (AFM/I) состояния в квазистатическом и импульсном поле соответственно; 6 – кривая намагничивания образца, частично сохранившего неравновесную фазу FM/M; 7 – кривая перемагничивания образца, испытавшего фазовый переход AFM/I  $\rightarrow$  FM/M

Поведение образца в импульсном поле заметно отличается от его поведения в квазистатическом поле. Для образца, находящегося изначально в равновесном состоянии, намагничивание начинается по кривой 5, а переход AFM/I–FM/M происходит резко при величине импульсного поля порядка 10 Т. Размагничивание и перемагничивание в отрицательном поле идут по кривой 7, пока поле не обратится в нуль. Повторное воздействие импульсного поля через 5–10 min после окончания первого цикла начинается по кривой 6. При этом переход AFM/I–FM/M наблюдается при величине импульсного поля порядка 8 Т. Далее перемагничивание снова идет по кривой 7.

Полевые зависимости удельного сопротивления  $\rho(H)$  (см. вставку рис. 1) при 10 К в квазистатическом поле также проявляют гистерезисный характер, демонстрируют резкое уменьшение сопротивления в магнитном поле 9 Т и сохранение этого высокопроводящего состояния после снятия магнитного поля. Отметим, что при намагничивании до 3 Т зависимость  $\rho(H)$  имеет очень слабый гистерезис и обратима (кривая 1–1). В то же время после намагничивания до 6 Т сопротивление образца заметно уменьшается и после сброса поля не возвращается к исходному значению (кривая 2–2). Последовавший вскоре следующий цикл намагничивания до 9 Т начинается от этого нового значения сопротивления, дает еще больший гистерезис и приводит к упомянутому высокопроводящему состоянию (кривая 3–3). При сопоставлении зависимостей  $M(H)$  и  $\rho(H)$  обнаруживается противоречие: кривые намагниченности «замкнуты» и образец в нулевом поле размагничен, а кривые удельного сопротивления «разомкнуты» (кроме цикла 1–1) и при увеличении магнитного поля до 9 Т, а затем при его снижении до 0 низкомное состояние сохраняется.

Для сравнения влияния импульсного и квазистатического магнитных полей на магнитные переходы AFM/I–FM/M в монокристалле  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  на рис. 2 приведена  $T$ – $H$ -диаграмма. Из фазовой диаграммы видно, что область существования метастабильной фазы FM/M в импульсном поле значительно шире, чем в квазистатическом. При этом в импульсном поле при низких (18 К)

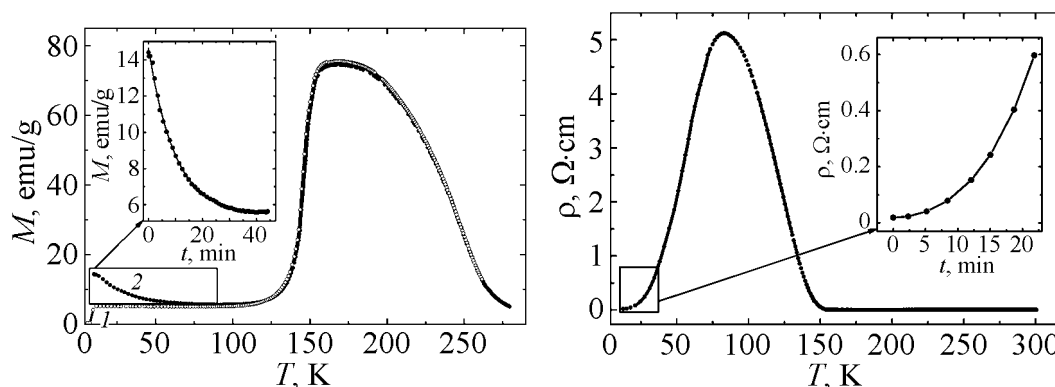


**Рис. 2.**  $T$ – $H$ -диаграмма монокристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  в импульсном поле: штриховая линия – граница фазового перехода FM/M  $\rightarrow$  AFM/I в квазистатическом поле [8]; косая штриховка – критические поля фазового перехода при импульсном перемагничивании ( $\square$  – переход AFM/I  $\rightarrow$  FM/M,  $\circ$  – FM/M  $\rightarrow$  AFM/I); перекрестная штриховка – при квазистатическом

температурах индуцированный этим полем фазовый переход AFM/I  $\rightarrow$  FM/M занимает время на 6–7 порядков меньшее, чем обратный спонтанный переход FM/M  $\rightarrow$  AFM/I. Такое же соотношение длительности переходов имеет место при разрушении и восстановлении зарядового упорядочения.

Чтобы понять сильную временную асимметрию фазового перехода AFM/I  $\leftrightarrow$  FM/M и причины существования высокопроводящего состояния образца после снятия магнитного поля при низкотемпературном перемагничивании монокристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , авторы выполнили исследования процесса релаксации намагниченности и сопротивления, полагая, что она отражает релаксацию самой решетки.

Предварительные данные о релаксации намагниченности и сопротивления были получены при изучении температурного изменения намагниченности  $M(T)$  и удельного сопротивления  $\rho(T)$  после воздействия магнитного поля 8(9) Т при температуре  $\sim 10$  К. На рис. 3 и 4 приведены соответственно кривые  $M(T)$ , снятые сразу после сброса поля (кривая 2) и через 24 h (кривая 1), и  $\rho(T)$  – сразу после сброса поля. Из рис. 3 видно, что кривая 1 демонстрирует поведение, которое хорошо согласуется с известными литературными данными [11]. В то же время зависимости  $M(T)$  (рис. 3, кривая 2) и  $\rho(T)$  (рис. 4) в области низких температур демонстрируют восстановление  $M$  и  $\rho$  к равновесным величинам, характерным для AFM-состояния. Указанные зависимости снимали при достаточно медленном ( $\sim 1$  К/мин) росте температуры, полагая, что вклад температуры в процесс релаксации при низких температурах будет мал. На вставках рис. 3 и 4 представлены перестроенные по времени зависимости  $M(t)$  и  $\rho(t)$  в области низких температур, где эти зависимости хорошо описываются экспонентой. Постоянные времени релаксации

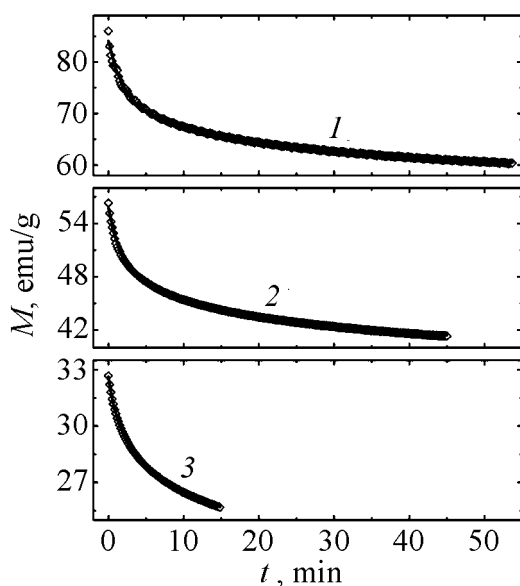


**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  монокристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  в поле 0.5 Т: 1 – через 24 h после сброса поля 8 Т; 2 – сразу после сброса поля 8 Т до 0.5 Т. На вставке – кривая релаксации начального участка зависимости  $M(T)$ , выделенного прямоугольником ( $M = M_0 + M_1 \exp(-t/\tau_1)$ ,  $\tau = 9.7$  min)

**Рис. 4.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  монокристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . На вставке – кривая релаксации начального участка зависимости  $\rho(T)$ , выделенного прямоугольником ( $\rho = A_1 \exp(\tau/t)$ ,  $\tau = 8$  min)

для  $M$  и  $\rho$  оказались близкими и составили соответственно  $\tau_M = 9.7$  min и  $\tau_\rho = 8$  min. Тем не менее, поскольку при этом температура образца поднималась от 10 до 40–50 К, эти характеристики релаксации следует считать приближительными.

Поэтому нами были проведены прямые исследования релаксации намагниченности. Подобного рода исследований в литературе нам не удалось обнаружить. Эксперимент проводили следующим образом. С целью надежного перевода образца в состояние FM/M его нагревали до температуры  $\sim 60$  К и доводили поле до 9 Т. В соответствии с фазовой диаграммой рис. 2 в образце происходил фазовый переход AFM/I  $\rightarrow$  FM/M. Далее, не выключая поля, образец охлаждали до требуемой температуры и сбрасывали поле до измерительного значения 0.5 Т. На рис. 5 приведены данные по изменению намагниченности от времени после сброса намагничивающего магнитного поля при температурах 20, 30 и 40 К. Как видим, имеет место релаксация намагниченности образца из металлического FM-состояния (составляющего 100% фазы) к AFM-состоянию типов CE ( $\sim 60\%$ ) и A ( $\sim 20\%$ ), а также остаточной FM-фазы ( $\sim 20\%$ ). Как уже указывалось выше, эти фазы являются равновесными при температурах ниже 150 К.



**Рис. 5.** Кривые релаксации удельной намагниченности  $M(t)$  монокристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  после сброса намагничивающего поля 9 Т до 0.5 Т при температурах, К: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40. Сплошные кривые – разложение на экспоненты по формуле  $M = M_0 + M_1 \exp(-t/\tau_1) + M_2 \exp(-t/\tau_2)$

Расчет показал, что кривые релаксации хорошо аппроксимируются двумя экспонентами в соответствии с формулой

$$M = M_0 + M_1 \exp(-t/\tau_1) + M_2 \exp(-t/\tau_2).$$

При этом постоянные времени составили:  $\tau_1 = 1.9$  min,  $\tau_2 = 20.6$  min для  $T = 20$  К;  $\tau_1 = 1.6$  min,  $\tau_2 = 17.9$  min для  $T = 30$  К;  $\tau_1 = 1.2$  min,  $\tau_2 = 8.9$  min для  $T = 40$  К. Как видим, с ростом температуры релаксация намагниченности ускоряется, и, следовательно, ускоряется релаксация кристаллической решетки. При температурах же  $\sim 10$  К метастабильная FM/M-фаза сохраняется

в течение многих минут, обеспечивая высокопроводящее состояние образца. Упомянутые две экспоненты, по-видимому, относятся к двум AFM-фазам СЕ- и А-типа, до которых релаксирует решетка кристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (соответствующая метастабильной FM-фазе) после сброса намагничивающего поля. Причем, видимо, кристалл медленнее релаксирует к фазе СЕ-типа, а быстрее – к фазе А-типа. Что касается остаточной FM-фазы, то именно в нее преобразуется кристаллическая решетка  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  в сильных магнитных полях, и, следовательно, эта остаточная фаза релаксации не испытывает.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что при температурах порядка 10 К под воздействием магнитного поля переход AFM/I–FM/M происходит в результате перестройки кристаллической решетки монокристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  за счет магнитострикции. Данный вывод очевиден, поскольку, как показали исследования, выполненные по магнитострикции в [6], между намагниченностью и кристаллической структурой существует тесная связь.

В квазистатическом магнитном поле скорость его изменения, по-видимому, сравнима со скоростью трансформации решетки, и переход AFM/I–FM/M происходит плавно (см. рис. 1). В то же время очевидно в импульсном поле скорость изменения поля заметно превышает скорость преобразования решетки, и поэтому переход AFM/I–FM/M происходит лишь тогда, когда величина поля достигнет уровня, при котором возможно существование только фазы FM/M, что подтверждается резкостью перехода (см. рис. 1, кривая 5). Напомним, что длительность двуполярного импульса перемагничивания составляет  $\sim 1.5$  ms. Следовательно, величина поля, при которой происходят перестройка кристаллической решетки и переход AFM/I–FM/M с разрушением зарядового упорядочения, достигается через 0.3–0.4 ms. Отсюда можем сделать вывод, что продолжительность самого перехода не превышает 0.3 ms.

При уменьшении поля и переходе в отрицательные значения образец ведет себя как чисто ферромагнитный, проявляя высокое значение магнитного момента, причем особенно это очевидно для эксперимента в импульсном поле (рис. 1, кривая 7). В квазистатическом поле наблюдается гистерезис, связанный с тем, что образец успевает частично релаксировать к равновесному состоянию и поэтому при повторном намагничивании в положительном или отрицательном поле обнаруживает более низкое значение  $M$ . Величина гистерезиса пропорциональна величине поля, до которого намагничивается образец. Это, по-видимому, обусловлено тем, что с увеличением поля все большая часть фазы AFM/I переходит в состояние FM/M.

Свидетельством метастабильности FM/M-состояния может служить результат, представленный на рис. 1, кривая 6. Как уже отмечалось, эта кривая получена в новом цикле импульсного перемагничивания через 5–10 min после окончания предыдущего цикла. Очевидно, за это время образец успел частично релаксировать к фазе AFM/I, однако часть образца сохранила фазу

FM/M с более низким значением магнитного момента, до которого образец и намагнитился при повторном перемагничивании. В дальнейшем полный переход AFM/I–FM/M происходит при меньшем ( $\sim 8$  Т) значении импульсного поля. Таким образом, при температурах 10–20 К после сброса намагничивающего поля продолжительность восстановления кристаллической решетки до равновесной фазы AFM/I с соответствующим восстановлением зарядового упорядочения составляет десятки минут. Как видим, это время на 6–7 порядков превышает время перехода в метастабильную фазу FM/M при намагничивании кристалла в полях  $\sim 10$  Т.

Следует отметить нестыковку в величинах намагниченности при ее релаксации после воздействия квазистатического (рис. 5, кривая 1) и импульсного полей (см. рис. 1, кривые 6 и 7). Причиной нестыковки, очевидно, является то обстоятельство, что в эксперименте с квазистатическим полем даже после сброса намагничивающего поля на образец продолжало действовать измерительное поле 0.5 Т. По-видимому, это поле поддерживало неравновесное ферромагнитное состояние образца. В то же время в эксперименте с импульсным полем после окончания первого цикла перемагничивания образец оставался в нулевом поле и, следовательно, успел размагнититься до более низкого значения намагниченности. Однако факт релаксации намагниченности остается, и он, очевидно, связан с трансформацией кристаллической решетки при воздействии и сбросе магнитного поля.

Эксперименты по туннельной спектроскопии на  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  показывают, что щель в плотности состояний при температуре зарядового упорядочения составляет  $\Delta_{\text{CO}} \sim 300$  meV [5]. Эта щель намного больше, чем энергия зарядового упорядочения ( $kT_{\text{CO}} \sim 12$  meV) и магнитного поля 9 Т ( $\sim 1.8$  meV) [6]. Поэтому непонятно, как при такой энергетической шкале поле в несколько тесла может разрушить зарядово-упорядоченное состояние.

По-видимому, существование многофазности, как магнитной, так и структурной, а также индуцирование магнитным полем за счет магнотрикции структурной перестройки с увеличением объема элементарной ячейки позволяют осуществить переход AFM  $\rightarrow$  FM. Этот переход, очевидно, сопровождается разрушением зарядового упорядочения и исчезновением щели в плотности состояний, как это имеет место при спонтанном переходе в FM-состояние при температуре 150 К. После снятия магнитного поля происходит медленная релаксация кристаллической структуры к равновесной, характерной для AFM-фазы. Ясно, что существующая в районе 10 К в течение многих минут неравновесная FM-фаза и дает высокопроводящее состояние образца. Заметим, что при этом магнитный момент образца практически равен нулю, очевидно, вследствие разбиения данной FM-фазы на домены.

### 3. Выводы

1. Перемагничивание монокристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  в импульсном поле при низких (18 К) температурах показало, что индуцированный этим полем



фазовый переход AFM/I  $\rightarrow$  FM/M занимает время на 6–7 порядков меньшее, чем время обратного спонтанного фазового перехода FM/M  $\rightarrow$  AFM/I. Такое же соотношение времен реализации имеет место при разрушении и восстановлении зарядового упорядочения.

2. Поскольку энергии магнитного поля 9 Т ( $\sim 1.8$  meV) далеко не достаточно для реализации перехода AFM/I  $\rightarrow$  FM/M и разрушения зарядового упорядочения ( $kT_{CO} \sim 12$  meV,  $\Delta_{CO} \sim 300$  meV), описанный эффект, очевидно, обусловлен индуцированным магнитным полем (за счет магнитострикции) структурным переходом с разрушением зарядового упорядочения и увеличением объема элементарной ячейки до характерного для FM-фазы.

3. Исследование процессов релаксации намагниченности при низких температурах после воздействия магнитного поля до 9 Т показало, что релаксационные кривые хорошо аппроксимируются двумя экспонентами с различными постоянными времени. Эти экспоненты можно связать с двумя кристаллическими структурами – моноклинной  $p2_1/m$  (соответствующей AFM-фазе CE-типа), и орторомбической  $I_{mma}$  (соответствующей AFM-фазе A-типа), к которым релаксирует метастабильная ферромагнитная фаза.

4. Существование при 10 К в течение многих минут неравновесной FM-фазы обуславливает высокопроводящее состояние образца после снятия магнитного поля благодаря медленной релаксации неравновесной FM-фазы (с увеличенным объемом кристаллической решетки) к равновесной AFM-фазе (с кристаллической решеткой меньшего объема).

1. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
2. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин, УФН **171**, 121 (2001).
3. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
4. R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, and M. Ohashi, Phys. Rev. **B60**, 9506 (1999).
5. A. Bisvas, A.K. Raychaudhuri, A. Arulraj, C.N.R. Rao, Appl. Phys. **A66**, S1213 (1998).
6. R. Mahendiran, M.R. Ibarra, A. Maignan, F. Millang, A.A. Luraj, R. Mahesh, B. Raveau, and C.N.R. Rao, Phys. Rev. Lett. **82**, 2191 (1999).
7. A.M. Balbashov, S.G. Karasbashev, Ya.M. Mukovskii, S.A. Zverkov, J. Cryst. Growth **167**, 365 (1996).
8. H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura, Science **270**, 961 (1995).
9. C. Ritter, R. Mahendiran, M.R. Ibarra, L. Morellon, A. Maignan, B. Raveau, and C.N.R. Rao, Phys. Rev. **B61**, R9229 (2000).
10. Н.Ф. Мотт, Переходы металл–изолятор, Наука, Москва (1979).
11. S. Zvyagin, H. Schwenk, B. Lüthi, K.V. Kamenev, G. Balakrishnan, D. McK. Paul, V.I. Kamenev, Yu.G. Pashkevich, Phys. Rev. **B62**, R6104 (2000).

*V.T. Dovgii, A.I. Linnik, V.I. Kamenev, V.Yu. Tarenkov, S.L. Sidorov, B.M. Todris,  
V.I. Mikhaylov, N.V. Davydeiko, T.A. Linnik, Yu.F. Popov, A.M. Balbashov*

## PECULIARITIES OF PULSE AND QUASI-STATIC REMAGNETIZATION AND RELAXATION PROPERTIES OF THE $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ SINGLE CRYSTAL

The hysteresis features of reversal magnetisation of the  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  single crystal are investigated at remagnetizing in quasistatic and pulse magnetic field. The relaxation of the magnetization and the resistance after the influence of strong magnetic field are studied too. It is shown that the relaxation curves are approximated by two exponents with the different time constants that are related to the relaxation of metastable ferromagnetic (FM) phase to two different antiferromagnetic (AFM) crystal structures ( $I_{mma}$  and  $p2_1/m$ ). At low temperatures ( $< 150$  K), the mechanism of phase transitions: antiferromagnetic insulating  $\leftrightarrow$  ferromagnetic metallic phases (AFM/I  $\leftrightarrow$  FM/M) and the existence of a high-conductivity state of the sample after the removing of the magnetizing field is offered. The mechanism is determined by the magnetic field induced structure transition (due to magnetostriction) and slow relaxation of the FM-phase of larger volume to the equilibrium AFM-lattice of smaller volume after removing of the field. It is shown that at pulse remagnetization at the temperature of 18 K, the time of AFM/I  $\rightarrow$  FM/M phase transition is lower by 6–7 orders of magnitude than the time of realization of the FM/M  $\rightarrow$  AFM/I phase transition.

**Keywords:** manganites, magnetization, resistance, phase transitions, charge and orbital ordering, relaxation

**Fig. 1.** Field dependences of magnetization  $M(H)$  and resistivity  $\rho(H)$  (in the inset) of the  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  single crystal at the temperature of 10 K in a quasi-static field (curves 1–4) and at a temperature of 18 K in a pulsed field (curves 5–7): 1, 2 and 3 represent hysteresis at successive magnetization and demagnetization in the field up to 3, 6 and 8(9) T, respectively; 4 and 5 are the curves of magnetization of the sample of equilibrium (AFM/I) state in quasistatic and pulse field, respectively; 6 is the curve of magnetization of the sample with partially retained non-equilibrium phase FM/M; 7 is the curve of reversal magnetization of the sample under the FM/I  $\rightarrow$  FM/M phase transition

**Fig. 2.**  $T$ – $H$  diagram of the  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  single crystal in the pulse field: the dashed line is the phase transition boundary AFM/I in the quasi-static field [8]; diagonal hatching marks the critical fields of the phase transition under pulse reversal magnetization ( $\square$  marks the AFM/I  $\rightarrow$  FM/M transition,  $\circ$  marks FM/M  $\rightarrow$  AFM/I one); cross-hatching presents the quasistatic one

**Fig. 3.** Temperature dependences of magnetization  $M(T)$  of the  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  single crystal in the field of 0.5 T: 1 – 24 h after removal of 8 T field; 2 – immediately after a decrease in the field from 8 to 0.5 T. The relaxation curve of the initial area of the  $M(T)$  dependence is shown in the inset (indicated by a rectangle) ( $M = M_0 + M_1 \exp(-t/\tau_1)$ ,  $\tau = 9.7$  min)

**Fig. 4.** Temperature dependence of the resistivity  $\rho(T)$  of the  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  single crystal. The relaxation curve of the initial area of the  $\rho(T)$  dependence is shown in the inset (selected by a rectangle) ( $\rho = A_1 \exp(\tau/t)$ ,  $\tau = 8$  min)

**Fig. 5.** Specific magnetization  $M(t)$  relaxation curves of the  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  single crystal after a decrease in the field from 8 to 0.5 T at the temperature, K: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40. Solid curves are the expansion to exponents by expression  $M = M_0 + M_1 \exp(-t/\tau_1) + M_2 \exp(-t/\tau_2)$

PACS: 64.90.–i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

С.А. Терехов, Г.В. Букин, Л.В. Бережная

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В ГРУППЕ КООРДИНАЦИОННЫХ  
2D-СОЕДИНЕНИЙ  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{M(CN)}_4$  (M – Ni, Pd, Pt),  
ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДАВЛЕНИЕМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ  
И ТЕМПЕРАТУРОЙ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Статья поступила в редакцию 19 декабря 2014 года

*Исследованы спиновые фазовые переходы (СП) высокий спин–низкий спин в новых координационных 2D-полимерах хофмановского типа  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$  (1),  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$  (2) и  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$  (3), индуцированные давлением (ИДСП) при комнатной температуре и температурой (ИТСП) при фиксированном внешнем давлении. Обнаружено, что индуцированный температурой завершённый и обратимый фазовый переход высокий спин–низкий спин с гистерезисом наблюдается у всех трех полимеров, но форма кривых перехода существенно отличается для исследуемых соединений. Различается также характер влияния давления на индуцированный СП: для состава 1  $T_c$  увеличивается с ростом давления, а для состава 3 – уменьшается. ИДСП наблюдается только в составе 1. Установлено, что различный характер СП в исследованных соединениях обусловлен влиянием ионов Ni, Pd и Pt.*

**Ключевые слова:** координационные соединения, фазовый переход высокий спин–низкий спин, высокие давления

*Досліджено спінові фазові переходи (СП) високий спин–низький спин у нових координаційних 2D-полімерах хофманівського типу  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$  (1)  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$  (2) та  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$  (3), індуковані тиском при кімнатній температурі та температурою при фіксованому зовнішньому тиску. Виявлено, що індукований температурою завершений і оборотний фазовий перехід високий спин–низький спин із гистерезисом спостерігається у всіх трьох полімерах, але форма кривих переходу істотно відрізняється для різних сполук. Відрізняється також характер впливу тиску на індукований СП: для складу 1  $T_c$  збільшується зі зростанням тиску, а для складу 3 – зменшується. Індукований тиском перехід спіну спостерігається лише у складі 1. Встановлено, що різний характер СП в досліджених сполуках зумовлений впливом іонів Ni, Pd і Pt.*

**Ключові слова:** координаційні сполуки, фазовий перехід високий спин–низький спин, високі тиски

### Введение

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию СП в молекулярных соединениях с  $3d$ -ионами переходных металлов [1–6]. Особый интерес вызывает изучение СП ионов двухвалентного железа  $\text{Fe}^{2+}$  в координационных соединениях, что связано с перспективой их использования в устройствах записи и хранения информации на молекулярном уровне [8–10]. Наибольший практический интерес представляют спин-кроссоверные соединения, в которых СП с достаточно широким гистерезисом происходит в окрестности комнатной температуры и при атмосферном давлении.

Важную информацию для понимания природы спинового кроссовера дают экспериментальные исследования фазовых переходов при действии внешних факторов, таких как температура, давление, электромагнитное излучение, магнитное поле. Наиболее информативными представляются исследования СП в одних и тех же спин-кроссоверных соединениях при одновременном действии нескольких факторов. Например, если зафиксировать давление, которое деформирует кристаллическую решетку и непосредственно влияет на симметрию кристаллического поля, то с помощью температуры можно управлять спиновым состоянием и заселенностью электронных уровней центрального иона переходного металла. Аналогично можно фиксировать температуру и индуцировать СП давлением. При сравнении результатов таких экспериментов становится возможным изучение механизма влияния внешнего гидростатического давления на фазовый переход.

В этой связи представляет интерес параллельное исследование ИДСП при постоянной температуре и ИТСП при постоянном давлении. Особенно привлекают внимание соединения, которые обладают СП с большим гистерезисом и при температуре, близкой к комнатной. Такие исследования были проведены в группе координационных  $2D$ -соединений хофмановского типа  $\text{Fe}(\text{F-py})_2\text{M}(\text{CN})_4$  [8,11,12] и  $\text{Fe}(\text{Cl-py})_2\text{M}(\text{CN})_4$  [13,14] (где  $\text{M}$  –  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ), в которой был получен ИТСП под давлением с гистерезисом  $\approx 40$  К и температурой перехода вблизи комнатной. К этой же группе относятся и полимеры  $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$  (где  $\text{PhPy}$  – фенилпроизводная пиридина;  $\text{M}$  –  $\text{Ni}$  (**1**),  $\text{Pt}$  (**2**),  $\text{Pd}$  (**3**)), в которых ИТСП при атмосферном давлении имеют ширину гистерезиса от 20 до 40 К.

Целью работы является изучение поведения фазового перехода высокий спин–низкий спин в новых координационных  $2D$ -полимерах хофмановского типа  $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$  при совместном воздействии давления и температуры. Экспериментально изучены ИДСП при комнатной температуре и ИТСП при фиксированном давлении в полимерах **1**, **2** и **3**. В первом случае исследования проводили методами абсорбционной спектроскопии [15], а во втором – методом измерения температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости в магнитном поле 1 Т.

### Кристаллическая структура

Кристаллическая структура исследуемых полимеров известна по данным рентгеноструктурного анализа [16] и относится к соединениям  $2D$ -хоф-

мановского типа. Фрагмент объемной структуры  $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$  приведен на рис. 1. Как видим, объемная структура полимеров является слоистой. Слои образованы ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , скоординированными шестью атомами азота монодентатных цианидных лигандов. Связь слоев друг с другом происходит за счет PhPy колец. Средняя длина связи Fe–N для низко- и высокоспиновых состояний равна соответственно 1.94 и 2.16 Å.

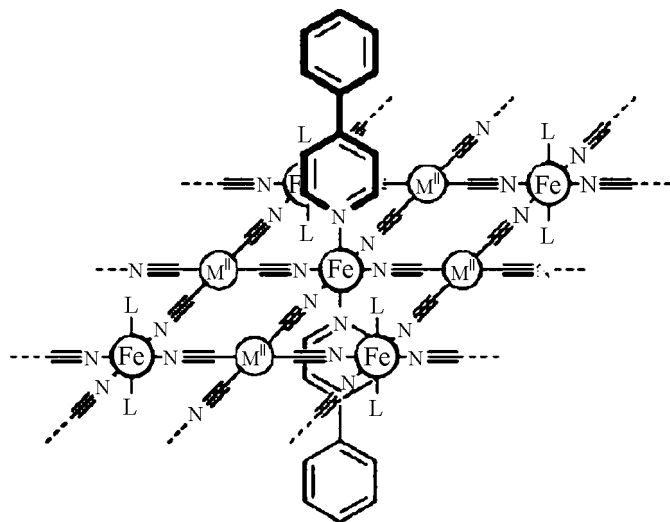


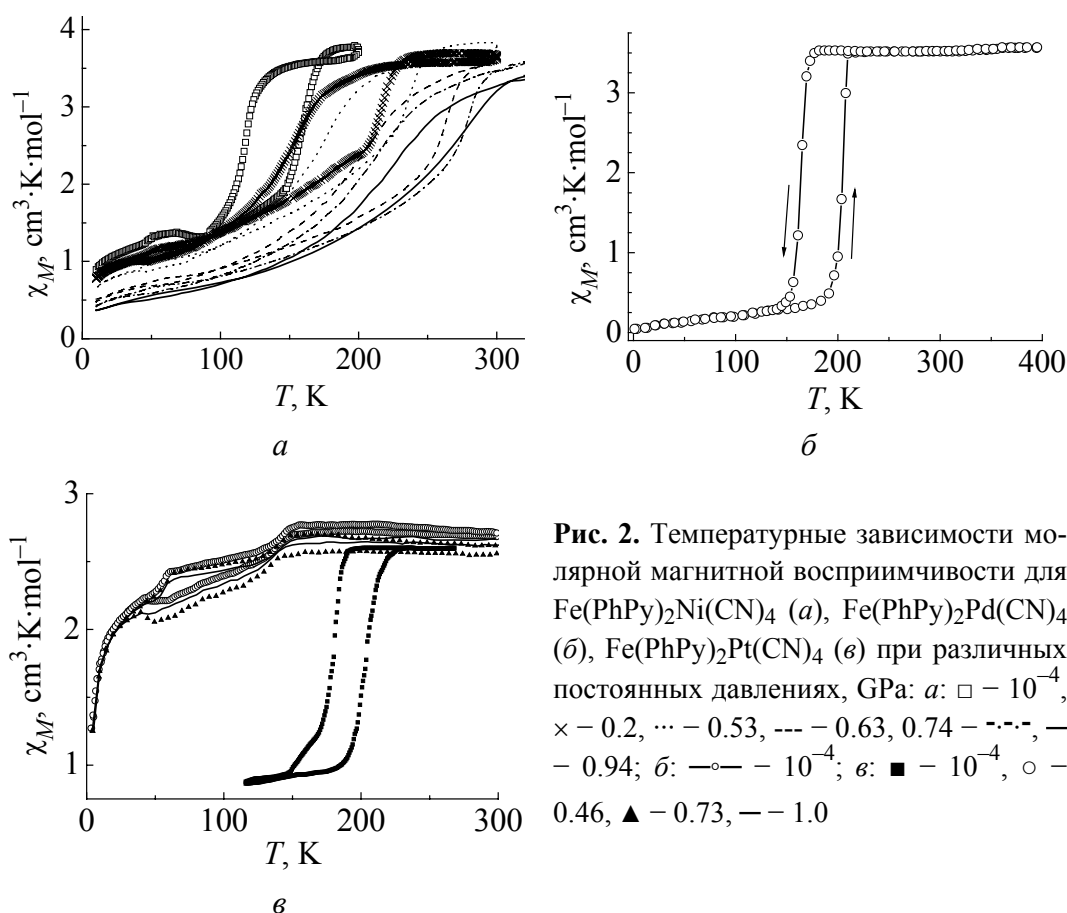
Рис. 1. Фрагмент объемной структуры  $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости  $\chi_M(T)$  получены на порошке из микрокристалликов  $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$  в магнитном поле напряженностью 1 Т. Измерения проводили на SQUID-магнитометре с использованием камеры высокого давления специальной конструкции в режимах нагрева и охлаждения образцов **1** и **3** при различном постоянном гидростатическом давлении и образца **2** – при атмосферном давлении. Температуру изменяли со скоростью 2 К/мин в диапазоне от 5 до 300 К.

Результаты температурных измерений представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что при атмосферном давлении во всех соединениях происходят завершённые резкие СП с гистерезисом шириной от 20 до 40 К. Общим в поведении СП в образцах **1** и **3** является асимметричная форма петли гистерезиса при атмосферном давлении. С ростом давления наблюдается уменьшение ширины гистерезиса и угла наклона кривой перехода для обоих соединений, но при этом поведение температур перехода существенно различается. Так, при повышении давления температура СП в образце **1** увеличивается, а в **3** – уменьшается, причем переход в нем становится неполным.

Параметры температурно-индуцированного СП при различном постоянном давлении во всех исследуемых образцах представлены в таблице. Из таблицы видно, что при атмосферном давлении температуры СП в соединениях различны:  $T_c(\mathbf{1}) = 127$  К,  $T_c(\mathbf{2}) = 184$  К,  $T_c(\mathbf{3}) = 190$  К. С ростом давления температура перехода, как и гистерезис, изменялась в образцах **1** и **3** немонотонно.



**Рис. 2.** Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости для  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$  (а),  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$  (б),  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$  (в) при различных постоянных давлениях, GPa: а:  $\square - 10^{-4}$ ,  $\times - 0.2$ ,  $\cdots - 0.53$ ,  $--- - 0.63$ ,  $0.74 - \text{---}$ ,  $- - - - 0.94$ ; б:  $\circ - 10^{-4}$ ; в:  $\blacksquare - 10^{-4}$ ,  $\circ - 0.46$ ,  $\blacktriangle - 0.73$ ,  $- - - 1.0$

Таблица

**Параметры температурно-индуцированного спинового перехода при различном постоянном давлении для  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$ ,  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$  и  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$**

Соединение	$P$ , GPa	$T_{c\uparrow}$ , K	$T_{c\downarrow}$ , K	$T_c$ , K	$\Delta T_{c1}$ , K
$\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$	$10^{-4}$	144.96	110.06	127.51	24.9
	0.2	150.11	127.6	138.86	22.51
	0.53	172.9	147.48	160.19	25.42
	0.63	223.32	178.34	200.83	44.98
	0.74	233.14	187.04	210.09	46.1
	0.86	255.37	207.82	231.6	47.55
	0.94	233.98	207.11	220.55	26.87
$\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$	$10^{-4}$	204.8	163.7	184.25	41.1
$\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$	$10^{-4}$	201.83	178.38	190.1	23.45
	0.46	—	—	62.47	—
	0.73	—	—	72.24	—
	1.0	—	—	71.26	—

Исследования ИДСП в  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{M(CN)}_4$  при  $T = 300$  К проводили при помощи оптической камеры высокого давления [18]. Образцы для измерений подготавливали в виде тонкого прозрачного слоя микрокристаллов.

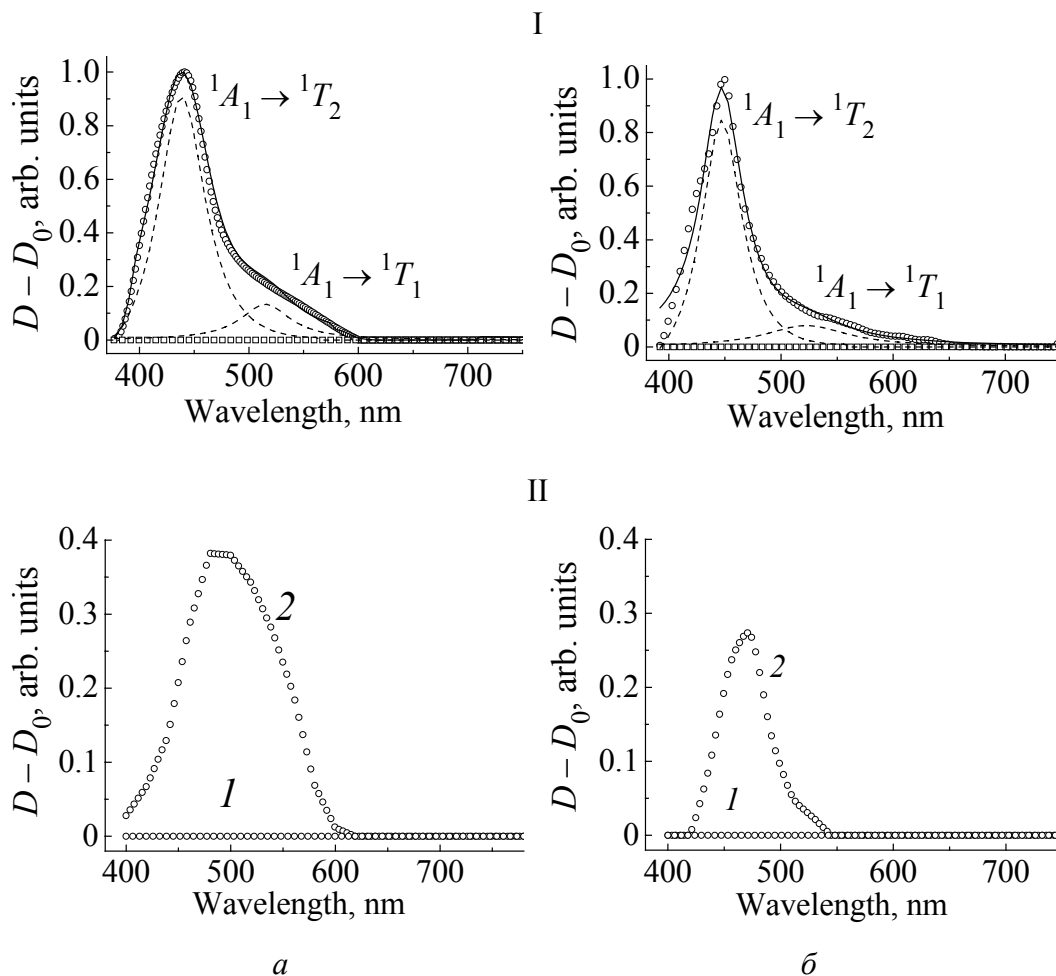
Давление в камере изменяли дискретно от атмосферного до  $P_{\max} \approx 3$  ГПа. Спектры пропускания образцов под давлением при комнатной температуре регистрировали с помощью спектрографа PGS-2 производства Carl Zeiss. Спектральные зависимости оптической плотности рассчитывали по полученным спектрам пропускания с учетом дисперсии световых лучей в воздухе. Результаты расчета представлены на рис. 4–6 в виде спектральных зависимостей разности оптической плотности образцов при фиксированном  $D_P$  и атмосферном  $D_0$  давлениях.

Для того, чтобы обнаружить заверченный переход в низкоспиновое состояние с увеличением давления, проводили измерения разности оптической плотности у одних и тех же образцов в различных условиях: 1) при атмосферном давлением с изменением температуры от комнатной до азотной (полимеры при  $T = 77$  К заведомо находятся в низкоспиновом состоянии); 2) при комнатной температуре с дискретно изменяющимся давлением. В результате выполнения этих условий значения разности оптической плотности должны быть одинаковыми для одних и тех же соединений в высоко- и низкоспиновых состояниях, что было показано ранее [11–14].

На рис. 3, I представлены спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для составов **2** и **3** в условиях атмосферного давления при комнатной и азотной температурах, а на рис. 3, II – в условиях комнатной температуры при атмосферном давлении и максимально достижимом в эксперименте. Анализ экспериментальных результатов, приведенных на рис. 3, I, обнаружил две линии с длинами волн 450 и 520 nm, что соответствует спектру поглощения образцов в низкоспиновом состоянии. Сравнивая линии на рис. 3, I и II, видим, что при комнатной температуре в интервале давлений от  $10^4$  до 3 ГПа появляется небольшое изменение разности оптической плотности в соединениях **2** и **3**. Это указывает на отсутствие полного перехода в низкоспиновое состояние вплоть до давления 3 ГПа. Данный результат коррелирует с результатами исследования температурно-индуцированного перехода в соединении **3** (см. рис. 2, в), из которых видно, что под давлением переход сдвигается вниз, а не вверх, и поэтому при комнатной температуре он не индуцируется давлением.

Спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для состава **1** при изменении давления приведены на рис. 4. Как видим, с повышением приложенного внешнего давления (рис. 4, а) изменяется величина оптической плотности, а в интервале давлений от 2.498 до 3.072 ГПа она остается практически постоянной. При сбрасывании давления (рис. 4, б) линии возвращаются в исходное состояние.

На рис. 5 представлены спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для соединения **1** при атмосферном давлении и при двух температурах – комнатной (высокоспиновое состояние) и азотной (низкоспиновое состояние), а также в условиях комнатной температуры при атмосферном и максимальном давлениях.

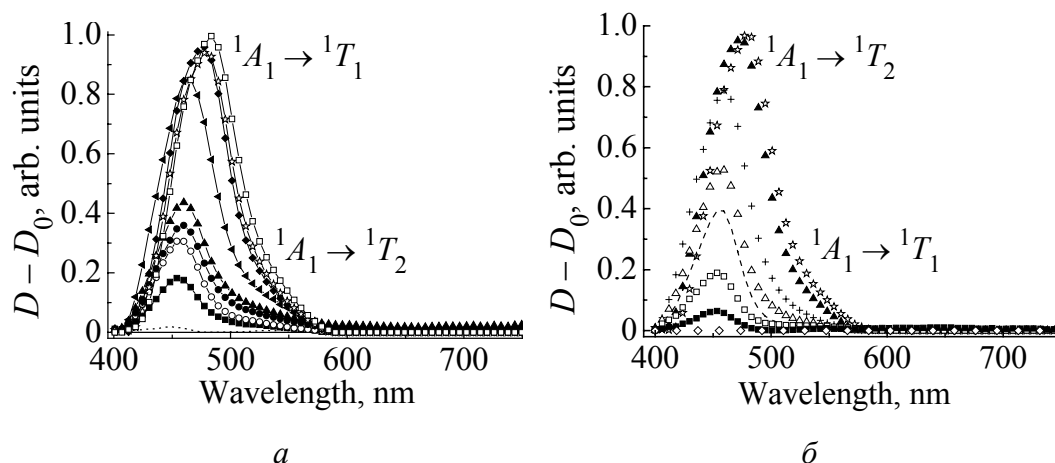


**Рис. 3.** Спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$  (а) и  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$  (б) в различных условиях: I – при атмосферном давлении и температурах 77 К (○) и 300 К (□), ---- – линии спектрального анализа разности оптической плотности образца при 77 К, — – суммарная кривая спектрального анализа; II – при  $T = 300$  К при атмосферном давлении (кривая 1) и  $P_{\text{max}} \approx 2.9$  ГПа (кривая 2)

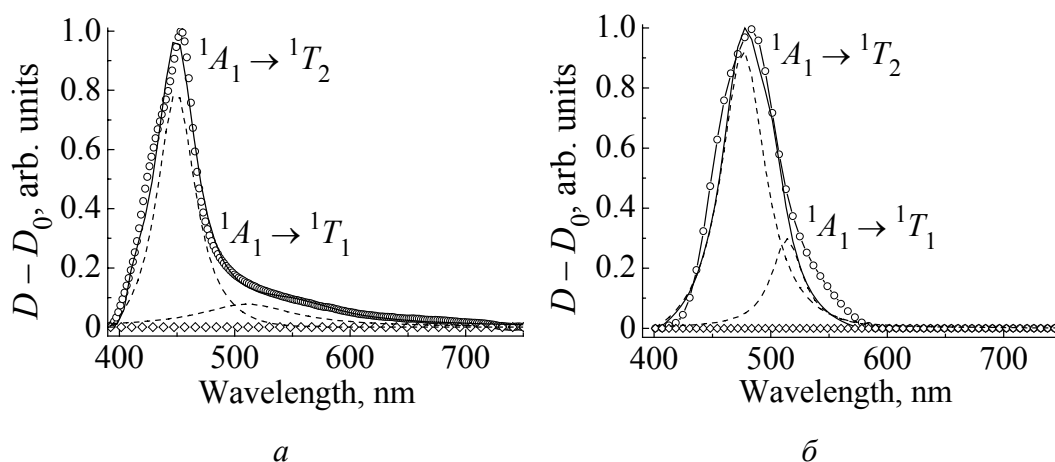
Спектральный анализ обнаружил две линии с максимумами при длинах волн 450 и 520 nm в двух разных экспериментах (ИДСП при  $T = 300$  К и ИТСП при атмосферном давлении) [19]. Сравнение линии на рис. 5,а, полученной при  $T = 77$  К, с линией на рис. 5,б, полученной при  $T = 300$  К и  $P = 3.072$  ГПа, позволяет сделать вывод, что они идентичны, и заключить, что в данном случае присутствует завершённый переход в низкоспиновое состояние под давлением при комнатной температуре. При повышении и понижении давления соединение демонстрирует прямой и обратный СП (см. рис. 4), т.е. имеет место обратимый ИДСП при  $T = 300$  К.

Как известно из литературы [20,21], при переходе ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в низкоспиновое состояние вместе с полосой пропускания перехода  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  возникает полоса пропускания, связанная с разрешённым по спину  $d-d$ -переходом  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ .





**Рис. 4.** Спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$  при дискретном повышении (а) и понижении (б) давления, GPa: а: —  $10^{-4}$ , ---- 0.75, ■ — 0.95, ○ — 1.13, ● — 1.36, ▲ — 1.6, ◀ — 1.93, ◆ — 2.49, ☆ — 2.66, □ — 3.07; б: ◇ —  $10^{-4}$ , ■ — 0.92, □ — 1.03, --- 1.15, △ — 1.31, + — 1.85, ▲ — 2.35, ☆ — 2.65



**Рис. 5.** Спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$ : а — при атмосферном давлении и температурах 77 К (○) и 300 К (◇), б — при  $T = 300$  К в условиях атмосферного (◇) и  $P_{\text{max}} = 3.072$  GPa (○) давлений; кривые: --- — линии спектрального анализа разности оптической плотности образца при  $T = 77$  К (а) и  $T = 300$  К,  $P_{\text{max}} = 3.072$  GPa (б), — — суммарная кривая спектрального анализа

На рис. 5 отчетливо видно, что в исследуемом соединении **1** полоса пропускания перехода  $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$  с максимумом около 450 nm имеет большую интенсивность по сравнению с интенсивностью полосы пропускания перехода  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$  с максимумом около 520 nm. В область максимальной спектральной чувствительности экспериментальной установки (400–750 nm) попадают обе полосы пропускания. В этом случае можем рассчитать долю низкоспиновой фазы в соединении **1** при фиксированном давлении по изменению

площадей линий в области максимальной спектральной чувствительности, где присутствуют обе полосы пропускания [19].

Полученная таким способом зависимость доли низкоспиновой фазы  $\gamma_{LS}$  от давления  $P$  для соединения **1** приведена на рис. 6. Давления переходов  $P_{1/2}$  для соединения **1** при увеличении ( $P_{1/2}^{\uparrow} = 1.535$  GPa) и уменьшении ( $P_{1/2}^{\downarrow} = 1.363$  GPa) давления определяли при равновесной концентрации доли низкоспиновой  $\gamma_{LS}$  и высокоспиновой  $\gamma_{HS}$  фаз, т.е.  $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 1/2$ . СП происходит достаточно плавно с гистерезисом шириной  $\Delta P_{1/2} = P_{1/2}^{\uparrow} - P_{1/2}^{\downarrow} = 0.172$  GPa при давлении  $P_{1/2} = (P_{1/2}^{\uparrow} + P_{1/2}^{\downarrow})/2 = 1.449$  GPa.

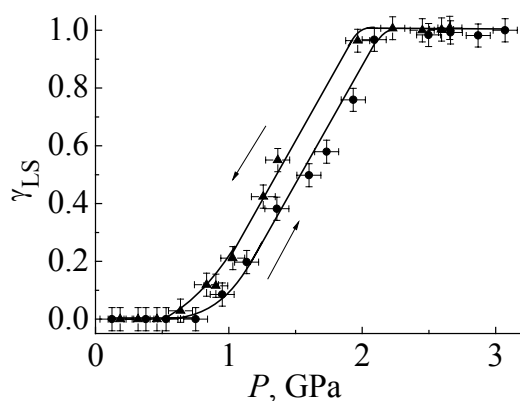


Рис. 6. Зависимость доли низкоспиновой фазы от давления при 300 К для  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$

### Заключение

Исследованы СП в двумерных координационных полимерах  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$ ,  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$ ,  $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$  под воздействием давления и температуры. Установлено, что индуцированный температурой завершённый и обратимый фазовый переход высокий спин–низкий спин с гистерезисом наблюдается у всех трех полимеров, но форма кривых перехода существенно отличается. Различен также характер влияния давления на ИТСП, а именно с ростом давления для состава **1**  $T_c$  увеличивается, а для состава **3** – уменьшается. При индуцировании СП давлением при постоянной комнатной температуре завершённый и обратимый фазовый переход высокий спин–низкий спин был получен только в соединении **1**. Отсутствие СП в составах **2**, **3** под давлением связано, по-видимому, с тем, что в них с ростом давления температура перехода понижается.

Сравнивая полученные результаты с результатами исследований других соединений хофмановского типа, можно сделать вывод, что, несмотря на одинаковую структуру этих полимеров, они обладают различными типами фазового перехода высокий спин–низкий спин и различным поведением СП при изменениях давления и температуры. Такое поведение может быть вызвано только различным влиянием допирования элементами Ni, Nd и Pt.

1. G.G. Levchenko, A.V. Khristov, and V.N. Varyukhin, *Low Temp. Phys.* **40**, 571 (2014).
2. S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F.D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **331**, 445 (2011).
3. Steffen Thies, Hanno Sell, Christian Schütt, Claudia Bornholdt, Christian Näther, Felix Tuczek, and Rainer Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16243 (2011).
4. V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernard-Mantel, J.S. Seldenthuis, A. Beukman, and H.S.J. van der Zant, *J. Phys. Chem.* **B83**, 245415 (2011).
5. Thibaut Forestier, Abdellah Kaiba, Stanislav Pechev, Dominique Denux, Philippe Guionneau, Céline Etrillard, Nathalie Daro, Eric Freysz, and Jean-François Létard, *Chem. Eur. J.* **15**, 6122 (2009).
6. V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gütllich., *J. Phys. Chem.* **B108**, 7723 (2004).
7. G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. García, and P. Gütllich, *Chem. Phys.* **277**, 125 (2002).
8. V. Martinez, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, *Chem. Eur. J.* **15**, 10960 (2009).
9. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest, *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 966 (2014).
10. G. Levchenko, G.V. Bukin, A.B. Gaspar, and J.A. Real, *Russ. J. Phys. Chem.* **A83**, 951 (2009).
11. G. Levchenko, G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, V. Martinez, M.C. Munoz, and J.A. Real, *J. Phys. Chem.* **B115**, 8176 (2011).
12. Г.В. Букин, С.А. Терехов, А.В. Gaspar, J.A. Real, Г.Г. Левченко, *ФТВД* **20**, № 2, 31 (2010).
13. Victor Martinez, Zulema Arcis Castillo, M. Carmen Muñoz, Ana B. Gaspar, C. Etrillard, Jean-François Létard, Sergey A. Terekhov, Gennadiy V. Bukin, Georgiy Levchenko, and Jose A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 813 (2013).
14. С.А. Терехов, Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, A. Gaspar, J.A. Real, *ФТВД* **22**, № 3, 69 (2012).
15. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, A. Gaspar, J.A. Real, *ФТВД* **16**, № 1, 51 (2006).
16. A.B. Gaspar, G. Agusti, V. Martinez, M.C. Muñoz, G. Levchenko, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **358**, 4089 (2005).
17. M. Serebyuk, A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **48**, 6130 (2009).
18. M. Baran, V. Dyakonov, L. Gladczuk, G. Levchenko, S. Piechota, H. Szymczak, *Physica C* **241**, 383 (1995).
19. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, *ПТЭ* № 5, 170 (1982).
20. Ana B. Gaspar, Georgiy Levchenko, Sergey Terekhov, Gennadiy Bukin, Javier Valverde-Muñoz, Francisco J. Muñoz-Lara, Maksym Serebyuk, and José A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem* **2014**, 429 (2014).
21. H.G. Drickamer, C.W. Frank, C.P. Slichter, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **69**, 933 (1972).
22. P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **106**, 2109 (1994).

*S.A. Terekhov, G.V. Bukin, L.V. Berezhnaya*

# SPIN TRANSITION IN GROUP 2D COORDINATION COMPOUNDS Fe(PhPy)<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub> (M – Ni, Pd, Pt) INDUCED BY PRESSURE AT AMBIENT TEMPERATURE AND TEMPERATURE AT ATMOSPHERIC PRESSURE

In work phase transitions high spin–low spin in new coordination 2D-polymers Hofman of type Fe(PhPy)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> (1), Fe(PhPy)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub> (2) и Fe(PhPy)<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> (3) induced are investigated by pressure at ambient temperature and temperature at the fixed external pressure. It is revealed, that induced of the temperature completed and reversible phase transition high spin the low spin with a hysteresis are observed the temperature at all three polymers, but the form of curves of transferring essentially differs in various connections. Character of influence of pressure upon the induced spin transition differs also, namely, for composition (1).  $T_c$  increases with pressure boost, and at composition (3) decreases. The spin transition induced by pressure is observed only in (1). Various character of spin transition in the investigated {researched} compounds is connected with influence of ions Ni, Pd and Pt.

**Keywords:** coordination compounds, phase transition high spin–low spin, high pressure

**Fig. 1.** Fragment of the volume structure of Fe(PhPy)<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub>

**Fig. 2.** Temperature dependences of the molar magnetic susceptibility in Fe(PhPy)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> (a), Fe(PhPy)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub> (б), Fe(PhPy)<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> (в) at varied constant pressure, GPa: a: □ – 10<sup>–4</sup>, × – 0.2, ∙ – 0.53, --- – 0.63, -·-·- – 0.74, — – 0.94; б: —○— – 10<sup>–4</sup>; в: ■ – 10<sup>–4</sup>, ○ – 0.46, ▲ – 0.73, — – 1.0

**Fig. 3.** Spectral wave length dependences of the difference of the optical density in Fe(PhPy)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub> (a) and Fe(PhPy)<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> (б) in different conditions: I – at atmospheric pressure and the temperature of 77 K (○) and 300 K (□). The dashed lines are the lines of the spectral analysis of the difference of optical density of the sample at 77 K, and the solid line is the accumulation curve of spectral analysis; II – at  $T = 300$  K and atmospheric pressure (curve 1) and  $P_{\max} \approx 2.9$  GPa (curve 2)

**Fig. 4.** Spectral wave length dependence of optical density in Fe(PhPy)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> at discrete increase (a) and decrease (б) of the pressure, GPa: a: — – 10<sup>–4</sup>, ---- – 0.75, ■ – 0.95, ○ – 1.13, ● – 1.36, ▲ – 1.6, ◀ – 1.93, ◆ – 2.49, ☆ – 2.66, □ – 3.07; б: ◇ – 10<sup>–4</sup>, ■ – 0.92, □ – 1.03, --- – 1.15, △ – 1.31, + – 1.85, ▲ – 2.35, ☆ – 2.65.

**Fig. 5.** Spectral wave length dependences of the difference of optical density in Fe(PhPy)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>: a – at atmospheric pressure and the temperature of 77 K (○) and 300 K (◇), (◇), б – at  $T = 300$  K at atmospheric (◇) и  $P_{\max} = 3.072$  GPa (○) pressures. The dotted curves are the lines of spectral analysis of the difference of the optical density of the sample at 77 K (a) and 300 K,  $P_{\max} = 3.072$  GPa (б); the solid line is the accumulation curve of the spectral analysis

**Fig. 6.** Pressure dependence of the low-spin phase share at 300 K in Fe(PhPy)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>

PACS: 81.40.Rs, 66.30.-h, 81.40.-z

Б.М. Эфрос, А.И. Дерягин, Л.С. Метлов, В.А. Ивченко, Н.Б. Эфрос,  
В.Н. Варюхин

## КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ РАССЛОЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В Fe–Cr–Ni-СПЛАВЕ ПРИ ТЕПЛОЙ ВИНТОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2014 года

*Обнаружено, что эффект деформационно-индуцированного перераспределения элементов в сплаве  $Fe_{59}Ni_{30}Cr_{11}$  уменьшается при повышении температуры деформации от 0 до 300 °С. Проведенные эксперименты показывают, что предсказанные теорией увеличение сегрегаций никеля на стоках и, следовательно, значительное повышение намагниченности образцов с ростом температуры деформации не подтвердились, несмотря на повышенную диффузионную подвижность.*

**Ключевые слова:** ГЦК-сплавы, интенсивная пластическая деформация, расслоение, ферромагнитные кластеры

*Виявлено, що ефект деформаційно-індукованого перерозподілу елементів у сплаві  $Fe_{59}Ni_{30}Cr_{11}$  зменшується при підвищенні температури деформації від 0 до 300 °С. Проведені експерименти показують, що передбачені теорією збільшення сегрегацій нікелю на стоках і, отже, значне підвищення намагніченості зразків зі зростанням температури деформації не підтвердилися, незважаючи на підвищену дифузійну рухливість.*

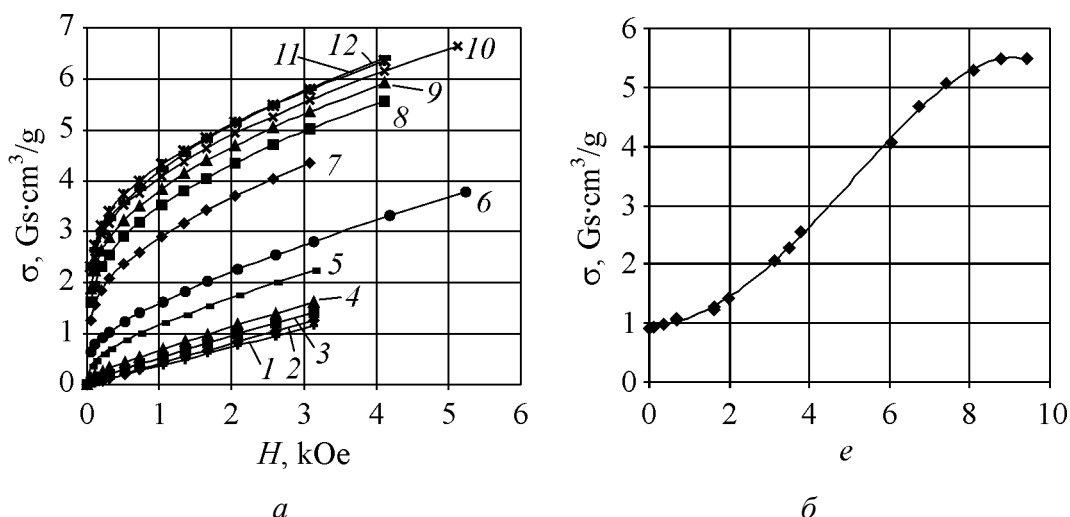
**Ключові слова:** ГЦК-сплави, інтенсивна пластична деформація, розшарування, ферромагнітні кластери

Аустенитные Fe–Cr–Ni-сплавы, широко используемые в реакторостроении, испытывают радиационно-индуцированное перераспределение легирующих атомов, что вызывает образование в районе стоков точечных дефектов (границ зерен) сегрегаций никеля [1]. При облучении до высокого ( $10^{23}$  н/см<sup>2</sup>) флюенса сплав X16H15M3Б, парамагнитный в исходном состоянии, становится суперпарамагнитным, что объясняется формированием наноразмерных кластеров, обогащенных никелем [2]. Аналогичное явление обнаружено при холодной интенсивной пластической деформации (ИПД) Fe–Cr–Ni-сплавов [3]. Наблюдаемые эффекты объясняются тем, что в обоих случаях (нейтронное облучение и ИПД) возникает высокая концентрация неравновесных точечных дефектов, перемещение которых на

стоки (границы зерен и субзерен) вызывает обогащение никелем приграничных областей.

В работах [3,4] была предложена модель деформационно-индуцированной сегрегации, а в [5] учтено влияние скорости перемещения границ зерен в трехкомпонентном Fe–Cr–Ni-сплаве при различных температурах и составах сплава. Теоретически было предсказано усиление приграничных сегрегационных процессов при движении границ зерен и повышении температуры деформации до 150–550°C [3,5]. Целью данной работы являлась проверка этого предсказания. Исследования проведены на сплаве Fe<sub>59</sub>Ni<sub>30</sub>Cr<sub>11</sub>, деформированном при различных температурах от 0 до 300°C. Методика эксперимента изложена в работе [6]. Образцы из данного сплава подвергали ИПД. В последнее время пристальное внимание исследователей в области физического материаловедения привлекают специальные методы ИПД, являющиеся мощным инструментом преобразования структуры материалов: кручение дисковых заготовок на наковальнях Бриджмена, равноканальное угловое прессование цилиндрических и призматических заготовок, всесторонняя изотермическая ковка, винтовое прессование (ВП).

Влияние холодной деформации на магнитные свойства сплава Fe<sub>59</sub>Ni<sub>30</sub>Cr<sub>11</sub> показано на рис. 1. В условиях малых и средних степеней деформации (до  $\varepsilon = 50$ –75% обжатия прокаткой) практически сохраняется прямо пропорциональная зависимость удельной намагниченности от магнитного поля  $\sigma(H)$ . При логарифмических степенях деформации  $e > 1.6$  ( $\varepsilon = 80\%$ ) зависимость  $\sigma(H)$  становится нелинейной, наблюдается изгиб кривых

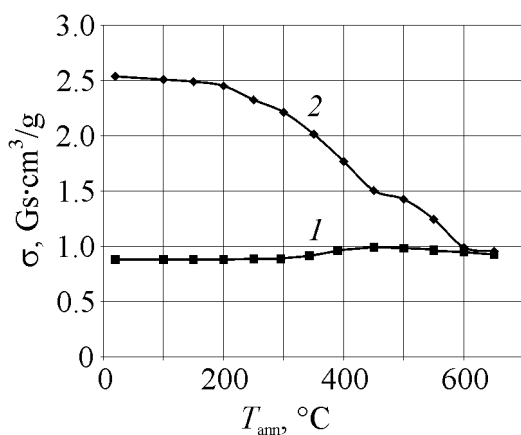


**Рис. 1.** Зависимость удельной намагниченности  $\sigma$  сплава Fe<sub>59</sub>Cr<sub>11</sub>Ni<sub>30</sub> при 24°C: *а* – от величины магнитного поля  $H$  после различной холодной деформации  $e$ : 1 – 0, 2 – 0.7, 3 – 1.6, 4 – 2.0, 5 – 3.1, 6 – 3.8, 7 – 6.0, 8 – 6.7, 9 – 7.4, 10 – 8.1, 11 – 8.8, 12 – 9.4; *б* – от степени холодной деформации  $e$  (магнитное поле  $H = 2.6$  kOe)

намагничивания в малых полях, причем гистерезис или остаточная намагниченность отсутствуют. Кроме того, наблюдается ускорение роста намагниченности при деформации  $\sigma > 80\%$ , что отчетливо представлено изгибом на кривой (рис. 1,б) в точке  $e = 1.6$ . Такое поведение характерно для парамагнетика с локально возникшими ферромагнитными областями малых размеров.

Дальнейшее увеличение деформации путем сдвига под давлением вызывает еще больший рост удельной намагниченности. Интенсивность повышения намагниченности в начале деформации сдвигом под давлением сохраняется такой же, как и при деформации прокаткой со степенью  $e > 1.6$  ( $\varepsilon > 80\%$ ). Однако при  $e = 8.8$  рост удельной намагниченности прекращается, и зависимость  $\sigma(e)$  выходит на уровень насыщения вплоть до максимальной использованной деформации  $e = 9.5$ .

Возникшие ферромагнитные сегрегации исследованы на устойчивость к отжигу (рис. 2). Намагниченность образцов после ИПД при  $24^\circ\text{C}$  при отжиге до  $200^\circ\text{C}$  изменяется мало. В районе температур  $250\text{--}550^\circ\text{C}$  необратимое устранение повышенной намагниченности происходит наиболее интенсивно. Окончательное восстановление величины намагниченности до исходного значения в недеформированном состоянии происходит с выравниванием состава деформированного ГЦК-сплава и имеет место при  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Отжиг при  $100\text{--}650^\circ\text{C}$  закаленного недеформированного сплава  $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{11}$  практически не изменяет его намагниченности, измеряемой при  $24^\circ\text{C}$ .



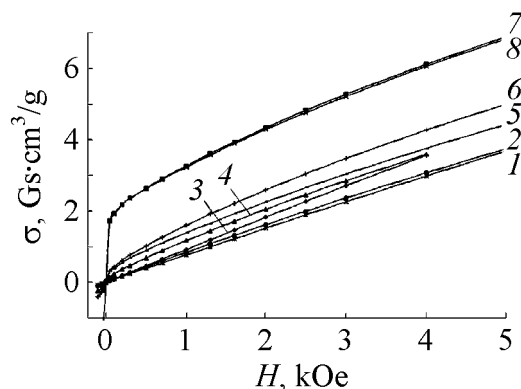
**Рис. 2.** Зависимость удельной намагниченности образцов  $\sigma$  сплава  $\text{Fe}_{59}\text{Cr}_{11}\text{Ni}_{30}$  в магнитном поле  $H = 2.6 \text{ kOe}$  при температуре  $24^\circ\text{C}$  от температуры последовательного 30-минутного отжига  $T_{\text{анн}}$  через  $50^\circ\text{C}$ : 1 – недеформированный сплав, 2 – деформированный до  $e = 1.6$  ( $\varepsilon = 97.7\%$ )

Обсуждение полученных результатов [6] приводит к выводу, что объяснить наблюдаемое изменение магнитных свойств можно только перераспределением атомного состава, которое инициируется большим количеством деформационных вакансий и междоузлий. Как известно [6], точечные дефекты радиационного происхождения воздействуют на перераспределение легирующих элементов в аустенитных никелевых и хромоникелевых сталях. Причины подобного влияния состоят в том, что то-

чечные дефекты, образованные в результате радиационного воздействия или сильной пластической деформации, движутся к стокам (границам зерен и фрагментов, дислокациям). Междоузельные атомы с разными радиусами имеют различную подвижность, что вызывает обогащение стоков более «подвижными элементами». С другой стороны, навстречу потокам вакансий возникает противоток (от стоков) легирующих элементов, мигрирующих с различными скоростями. Результирующий эффект заключается в обогащении или обеднении областей стоков точечных дефектов никелем, хромом, железом.

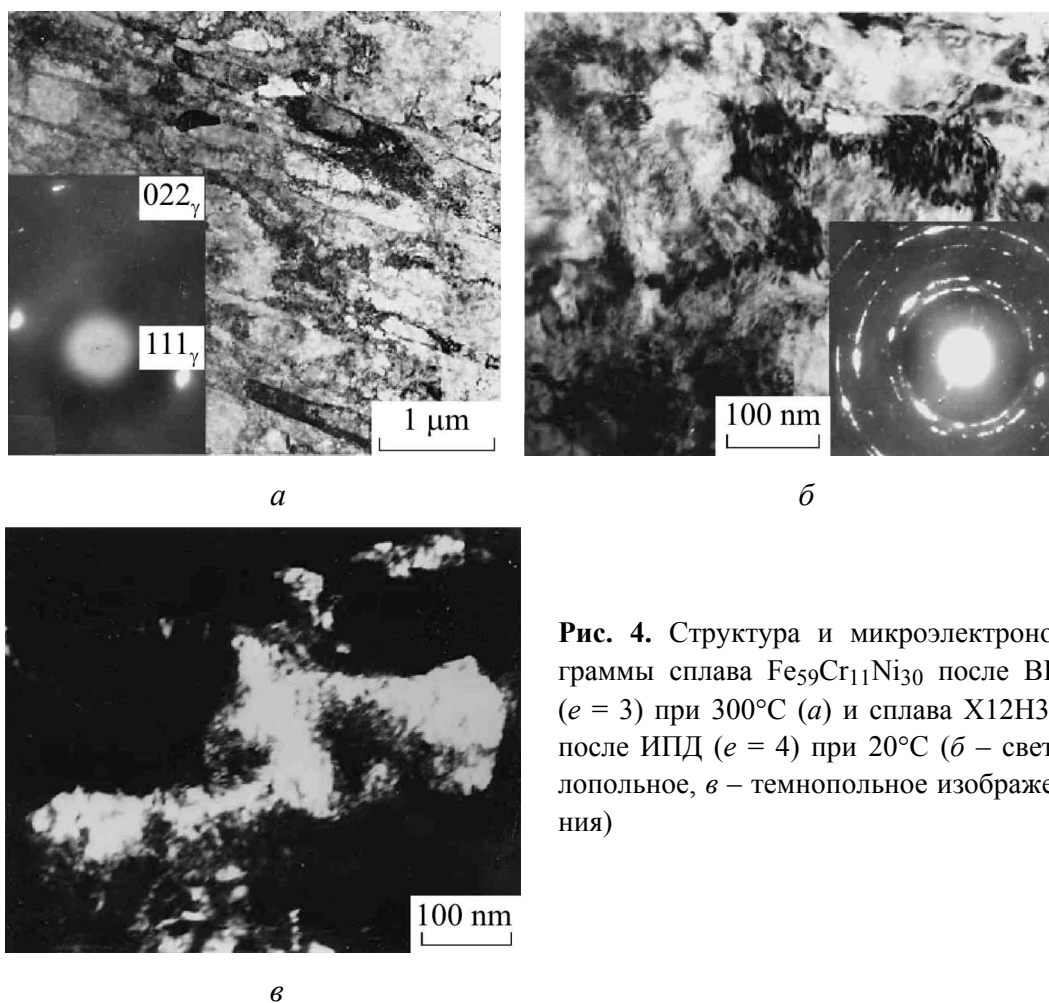
С целью проверки теоретических предсказаний, а также, возможно, обнаружения в этом случае кластеров, обогащенных никелем, нами проведены исследования сплава  $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{11}$ , деформированного при ВП. На рис. 3 показана зависимость намагниченности от магнитного поля при температуре  $22^\circ\text{C}$  после различных обработок сплава. Его температура Кюри  $\sim 40^\circ\text{C}$ , и при комнатной температуре он парамагнитный. Можно видеть близость кривых для закаленного состояния и для деформированного ВП до  $e = 3$  при  $300^\circ\text{C}$ . Прямолинейная зависимость удельной намагниченности от магнитного поля свидетельствует о парамагнитном состоянии сплава, закаленного и деформированного ВП. По данным электронной микроскопии (рис. 4), после ВП ( $e = 3$ ) зерна сплава  $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{11}$  вытянуты, средняя длина зерен близка к  $1\text{ }\mu\text{m}$ , а ширина – к  $\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ .

На рис. 5 приведена удельная намагниченность сплава  $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{11}$  после ВП ( $e = 3$ ) при  $300^\circ\text{C}$ , измеренная при разных температурах (от  $19$  до  $202^\circ\text{C}$ ). Все зависимости намагниченности от поля прямолинейны, что свидетельствует об отсутствии парамагнитного поведения сплава  $\text{X11H30}$  в недеформированном состоянии. По данным рис. 6 видно практически полное совпадение температурных зависимостей намагниченности в фиксированном магнитном поле обоих состояний (кривые 2 и 3). Таким образом, повышение температуры деформации ( $e = 3$ ) до  $300^\circ\text{C}$  вообще не вызывает появления ферромагнитных кластеров, хотя теоретические расчеты предсказывают обратное [5].

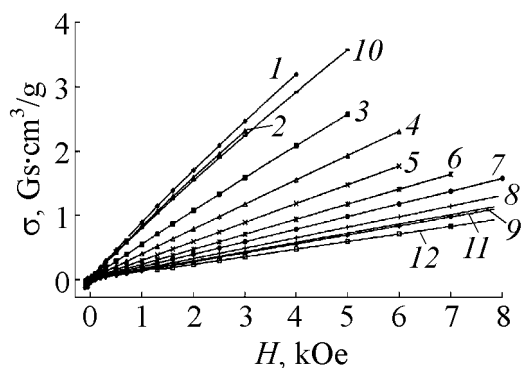


**Рис. 3.** Зависимость удельной намагниченности  $\sigma$  от магнитного поля  $H$  сплава  $\text{Fe}_{59}\text{Cr}_{11}\text{Ni}_{30}$  при  $T = 22^\circ\text{C}$  после различных обработок: 1 –  $e = 0$ ; 2 –  $e = 3$  ( $300^\circ\text{C}$ ); 3 –  $e = 3$  ( $300^\circ\text{C}$ ) + отжиг ( $650^\circ\text{C}$ , 30 min); 4 –  $e = 2.0$  ( $20^\circ\text{C}$ ); 5 –  $e = 2.0$  ( $20^\circ\text{C}$ ) + 1.4 ( $95^\circ\text{C}$ ); 6 –  $e = 2.0$  ( $20^\circ\text{C}$ ) + 1.4 ( $0^\circ\text{C}$ ); 7 –  $e = 2.0$  ( $20^\circ\text{C}$ ) + 1.4 ( $95^\circ\text{C}$ ) + 3.1 ( $20^\circ\text{C}$ ); 8 –  $e = 2.0$  ( $20^\circ\text{C}$ ) + 1.4 ( $95^\circ\text{C}$ ) + 3.1 ( $20^\circ\text{C}$ ) + 77 К



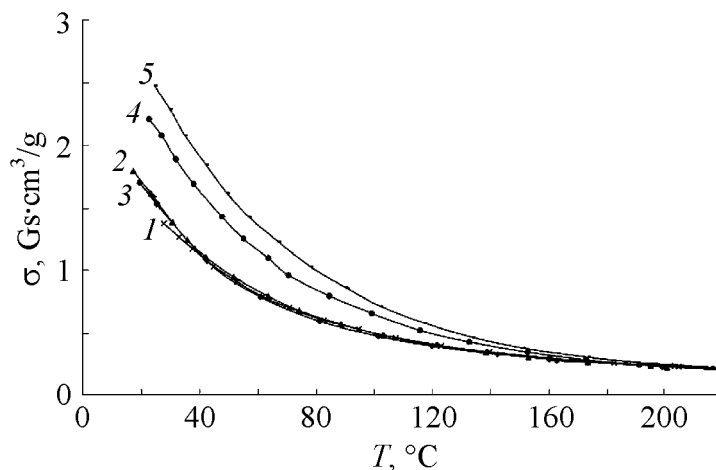


**Рис. 4.** Структура и микроэлектронogramмы сплава  $\text{Fe}_{59}\text{Cr}_{11}\text{Ni}_{30}$  после ВП ( $e = 3$ ) при  $300^\circ\text{C}$  (а) и сплава X12H30 после ИПД ( $e = 4$ ) при  $20^\circ\text{C}$  (б – светлпольное, в – темнопольное изображения)



**Рис. 5.** Зависимость удельной намагниченности  $\sigma$  от магнитного поля  $H$  сплава  $\text{Fe}_{59}\text{Cr}_{11}\text{Ni}_{30}$  (ВП  $e = 3$  при  $300^\circ\text{C}$ ) при разных температурах измерения  $T$ ,  $^\circ\text{C}$ : 1 – 19.3, 2 – 24.1, 3 – 42.2, 4 – 60.2, 5 – 80.8, 6 – 101.3, 7 – 120.0, 8 – 142.4, 9 – 159.9, 10 – 23.9 ( $160^\circ\text{C}$ ), 11 – 162.4, 12 – 202.5

Следует отметить, что степень деформации ВП ( $e \approx 3$ ) при  $300^\circ\text{C}$  может быть недостаточной для формирования обогащенных никелем кластеров в сплаве  $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{11}$ , поэтому на тех же образцах (закаленных после ВП) была проведена холодная деформация при  $20^\circ\text{C}$ . Как видно из рис. 6 (кривая 4), холодная ( $20^\circ\text{C}$ ) прокатка образца, закаленного после ВП, даже до меньшей степени деформации ( $e = 2$ ) заметно изменяет вид кривой в малых полях, приводя к формированию ферромагнитных кластеров.



**Рис. 6.** Зависимость удельной намагниченности  $\sigma$  стали X12H30 от температуры  $T$  в фиксированном магнитном поле  $H = 2.6$  kOe после различных степеней деформации: 1 –  $e = 3$  (300°C) + закалка; 2 –  $e = 3$  (300°C) + закалка, повтор; 3 –  $e = 3$  (300°C); 4 –  $e = 2$  (20°C) + 1.4 (95°C); 5 – 2 (20°C) + 1.4 (0°C)

Для уточнения влияния температуры деформации на перераспределение никеля в сплаве  $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{11}$  была проведена дополнительная деформация ( $e = 2$ ) этих же образцов при строго фиксированных температурах, близких к 0 и 100°C соответственно в ледяной и кипящей воде. Дополнительная деформация ( $\Delta e = 1.4$ ) при этих температурах вызывает еще больший изгиб кривых и увеличение намагниченности (рис. 6), что объясняется формированием ферромагнитных кластеров.

Из сравнения намагниченностей после дополнительной деформации при  $T = 95^\circ\text{C}$  и  $T = 0$  (кривые 4 и 5) можно сделать вывод о том, что чем ниже температура деформирования (в интервале 0–300°C), тем больше деформационно-индуцированное перераспределение никеля, которое при пониженной температуре ( $T \approx 0$ ) можно объяснить деформационной генерацией вакансий и междоузельных атомов [5].

Более наглядно влияние температуры деформирования проявляется на температурной зависимости намагниченности в фиксированном магнитном поле. Заметна повышенная намагниченность сплава  $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{11}$  после деформации при  $T = 0$  (кривая 5), которая уменьшается в процессе деформации при 95°C (кривая 4) и совсем исчезает в условиях деформации ВП при 300°C (кривая 3). Никакого температурного гистерезиса в интервале температур от комнатной до 220°C не обнаружено, кривые полностью совпадают при нагреве и охлаждении.

Эксперименты свидетельствуют, что предсказанные теорией увеличение сегрегаций никеля на стоках и, следовательно, значительное повышение намагниченности образцов с ростом температуры деформации не подтвердилось, несмотря на повышенную диффузионную подвижность.

Приведенные теоретические рассуждения основаны на предположении, что сегрегационные процессы, протекающие при радиационном облучении

и при ИПД, можно описать одними и теми же уравнениями [4,5]. Однако совершенно очевидно, что эти процессы кардинально различаются. Во-первых, время сегрегации при облучении значительно больше времени протекания сегрегационных процессов при ИПД. Следовательно, совершенно недостаточно сказать здесь, что поточечная диффузия атомов и вакансий ускоряется за счет деформационных процессов. Необходимо либо уточнить механизм такого ускорения, либо искать другие механизмы сегрегации.

Во-вторых, вакансии действительно могут либо генерироваться, либо исчезать в больших количествах при ИПД при неконсервативном движении дислокаций. Однако необходимо учитывать влияние на эти процессы плотности дислокаций и вакансий, которое будет значительно слабее по сравнению с прямым влиянием дефектов большей «мощности» (дислокаций и границ зерен).

В соответствии с идеологией неравновесной эволюционной термодинамики [7–9] рассмотрим функционал внутренней энергии в виде [10]:

$$u(h_g, h_D) = \sum_{l=g,D} \left( -\frac{1}{2} D_l (\nabla h_l)^2 + \varphi_{0l} h_l - \frac{1}{2} \varphi_{1l} h_l^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2l} h_l^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3l} h_l^4 \right) + \varphi_{gD} h_g h_D, \quad (1)$$

где  $D_l$  – эффективные коэффициенты диффузии;  $\varphi_{kl}$ ,  $\varphi_{gD}$  – некоторые коэффициенты, зависящие от равновесной переменной  $\varepsilon_{ij}^e$  как от управляющего параметра:

$$\begin{aligned} \varphi_{0l} &= \varphi_{0l}^* + g_l \varepsilon_{ii}^e + \left( \frac{1}{2} \bar{\lambda}_l (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu}_l (\varepsilon_{ij}^e)^2 \right), \\ \varphi_{1l} &= \varphi_{1l}^* - 2e_l \varepsilon_{ii}^e, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\varphi_{0l}^*$ ,  $\varphi_{1l}^*$ ,  $g_l$ ,  $\bar{\lambda}_l$ ,  $\bar{\mu}_l$  и  $e_l$  – феноменологические параметры модели. Индексы  $g$ ,  $D$  относятся к границам зерен и дислокациям соответственно. Для удобства дефекты  $H_l$  заменены их плотностями  $h_l$ , аналогично  $S \rightarrow s$ ,  $U \rightarrow u$ . Несущественная константа в (1) опущена. Полиномиальное представление термодинамических потенциалов является классическим приемом равновесной и неравновесной термодинамики.

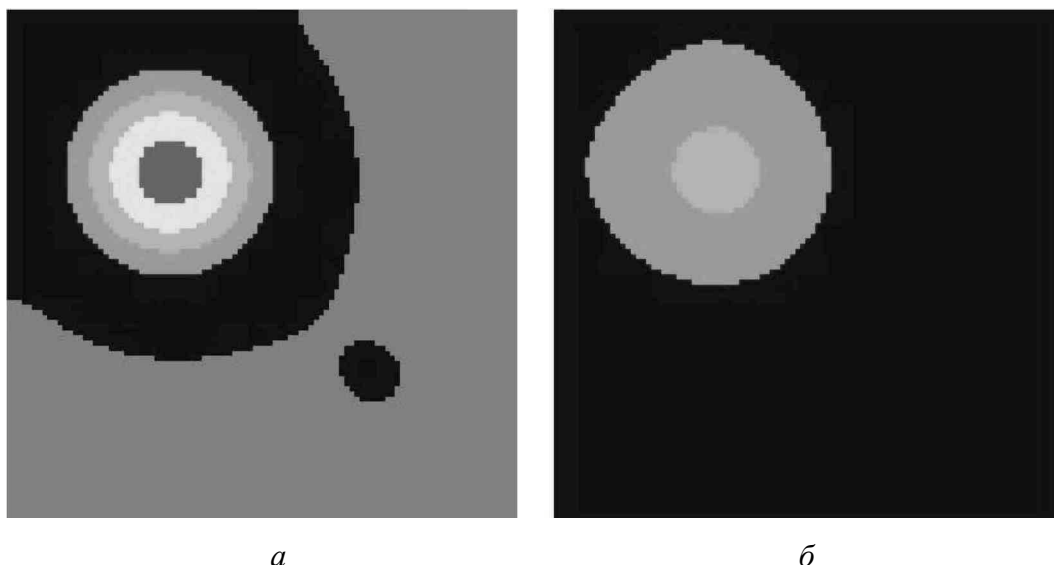
Варьируя функционал внутренней энергии, получим систему эволюционных уравнений для системы с неоднородным распределением плотностей дефектов

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_D}{\partial t} &= \gamma_{h_D} (\Delta h_D + \varphi_{0D} - \varphi_{1D} h_D + \varphi_{gD} h_g), \\ \frac{\partial h_g}{\partial t} &= \gamma_{h_g} (\Delta h_g + \varphi_{0g} - \varphi_{1g} h_g + \varphi_{2g} h_g^2 - \varphi_{3g} h_g^3 + \varphi_{gD} h_D). \end{aligned} \quad (3)$$

Такой способ получения системы уравнений (3) является прямым обобщением техники функционала свободной энергии Ландау. Из записи данных

уравнений видно, что их дифференциальная часть в точности совпадает с диффузионными уравнениями для плотностей дислокаций и границ зерен. Отсюда следует, что «диффузия» этих дефектов может быть альтернативным механизмом массопереноса при ИПД, в том числе она может не через генерацию вакансий, а напрямую влиять на перенос компонентов сплава. Тем более, что высокая размерность этих дефектов делает их по определению более предпочтительными кандидатами в качестве эффективных агентов массопереноса.

Для начала проверим, как работают уравнения (3) сами по себе, безотносительно к разделению компонентов сплава. Для расчетов использовали следующие параметры (обоснование методики выбора параметров однородной модели см., напр., в [9,11]):  $\phi_{0D}^* = 5 \cdot 10^{-9} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\phi_{1D}^* = 1.2 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{m}$ ,  $g_D = 2 \cdot 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\bar{\mu}_D = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $e_D = 6 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{m}$ ,  $\phi_{0g}^* = 0.4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\phi_{1g}^* = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\phi_{2g} = 5.6 \cdot 10^{-13} \text{ J}$ ,  $\phi_{3g} = 3 \cdot 10^{-20} \text{ J} \cdot \text{m}$ ,  $g_g = 12 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\bar{\lambda}_g = 2.5 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\bar{\mu}_g = 6.3 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $e_g = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\phi_{gD} = 10^{-16} \text{ J}$ ,  $D_D = 0.12 \cdot 10^{-29} \text{ J} \cdot \text{m}$ ,  $D_g = 10^{-13} \text{ J} \cdot \text{m}^3$ ,  $\gamma_{h_D} = 3 \cdot 10^{25} \text{ J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\gamma_{h_g} = 10^6 \text{ J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Сечение образца в модели перпендикулярно его оси разбивали на  $100 \times 100$  квадратных конечных элементов (размер стороны 0.1 mm), так что общее сечение образца составило  $1 \times 1 \text{ cm}$ . Начальное значение плотностей дефектов по всему сечению выбирали равным  $h_{g0} = 0 \text{ m}^{-1}$ ,  $h_{D0} = 10^{15} \text{ m}^{-2}$ . В областях с номерами элементов  $i = 25-40$  и  $j = 25-40$  вводили неоднородность по границам зерен  $h_{g0} = 7 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ , а с номерами  $i = 65-80$  и  $j = 65-80$  – неоднородность по дислокациям  $h_{D0} = 9 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$  (рис. 7).



**Рис. 7.** Распределение плотностей границ зерен (*a*) и дислокаций (*б*) по сечению образца на 16000-м шаге эволюции (временной шаг равен  $0.67 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ )

Из рис. 7 видно, что на 16000-м шаге эволюции начальные неоднородности стали расползаться от места их первоначальной локализации. Причем при выбранных параметрах модели неоднородность по границам зерен фиксируется более явно и отражается на плане и границ зерен, и дислокаций, в то время, как неоднородность по дислокациям проявляется только на определенном шаге эволюции и только на плане границ зерен. В целом эволюция плотности границ зерен и дислокаций в процессе ИПД протекает в направлении достижения предельного стационарного состояния и гомогенизации плотностей этих дефектов в поперечном сечении образца.

Возникает вопрос, каким образом могут формироваться кластеры никеля или хрома в ходе ИПД. В силу скоротечности процесса поатомная диффузия, очевидно, не успевает внести существенный вклад в массоперенос этих компонентов. Но, с другой стороны, при движении границ зерен последние сами могут захватывать атомы этих компонентов, образуя обогащенные зоны. В еще большей степени это может быть отнесено к дислокациям, которые по определению обладают высокой подвижностью, могут аккумулировать в своих ядрах атомы никеля или хрома и переносить их на вновь образуемые границы.

Дальнейшее развитие теории может идти двумя путями. Во-первых, по аналогии с теорией [4,5], но лишь с тем различием, что вместо носителей диффузии будут рассматриваться не вакансии, а дислокации или даже границы зерен. Второй путь – это рассмотрение трехдефектной модели НЭТ, в которую войдут в той или иной степени точности учета все три дефекта – вакансии, дислокации и границы зерен. При этом массоперенос атомов никеля, хрома и железа будет также учтен по аналогии с моделированием химических реакций в теории самоорганизации [12].

### Выводы

1. Обнаружено, что ИПД при комнатной температуре приводит к атомному расслоению твердых ГЦК-растворов стабильных хромоникелевых ГЦК-сплавов с образованием кластеров с повышенной температурой Кюри. Устранение концентрационной микрон неоднородности, индуцированной холодной деформацией в сплаве  $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{11}$ , начинается в процессе отжига при  $200^\circ\text{C}$ . Окончательное выравнивание состава происходит вследствие рекристаллизации  $\gamma$ -фазы при  $600^\circ\text{C}$ .

2. В ходе экспериментов показано, что предсказанные теорией увеличение сегрегаций никеля на стоках и, следовательно, значительное повышение намагниченности образцов после теплой деформации не подтвердились. Возможно, это обусловлено тем, что при температурах отжига  $250^\circ\text{C}$  и выше кластеры неустойчивы и растворяются диффузионным путем, полностью исчезая при  $600^\circ\text{C}$ .

3. Предложен новый механизм массопереноса в твердых телах, подвергнутых ИПД, основанный на учете вклада более крупных дефектов, таких как

дислокации и границы зерен. На основании этого механизма намечено два варианта обобщения теории для описания массопереноса и формирования кластеров.

1. *P.R. Okamoto, L.E. Rehn*, J. Nucl. Mater. **83**, № 1, 2 (1979).
2. *Ю.Г. Чукалкин, В.В. Петров, В.Р. Штириц*, Атомная энергия **65**, 254 (1988).
3. *А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов*, ФММ **89**, № 6, 82 (2000).
4. *А.Р. Кузнецов, С.А. Стариков, В.В. Сагарадзе, И.А. Степанов, В.А. Печенкин, М. Гирзиг*, ФММ **98**, № 3, 65 (2004).
5. *С.А. Стариков, А.Р. Кузнецов, В.В. Сагарадзе, В.А. Печенкин, И.А. Степанов*, ФММ **102**, № 2, 147 (2006).
6. *А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос*, Металлы № 6, 14 (2005).
7. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. Lett. **106**, 165506 (2011).
8. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E81**, 051121 (2010).
9. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E90**, 022124 (2014).
10. *Л.С. Метлов*, Вісник Донецького університету, сер. А: Природничі науки вып. 2, 108 (2007).
11. *Л.С. Метлов*, Вісник Донецького університету, сер. А: Природничі науки вып. 2, 144 (2008).
12. *П. Гленсдорф, И. Пригожин*, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, Мир, Москва (1973).

*B.M. Efros, A.I. Deryagin, L.S. Metlov, V.A. Ivchenko, N.B. Efros, V.N. Varyukhin*

## CONCENTRATION STRATIFICATION AND STRUCTURAL CHANGES IN THE Fe–Ni–Cr ALLOY AFTER THE WARM TWIST DEFORMATION

It was found that the effect of the deformation-induced redistribution of the elements in the Fe<sub>59</sub>Ni<sub>30</sub>Cr<sub>11</sub> alloy was reduced when the temperature of deformation increased from 0 to 300°C. The performed experiments have demonstrated that the theory-predicted increase in the nickel segregation at the sinks and the related substantial increase in magnetization, when the temperature increased, were not confirmed despite enhanced diffusion mobility.

**Keywords:** fcc-alloys, severe plastic deformation, stratification, ferromagnetic clusters

**Fig. 1.** Magnetic field dependence of the specific magnetization  $\sigma$  of the Fe<sub>59</sub>Cr<sub>11</sub>Ni<sub>30</sub> alloy at 24°C: *a* – the specific magnetization vs the magnetic field  $H$  after varied cold strain  $\epsilon$ : 1 – 0, 2 – 0.7, 3 – 1.6, 4 – 2.0, 5 – 3.1, 6 – 3.8, 7 – 6.0, 8 – 6.7, 9 – 7.4, 10 – 8.1, 11 – 8.8, 12 – 9.4; *b* – the specific magnetization vs the cold strain  $\epsilon$  ( $H = 2.6$  kOe)

**Fig. 2.** Specific magnetization  $\sigma$  of the samples of the Fe<sub>59</sub>Cr<sub>11</sub>Ni<sub>30</sub> alloy in the magnetic field  $H = 2.6$  kOe at the temperature of 24°C vs the temperature of the successive an-

nealing  $T_{\text{ann}}$  of 30-minutes long in 50°C: 1 – non-deformed alloy, 2 – the alloy deformed up to  $e = 1.6$  ( $\varepsilon = 97.7\%$ )

**Fig. 3.** Magnetic field dependence of the specific magnetization  $\sigma$  of the  $\text{Fe}_{59}\text{Cr}_{11}\text{Ni}_{30}$  alloy at  $T = 22^\circ\text{C}$  after the varied processing: 1 –  $e = 0$ ; 2 –  $e = 3$  (300°C); 3 –  $e = 3$  (300°C) + anneal (650°C, 30 min); 4 –  $e = 2.0$  (20°C); 5 –  $e = 2.0$  (20°C) + 1.4 (95°C); 6 –  $e = 2.0$  (20°C) + 1.4 (0°C); 7 –  $e = 2.0$  (20°C) + 1.4 (95°C) + 3.1 (20°C); 8 –  $e = 2.0$  (20°C) + 1.4 (95°C) + 3.1 (20°C) + 77 K

**Fig. 4.** Structure and micro-electron diffraction patterns of the  $\text{Fe}_{59}\text{Cr}_{11}\text{Ni}_{30}$  alloy after twist pressing ( $e = 3$ ) at 300°C (a) and the X12H30 alloy after SPD ( $e = 4$ ) at 20°C (b – bright-field image, c – dark-field image)

**Fig. 5.** Magnetic field dependence of the specific magnetization  $\sigma$  of the  $\text{Fe}_{59}\text{Cr}_{11}\text{Ni}_{30}$  alloy (twist extrusion  $e = 3$  at 300°C) at the varied measurement temperature  $T$ , °C: 1 – 19.3, 2 – 24.1, 3 – 42.2, 4 – 60.2, 5 – 80.8, 6 – 101.3, 7 – 120.0, 8 – 142.4, 9 – 159.9, 10 – 23.9 (160°C), 11 – 162.4, 12 – 202.5

**Fig. 6.** Temperature dependence of the specific magnetization  $\sigma$  of the X12H30 steel in the fixed magnetic field  $H = 2.6$  kOe under varied strain: 1 –  $e = 3$  (300°C) + quenching; 2 –  $e = 3$  (300°C) + quenching, repetition; 3 –  $e = 3$  (300°C); 4 –  $e = 2$  (20°C) + 1.4 (95°C); 5 – 2 (20°C) + 1.4 (0°C)

**Fig. 7.** Cross-section distribution of the density of grain boundaries (a) and dislocations (b) at the 16000-th step of the evolution (the time step is  $0.67 \cdot 10^{-3}$  s)

PACS: 81.20.Ev

В.С. Урбанович, Н.В. Шипило, М.В. Шестель

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Статья поступила в редакцию 12 марта 2015 года

*Исследовано влияние условий термобарической обработки на плотность, микротвердость и теплопроводность образцов керамики из AlN и взаимосвязь этих характеристик с микроструктурой. Изучены свойства поликристаллического нитрида алюминия, полученного спеканием микропорошка при давлениях 2.5 и 4 GPa в диапазоне температур 1300–2200 °C без активирующих добавок. Установлен немонотонный характер их изменения в зависимости от температуры спекания. Наиболее высокая относительная плотность 99.7% достигнута у образцов нитрида алюминия, спеченных при давлении 4 GPa и температурах 1800–2100 °C. Образцы, спеченные при температуре 1800 °C, имеют максимальную микротвердость 20 GPa и плотную мелкозернистую структуру, в которой содержание зерен размером менее 0.5 мкм составляет около 90%. Максимальные значения теплопроводности 180–190 W/(m·K) образцов достигнуты при более высоких температурах спекания 1900–2100 °C. Это связано в основном с высокой плотностью, увеличением среднего размера зерна вследствие рекристаллизации, а также со снижением уровня микронапряжений до уровня исходного порошка.*

**Ключевые слова:** нитрид алюминия, термобарическая обработка, высокие давления и температуры, микроструктура, плотность, микротвердость, теплопроводность

*Досліджено вплив умов термобаричної обробки на щільність, мікротвердість і теплопровідність зразків кераміки з AlN і взаємозв'язок цих характеристик з микроструктурою. Вивчено властивості полікристалічного нітриду алюмінію, отриманого спіканням мікропорошку при тисках 2.5 і 4 GPa в діапазоні температур 1300–2200 °C без активуючих добавок. Встановлено немонотонний характер їхньої зміни в залежності від температури спікання. Найбільш високої відносної щільності 99.7% досягнуто у зразків нітриду алюмінію, спечених при тиску 4 GPa і температурах 1800–2100 °C. Зразки, спечені при температурі 1800 °C, мають максимальну мікротвердість 20 GPa і щільну дрібнозернисту структуру, в якій вміст зерен розміром менше 0.5 мкм становить близько 90%. Максимальні значення теплопровідності 180–190 W/(m·K) зразків досягнуті при більш високих температурах спікання 1900–2100 °C. Це пов'язано в основному з високою щільністю, збільшенням середнього розміру зерна внаслідок рекристалізації, а також зі зниженням рівня мікронапруг до рівня вихідного порошку.*



**Ключові слова:** нітрид алюмінію, термобарична обробка, високі тиски і температури, мікроструктура, щільність, мікротвердість, теплопровідність

### Введение

Керамика на основе вюрцитной фазы нитрида алюминия широко применяется во многих областях современной техники и обладает рядом уникальных свойств, в частности небольшим коэффициентом термического расширения, высокими термостойкостью и теплопроводностью [1]. Основные способы ее получения предусматривают длительный высокотемпературный отжиг и использование активирующих добавок [2–7]. Одним из эффективных методов изготовления высокоплотной AlN-керамики является спекание под высоким давлением. В ряде работ при спекании нитрида алюминия под высоким ( $\sim 5$  GPa) давлением в течение продолжительного (от 1800 s) времени применяли добавки, такие как  $Y_2O_3$  [8],  $La_2O_3$  [9] и  $CaC_2$  [10].

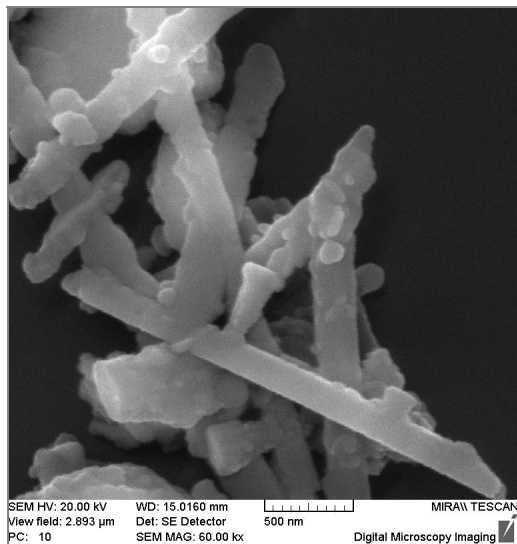
Тем не менее технология высоких давлений позволяет спекать данный материал и без добавок. Так, в [11] была получена высокоплотная и высокотеплопроводная ( $190 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ) AlN-керамика без использования добавок в условиях высоких давлений (6.5 GPa) и температур ( $2000^\circ\text{C}$ ) в течение 1800 s. В работе [12] показано, что с увеличением давления спекания от 3.15 до 4.95 GPa при  $T = 1700^\circ\text{C}$  в течение 3000 s наблюдается повышение относительной плотности AlN до 99.94%. Спеченный AlN с относительной плотностью 94.92% был получен при более низкой ( $1300^\circ\text{C}$ ) температуре в течение 3000 s [13]. Кроме того, в работах [14–16] показана возможность использования технологии высоких давлений с более коротким временем спекания для изготовления AlN-керамики с высокими эксплуатационными характеристиками.

Структурообразование AlN при термобарическом спекании определяется такими основными факторами, как дисперсность исходного порошка, температура и длительность спекания [17]. Авторами [18,19] показано, что с увеличением длительности спекания под высоким давлением имеет место периодическое изменение структурного состояния нитрида алюминия от сильно деформированного до полностью восстановленного. Это обусловлено одновременным действием процессов деформации и релаксации с наличием стадий преимущественного протекания одного из них на определенных этапах  $P$ – $T$ -обработки.

Однако влияние величины давления при спекании на физико-механические и теплофизические свойства керамики из нитрида алюминия практически не изучено. Данная работа направлена на исследование влияния условий термобарической обработки на плотность, микротвердость, теплопроводность керамики из AlN, а также на изучение взаимосвязи этих характеристик с микроструктурой.

## Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала использовали порошок вюрцитной фазы нитрида алюминия печного синтеза производства Донецкого завода химреактивов (ТУ 6-09-110-75). Частицы имели форму игл длиной около  $6.5\text{ }\mu\text{m}$  и диаметром не более  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  (рис. 1). Цилиндрические заготовки AlN диаметром  $11\text{ mm}$  и высотой  $4\text{ mm}$  прессовали в стальной пресс-форме при давлении  $1.0\text{ GPa}$ . Спекание заготовок проводили



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка AlN печного синтеза

в контейнерах из литографского камня с графитовыми нагревателями в устройстве высокого давления типа «наковальни с углублениями» [20] при температурах  $1300\text{--}2200^\circ\text{C}$  и давлениях  $2.5$  и  $4\text{ GPa}$  в течение  $60\text{ s}$ . Контроль режимов спекания осуществляли при помощи терморегулятора спекания ТС-3 [21].

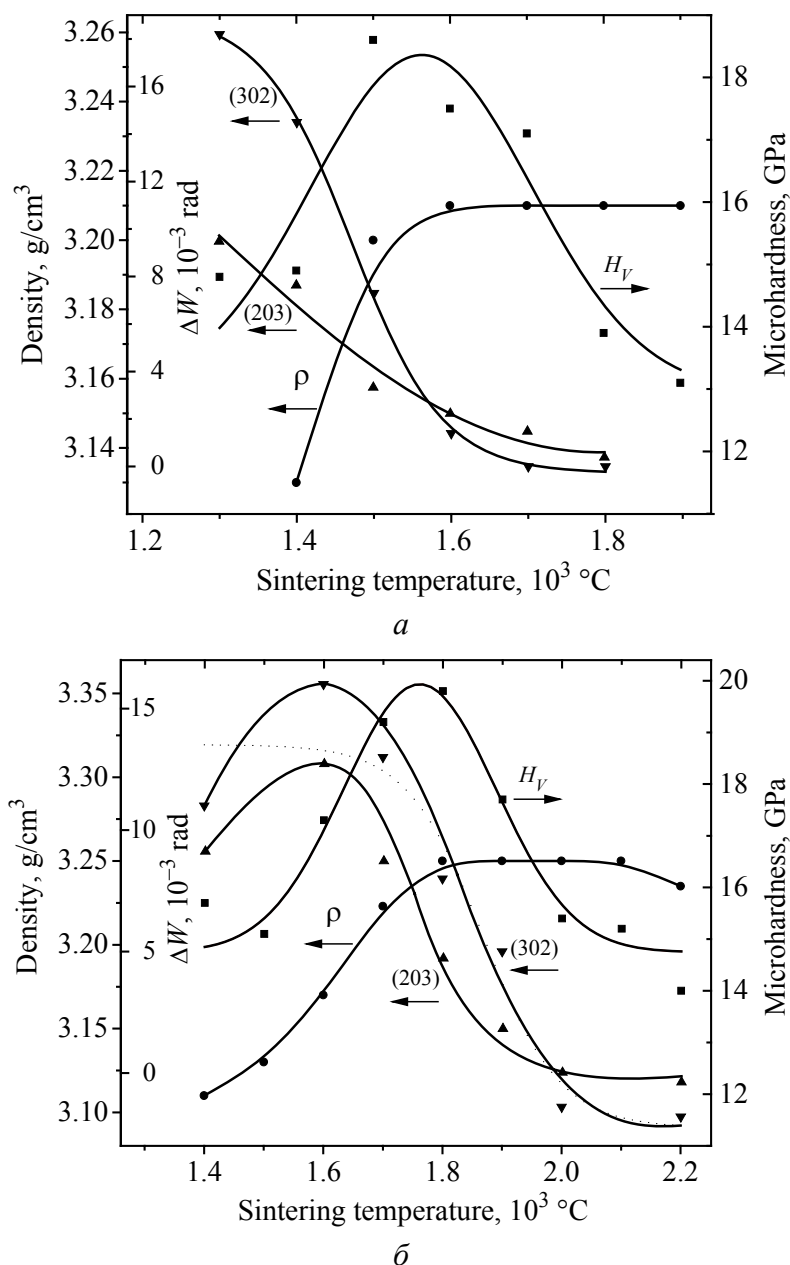
Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке  $1\text{ N}$ . Теплопроводность измеряли сравнительным методом [22,23].

Структурные исследования осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Электронно-микроскопические исследования проводили в ИПМ НАНУ методом просвечивающей электронной микроскопии по тонким фольгам и угольным репликам от естественных поверхностей изломов. Анализ микроструктуры спеченных образцов осуществляли на автоматическом анализаторе изображения «Mini-Magiscan» фирмы «Joyce Loebel» (Англия) с использованием программы «Автоскан» в ИПМ НАН Беларуси.

## Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости плотности, микротвердости и уширения линий отражений 203 и 302 на дифрактограммах образцов, полученных при давлениях  $2.5$  и  $4\text{ GPa}$  в интервале  $T = 1300\text{--}2200^\circ\text{C}$ , от температуры спекания.

Как видно из рисунка, плотность и микротвердость спеченных образцов AlN зависят и от температуры, и от давления спекания. Уплотнение образцов протекает относительно быстро, достигая насыщения с увеличением температуры спекания до  $1600^\circ\text{C}$  при  $P = 2.5\text{ GPa}$  и до  $1800^\circ\text{C}$  при  $P = 4\text{ GPa}$ . Более высокая плотность достигается при большем давлении. Образцы, полученные при этих температурах и давлениях, обладают относительной



**Рис. 2.** Зависимость плотности  $\rho$ , микротвердости  $H_V$  и уширения  $\Delta W$  линий 203 и 302 AlN от температуры спекания при давлениях 2.5 (а) и 4 GPa (б)

плотностью 98.5 и 99.7% и максимальными значениями микротвердости – соответственно 18.6 и 19.8 GPa. Для обоих давлений зависимость микротвердости образцов нитрида алюминия от температуры спекания имеет одинаковый вид. При этом с ростом температуры спекания увеличение микротвердости до максимальных значений происходит одновременно с повышением плотности образцов. Снижение микротвердости образцов при более высоких температурах может быть связано с собирательной рекристаллизацией, аналогично тому, как это наблюдалось для нитрида титана в работе [24].

Следует отметить более низкие значения плотности и микротвердости образцов нитрида алюминия при температурах спекания ниже  $1650^{\circ}\text{C}$  для давления 4 GPa (рис. 2,б). Это может быть связано с меньшей пластичностью частиц порошка в процессе уплотнения, чем при более низком давлении 2.5 GPa, вследствие большего деформационного упрочнения на этапе сжатия, как это отмечается в [25] для диборида титана. Более низкая плотность спеченных образцов обуславливает и меньшую микротвердость. Используя известную схему Иоффе–Давиденкова для температуры хрупко-вязкого перехода применительно к тугоплавким соединениям [26], сдвиг кривых микротвердости и плотности на рис. 2,б в сторону более высоких температур спекания можно объяснить повышением температуры хрупко-вязкого перехода в нитриде алюминия с ростом давления от 2.5 до 4 GPa.

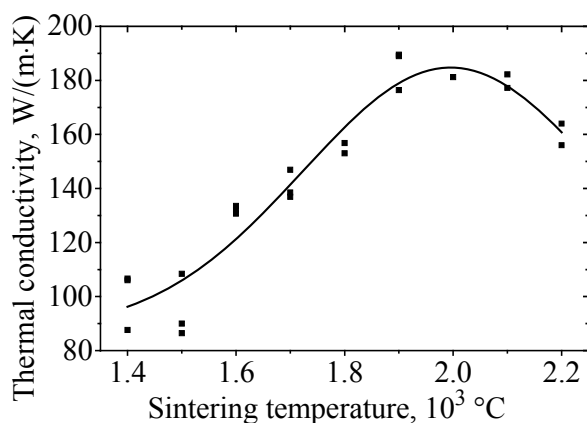
Рентгеновские исследования показали, что ширина дифракционных линий нитрида алюминия также изменяется в зависимости от режимов спекания под давлением (рис. 2). Большее уширение дальних рефлексов 302 по сравнению с 203 свидетельствует о том, что в процессе термобарической обработки больший вклад в уширение линий вносят микронапряжения [27].

Можно полагать, что уменьшение уширения рентгеновских линий с ростом температуры спекания образцов связано со снижением уровня дефектности AlN. Уменьшение величины уширения рентгеновских линий с увеличением температуры спекания при давлении 4 GPa, так же, как и снижение микротвердости образцов, происходит при более высоких температурах, чем при давлении 2.5 GPa.

Образцы AlN с максимальными значениями микротвердости, плотности и минимальным уровнем микронапряжений были получены путем спекания при более высоком давлении. Поэтому дальнейшие исследования проводили на образцах нитрида алюминия, спеченных под давлением 4 GPa.

На рис. 3 представлена зависимость теплопроводности образцов нитрида алюминия от температуры спекания при давлении 4 GPa. Видно, что с ростом температуры спекания до  $1800^{\circ}\text{C}$  теплопроводность повышается одновременно с увеличением плотности (рис. 2,б) и достигает максимальных значений 180–190 W/(m·K) при температурах 1900–2100°C.

Анализ микроструктуры образцов после барической обработки показал, что в процессе сжатия в камере высокого давления происходит разрушение



**Рис. 3.** Зависимость теплопроводности образцов нитрида алюминия от температуры спекания при давлении 4 GPa

игловидных частиц исходного порошка нитрида алюминия (см. рис. 1). Процесс его уплотнения при холодном прессовании под высоким давлением сопровождается пластической деформацией, которая увеличивается с ростом давления [28,29]. При этом относительная плотность компактов, полученных при давлениях 2.5 и 4 GPa без нагрева, достаточно высока и достигает соответственно 82 и 89% [28,30].

Согласно [31] высокие давления порядка 4 GPa и выше вызывают в нитриде алюминия пластическую деформацию, а также дислокационные перестройки, в зернах создается различный уровень дефектности, происходит рекристаллизация, в ходе которой образование и рост бездефектных зерен осуществляются за счет более деформированных зерен с последующим их деформированием. При этом пластическая деформация осуществляется полными базисными дислокациями [31].

Как следует из рис. 4, зеренная микроструктура образцов, полученных во всем диапазоне температур, является неоднородной. В образцах, спеченных при температурах 1400–1600°C, наблюдается первичная рекристаллизация (рис. 4,а,б). При этом зарождение новых зерен и их групп происходит на межзеренных границах деформированных зерен (рис. 4,б). Согласно [17] зародыши первичной рекристаллизации формируются на основе субзерен. С повышением температуры спекания до 1800–2200°C в процессе собирательной рекристаллизации происходит увеличение размеров зерен (рис. 4,з,д,е), наблюдается их аномальный рост (рис. 4,з). При высоких температурах спекания одновременно с увеличением размеров зерен происходит их деформирование.

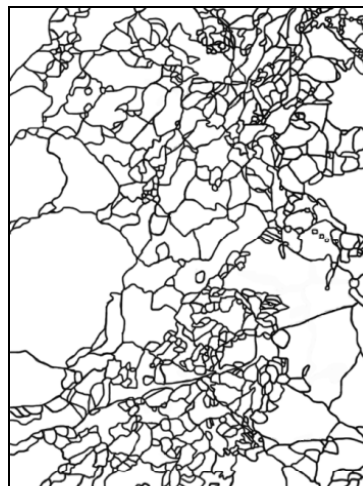
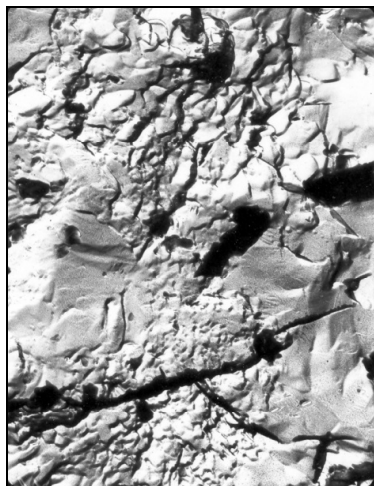
В образцах, полученных при температурах выше 2100°C, выявляется сильно неоднородная по объему микроструктура. При этом наиболее характерны две разновидности субструктурных состояний зерен: 1) зерна содержат высокую плотность дислокаций (рис. 5,а); 2) в тройных стыках совершенных зерен имеются поры (рис. 5,б).

Результаты количественного анализа зеренной структуры в образцах нитрида алюминия, спеченных при давлении 4 GPa и различных температурах, представлены на рис. 6 и 7, а также в таблице.

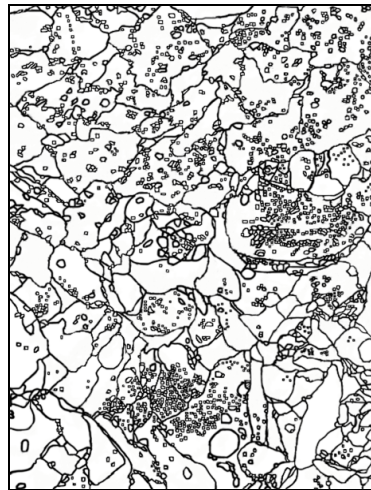
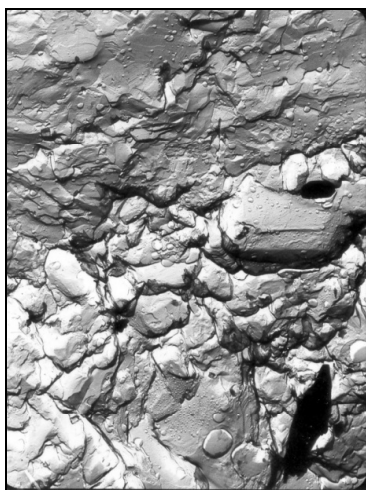
Таблица

**Распределение зерен по размерам в образцах AlN, спеченных при давлении 4 GPa и различных температурах**

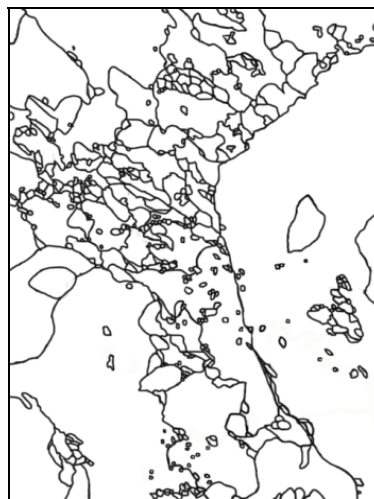
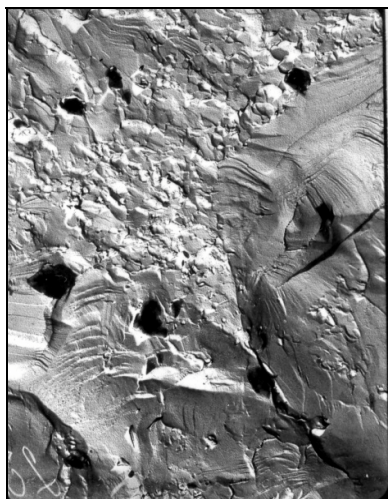
T, °C	Размер зерен, μm							
	0–0.5	0.5–1	1–2	2–3	3–4	4–5	5–6	6–7
	Содержание зерен, %							
1400	80.25	17.43	2.18	0.14	–	–	–	–
1600	96.86	1.62	1.03	0.049	0.24	0.1	0.049	0.049
1700	94.1	1.85	2.59	0.37	0.37	0.37	0.37	–
1800	89.46	7.12	2.27	0.57	0.28	0.28	–	–
1900	80.95	10.71	5.36	2.98	–	–	–	–
2100	77.6	11.98	6.77	3.12	0.52	–	–	–
2200	45.16	19.36	3.23	29.03	–	3.23	–	–



*a*

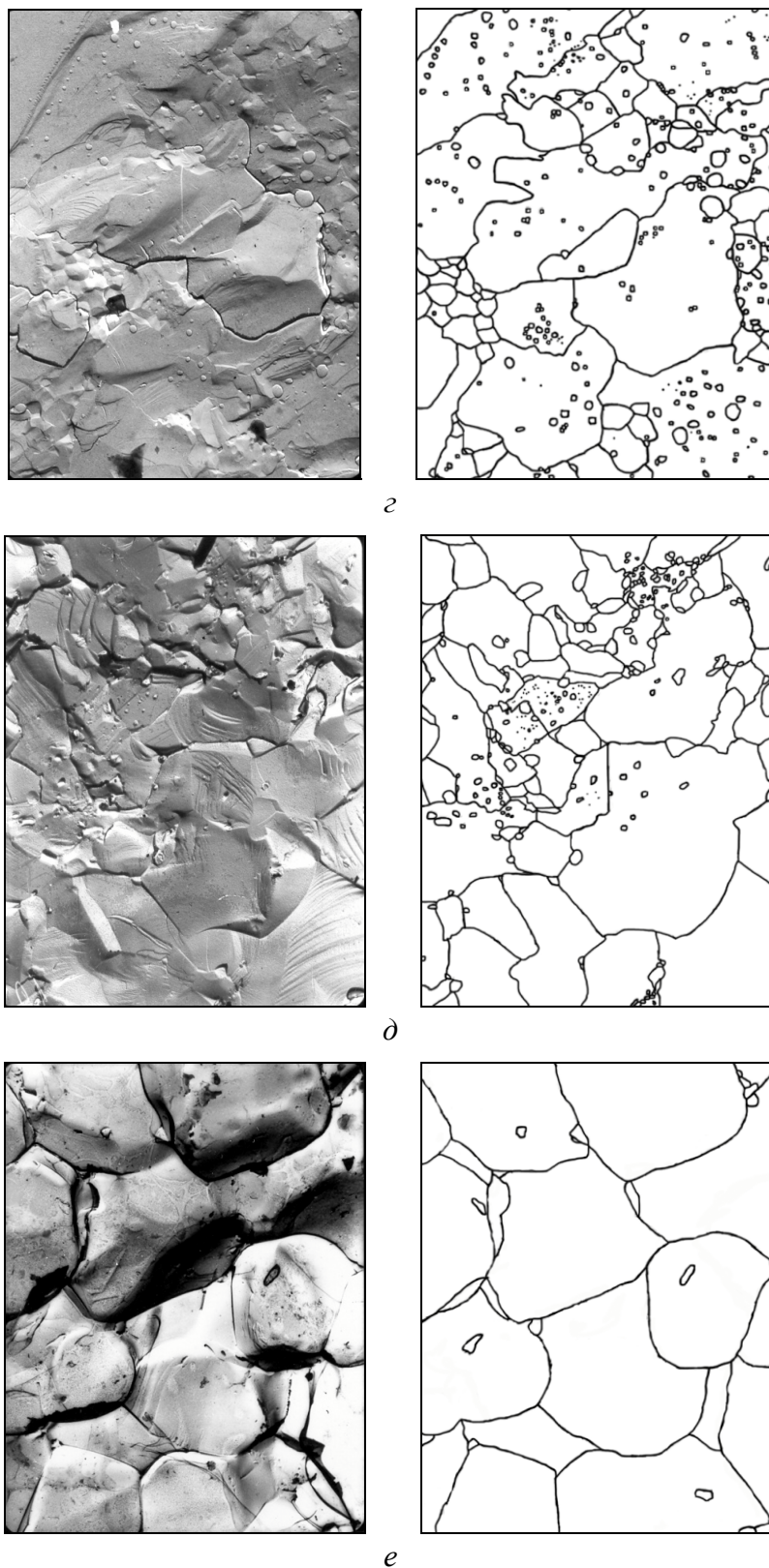


*б*

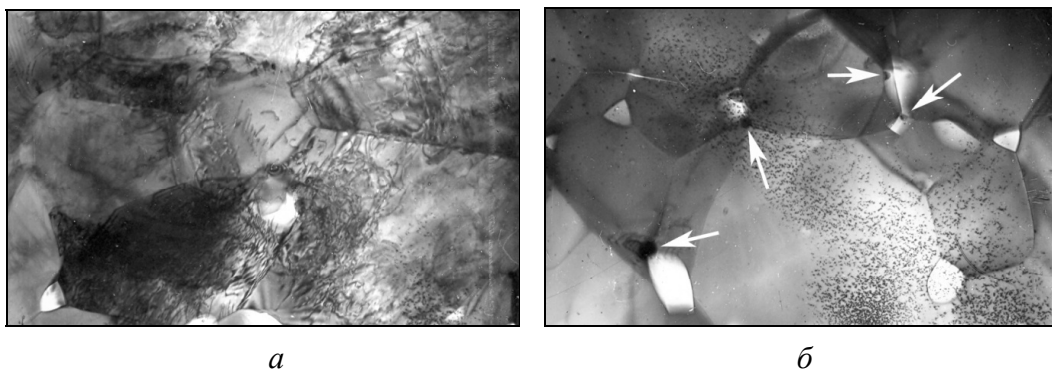


*в*

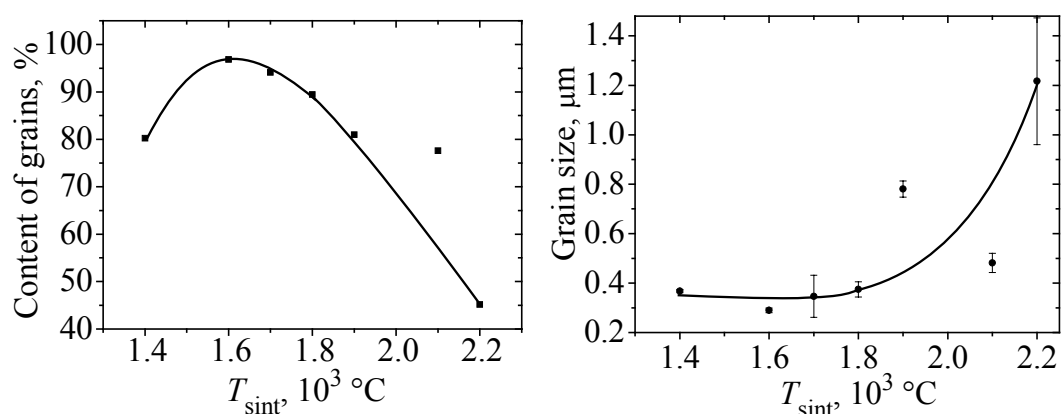




**Рис. 4.** Микроструктура образцов нитрида алюминия, спеченных при давлении 4 GPa и температурах, °C: *a* – 1400,  $\times 8500$ ; *б* – 1600,  $\times 5400$ ; *в* – 1800,  $\times 8500$ ; *г* – 1900,  $\times 10000$ ; *д* – 2100,  $\times 8500$ ; *е* – 2200,  $\times 8500$



**Рис. 5.** Типичные области микроструктуры (изображение на просвет) образцов нитрида алюминия, спеченных при давлении 4 GPa и температуре 2100°C в течение 60 s;  $\times 19000$



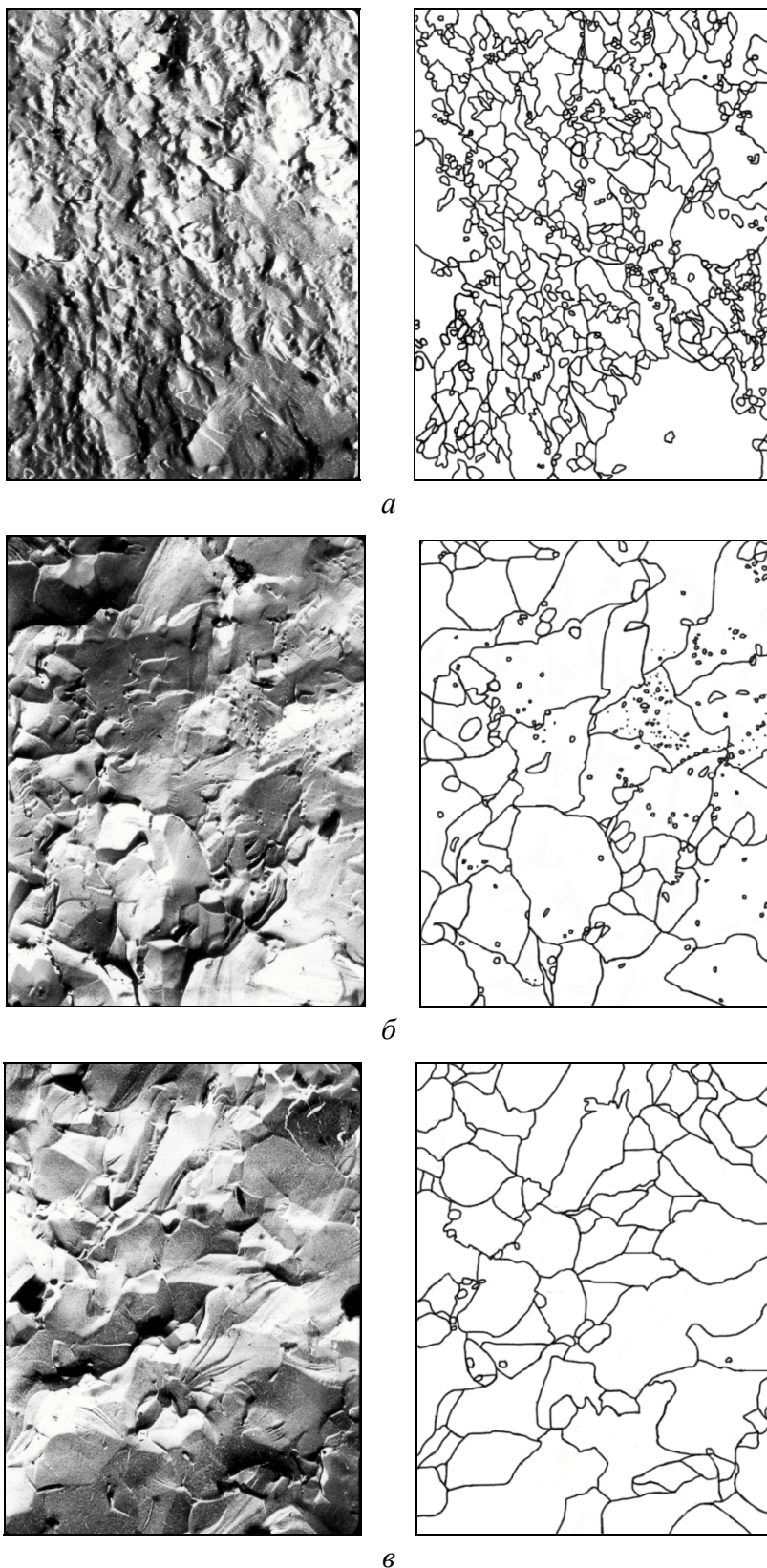
**Рис. 6.** Зависимость содержания зерен с размером до 0.5  $\mu\text{m}$  в образцах AlN от температуры спекания под давлением 4 GPa

**Рис. 7.** Зависимость среднего размера зерен в образцах AlN от температуры спекания под давлением 4 GPa

Как видно из рис. 2,б и 6, размер зерен в образцах оказывает существенное влияние на ширину дифракционных линий нитрида алюминия: увеличение содержания зерен с размером до 0.5  $\mu\text{m}$  в спеченных образцах сопровождается ростом уровня микронапряжений. В образцах, полученных при температуре спекания выше 1600°C, средний размер зерен увеличивается до 1.2  $\mu\text{m}$  с ростом температуры (рис. 7, таблица), а уровень микронапряжений уменьшается до значений, характерных для исходного порошка AlN.

Учитывая характер изменения плотности спеченных образцов с увеличением температуры спекания и уширения дифракционных линий нитрида алюминия (см. рис. 2,б), а также изменения среднего размера зерен (рис. 7), можно утверждать, что повышение теплопроводности образцов (см. рис. 4) связано в основном с уменьшением их пористости, увеличением размеров зерен вследствие рекристаллизации и понижением уровня микронапряжений до уровня исходного порошка и даже ниже (см. рис. 2,б). Уменьшение теплопроводности при увеличении температуры спекания до 2200°C может быть обусловлено понижением плотности образцов и частичной диссоциацией AlN.





**Рис. 8.** Микроструктура образцов нитрида алюминия, спеченных при температуре 1900°C и давлении 4 GPa в течение 30 s (*a*), 120 s (*б*) и 180 s (*в*);  $\times 8500$

Исследования микроструктуры полученных образцов AlN показали, что структурные изменения зависят не только от температуры спекания, но и от его продолжительности (рис. 8). С увеличением времени спекания от 30 до 180 с при температуре 1900°C и давлении 4 GPa в результате рекристаллизации средний размер зерен в образцах растет с 0.53 до 0.89  $\mu\text{m}$ , а значения их плотности ( $\sim 3.24\text{--}3.25 \text{ g/cm}^3$ ) и теплопроводности ( $\sim 185 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ) остаются постоянными независимо от времени спекания.

Таким образом, высокие значения микротвердости и теплопроводности образцов поликристаллического нитрида алюминия в значительной степени определяются режимами термобарической обработки, обеспечивающими высокую плотность и необходимую микроструктуру, в формировании которой определяющую роль играют процессы деформации и рекристаллизации.

### Заключение

Исследовано влияние параметров термобарической обработки на микроструктуру, плотность, микротвердость и теплопроводность образцов нитрида алюминия, спеченных при давлениях 2.5 и 4 GPa в диапазоне температур 1300–2200°C без использования активирующих добавок.

Установлен немонотонный характер их изменения от температуры спекания. Процессы деформации и рекристаллизации играют определяющую роль в формировании плотной микроструктуры и свойств образцов нитрида алюминия в условиях высоких давлений и температур. Величина давления оказывает значительное влияние на степень уплотнения и уровень дефектности спеченного материала.

Наиболее высокая относительная плотность 99.7% достигнута у образцов нитрида алюминия, спеченных при давлении 4 GPa и температурах 1800–2100°C. При этом увеличение микротвердости образцов до максимального значения  $\sim 20 \text{ GPa}$  с повышением температуры спекания до 1800°C связывается с уплотнением порошка нитрида алюминия, а ее снижение при более высоких температурах спекания – с ростом зерна в процессе рекристаллизации и уменьшением степени дефектности материала. Образцы с максимальной твердостью имеют плотную высокодисперсную зеренную структуру, в которой содержание зерен размером менее 0.5  $\mu\text{m}$  составляет около 90%.

С увеличением температуры спекания от 1400 до 2100°C при давлении 4 GPa теплопроводность образцов нитрида алюминия монотонно возрастает до максимального значения 180–190  $\text{W/(m}\cdot\text{K)}$ . Это связано в основном с увеличением их плотности и среднего размера зерна вследствие рекристаллизации, а также со снижением уровня микронапряжений до уровня исходного порошка.

1. Т.Я. Косолапова, Т.В. Андреева, Т.С. Бартницкая, Г.Г. Гнесин, Неметаллические тугоплавкие соединения, Металлургия, Москва (1985).
2. С.Н. Иванов, П.А. Попов, Г.В. Егоров, А.А. Сидоров, Б.И. Корнев, Л.М. Жукова, В.П. Рябов, ФТТ **39**, 93 (1997).
3. U. Fumio, AlN sintered polycrystal, Yokohama National University, Japan (2000).
4. С.Н. Иванов, Л.М. Жукова, Я.М. Соифер, Е.Н. Хазанов, А.В. Таранов, Неорганические материалы **36**, 611 (2000).
5. И.П. Фесенко, Сверхтвердые материалы № 2, 15 (2001).
6. Shoichi Kume, Masaki Yasuoka, Sang-Kee Lee, Akinori Kan, Hirotaka Ogawa, Koji Watari, Journal of the European Ceramic Society **27**, 2967 (2007).
7. Xueli Du, Mingli Qin, Akhtar Farid, Islam S. Humail, Xuanhui Qu, Mater. Sci. Eng. **A460–461**, 471 (2007).
8. Lu Zhong-Yuan, Teng Yuan-Cheng, Liao Qi-Long, Li Dan, Yang Bin-Wei, Lu Wei-Yuan, Journal of materials science: materials in electronics **16**, 483 (2005).
9. X.L. Li, H.A. Ma, Y.J. Zheng, Y. Liu, G.H. Zuo, W.Q. Liu, J.G. Li, X. Jia, Journal of Alloys and Compounds **463**, 412 (2008).
10. Li Xiao-Lei, Wang Li-Ying, Chin. Phys. Lett. **29**, 050703 (2012).
11. A. Witek, M. Bockowski, A. Presz, M. Wroblewski, S. Krukowski, J. Mater. Sci. **33**, 3321 (1998).
12. X.L. Li, H.A. Ma, G.H. Zuo, W.Q. Liu, Y.J. Zheng, J.G. Li, S.S. Li, X. Jia, Scripta Materialia **56**, 1015 (2007).
13. LI Xiao-Lei, MA Hong-An, ZUO Gui-Hong, ZHENG You-Jin, LI Ji-Gang, JIA Xiao-Peng, Journal of Inorganic Materials **23**, № 1, 104 (2008).
14. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, С.С. Каснерик, А.В. Чуевский, А.И. Олехнович, в сб. науч. д.: Техника и технологии высоких давлений, Ураджай, Минск (1990), с. 126.
15. В.Б. Шипило, Т.В. Рапинчук, Н.А. Шишонок, Л.Л. Сухих, Т.С. Бартницкая, Д.С. Яковлева, Порошковая металлургия № 8, 62 (1993).
16. V.S. Urbanovich, in: Proceedings of the Joint XV AIRAPT&XXXIII EHPRG International Conference: High Pressure Science & Technology, World scientific publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (1995), p. 112.
17. Г.С. Олейник, М.А. Кузенкова, Н.В. Даниленко, И.П. Фесенко, И.П. Петруша, Сверхтвердые материалы № 1, 29 (2001).
18. Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко, В.Б. Шипило, Ю.И. Лежненко, ФТВД **6**, № 2, 80 (1996).
19. Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко, Процессы пластической деформации в керамиках, Препринт 97-№ 10, Киев (1997).
20. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, В.М. Кучинский, Весці АН Беларусі, Сер. фіз.-тэхн. навук № 1, 42 (1994).
21. А.с. №752299 МКІ G05F, Автоматический регулятор мощности электронагрева, Г.Г. Шкатуло, Бюлл. изобретений № 28, 1980.
22. О.А. Воронов, А.А. Кауров, А.В. Рахманина, Е.Н. Яковлев, Сверхтвердые материалы № 6, 14 (1987).
23. А.М. Мазуренко, А.В. Чуевский, В.С. Урбанович, Э.Б. Ракицкий, А.А. Леусенко, в сб. науч. докл.: Техника и технологии высоких давлений, Ураджай, Минск (1990), с. 176.

24. *V.S. Urbanovich*, in: *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology*, M.-I. Baraton, I.V. Uvarova (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2001), p. 169.
25. *А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, А.И. Олехнович*, *Сверхтвердые материалы* № 6, 27 (1989).
26. *Р.А. Андриевский, А.Г. Ланин, Г.А. Рымашевский*, *Прочность тугоплавких соединений*, Металлургия, Москва (1974).
27. *В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич*, *Теория рассеяния рентгеновских лучей*, Изд.-во Московского университета, Москва (1972).
28. *А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, А.И. Олехнович, А.В. Чуевский, С.С. Каснерик*, в сб.: *Техника и технологии высоких давлений*, Ураджай, Минск (1990), с. 139.
29. *M. Akaishi, O. Fukunaga, Y. Horie, D. Hoy, H. Kanda, H. Palmour, J.K. Whilfield*, in: *High Pressure Sci. and Technol. Proc. 9th AIRAPT Int. High Pressure Conf.*, Albany, N.Y., 24–29 July, 1983, Pt.3, New York e.a. (1984), p. 159.
30. *LI Xiao-Lei, WANG Hong-Liang, ZHANG Qin-Shan, WANG Li-Ying, LI Shang-Sheng, SU Tai-Chao*, *Journal of Inorganic Materials* **27**, 1313 (2012).
31. *А.Н. Пилянкевич, В.Ф. Бритун, Г.С. Олейник, М.А. Кузенкова*, *Порошковая металлургия* № 3, 38 (1991).

*V.S. Urbanovich, N.V. Shipilo, M.V. Shestel*

## THE EFFECT OF HIGH PRESSURES AND HIGH TEMPERATURES ON THE PROPERTIES OF ALUMINUM NITRIDE

The effect of conditions of thermobaric treatment on the density, the microhardness and the thermal conductivity of the ceramic samples of AlN has been studied as well as the relationship of these characteristics with the microstructure. The properties of the polycrystalline aluminum nitride obtained by sintering of the micropowder at the pressures of 2.5 and 4 GPa in the temperature range 1300–2200°C without activating additives are investigated. Non-monotonic character of the change depending on sintering temperature has been fixed. The highest relative density of 99.7% has been achieved in the samples of the aluminum nitride sintered at a pressure of 4 GPa and the temperatures of 1800–2100°C. The samples sintered at 1800°C have the maximal hardness of 20 GPa and a highly dense structure with a fine grain size, wherein the content of grains smaller than 0.5  $\mu\text{m}$  is about 90%. The maximum values of the thermal conductivity of 180–190 W/(m·K) of the samples have been obtained at higher sintering temperatures of 1900–2100°C. This fact is associated mainly with a high density, an increase in the average grain size due to recrystallization and a reduction of the microstress level down to the level of the initial powder.

**Keywords:** aluminum nitride, thermobaric treatment, high pressures and high temperatures, microstructure, density, microhardness, thermal conductivity

**Fig. 1.** Electron microscope image of particles of the AlN powder obtained by furnace synthesis

**Fig. 2.** The sintering temperature dependence of density  $\rho$ , microhardness  $H_V$ , and the broadening  $\Delta W$  of lines 203 and 302 of AlN at the pressures of 2.5 (a) and 4 GPa (b)

**Fig. 3.** The sintering temperature dependence of thermal conductivity of the aluminum nitride samples at the pressure of 4 GPa

**Fig. 4.** Microstructure of the aluminum nitride samples sintered at the pressure of 4 GPa and the temperatures, °C: *a* – 1400,  $\times 8500$ ; *b* – 1600,  $\times 5400$ ; *c* – 1800,  $\times 8500$ ; *d* – 1900,  $\times 10000$ ; *e* – 2100,  $\times 8500$ ; *f* – 2200,  $\times 8500$

**Fig. 5.** Typical areas of microstructure (TEM) of the aluminum nitride samples sintered at the pressure of 4 GPa and the temperature of 2100°C during 60 s;  $\times 19000$

**Fig. 6.** The sintering temperature dependence of content of grains with a size up to 0.5  $\mu\text{m}$  in the AlN samples at the pressure of 4 GPa

**Fig. 7.** The sintering temperature dependence of the average grain size in the AlN samples at the pressure of 4 GPa

**Fig. 8.** Microstructure of the aluminum nitride samples sintered at the temperature of 1900°C and the pressure of 4 GPa during 30 s (*a*), 120 s (*b*) and 180 s (*c*);  $\times 8500$

PACS: 62.20.–x

Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, Н.И. Даниленко, Н.М. Марченко,  
С.А. Фирстов

## СТРУКТУРНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РАВНОМЕРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ОБЛАСТИ НАНОЗЕРЕН

Статья поступила в редакцию 14 января 2015 года

*Проанализирована зависимость равномерной деформации от размера зерна в поликристаллических материалах. Установлено, что характер этой зависимости определяется структурной чувствительностью кривых деформационного упрочнения и при определенном соотношении параметров упрочнения равномерная деформация может увеличиваться при уменьшении размера зерна. Показано, что в материалах с деформационной наноструктурой повышенная склонность к локализации обусловлена деградацией упрочнения вследствие ориентации плоскостей скольжения вдоль направления деформации. Материалы, продеформированные методами интенсивной пластической деформации (ИПД), лишены этого недостатка, что делает их потенциально пригодными для реализации большой равномерной деформации в наноструктурном состоянии.*

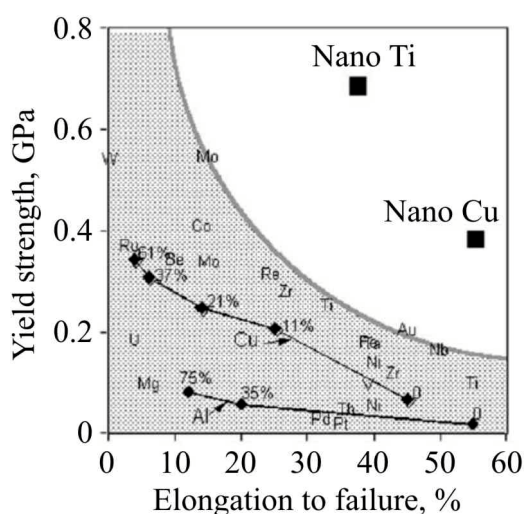
**Ключевые слова:** равномерная деформация, локализация, упрочнение, структурная чувствительность, нанозерна

*Проаналізовано залежність рівномірної деформації від розміру зерна в полікристалічних матеріалах. Встановлено, що характер цієї залежності визначається структурною чутливістю кривих деформаційного зміцнення і при певному співвідношенні параметрів зміцнення рівномірна деформація може збільшуватися при зменшенні розміру зерна. Показано, що в матеріалах з деформаційною наноструктурою підвищена схильність до локалізації обумовлена деградацією зміцнення через орієнтацію площин ковзання уздовж напрямку деформації. Матеріали, які продеформовано методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД), позбавлені цього недоліку, що робить їх потенційно придатними для реалізації великої рівномірної деформації в наноструктурному стані.*

**Ключові слова:** рівномірна деформація, локалізація, зміцнення, структурна чутливість, нанозерна

В последние годы активно дискутируется вопрос о возможности реализации большой равномерной деформации в наноматериалах деформационного происхождения. Основанием для такой дискуссии послужила работа Р.З. Валиева [1], в которой было показано, что в некоторых материалах (титан и медь), продеформированных методами ИПД, резко возрастает удлинение. Впоследст-

вии в работе [2] эти результаты были обобщены в виде схемы, представленной на рис. 1, из которой следует, что в ряде случаев обработка по схемам ИПД позволяет получить сочетание большого деформационного упрочнения и высокой пластичности (удлинения). И хотя эти результаты неоднократно воспроизводились многими авторами [3,4], возможность реализации данного эффекта остается дискуссионной. Специалисты в области структурной инженерии конструкционных материалов аргументируют свои сомнения проверенным годами тезисом, что с уменьшением размера зерна величина равномерной деформации должна понижаться. Разработчики деформационных технологий в качестве аргумента приводят хорошо известный факт, что в сильнодеформированных материалах стадия равномерной деформации практически отсутствует (не превышает 1–2%).



**Рис. 1.** Обобщенная зависимость предела текучести от относительного удлинения в деформированных материалах разных классов [2]

Цель работы: на основании анализа структурной чувствительности кривых деформационного упрочнения продемонстрировать принципиальную возможность реализации эффекта повышения пластичности при малых размерах зерен и показать, что материалы, получаемые методами ИПД, проявляют особое механическое поведение, которое позволяет реализовать данный эффект в наноструктурных состояниях деформационного происхождения.

В соответствии с теорией локализации величина деформации, которая соответствует началу шейкообразования, определяется из уравнения Консидера

$$d\sigma/de = \sigma, \quad (1)$$

где  $\sigma$  и  $e$  – соответственно истинное напряжение и истинная деформация. Значение величины равномерной деформации можно определить графически по точке пересечения кривых  $\sigma-e$  и  $d\sigma/de-e$ . Следовательно, для анализа влияния того или иного структурного параметра на величину равномерной деформации  $\varepsilon_{unif}$  достаточно проанализировать структурную чувствитель-

ность к этому параметру истинных кривых деформационного упрочнения. Данное положение в полной мере относится к зависимости равномерной деформации от размера зерна, которую можно проанализировать на основании информации о чувствительности к размеру зерна кривой деформационного упрочнения, построенной в координатах истинное напряжение–истинная деформация.

Для этого выделим три интервала деформации, где значение деформирующего напряжения и, как следствие, его структурная чувствительность обусловлены разными механизмами деформации. На начальной стадии пластической деформации происходит формирование физического предела текучести. Согласно представлениям, которые развиты в работах Холла и Петча [5,6], макроскопическая деформация в поликристалле происходит вследствие эстафетного механизма передачи скольжения от одного зерна к другому. Данный механизм активируется благодаря концентрации напряжения в голове дислокационного скопления и срабатывания источника Франке–Рида в соседнем зерне. Согласно этой модели размер зерна ограничивает длину плоского скопления дислокаций и соответственно возможную концентрацию напряжения в голове скопления. Структурная чувствительность предела текучести описывается уравнением

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

где  $\sigma_0$  – предел текучести монокристалла,  $k_y$  – коэффициент пропорциональности.

Вторая стадия соответствует интервалу деформаций, где реализуются дислокационные механизмы деформационного упрочнения. Структурная чувствительность деформирующего напряжения к размеру зерна определяется тем, что с уменьшением размера зерна резко увеличивается плотность дислокаций в отдельных зернах и растет сопротивление течению. Механизм влияния размера зерна на деформационное упрочнение детально рассмотрел Конрад в работе [7]. Он показал, что зависимость деформирующего напряжения от размера зерна при любой степени деформации формально подчиняется уравнению (2). Однако за пределом текучести структурная чувствительность напряжения течения определяется не эстафетным механизмом, а особенностями размножения дислокаций. При анализе автор исходил из аддитивности вкладов разных факторов в формирование напряжения течения, выделяя отдельным слагаемым деформационное упрочнение  $\sigma_{st}$ , которое описывается уравнением Тейлора:

$$\sigma_y = \sigma^* + \alpha G b \rho^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\sigma^*$  – вклад в напряжение течения других структурных факторов;  $\alpha$  – коэффициент, величина которого на разных стадиях разная;  $G$  – модуль сдвига;  $b$  – вектор Бюргерса;  $\rho$  – плотность дислокаций.



Соотношение (2) вытекает из уравнения (3), если при данной степени деформации плотность дислокаций в материале пропорциональна обратному диаметру зерна. Такая зависимость плотности дислокаций от величины зерна может быть получена, если считать, что размер зерна влияет главным образом на среднюю длину свободного пробега. Выражая деформацию сдвига в виде

$$e = \rho bs \quad (4)$$

(где  $\rho$  – плотность дислокаций;  $s$  – среднее расстояние, на которое перемещаются дислокации) и считая в первом приближении

$$s \approx Cd \quad (5)$$

(где  $C$  – постоянная), получаем искомую зависимость комбинацией уравнений (4) и (5):

$$\rho = \rho_0 + \frac{e}{bCd} \quad (6)$$

В данном случае  $\rho_0$  – начальная плотность дислокации. Подставляя значение  $\rho$  в уравнение (3), получаем

$$\sigma_y = \sigma^* + \alpha Gb \left( \rho_0 + \frac{e}{bCd} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Выделяя в уравнении (7) параметр  $\sigma_\mu$  (вклад в напряжение течения исходных дислокаций):

$$\sigma_y = \sigma^* + \sigma_\mu + \alpha G \left( \frac{b}{C} \right)^{1/3} e^{1/2} d^{-1/2}, \quad (8)$$

с учетом  $\sigma_0 = \sigma^* + \sigma_\mu$  приходим к уравнению, эквивалентному соотношению Холла–Петча, причем параметр  $k_y$  зависит от степени деформации:

$$k_y = \alpha G(b/C)^{1/2} e^{1/2} \quad (9)$$

Отметим, что для этой стадии характерен параболический закон упрочнения: напряжение деформационного упрочнения возрастает с увеличением деформации пропорционально  $e^{1/2}$ .

Третья стадия – стадия линейного упрочнения. На этой стадии деформация происходит по ротационному механизму. В области больших деформаций структурная чувствительность скорости упрочнения может быть связана с особой ролью границ в зарождении вблизи них ротационных дефектов, например дисклинаций по механизму, предложенному Перевезенцевым в работе [8]. Об особой роли границ свидетельствуют также данные работы Салищева с сотр. [9], где зафиксировано изменение разориентации в большеугловых границах при формировании вблизи них деформационных дефектов с большой разориентировкой.

Оба приведенных примера указывают на ведущую роль границ в зарождении дисклинационных дефектов. К сожалению, в рамках дисклинационной модели пока не существует строгого решения проблемы о структурной чувствительности упрочнения. Однако влияние размера зерна на скорость упрочнения на линейной стадии можно предсказать в рамках кинетической модели, которая используется для анализа закономерностей упрочнения при больших деформациях [10,11]. Связь между скоростью размножения дислокаций и скоростью упрочнения выражается в виде

$$\sigma \frac{d\sigma}{de} = \frac{(\alpha Gb)^2}{2} \frac{d\rho}{de}. \quad (10)$$

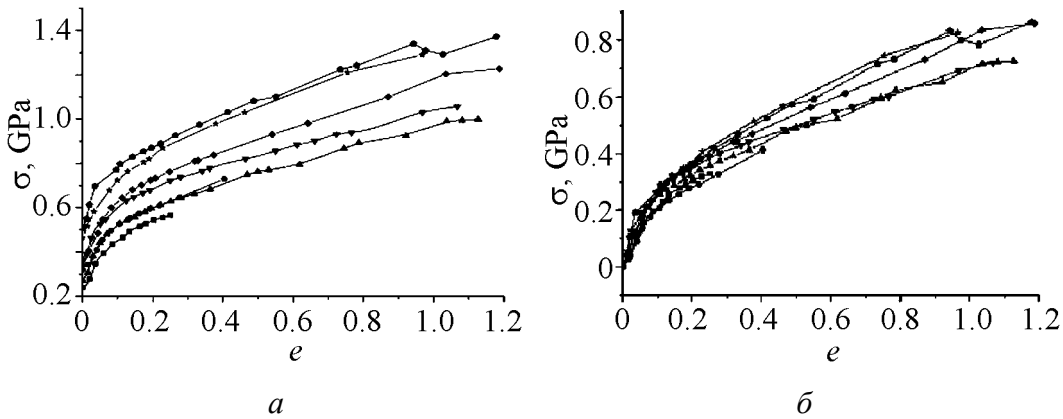
Кинетика размножения дислокаций подчиняется условию

$$\frac{d\rho}{de} = \frac{\beta}{bd} + k_f \rho^{1/2} - k_a \rho, \quad (11)$$

где  $k_f$  – коэффициент, который определяет интенсивность размножения дислокаций на дислокациях леса;  $k_a$  – коэффициент аннигиляции винтовых дислокаций.

Тогда с учетом уравнений (10) и (11) можно сделать вывод, что скорость деформационного упрочнения повышается с уменьшением размера зерна. Исследования влияния размера зерна на основной параметр кинетической теории – скорость упрочнения – целесообразно проводить в координатах  $d\sigma/de = f(d^{-1/2})$ .

Вопрос о структурной чувствительности кривой упрочнения экспериментально изучен нами в работе [12]. Для исследования был выбран малолегированный сплав молибдена ЦМ-6 – материал, в котором благодаря отсутствию фазовых превращений удастся изменять размер зерна в широких пределах путем отжига при разных температурах. Образцы отжигали в вакуумной печи при 1300–1700°C, размер зерна изменялся в диапазоне от 13 до 277  $\mu\text{m}$ . Отожженные образцы испытывали на одноосное растяжение с записью диаграмм нагружения, которые пересчитывали в координатах истинное напряжение–истинная деформация. В области равномерной деформации пересчет выполняли по известным формулам [13], позволяющим пересчитывать текущее изменение длины образца в изменение площади поперечного пересечения с учетом условия неизменности деформируемого объема. В области шейки текущую деформацию определяли с помощью фотографирования рабочей части образца и измерения на соответствующих микрофотографиях размеров шейки. Текущие значения размера поперечного пересечения в дальнейшем использовали для расчета истинного напряжения и истинной деформации. Полученные экспериментальные кривые деформационного упрочнения молибдена, отожженного при разных температурах, представлены на рис. 2,а.



**Рис. 2.** Кривые деформационного упрочнения молибдена, отожженного до разных размеров зерен  $d$ ,  $\mu\text{m}$ : ■ – 277, ● – 148, ▲ – 70, ▼ – 46, ◆ – 26, ★ – 16, ▲ – 13; *a* – в координатах  $\sigma$ – $e$ , *б* – в координатах  $\sigma_{\text{st}}$ – $e$

Анализ экспериментальных данных показал, что на первой стадии деформации в соответствии с моделью Холла–Петча зависимость предела текучести от размера зерна описывается уравнением

$$100 + 0.95d^{-1/2}. \quad (12)$$

На второй стадии для анализа структурной чувствительности параметров деформационного упрочнения, следуя Конраду [7], из величины истинного деформирующего напряжения были вычтены структурные факторы, не связанные с размножением дислокаций:  $\sigma_{\text{st}} = \sigma - \sigma_{02}$ . Зависимость напряжения деформационного упрочнения  $\sigma_{\text{st}}$  от степени деформации представлена на рис. 2,б. Видно, что с уменьшением размера зерна деформационное упрочнение усиливается, при этом для всех степеней деформации структурная чувствительность деформационного упрочнения аппроксимируется зависимостью, подобной уравнению (1):

$$\sigma_{\text{st}} = \sigma_{0e} + k_{ye}d^{-1/2}, \quad (13)$$

где индекс « $e$ » указывает на чувствительность параметров, которые входят в данное уравнение, к степени деформаций. Экспериментальная зависимость параметра  $\sigma_{0e}$  от степени деформации экстраполируется параболой  $\sigma_{0e} = 550e^{1/2}$ . Эта зависимость характеризует кривую деформационного упрочнения материала с бесконечно большим размером зерна ( $d^{-1/2} \rightarrow 0$ ).

Согласно теории Конрада (уравнение (9)) между параметрами  $k_{ye}$  и  $e^{1/2}$  существует линейная связь. Приведенные экспериментальные зависимости позволяют определить численные значения коэффициентов пропорциональности между  $k_{ye}$  и  $e^{1/2}$ . График зависимости  $k_y = f(e^{1/2})$  представлен на рис. 3. Он имеет два интервала, в пределах которых зависимость носит линейный характер, и третий интервал, где линейный закон нарушается. Границы между интервалами соответствуют границам структурных состояний в молиб-

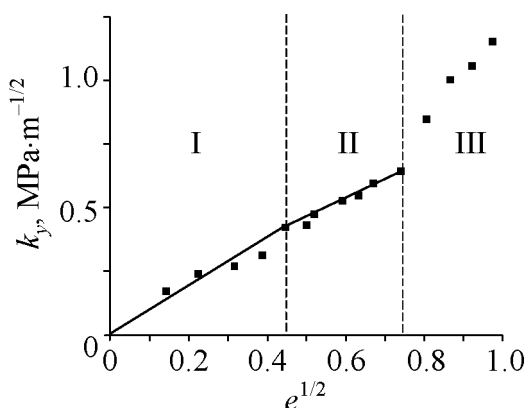


Рис. 3. Зависимость коэффициента  $k_y$  от степени деформации в координатах  $k_y-e^{1/2}$

дене. Переход от первого участка ко второму происходит при деформациях, соответствующих переходу от структур леса дислокаций к слабоориентированным ячейкам, а от второго к третьему – при деформациях, соответствующих переходу от слабоориентированных ячеек к разориентированным. Для первых двух участков характерен трансляционный механизм деформации и параболическое упрочнение, для третьего – ротационный механизм деформации и линейное упрочнение.

Изменение угла наклона при переходе от первого ко второму участку связано с изменением коэффициента  $\alpha$  в уравнении Тейлора. Структурная чувствительность деформационного упрочнения для первого участка описывается выражением

$$\sigma_{st} = 550e^{1/2} + 1.02e^{1/2}d^{-1/2}, \quad (14a)$$

для второго участка – кривой упрочнения

$$\sigma_{st} = 550e^{1/2} + \left[ 0.45 + 0.75(e^{1/2} - 0.43) \right] d^{-1/2}. \quad (14б)$$

Наличие двух участков принципиально для физической трактовки полученных результатов, однако с учетом незначительного изменения параметра  $\alpha$  для упрощения аппроксимации экспериментальных данных оба участка объединены единой зависимостью

$$\sigma_{st} = 550e^{1/2} + 0.9e^{1/2}d^{-1/2}. \quad (14в)$$

Тогда, учитывая напряжение на пределе текучести, структурную чувствительность деформирующего напряжения на первых двух стадиях выразим в виде

$$\sigma = 100 + 0.95d^{-1/2} + 550e^{1/2} + 0.9e^{1/2}d^{-1/2}. \quad (15)$$

В этом уравнении первое слагаемое характеризует напряжение трения решетки, второе согласно модели Холла–Петча – способность границ к реализации эстафетного механизма передачи скольжения, третье – определяет закон параболического упрочнения в материале с бесконечно большим размером зерна и, наконец, четвертое – характеризует структурную чувствительность деформирующего напряжения на параболической стадии упрочнения.

Анализ структурной чувствительности скорости упрочнения на третьей стадии показал, что зависимость между скоростью упрочнения и обратным размером зерна близка к линейной (рис. 4). Это подтверждает целесообразность

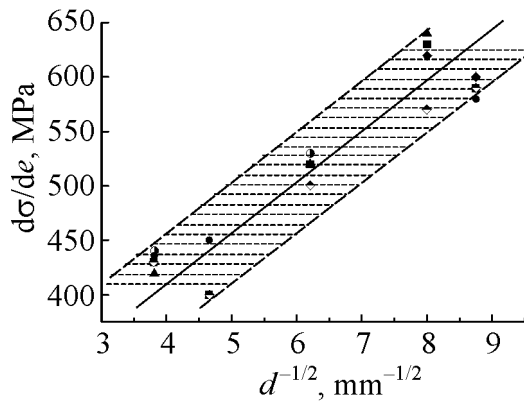


Рис. 4. Зависимость скорости упрочнения от размера зерна, измеренной при разных макродеформациях, %: ▲ – 40, ◆ – 45, ● – 55, ■ – 65, ○ – 75, ◇ – 80

использования кинетической дислокационной модели для описания законов упрочнения на данной стадии. Коэффициент, который характеризует влияние размера зерна на скорость упрочнения, может быть взят из аппроксимации зависимости

$$d\sigma/de = 200 + 1.58d^{-1/2}. \quad (16)$$

Для того чтобы согласовать параболическую и линейную части кривой деформационного упрочнения, примем во внимание, что переход от одной стадии к другой происходит при деформации, для которой выполняется условие равенства скоростей упрочнения на параболической и линейной стадиях. Чтобы определить эту деформацию, возьмем производную от уравнения (15) по деформации и приравняем ее к уравнению (16):

$$(225 + 0.45d^{-1/2})e^{1/2} = 200 + 1.58d^{-1/2}, \quad (17)$$

откуда

$$e_{II-III} = \left( 225 + 0.45d^{-1/2} / 200 + 1.58d^{-1/2} \right)^2. \quad (18)$$

Подставляя значения  $e_{II-III}$  в уравнение (15), можно рассчитать напряжение  $\sigma_{II-III}$ , которое соответствует переходу от второй к третьей стадии для разных размеров зерен. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таким образом, уравнения (15) и (16) определяют структурную чувствительность деформирующего напряжения на разных стадиях деформационного упрочнения. Уравнение (18) согласовывает процессы упрочнения на второй и третьей стадиях, что позволяет получить единую зависимость деформационного упрочнения.

Ввиду отсутствия масштабных ограничений относительно рассмотренных механизмов деформации в широком диапазоне размеров зерен полученные экспериментальные зависимости были экстраполированы на малые и большие размеры, что дало возможность построить теоретические кривые упрочнения для широкого диапазона размеров зерен. Обработка результатов с помощью компьютерных программ позволила определить параметры упрочнения и проанализировать их структурную чувствительность. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Таблица 1

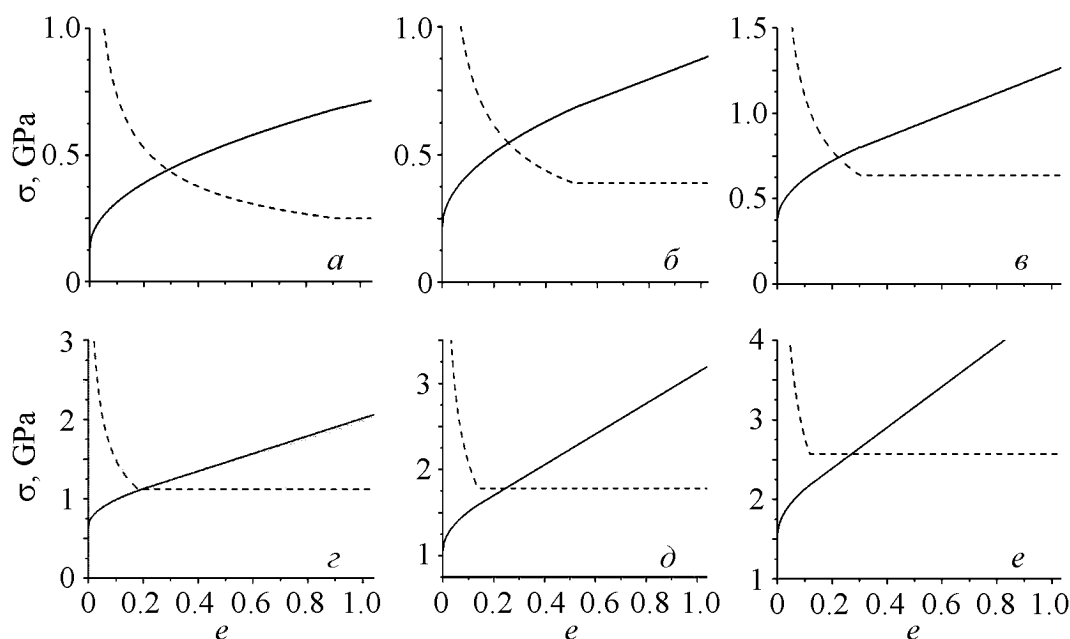
Рассчитанные значения параметров упрочнения для разных размеров зерен

$d, 10^{-6} \text{ m}$	$d^{-1/2}, \text{ m}^{-1/2}$	$(e_{\text{II-III}})^{1/2}$	$e_{\text{II-III}}$	$\sigma_{\text{II-III}}$	$d\sigma/de$	$\varepsilon_{\text{unif}}, \%$
				MPa		
$\infty$	0	1.12	1.06	685	200	30.8
1000	31.6	0.916147	0.957156	683.6771	249.928	29
70	119	0.515345	0.717875	684.7659	388.02	26
46	147	0.453674	0.673553	699.2152	432.26	25
26	196	0.377614	0.614503	732.5751	509.68	24
13	277	0.300669	0.548333	801.4325	637.66	22.5
5	447	0.221116	0.470229	972.4494	906.26	20.5
3	577	0.19007	0.43597	1114.332	1111.66	20
2	707	0.17007	0.412396	1260.875	1317.06	22
1	1000	0.143803	0.379213	1599.86	1780	25
0.225	1500	0.122636	0.350195	2190.37	2570	28

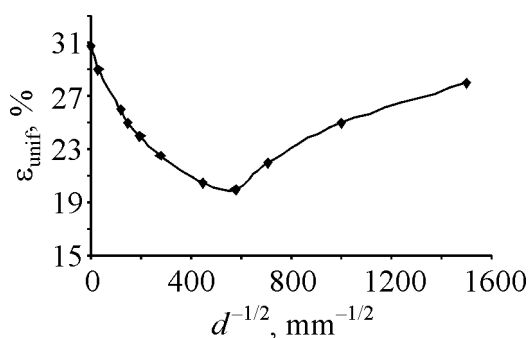
Для расчета величины равномерной деформации и ее зависимости от размера зерна воспользуемся представлениями Консидера, согласно которым равномерная деформация алгебраически определяется уравнением (1), а геометрически – точкой пересечения кривой деформационного упрочнения и ее производной. Алгоритм расчета равномерной деформации для любого размера зерна сводится к определению кривой упрочнения, получению производной от нее и нахождению точки пересечения этих двух зависимостей. На графике рис. 5 приведены расчетные зависимости кривых упрочнения и их производных для разных размеров зерен. Точка пересечения соответствует значению равномерной деформации для экспериментальных и теоретических зависимостей.

Построенные по предложенному алгоритму зависимости равномерной деформации от размера зерна (рис. 6) демонстрируют принципиальную возможность роста этой величины в образцах с малым размером зерна. Расчеты показывают, что при определенных соотношениях между упрочнением на пределе текучести и коэффициентом линейного упрочнения при больших степенях деформации значения равномерной деформации могут существенно увеличиваться при уменьшении размера зерна. Положение точки пересечения зависит от выражений, характеризующих структурную чувствительность упрочнения на стадии формирования предела текучести, которая описывается уравнением Холла–Петча, и на стадии развитой пластической деформации, где она определяется из уравнения Конрада.

Как видно из приведенных графиков, при достаточно большом размере зерна точка пересечения находится на участке, где параболическая зависимость (кривая упрочнения) пересекается с гиперболой (производная) (рис. 5, а–г). В этом случае уменьшение размера зерна ведет к понижению равномерной деформации. При малых размерах зерен момент шейкообразования



**Рис. 5.** Определение значения равномерной деформации графическим методом для разных размеров зерен  $d$ ,  $\mu\text{m}$ : а – 76, б – 46, в – 16, г – 5, д – 1, е – 0.25



**Рис. 6.** Структурная чувствительность равномерной деформации в широком диапазоне размеров зерен

отвечает точке пересечения линейной зависимости (кривая упрочнения) и постоянной величины (производная) (рис. 5, д, е). В этом случае значение равномерной деформации существенно возрастает с уменьшением размера зерна.

Таким образом, увеличение равномерной деформации с уменьшением размера зерна в наноструктурированных материалах может рассматриваться как достаточно вероятное явление. Наличие или отсутствие этого эффекта в значительной мере связано с разной структурной чувствительностью параметров упрочнения на различных участках кривой упрочнения. Анализ уравнения (15) свидетельствует о том, что значение деформирующего напряжения зависит от всех четырех слагаемых, тогда как значение производной – только от двух последних членов. Поэтому соотношение между параметрами, характеризующими структурную чувствительность упрочнения на стадиях деформационного упрочнения и при формировании предела текучести, может существенно повлиять на общий результат.

Еще одним фактором, влияющим на структурную чувствительность равномерной деформации, является характер кривой деформационного упроч-

нения. Как следует из результатов эксперимента, увеличение равномерной деформации происходит в том интервале размеров зерен, где точка пересечения, соответствующая реализации условия Консидера, перемещается с параболического на линейный участок. Согласно теории Моисеева–Трефилова показатель параболического упрочнения в уравнении Конрада  $n = 1/2$  характерен только для материалов с ОЦК-решеткой, тогда как для других типов решеток этот параметр увеличивается, приближаясь к 1 с уменьшением энергии дефектов упаковки материалов. В соответствии с результатами работы [14] данный параметр для меди и титана равен соответственно 0.96 и 0.92. Это значительно повышает вероятность получения большой равномерной деформации именно в сплавах на основе указанных металлов. Согласно данным Валиева [2] и других авторов [3,4] именно эти материалы демонстрируют аномально высокую деформацию в наноструктурном состоянии, полученном методом ИПД.

К сожалению, кроме физических явлений, способствующих увеличению равномерной деформации в наноструктурированных материалах, существуют факторы, ограничивающие эти возможности. В большинстве они имеют не физическую, а технологическую природу. Неоспоримым является факт, что пластическая деформация – наиболее эффективный метод получения трехмерных изделий с наноструктурой. Такая структура наблюдается в шейке образца, испытанного на одноосное растяжение, или в изделиях, продеформированных прокаткой, ковкой, волочением и т.п. Наличие нанозерен оказывает позитивное влияние на повышение прочности, однако структурная и кристаллографическая анизотропия, проявляющаяся в постепенном выстраивании плоскостей легкого скольжения в направлении пластического деформирования, ведет к снижению склонности к упрочнению при увеличении деформации и не позволяет реализовать высокие значения упрочнения при больших деформациях. К тому же наследственная текстура проявляется в образцах со сверхмелким зерном, полученным путем отжига при температурах, соответствующих ранним стадиям рекристаллизации.

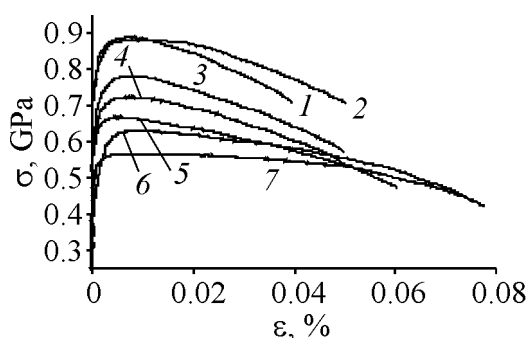
При анализе закономерностей шейкообразования в предварительно деформированном материале будем исходить из известного постулата механики деформирования о совпадении деформирующего напряжения в материале в момент его разгрузки и после повторного нагружения. Если последнее происходит после малой предшествующей деформации  $\varepsilon < \varepsilon_{unif}$ , условие Консидера (уравнение (1)) не выполняется ( $\sigma < d\sigma/d\varepsilon$ ), тогда  $\varepsilon_{def} = \varepsilon_{unif} - \varepsilon_1$ . В случае, когда предшествующая деформация большая ( $\varepsilon > \varepsilon_{unif}$ ), выполняется соотношение  $\sigma > d\sigma/d\varepsilon$ , и процесс шейкообразования должен начинаться практически сразу. В этом случае наличие незначительной ( $\sim 1\%$ ) равномерной деформации связано с необходимостью реновации источников Франка–Рида. Подобным образом ведут себя прутки, ленты, листы и другие изделия, которые продеформированы по технологиям холодной деформации. Некоторые отличия в механическом поведении материалов этих клас-



сов связаны с анизотропией кристаллографической и дислокационной субструктуры, которая возникает при формоизменении изделий, продеформированных по указанным технологиям.

Для изучения влияния величины предварительной деформации на склонность к локализации рассмотрим действие этого фактора на формирование истинной кривой упрочнения и ее производной. Исходные образцы стали 20Х деформировали прокаткой при комнатной температуре от разной начальной толщины до одинакового конечного размера листа 4.5 mm. Логарифмическую деформацию прокатанных образцов определяли по формуле  $e_{pr} = h_0/h_f$  (где  $h_0$  и  $h_f$  – соответственно начальная и конечная высота образца). Для исследованных структурных состояний она достигала значений  $e_{pr}$ : 1 – 1.51, 2 – 1.21, 3 – 0.82, 4 – 0.43, 5 – 0.28, 6 – 0.20, 7 – 0.1. Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине «Сeramtest» с автоматической регистрацией результатов испытаний. Эксперименты на одноосное растяжение выполняли на стандартных цилиндрических образцах диаметром 3 mm. Направление растяжения совпадало с направлением прокатки.

На рис. 7 приведены условные диаграммы нагружения образцов стали 20Х, продеформированных на одноосное растяжение. По этим диаграммам рассчитаны стандартные механические характеристики:  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_{ult}$  – соответственно пределы текучести и прочности;  $\psi$  – относительное сужение, %;  $\epsilon_{unif}$  и  $\epsilon_{el}$  – соответственно равномерное и общее удлинение. Кроме того, в момент разрушения определены истинное разрушающее напряжение  $\sigma_{fr}$  и истинная деформация до разрушения  $e_{fr}$ . Результаты испытаний представлены в табл. 2.



**Рис. 7.** Условные диаграммы растяжения образцов стали 20Х, прокатанных до степеней деформации  $e_{pr}$ : 1 – 1.51, 2 – 1.21, 3 – 0.82, 4 – 0.43, 5 – 0.28, 6 – 0.20, 7 – 0.1

Таблица 2

**Механические свойства деформированных образцов стали 20Х**

№ п/п	$e_{pr}$	$\sigma_{02}$	$\sigma_{ult}$	$\sigma_{fr}$	$e_{fr}$	$\psi$	$\epsilon_{unif}$	$\epsilon_{el}$
		MPa				%		
1	1.51	849	886	1066.6	0.41	32.8	0.826	3.95
2	1.21	835	880	1108.4	0.45	36.1	1.044	5
3	0.82	734	780	1053.9	0.61	46.7	0.922	4.95
4	0.43	690	721	1030.8	0.64	48.4	0.883	4.98
5	0.28	651	666	1067.2	0.81	55.9	0.6707	6
6	0.2	592	628	1078.6	0.91	59.6	1.149	7.5
7	0.1	552	564	983.9	0.85	57.7	1.286	7.7

Диаграммы имеют два коротких участка интенсивного и слабого упрочнения с выходом нагрузки на насыщение. В связи с этим в материале реализуется малая равномерная деформация. Ее величина уменьшается на ранних стадиях пластической деформации с  $\varepsilon_{\text{unif}} = 1.2\%$  при  $e_{\text{pr}} = 0.1$  до  $\varepsilon_{\text{unif}} = 0.6\%$  при  $e_{\text{pr}} = 0.28$ , а потом растет и стабилизирует свое значение на уровне  $\varepsilon_{\text{unif}} \sim 1.0\%$  при больших степенях деформации (табл. 2).

Такой же характер изменения параметра  $\varepsilon_{\text{unif}}$  от степени предшествующей деформации был обнаружен нами ранее на титане [15]. Отмеченное механическое поведение связано с особенностями реновации источников дислокаций на стадии микропластичности. При трансляционном механизме деформации увеличение количества дефектов ускоряет упрочнение на участке микропластичности, тогда как при необходимости включения ротационной моды деформации требуется дополнительная стадия микродеформации с меньшим коэффициентом упрочнения, когда происходит адаптация к дисклинационным механизмам начальных стадий повторной деформации. Именно поэтому для исследованной стали и для титана характерно уменьшение равномерной деформации в образцах с хаотической и слаборазориентированной ячеистой структурой, но в образцах с разориентированной наноструктурой значение равномерной деформации увеличивается.

Для более детального исследования процесса шейкообразования этого класса материалов необходимо проанализировать чувствительность истинных кривых упрочнения и их производных к степени предварительной деформации. К сожалению, при одноосном растяжении образование шейки начинается при очень малых деформациях, а шейка в сечении имеет форму эллипса, что усложняет проведение прецизионного сравнительного анализа параметров упрочнения даже с использованием методов фотометрирования.

Поэтому для анализа кривых упрочнения предварительно деформированных материалов нами предложен новый подход, основанный на испытаниях образцов на одноосное сжатие. При изучении механического поведения деформированных образцов эта схема испытаний имеет бесспорные преимущества по сравнению с одноосным растяжением. При выполнении самых простых требований к образцам на сжатие (параллельность торцевых граней и использование допустимых соотношений между шириной  $b$  и высотой  $h$  образца:  $b/h = 1.5\text{--}2$ ) удастся получить корректные значения параметров упрочнения в диапазоне истинных деформаций  $e = 0\text{--}0.3$ , что приблизительно на порядок больше, чем при растяжении. К тому же, используя образцы правильной прямоугольной формы малых размеров ( $4.5 \times 4.5 \times 7$  mm), можно проводить сравнительный анализ механического поведения предварительно деформированного материала в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Эксперименты на сжатие выполняли на образцах стали 20Х, продеформированных прокаткой до разных степеней деформации. Параметры упрочнения оп-

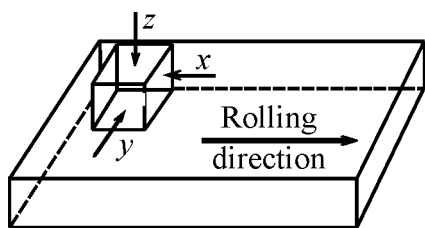


Рис. 8. Схема расположения образцов для испытания на сжатие

ределяли в трех взаимно перпендикулярных направлениях  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , связанных с направлением прокатки, как показано на схеме рис. 8.

Обработка первичных диаграмм деформирования позволила получить истинные кривые упрочнения  $\sigma$ – $e$  для образцов, продеформированных до разных степеней деформации, которые приведены на рис. 9 для трех направлений.

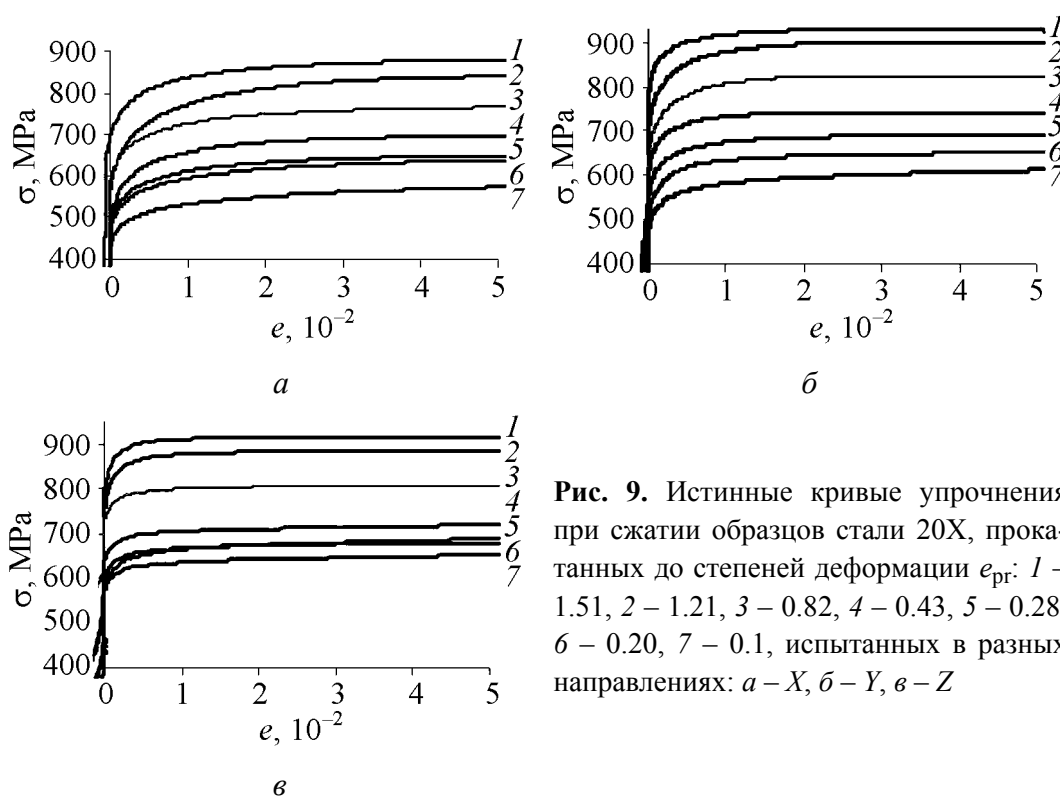
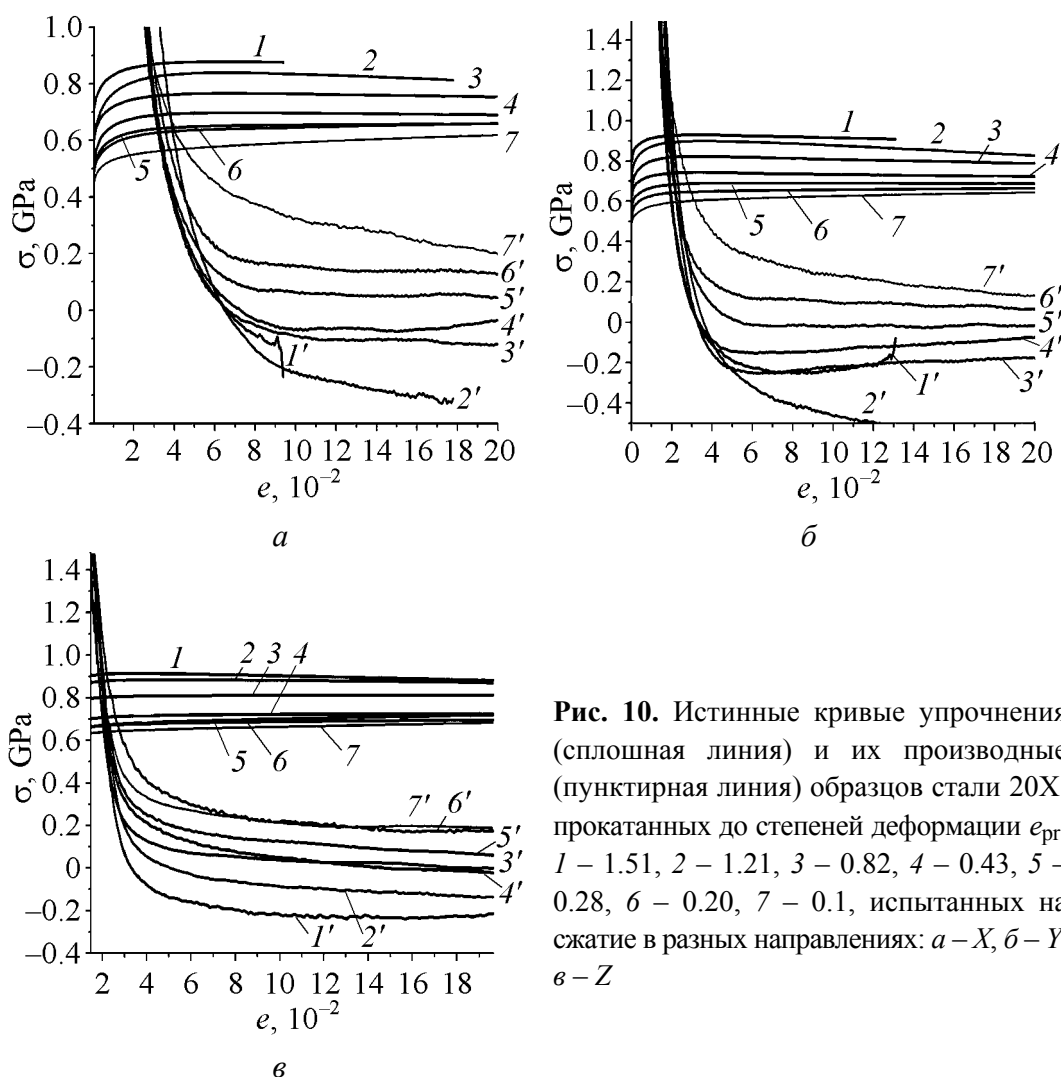


Рис. 9. Истинные кривые упрочнения при сжатии образцов стали 20Х, прокатанных до степеней деформации  $e_{pr}$ : 1 – 1.51, 2 – 1.21, 3 – 0.82, 4 – 0.43, 5 – 0.28, 6 – 0.20, 7 – 0.1, испытанных в разных направлениях: а –  $X$ , б –  $Y$ , в –  $Z$

Сравнительный анализ диаграмм нагружения указывает на то, что независимо от степени предварительной деформации все образцы, продеформированные в направлении  $Z$ , упрочняются быстрее и достигают напряжения насыщения при меньшей деформации, чем образцы, которые сжаты в других направлениях, а образцы, которые продеформированы в направлении  $Y$ , в свою очередь, упрочняются значительно быстрее, чем в направлении  $X$ .

Последующая перестройка этих кривых в координатах  $d\sigma/de$ – $e$  позволяет определить скорость упрочнения материала при заданной степени предшествующей деформации. Точка пересечения этих кривых согласно условию Консидера (уравнение (1)) соответствует деформации, при которой в условиях растяжения происходит локализация деформации. Значения напряжения и деформации, соответствующие этой точке для каждого структурного состояния, находили по экспериментальным кривым, представленным на рис. 10.

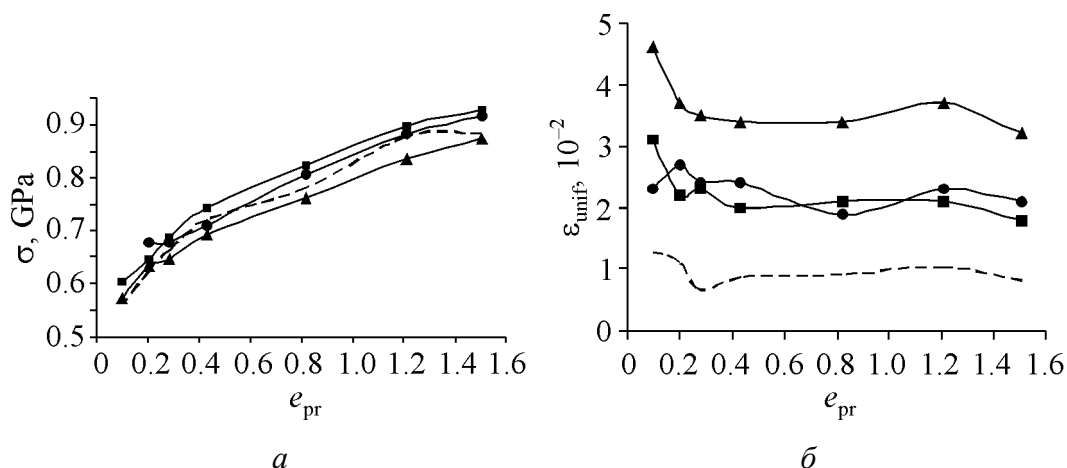


**Рис. 10.** Истинные кривые упрочнения (сплошная линия) и их производные (пунктирная линия) образцов стали 20Х, прокатанных до степеней деформации  $e_{\text{пр}}$ : 1 – 1.51, 2 – 1.21, 3 – 0.82, 4 – 0.43, 5 – 0.28, 6 – 0.20, 7 – 0.1, испытанных на сжатие в разных направлениях: а – X, б – Y, в – Z

Зависимости этих характеристик от величины предшествующей деформации показаны соответственно на рис. 11, а и б.

Поскольку в терминах одноосного растяжения такое напряжение соответствует истинному напряжению на пределе прочности, а деформация – предельной равномерной деформации в момент начала шейкообразования, на рисунках дополнительно приведены зависимости этих характеристик от предшествующей деформации, полученные в условиях одноосного растяжения. Результаты показывают практическое совпадение значений напряжения при растяжении и сжатии (рис. 11, а), что свидетельствует об отсутствии SD-эффекта (разницы напряжений при растяжении и сжатии) при изменении знака нагрузки.

Из данных, представленных на рис. 11, б, видно, что характер влияния предварительной деформации на склонность к локализации, определенный из экспериментов на одноосное растяжение и одноосное сжатие, практически идентичен, однако абсолютные значения деформации, соответствующие условию Консидера, при сжатии оказываются существенно выше, чем при растяжении.

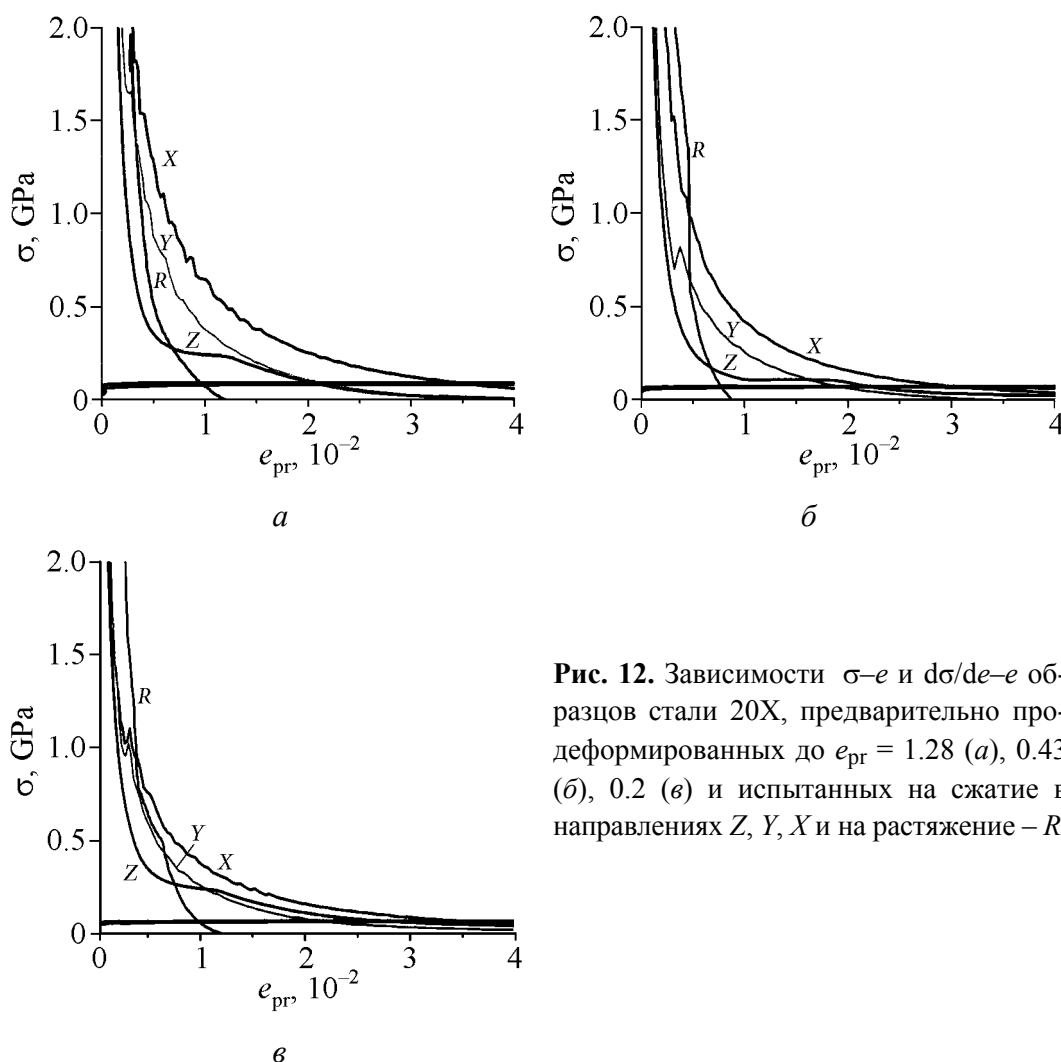


**Рис. 11.** Влияние предшествующей деформации на значение напряжения (*a*) и деформации (*б*) в точке пересечения кривых  $\sigma$ – $e$  и  $d\sigma/de$ – $e$ : — – сжатие в направлениях  $X$  ( $\blacktriangle$ ),  $Z$  ( $\bullet$ ),  $Y$  ( $\blacksquare$ ); ---- – растяжение

При этом величина деформации в направлении  $X$  существенно больше, чем в направлениях  $Z$  и  $Y$ , для которых значения практически совпадают. Полученный результат несколько неожиданный, поскольку более быстрое изменение скорости упрочнения в образцах, продеформированных на сжатие в направлении  $Z$ , предполагает, что эти образцы должны раньше достигнуть условия локализации.

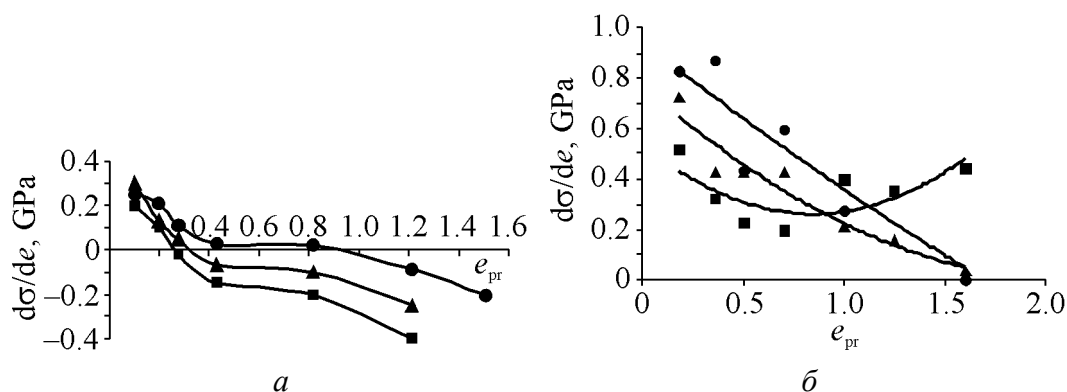
Для выяснения причин обнаруженного эффекта было проведено сравнение поведения кривых упрочнения и их производных вблизи точки, где выполняется условие Консидера. Анализировалось три образца, один из которых продеформирован до малой степени деформации ( $e_{pr} = 0.2$ ), второй – до средней (0.48) и третий – до большой (1.28). Результаты сравнения приведены на рис. 12, *a, б* и *в* соответственно. На каждом графике представлены кривые упрочнения и их производные для трех направлений сжатия и для растяжения. Наблюдается одинаковое поведение зависимостей  $d\sigma/de$ – $e$  для всех образцов. На начальных стадиях деформации быстрее всего приближаются к точке локализации образцы, которые сжаты в направлении  $Z$ , затем – образцы, сжатые в направлении  $Y$ , и медленнее всего – в направлении  $X$ , а также образцы, подвергнутые растяжению.

Однако при приближении к точке локализации скорость изменения упрочнения в направлении  $Z$  резко уменьшается, что может свидетельствовать об изменении механизма деформации вблизи этой точки. В двух других направлениях замедление гораздо меньше. В этом смысле наиболее интересно поведение образца, который испытан на растяжение. При приближении к точке локализации он не демонстрирует замедление и первым пересекает кривую упрочнения. Таким образом, вблизи точки локализации проявляются различия в поведении кривых упрочнения, полученных при испытании деформированных образцов на одноосное растяжение и сжатие. Следует отметить сходство поведения кривых упрочнения вблизи точки локализации для образцов, продеформированных до разных степеней деформации, что свидетельствует об общем характере обнаруженных явлений.



**Рис. 12.** Зависимости  $\sigma$ – $e$  и  $d\sigma/de$ – $e$  образцов стали 20X, предварительно продеформированных до  $e_{pr} = 1.28$  (а), 0.43 (б), 0.2 (в) и испытанных на сжатие в направлениях Z, Y, X и на растяжение – R

Из данных, представленных на рис. 10, следует, что все исследованные образцы демонстрируют стадию линейного упрочнения. Скорость упрочнения становится постоянной примерно с 5% деформации на сжатие. Коэффициент линейного упрочнения при всех деформациях и во всех направлениях демонстрирует низкие значения. Его зависимости от степени деформации для образцов стали 20X, испытанных на сжатие в трех направлениях, приведены на рис. 13,а. Наблюдается уменьшение коэффициента  $\theta$  с увеличением степени предварительной деформации. Подобный эффект был обнаружен нами ранее [15] при исследовании влияния степени деформации на деформационное упрочнение прокатанного титана (рис. 13,б). Однако, если в случае титана величина коэффициента линейного упрочнения лишь приближается к нулевому значению, то для стали 20X в сильнодеформированных состояниях коэффициент демонстрирует отрицательные значения. Поскольку для существования такого эффекта нет физических ограничений, можно считать его наличие особенностью механического поведения исследованной стали.

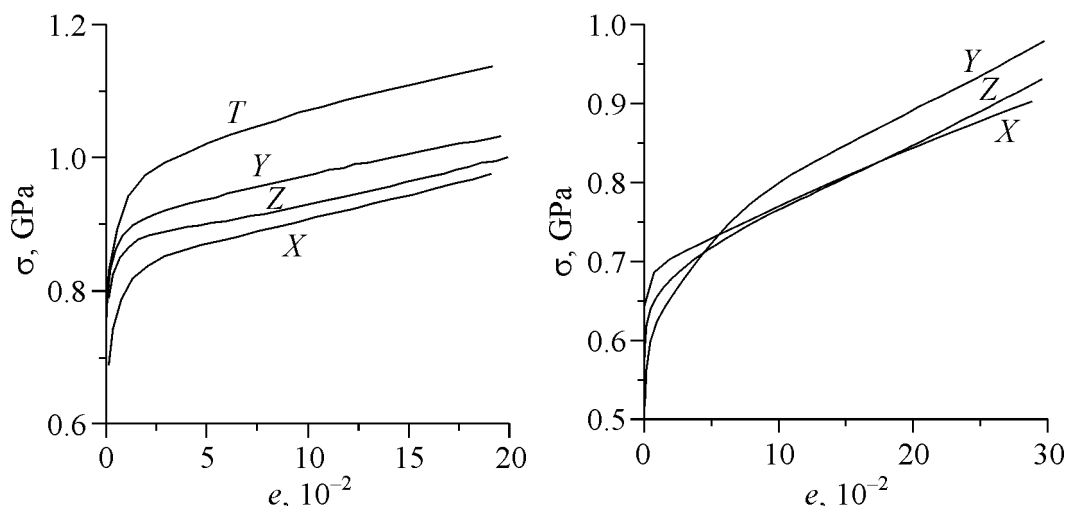


**Рис. 13.** Зависимости коэффициентов линейного упрочнения от степени деформации для образцов стали 20Х (а) и технического чистого титана [15] (б), испытанных на сжатие в направлениях Х (▲), Z (●), Y (■)

Как отмечалось ранее [16], уменьшение склонности к упрочнению в сильнодеформированных состояниях связано с перестройками кристаллической решетки при деформации и с ориентацией плоскостей скольжения в направлении, наиболее благоприятном для условий прокатки. Следствием этого являются невыполнение условия Консидера и повышенная склонность к локализации большинства деформированных материалов.

Использование современных схем ИПД позволяет устранить указанные недостатки. В основе этих схем лежит реализация условий сдвиговой деформации, которые позволяют создавать большие деформации без изменения макроскопических размеров образца. В работе [17] нами были приведены результаты испытаний образцов титана после равноканального углового прессования (РКУП). Деформирование проводили по методике, описанной в работах [17,18]. Деформируемые образцы имели прямоугольную форму ( $14 \times 14 \times 150$  mm), которая сохранялась после каждого прохода. Температура деформации составляла  $350^\circ\text{C}$ , прессование было проведено в 6 проходов. После деформации из заготовки вырезали образцы для испытания на сжатие в трех плоскостях, привязанных к плоскостям прямоугольного образца по аналогии с рис. 8, а также в плоскости, параллельной плоскости легкого сдвига при последнем прессовании (она расположена под углом  $45^\circ$  к плоскости основы образца и обозначена  $T$ ). Кривые упрочнения (рис. 14) для трех взаимно перпендикулярных направлений практически не отличаются, а для плоскости легкого сдвига значения упрочнения приблизительно на 100 МПа выше.

Все образцы демонстрируют очень высокий (700–800 МПа) коэффициент линейного упрочнения, который по абсолютному значению близок к пределу текучести материала. Отметим, что метод РКУП позволяет варьировать направление деформации, а следовательно, и плоскость максимального сдвига может изменяться после каждого прохода. Это позволяет не только сохранять макроскопические размеры образца, но и создавать структуру с равноосными нанозернами и значительно уменьшать кристаллографическую анизотропию.



**Рис. 14.** Кривые истинное напряжение–истинная деформация РКУП титана, испытанного на сжатие

**Рис. 15.** Кривые упрочнения титана, продеформированного винтовой экструзией и испытанного на сжатие в разных плоскостях

В этом смысле интересно сопоставить полученные данные с результатами исследования деформированных образцов титана, полученных другим методом ИПД – винтовой экструзией. Метод разработан украинскими учеными в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины [19]. Он позволяет на образцах прямоугольной формы ( $30 \times 50 \times 90$  mm) получать за несколько проходов большие сдвиговые деформации, практически не изменяя их исходные размеры. В отличие от предыдущего случая при таком методе ИПД сложнее варьировать направление деформации после каждого прохода. Брусек титанового сплава ВТ-1-0 деформировали методом винтовой экструзии по схеме: 4 прохода при  $400^\circ\text{C}$  + 1 проход при  $20^\circ\text{C}$ .

После экструзии из деформированного материала изготовлены образцы для одноосного растяжения и одноосного сжатия. Образцы на сжатие испытывали в трех взаимно перпендикулярных направлениях: самая узкая грань – в направлении  $Z$ , более широкая – в направлении  $X$ , самая широкая – в направлении  $Y$ . Кривые упрочнения для сжатия при комнатной температуре приведены на рис. 15. Абсолютные значения предела текучести  $\sigma_{02}$  по оси  $X$  составили 630 МПа, по оси  $Y$  – 520 МПа и по оси  $Z$  – 600 МПа. Угол наклона на линейной стадии упрочнения очень высокий – коэффициент линейного упрочнения во всех случаях находится в пределах 700–850 МПа.

Эти данные перестроены в координатах  $d\sigma/de$ – $e$ , и определены точки пересечения кривых упрочнения и их производных. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что условие локализации выполняется при больших степенях деформаций: для оси  $Z$  – при 17%, для  $Y$  – 14% и для  $X$  – 12%. После точки пересечения кривые упрочнения и их производные практически совпадают, что свидетельствует о малой склонности таких структурных состояний к локализации при больших деформациях.



На этих образцах исследована температурная зависимость стандартных механических характеристик и параметров упрочнения. Представляло интерес проанализировать и сопоставить значения предела текучести с параметрами линейного упрочнения материала при этих же температурах. При изучении температурной зависимости в интервале 20–500°C проводили испытания на сжатие вдоль оси  $X$ . Влияние температуры на предел текучести  $\sigma_{02}$  и коэффициента линейного упрочнения  $\theta$  при растяжении приведены в табл. 3. В этом случае величину  $\theta$  определяли по методике, описанной нами в работе [20], как угол наклона на истинной кривой упрочнения между истинным значением напряжения в момент шейкообразования и истинным разрушающим напряжением.

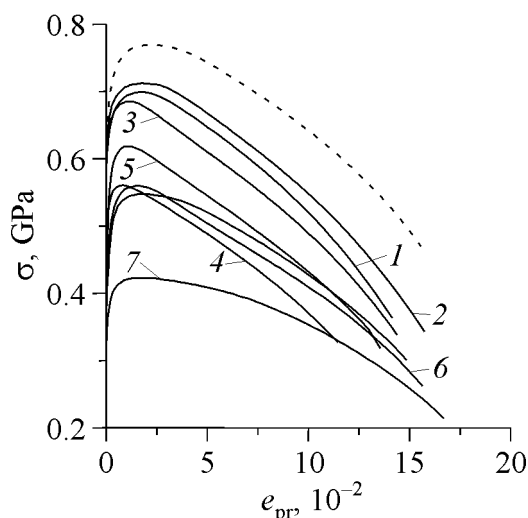
Таблица 3

**Влияние температуры на параметры упрочнения титана, деформированного винтовой экструзией, при сжатии и растяжении (МПа)**

Температура, °C	Сжатие		Растяжение	
	$\sigma_{02}$	$\theta$	$\sigma_{02}$	$\theta$
20	655	800	660	680
100	564	751	630	669
200	445	721	540	618
300	370	638	482	417
400	343	440	350	310
500	302	281	192	164

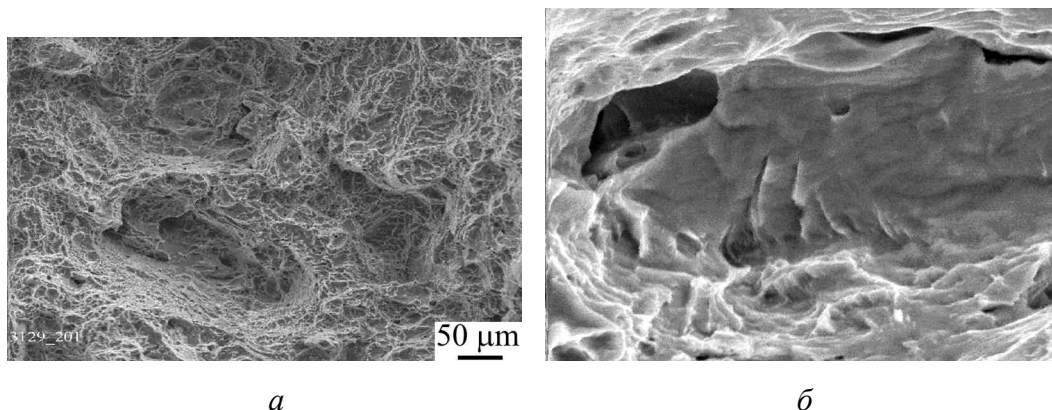
Испытания проводили на образцах, длинная ось которых располагалась вдоль оси  $Y$ . Это позволяло согласовать условия формоизменения в экспериментах на растяжение и сжатие. При растяжении значение коэффициента линейного упрочнения соизмеримо с величиной предела текучести. Это свидетельствует о том, что шейкообразование у таких образцов может начинаться при деформации, которая не на много больше, чем деформация на пределе текучести. С другой стороны, такие образцы должны очень медленно формировать шейку. Действительно, при всех температурах испытаний величина равномерной деформации не превышает 4%, а общая – не больше 10%. При этом сравнительный анализ условных диаграмм нагружения образцов, подвергнутых ИПД, и диаграмм образцов, прокатанных до разных степеней деформации (рис. 16), показывает, что процесс шейкообразования в образцах, подвергнутых, ИПД, происходит значительно медленнее. В момент разрушения истинное напряжение в шейке оказывается в 2 раза выше, чем у любого из прокатанных образцов.

Как и в случае прокатанных материалов (см. рис. 12), для материалов, полученных ИПД, несмотря на отсутствие SD-эффекта, значение деформации, удовлетворяющее условию Консидера, при сжатии значительно больше, чем при растяжении. Формально это обусловлено различным поведением производных  $d\sigma/de$  вблизи точки пластической неустойчивости (см. рис. 13,б).



**Рис. 16.** Номинальные кривые упрочнения деформированного титана, испытанного на растяжение: 7 —  $e_{\text{пр}} = 0.18$ , 6 — 0.35, 5 — 0.5, 4 — 0.8, 3 — 1.0, 2 — 1.25, 1 — 1.6; ---- — образец после ИПД

Физическая причина связана с наличием в сильнодеформированных материалах перенапряженных границ раздела, которые являются потенциальными источниками зарождения трещин и пор, ускоряющих процесс локализации при растяжении. Фрактограммы образцов, продеформированных винтовой экструзией, обнаруживают фрагменты ямочного излома с крупными порами (рис. 17,а). При большом увеличении наблюдаются фрагменты хрупкого разрушения вдоль границ раздела структурных элементов. (рис. 17,б).



**Рис. 17.** Поверхность разрушения титана, продеформированного винтовой экструзией: а — ямочный излом с крупными порами, б — фрагменты хрупкого разрушения вдоль границ раздела структурных элементов

Возможным путем преодоления этого нежелательного эффекта является использование концепции полезных примесей, предложенной нами в работе [21], согласно которой оптимальное микролегирование должно приводить к частичной релаксации напряжения на границах структурных элементов.

### Выводы

1. Структурная чувствительность равномерной деформации определяется чувствительностью к размеру зерна кривой деформационного упрочнения и

ее производной по деформации. Характер зависимости  $\varepsilon_{\text{unif}} = f(d)$  обуславливается структурной чувствительностью параметров упрочнения на разных стадиях деформации, и при определенных соотношениях между этими параметрами равномерная деформация может увеличиваться с уменьшением размера зерна.

2. В сильнодеформированных материалах, продеформированных по стандартным технологиям, проявляется снижение склонности к упрочнению, которое связано с перестройками кристаллической решетки при деформации и ориентацией плоскостей скольжения в направлении, наиболее благоприятном к условиям прокатки. Следствием этого являются невыполнение условия Консидера и повышенная склонность к локализации большинства деформированных материалов.

3. В материалах, продеформированных методами ИПД, деградация упрочнения не происходит. Эти материалы имеют высокий коэффициент линейного упрочнения, заметно превышающий предел текучести, что согласно критерию Консидера делает их пригодными для реализации большой равномерной деформации в наноструктурном состоянии.

4. Определенным препятствием к реализации этого потенциала может быть наличие перенапряженных внутренних границ, служащих источниками зарождений трещин и пор на стадии формирования шейки при одноосном растяжении. Это нежелательное явление можно преодолеть, используя принципы рационального легирования. Выходящие на границы полезные примеси позволяют частично релаксировать возникающие напряжения.

Работа выполнена в рамках договора 42-08-15 от 27.04.2015 г.

1. *Ruslan Z. Valiev*, Mater. Sci. Forum **426–432**, 237 (2003).
2. *Ruslan Z. Valiev, Terence G. Langdon*, Progress in Materials Science **51**, 881 (2006).
3. *Y.M. Wang, E. Ma*, Acta Mater. **52**, 1699 (2004).
4. *A. Vinogradov, T. Ishida, K. Kitagawa, V.I. Kopylov*, Acta Mater. **53**, 2181 (2005).
5. *E.O. Hall*, Proc. Phys. Soc. **64**, 747 (1951).
6. *N.J. Petch*, J. Iron Steel Inst. **174**, 25 (1953).
7. *Х. Конрад*, Сверхмелкое зерно в металлах, Металлургия, Москва (1973).
8. *G.V. Sarafanov, V.N. Perevezentsev*, Technical Physics Letters **31**, 936 (2005).
9. *G. Salishchev, S. Mironov, S. Zharebtsov, A. Belyakov*, Materials Characterization **61**, 732 (2010).
10. *U.F. Kocks, H. Mecking*, Progress in Materials Science **48**, 171 (2003).
11. *Г.А. Малыгин*, ФТТ **49**, 961 (2007).
12. *Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, В.А. Писаренко*, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ, Киев (2010), вып. 17, с. 29.
13. *Н.А. Шапошников*, Механические испытания металлов, Машгиз, Москва (1954).
14. *В.Ф. Мусеев*, Металлофиз. новейшие технол. **23**, 389 (2001).
15. *Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко*, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ, Киев (2009), вып. 16, с. 68.

16. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, Р.К. Иващенко, Ю.А. Перлович, А.П. Рачек, Н.И. Фрезе, Структура, текстура и механические свойства деформированных сплавов молибдена, Наукова думка, Киев (1983).
17. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Мальшиев, Процессы пластического структурообразования металлов, Навука і тэхніка, Минск (1994).
18. V.I. Kopylov, Proc. of NATO ARW, Moscow, Russia (1999), p. 23.
19. Y. Beygelzimmer, V. Varyukhin, D. Orlov, Proc. of the Second Internat. Symp., Los Alamos Nat. Lab. Edition (2002), p. 234.
20. Ю.Н. Подрезов, В.И. Даниленко, ФТВД **22**, № 4, 47 (2012).
21. С.О. Фіртсов, Т.Г. Рогуль, В.Л. Свєчніков, С.М. Дуб, Фіз.-хім. механіка матеріалів **42**, № 1, 113 (2006).

*Yu.N. Podrezov, V.I. Danilenko, N.I. Danilenko, C.A. Firstov, N.M. Marchenko*

## STRUCTURAL SENSITIVITY OF UNIFORM DEFORMATION IN NANOSTRUCTURAL MATERIALS

The grain size dependence of uniform strain in polycrystalline materials was analyzed. It was found that the nature of this relationship is determined by the structural sensitivity of the curves of hardening, and at a certain ratio of hardening parameters, the value of the uniform strain can increase with decreasing grain size. It is shown that the materials characterized by the deformation nanostructure tend to degradation hardening due to the orientation of the slip planes in the direction of deformation. The materials deformed by a severe plastic deformation (SPD) technique have not such weakness, that is why these materials are potentially useful for the realization of a large uniform deformation in the nanostructured state.

**Keywords:** elongation, localization, hardening, structural sensitivity, nanograins

**Fig. 1.** Generalized relative elongation dependence of the yield limit in deformed materials of different types [2]

**Fig. 2.** Deformation strengthening curves of molybdenum annealed to the varied grain size  $d$ ,  $\mu\text{m}$ :  $\blacksquare$  – 277,  $\bullet$  – 148,  $\blacktriangle$  – 70,  $\blacktriangledown$  – 46,  $\blacklozenge$  – 26,  $\star$  – 16,  $\blacktriangleup$  – 13;  $a$  – in  $\sigma$ – $\epsilon$  coordinates,  $\bar{\sigma}$  – in  $\sigma_{\text{st}}$ – $\epsilon$  coordinates

**Fig. 3.** Strain dependence of  $k_y$  in  $k_y$ – $\epsilon^{1/2}$  coordinates

**Fig. 4.** Grain size dependence of the strengthening rate measured at varied macro-strain, %:  $\blacktriangle$  – 40,  $\blacklozenge$  – 45,  $\bullet$  – 55,  $\blacksquare$  – 65,  $\bullet$  – 75,  $\blacklozenge$  – 80

**Fig. 5.** Graphical estimation of the uniform strain at varied grain size  $d$ ,  $\mu\text{m}$ :  $a$  – 76,  $\bar{\sigma}$  – 46,  $\epsilon$  – 16,  $\epsilon$  – 5,  $\bar{\sigma}$  – 1,  $\epsilon$  – 0.25

**Fig. 6.** Structural sensitivity of the uniform strain in a wide range of the grain size

**Fig. 7.** Conditional tension diagrams of the 20X steel samples rolled up to the strain  $\epsilon_{\text{pr}}$ : 1 – 1.51, 2 – 1.21, 3 – 0.82, 4 – 0.43, 5 – 0.28, 6 – 0.20, 7 – 0.1

**Fig. 8.** Scheme of the sample location in compression tests

**Fig. 9.** True strengthening curves under compression of the 20X steel samples rolled up to the varied strain  $e_{pr}$ : 1 – 1.51, 2 – 1.21, 3 – 0.82, 4 – 0.43, 5 – 0.28, 6 – 0.20, 7 – 0.1, tested in different directions:  $a - X$ ,  $b - Y$ ,  $c - Z$

**Fig. 10.** True strengthening curves (solid line) and the derivatives (dashed line) of the 20X steel samples rolled up to the varied strain  $e_{pr}$ : 1 – 1.51, 2 – 1.21, 3 – 0.82, 4 – 0.43, 5 – 0.28, 6 – 0.20, 7 – 0.1, exposed to the compression tests in different directions:  $a - X$ ,  $b - Y$ ,  $c - Z$

**Fig. 11.** Effect of the preceding deformation on the stress ( $a$ ) and strain ( $b$ ) in the crossing point of the curves  $\sigma-e$  and  $d\sigma/de-e$ : — – exposed to the compression tests in the direction of  $X$  ( $\blacktriangle$ ),  $Z$  ( $\bullet$ ),  $Y$  ( $\blacksquare$ ); ---- – tension

**Fig. 12.** The relations  $\sigma-e$  and  $d\sigma/de-e$  of the 20X steel samples pre-deformed up to  $e_{pr} = 1.28$  ( $a$ ), 0.43 ( $b$ ), 0.2 ( $c$ ) and exposed to the compression tests in the directions of  $Z$ ,  $Y$ ,  $X$  and to the tension tests –  $R$

**Fig. 13.** Strain dependences of the coefficients of the linear strengthening in the 20X steel samples ( $a$ ) and pure technical titanium [15] ( $b$ ) exposed to the compression tests  $X$  ( $\blacktriangle$ ),  $Z$  ( $\bullet$ ),  $Y$  ( $\blacksquare$ )

**Fig. 14.** True stress-true strain curves of ECAP of titanium in compression tests

**Fig. 15.** Strengthening curves of the twist extrusion deformed titanium in compression tests in varied planes

**Fig. 16.** Nominal curves of the deformed titanium tested by tension: 7 –  $e_{pr} = 0.18$ , 6 – 0.35, 5 – 0.5, 4 – 0.8, 3 – 1.0, 2 – 1.25, 1 – 1.6; ---- – the sample after SPD

**Fig. 17.** Fracture surface of the titanium deformed by the twist extrusion:  $a$  – pit fracture with large pores,  $b$  – fragments of brittle fracture along the interfaces of the structure elements

PACS: 62.20.Fe

Yan Beygelzimer

## EQUIVALENT STRAIN IN SIMPLE SHEAR OF METALS

Received January 22, 2015

*We show that simple shear and pure shear form two groups of transformations with different properties. The equivalent strain is viewed as an external control parameter of the deformation process at low homologous temperatures. The von Mises strain satisfies group-theoretic properties of both groups, supporting its use for measuring the equivalent strain. On the other hand, the Hencky strain does not satisfy the simple shear group properties, implying that it is not appropriate for measuring the equivalent strain in simple shear. The paper also proposes a hypothesis explaining the absence of metal hardening in large simple shear deformations. This hypothesis explains why excluding rotations as prescribed by the finite strain theory is not valid.*

**Keywords:** simple shear, severe plastic deformation, equivalent strain, ultrafine grained materials

*Показано, що простий і чистий зсуви утворюють дві групи перетворень з різними властивостями. Розглянуто еквівалентну деформацію як керуючий параметр процесу деформування. Показано, що деформація Von Mises задовольняє груповим властивостями і простого, і чистого зсуву, в той час як деформація Hencky не задовольняє груповим властивостям простого зсуву. На основі цього зроблено висновок про непридатність деформації Hencky в якості еквівалентної деформації простого зсуву. Висловлено й обґрунтовано гіпотезу про причину відсутності зміцнення металів при простому зсуві великої величини, яка пояснює, чому коректне (у рамках механіки кінцевих деформацій) виключення повороту, що відповідний кінцевому зсуву, призводить до невірної результату.*

**Ключові слова:** простий зсув, інтенсивна пластична деформація, еквівалентна деформація, ультрадрібнозернисті матеріали

### 1. Introduction

Fueled by advances in severe plastic deformation [1], there has been much recent discussion about computing the equivalent strain  $e$  in simple shear. Since the increment of equivalent strain can be defined via the increment of plastic work, the authors of [2–5] argue for using the von Mises strain

$$e_M = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}, \quad (1)$$

where  $\gamma$  is the shear strain. On the other hand, Onaka [6,7] argues that one must use the Hencky relation

$$e_H = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left[ \left( 1 + \frac{\gamma^2}{4} \right)^{1/2} + \frac{\gamma}{2} \right]. \quad (2)$$

The justification given by Onaka is the need to exclude rotations from the deformation-gradient tensor in large simple shear deformations.

There is another line of reasoning that has led some authors (see, e.g., [8]) to formula (2). Starting with Ludwik [9], it has been widely believed that the same value of  $e$  guarantees essentially the same level of hardening, regardless of the deformation mode. Seen in this light, the estimate (1) is unreasonably high if one compares the hardening achieved by simple shear and that achieved by other deformation modes (e.g., elongation).

In [10], the equivalent strain is defined as a measure of hardening. This definition gives an expression for the equivalent strain in simple shear predicting that  $e$  saturates at large values of  $\gamma$ . This saturation is in agreement with an empirically observed fact that, in large deformations caused by high pressure torsion, materials reach a stationary structure without hardening [11–13]. When viewed as a measure of hardening, the equivalent strain becomes a physical (instead of a geometric) parameter that depends on the material's properties.

Here we take a synergetics approach [14], viewing the equivalent strain as an external control parameter of the deformation process. Using group-theoretic properties of geometric transformations [15] and the principle of additivity, we show that the equivalent strain of simple shear must be linear in  $\gamma$ . This approach gives evidence in favor of using the von Mises strain for computing the equivalent strain in simple shear.

The paper also proposes a hypothesis explaining the absence of metal hardening in large deformations caused by simple shear. This hypothesis explains why excluding rotations as prescribed by the finite strain theory is not valid.

## 2. The von Mises strain and group theoretic properties of simple and pure shear

We view the equivalent strain as an external scalar control parameter determining the deformation process at low homologous temperatures. We will show that, for simple shear, such a control parameter must be a linear function in shear strain  $\gamma$ . For this, consider simple shear as a geometric transformation defined by relation

$$\mathbf{x} = \mathbf{S}\mathbf{X}, \quad (3)$$

where  $\mathbf{X}$  and  $\mathbf{x}$  are the initial and the final coordinates of a point, respectively; and

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

is the transformation operator.

It is easily verified that the set of all simple shear transformations along a fixed shear direction satisfies the four axioms of group theory [15]. Indeed, consider two consecutive transformations (4) with shear strains  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$  respectively:

$$\mathbf{S}_1 = \begin{bmatrix} 1 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \mathbf{S}(\gamma_1) \text{ and } \mathbf{S}_2 = \begin{bmatrix} 1 & \gamma_2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \mathbf{S}(\gamma_2). \quad (5)$$

It is clear that

$$\mathbf{S}_2 \mathbf{S}_1 = \begin{bmatrix} 1 & \gamma_2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma_1 + \gamma_2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \mathbf{S}(\gamma_1 + \gamma_2). \quad (6)$$

Thus a composition of two simple shear transformations along the same direction is a simple shear transformation along that direction, and the set defined by (4) satisfies the axiom of closure. Similarly, it is easy to see that (4) satisfies the associativity axiom,  $(\mathbf{S}_3(\mathbf{S}_2\mathbf{S}_1)) = (\mathbf{S}_3\mathbf{S}_2)\mathbf{S}_1$ , contains the identity element  $\mathbf{I} = \mathbf{S}(0)$ , and that for every transformation  $\mathbf{S}(\gamma)$  it contains the inverse  $\mathbf{S}^{-1}(\gamma) = \mathbf{S}(-\gamma)$  such that  $\mathbf{S}^{-1}(\gamma)\mathbf{S}(\gamma) = \mathbf{I}$ .

We will associate each transformation  $\mathbf{S}(\gamma)$  with the value of its characteristic control parameter, the equivalent strain  $e_s = e_s(\gamma)$ , where the subscript «s» stands for «simple shear». Consider two consecutive simple shear transformations  $\mathbf{S}(\gamma_1)$  and  $\mathbf{S}(\gamma_2)$  with corresponding equivalent strains

$$e_{s1} = e_s(\gamma_1) \text{ and } e_{s2} = e_s(\gamma_2). \quad (7)$$

It follows from (6) that the total shear is characterized by the equivalent strain

$$e_{s\Sigma} = e_s(\gamma_1 + \gamma_2). \quad (8)$$

On the other hand, the equivalent strain is additive [16]; this means that

$$e_{s\Sigma} = e_{s1} + e_{s2}. \quad (9)$$

Plugging in expressions (7) and (8), we get

$$e_s(\gamma_1) + e_s(\gamma_2) = e_s(\gamma_1 + \gamma_2). \quad (10)$$

A solution to this functional equation is a linear function (see, e.g., [17]):

$$e_s = C\gamma, \quad (11)$$

for some constant  $C$ .



To match the von Mises values at low equivalent strain [16],  $e_s(\gamma) = e_M = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}$  yielding  $C = \frac{1}{\sqrt{3}}$ . The derivation of relation (11) does not require  $\gamma$  to be small, and so  $e_s = \frac{1}{\sqrt{3}}\gamma$  is valid for any value of  $\gamma$ , agreeing with equation (1).

This linear dependence of the equivalent strain from  $\gamma$  follows from group-theoretic properties of simple shear and the additivity of the equivalent strain. A similar argument gives a logarithmic dependence in the case of constant-volume pure shear. Indeed, the transformation operator in this case has the form

$$\mathbf{P}(\lambda) = \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (12)$$

where  $\lambda$  is the relative elongation.

One can easily verify that the set of pure shear transformations forms a group whose elements satisfy the relation

$$\mathbf{P}(\lambda_2)\mathbf{P}(\lambda_1) = \mathbf{P}(\lambda_2\lambda_1). \quad (13)$$

Unlike the analogous relation for simple shear (6), it is nonlinear in the sense that the parameter of the total transformation is the product instead of the sum of the two components. It is this difference in group-theoretic properties of simple and pure shear that leads to a different dependence of the equivalent strain from  $\gamma$  in these processes.

It follows from relation (13) and the additivity property that the equivalent strain  $e_p$  (where  $p$  refers to «pure shear») satisfies equation

$$e_p(\lambda_1) + e_p(\lambda_2) = e_p(\lambda_1\lambda_2) \quad (14)$$

instead of equation (10) as in the case of simple shear.

A solution of this functional equation is the logarithm function (see, e.g., [17]):

$$e_p(\lambda) = K \ln \lambda, \quad (15)$$

where  $K$  is a constant.

This dependence of the equivalent strain on the relative elongation corresponds to an expression for the von Mises strain, which is determined by the following formula [16] in the case of pure shear

$$e_M(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \lambda. \quad (16)$$

In this case, the von Mises strain follows from group-theoretic properties and the additivity principle again.

### 3. Discussion

The previous section argued for using the von Mises strain in both pure and simple shear, without relying on any model of the material and without making any assumptions on the shear strain. Thus the von Mises strain can be used as a control parameter not only in the case of isotropic bodies where  $de_M$  defines the incremental work, but also in other settings – for example, in anisotropic bodies [16] or in the case of strain gradient plasticity [18].

Two questions arise in light of Section 2 and the discussion [2–8]:

1. Why does strain hardening in simple shear differ substantially from that in pure shear, for the same value of the von Mises strain, when the von Mises strain becomes sufficiently large?

2. Why does excluding rotations, as dictated by the finite strain theory, lead to a wrong result?

To answer these questions, we will first try to answer the contrapositive of question 1: a polycrystal specimen represents a system with multitudinous degrees of freedom. So why does a single scalar control parameter determine hardening and the average grain size (at relatively small equivalent strains and low homologous temperatures)? This is surprising, like other examples of simple behavior in complex systems, such as turbulent flows in liquids.

Kolmogorov [19] hypothesized the structural self-similarity of turbulent flows and its defining scaling laws. Barenblatt [20] gave other examples of simple behavior of complex systems related to their self-similarity. We believe that the answer to the contrapositive lies precisely in the self-similarity of metal structure evolution during deformation. Such self-similarity has been observed experimentally for sufficiently large strains (see, for example, [21]). It is also the self-similarity that is responsible for the power law

$$\sigma = f(e) \quad (17)$$

of the equivalent stress  $\sigma$  from the equivalent strain  $e$ , repeatedly confirmed in experiments (see, e.g., [16]). In other words, the stress-strain curve is an expression of scaling behavior, which is common to all self-similar processes according to [20].

We will show that  $f(e)$  is a power law during the self-similar stage of microstructure evolution. Consider three consecutive states of the system, specified by  $(e_1; \sigma_1)$ ,  $(e_2; \sigma_2)$ , and  $(e_3; \sigma_3)$ . Since the evolution of metal structure is self-similar, the estimate (17) is invariant with respect to the choice of unit for measuring  $e$ . Let us first choose  $e_1$  as the unit measure. Then  $f(e)$  must have the following form:

$$f(e) = \sigma_1 \varphi\left(\frac{e}{e_1}\right), \quad (18)$$

where  $\varphi(1) = 1$ .

For states  $(e_2; \sigma_2)$  and  $(e_3; \sigma_3)$ , according to (18), we get

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \varphi\left(\frac{e_2}{e_1}\right), \quad (19)$$

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_1} = \varphi\left(\frac{e_3}{e_1}\right), \quad (20)$$

If we choose  $e_2$  as our unit measure, a similar argument will lead to the following relation

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \varphi\left(\frac{e_3}{e_2}\right). \quad (21)$$

Multiplying (19) and (21) and comparing with (20), we get

$$\varphi\left(\frac{e_3}{e_1}\right) = \varphi\left(\frac{e_3}{e_2}\right) \varphi\left(\frac{e_2}{e_1}\right). \quad (22)$$

This implies that  $\varphi(x)$  satisfies the following equation

$$\varphi(x_1 x_2) = \varphi(x_1) \varphi(x_2), \quad (23)$$

A solution to such an equation is a power law (see, for example, [17]):

$$\varphi(x) = x^n, \quad (24)$$

where  $n$  is a parameter. Thus

$$\sigma = A e^n, \quad (25)$$

where  $A$  is a parameter.

Grain refinement can be viewed as recursive grain subdivision [22]. Kolmogorov [23] investigated a fairly general model of recursive particle subdivision, showing that self-similar structures emerged at a certain stage of this process, when the subdivision mechanism was constant and scale-invariant. Other research [21,24–26] showed the universality and scale-invariance of grain refinement during plastic deformation. This fact leads to the conclusion that as long as the deformation mechanism is unchanged, the metal structure will evolve in a self-similar manner, resulting in a universal power law stress-strain curve. Thus a deviation from this curve must be related to a change in the deformation mechanism.

Papers [10,27] make a case for a hypothesis that a certain percolation mechanism sets in during simple shear. This mechanism explains the lack of deformation hardening (question 1 above) and the formation of a stationary microstructure observed experimentally [11–13], as well as a number of other phenomena in large simple shear deformations [28].

We believe, the answer to question 2 is related to the same percolation mechanism. According to [27], this mechanism is of relaxation nature, periodically relieving internal stress via small rotations of grain clusters. This process allows the material to repair its structure. This way, the deformed material guarantees a stationary character of transformation (4) expressed using property (6). Large simple

shear deformations are realized as a sum of small independent steps, explaining the special character of rotations in this setting.

#### 4. Conclusion

Simple and pure shear deformations form two groups of geometric transformations with different properties. The von Mises strain satisfies group-theoretic properties of both simple and pure shear. The Hencky strain, on the other hand, does not satisfy the properties of the simple shear group. This brings evidence that the von Mises strain is the correct measure of the equivalent strain in simple shear.

Since the von Mises strain is justified using group-theoretic arguments, without replying on any model of the material, this points to the applicability of the von Mises strain as a control parameter not only in isotropic bodies but in other settings as well.

1. *R.Z. Valiev, I. Sabirov, A.P. Zhilyaev, and T.G. Langdon*, JOM: The Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society **64**, 1134 (2012).
2. *S.C. Shrivastava, J.J. Jonas, and G. Canova*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **30**, 75 (1982).
3. *J.J. Jonas, C. Ghosh, and S. Shrivastava*, Mater. Trans. **52**, 1748 (2011).
4. *S. Shrivastava, C. Ghosh, and J.J. Jonas*, Philosophical Magazine **92**, 779 (2012).
5. *J. Jonas, C. Ghosh, V. Basabe, and S. Shrivastava*, Philosophical Magazine **92**, 2313 (2012).
6. *S. Onaka*, Philosophical Magazine Letters **90**, 633 (2010).
7. *S. Onaka*, Philosophical Magazine **92**, 2264 (2012).
8. *I. Saunders and J. Nutting*, Met. Sci. **18**, 571 (1984).
9. *P. Ludwik*, Element der technologischen mechanik, Springer, Berlin (1909).
10. *Y. Beygelzimer, R.Z. Valiev, and V. Varyukhin*, Mater. Sci. Forum **667–669**, 97 (2011).
11. *R. Pippan, F. Wetscher, M. Hafok, A. Vorhauer, and I. Sabirov*, Advanced Engineering Materials **8**, 1046 (2006).
12. *R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, and A. Bachmaier*, Annual Review of Materials Research **40**, 319 (2010).
13. *A. Bachmaier, M. Hafok, R. Schuster, and R. Pippan*, Rev. Adv. Mater. Sci. **25**, 16 (2010).
14. *H. Haken*, Synergetics, an Introduction: Nonequilibrium Phase Transitions and Self-Organization in Physics, Chemistry, and Biology, 3rd rev. enl. ed., Springer-Verlag, New York (1983).
15. *R. McWeeny*, Symmetry: An Introduction to Group Theory and Its Applications (Dover Books on Physics), Dover Publications (2002).
16. *R. Hill*, The Mathematical Theory of Plasticity, Clarendon Press, Oxford (1998).
17. *C.G. Small*, Functional Equations and How to Solve Them (Problem Books in Mathematics), Springer, New York (2006).
18. *N.A. Fleck, J.W. Hutchinson*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **49**, 2245 (2001).

19. *A.N. Kolmogorov*, Proc. R. Soc. Lond. **A434**, 9 (1991).
20. *G.I. Barenblatt*, Scaling, Self-similarity, and Intermediate Asymptotics, Cambridge University Press (1996).
21. *D.A. Hughes and N. Hansen*, Acta Mater. **45**, 3871 (1997).
22. *Y. Beygelzimer*, Mechanics of Materials **37**, 753 (2005).
23. *A.N. Kolmogorov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **31**, 99 (1941) (in Russian).
24. *D. Kulhmann-Wilsdorf and N. Hansen*, Scripta Metall. Mater. **25**, 1557 (1991).
25. *H.W. Zhang, X. Huang, and N. Hansen*, Acta Mater. **56**, 5451 (2008).
26. *N. Hansen, X. Huang, and G. Winther*, Mater. Sci. Eng. **A494**, 61 (2008).
27. *Y. Beygelzimer and N. Lavrinenko*, e-print (2012) arXiv:1206.5055v1 [cond-mat.mtrl-sci]. Available at <http://arxiv.org/abs/1206.5055>.
28. *Y. Beygelzimer*, Mater. Sci. Forum **683**, 213 (2011).

*Я. Бейгельзимер*

## ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПРИ ПРОСТОМ СДВИГЕ МЕТАЛЛОВ

Показано, что простой и чистый сдвиги образуют две группы преобразований с разными свойствами. Рассмотрена эквивалентная деформация как управляющий параметр процесса деформирования. Показано, что деформация Von Mises удовлетворяет групповым свойствам и простого, и чистого сдвигов, в то время как деформация Hencky не удовлетворяет групповым свойствам простого сдвига. На основе этого сделан вывод о непригодности деформации Hencky в качестве меры эквивалентной деформации простого сдвига. Высказана и обоснована гипотеза о причине отсутствия упрочнения металлов при простом сдвиге большой величины, которая объясняет, почему корректное (в рамках механики конечных деформаций) исключение поворота, соответствующего конечному сдвигу, приводит к неверному результату.

**Ключевые слова:** простой сдвиг, интенсивная пластическая деформация, эквивалентная деформация, ультрамелкозернистые материалы

PACS: 61.46.–w

Ф.З. Утяшев, Г.В. Самаруков

## ОСОБЕННОСТИ РАСКАТКИ ПОЛЫХ ВАЛОВ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ В УСЛОВИЯХ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

Статья поступила в редакцию 3 февраля 2015 года

*Рассмотрены особенности раскатки полых валов из жаропрочных никелевых сплавов в условиях сверхпластичности. Отмечены трудности применения высокопроизводительной многороликовой раскатки, обусловленные особенностями деформации этих сплавов в условиях сверхпластической деформации (СПД). Приведена апробированная на практике схема раскатки полых валов на оправке посредством одного ролика. Показано, что для формообразования вала по такой схеме необходимо, чтобы под воздействием инструмента возникал расширенный очаг деформации, охватывающий поперечное сечение заготовки. Выполнена оценка необходимого для формообразования вала размера роликового инструмента и очага деформации кручением. Обоснована возможность использования осесимметричной постановки объемной деформации для анализа напряженно-деформированного состояния материала при раскатке вала на цилиндрической оправке под воздействием одного ролика.*

**Ключевые слова:** сверхпластичность, жаропрочные никелевые сплавы, раскатка, полые валы, напряженно-деформированное состояние

*Розглянуто особливості розкочування порожнистих валів із жароміцних нікелевих сплавів в умовах надпластичності. Відзначено труднощі застосування високопродуктивного багатороликового розкочування, які зумовлені особливостями деформації цих сплавів в умовах надпластичної деформації (НПД). Наведено апробовану на практиці схему розкочування порожнистих валів на оправці за допомогою одного ролика. Показано, що для формоутворення вала за такою схемою необхідно, щоб під впливом інструменту виникав поширений осередок деформації, що охоплює поперечний переріз заготовки. Виконано оцінку необхідного для формоутворення вала розміру роликового інструменту й осередку деформації крученням. Обґрунтовано можливість використання осесиметричної постановки об'ємної деформації для аналізу напружено-деформованого стану матеріалу при розкочуванні вала на циліндричній оправці під впливом одного ролика.*

**Ключові слова:** надпластичність, жароміцні нікелеві сплави, розкочування, порожні вали, напружено-деформований стан

### Введение

В современных конструкциях ротора газотурбинных двигателей используют полые валы, диски и другие осесимметричные детали ответственного назначения, изготавливаемые из жаропрочных никелевых сплавов. Ввиду малой пластичности, труднодеформируемости и узкого температурного интервала горячей деформации производство таких деталей из этих сплавов отличается высокой трудоемкостью и низким коэффициентом использования металла.

Технологичность жаропрочных никелевых сплавов при изготовлении деталей газотурбинных двигателей можно существенно повысить, если использовать метод раскатки в условиях СПД. В отличие от штамповки в тех же условиях в случае раскатки значительно снижается мощность оборудования и расходы на изготовление инструмента. В сравнении с обычными методами горячей деформации раскатка при СПД обеспечивает повышенные свойства и значительную экономию материала за счет 3–5-кратного повышения коэффициента использования металла [1]. Вместе с тем при такой обработке материала усложняется процесс формообразования в сравнении со штамповкой или выдавливанием. При объемных методах деформирования заготовка принимает форму полости ручья штампа. При раскатке в условиях СПД возникает расширенный очаг деформации. Большое значение для разработки технологического процесса раскатки в этом случае имеет определение поверхности контакта сложнопрофильного инструмента – ролика с заготовкой. Пример решения такой задачи в отношении раскатки дисков газотурбинных двигателей с использованием различных математических методов был рассмотрен в работе [2].

Не менее важна также и оценка размеров очага деформации в целом, включая зону, внеконтактную с инструментом в каждый момент раскатки. В эту зону входят участок, необходимый для формообразования детали, и нежелательный участок, возникающий в ее раскатанной части. Рекомендации по ужесточению нежелательного участка, в котором происходит нерегламентированное изменение уже сформированных размеров детали, рассмотрены в работах [3,4]. В фокусе данной статьи – оценка размера внеконтактного участка очага деформации, который, в принципе, необходим для обеспечения раскатки цилиндрического вала на оправке посредством одного ролика. Использование более производительной многороликовой раскатки в условиях СПД жаропрочных сплавов связано с преодолением значительных конструктивных трудностей при создании стана, способного обеспечить изотермические условия деформирования заготовки и вместе с тем перемещения роликового инструмента в высокотемпературной рабочей камере [3], необходимые для формообразования детали.

### 1. Схема раскатки вала и природа очага деформации

Схема раскатки, по которой на практике изготавливали валы, показана на рис. 1, где толстостенная трубная заготовка *1* установлена на вращающейся

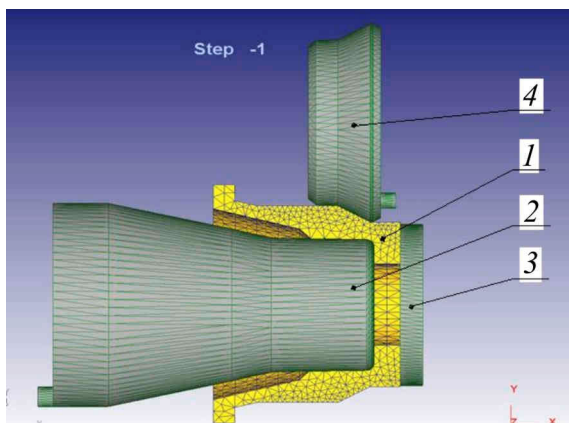


Рис. 1. Схема раскатки: 1 – заготовка, 2 – оправка, 3 – прижим, 4 – ролик

оправке 2 и для передачи момента вращения плотно прижата к ней пинолью 3. Формоизменение заготовки происходит под воздействием ролика 4, при этом уменьшаются наружный диаметр и толщина стенки заготовки, а ее осевой размер увеличивается. В зависимости от размеров заготовки и детали раскатку производят за один или несколько проходов. Необходимую толщину стенки деталь приобретает на завершающем проходе в соответствии с расстоянием, которое задается между рабочими поверхностями ролика и оправки. Процесс раскатки осуществляется в изолированной рабочей камере (на рисунке камера не показана), обеспечивающей нагрев инструмента и заготовки, а также поддержание оптимальной температуры СПД.

*Природа очага деформации.* Под воздействием инструмента (ролика и оправки) в заготовке возникает пластическая зона – очаг деформации, ограниченный некоторой поверхностью. Под этой поверхностью в теории пластичности понимается поверхность нагружения [5], известная также как поверхность текучести или пластичности. Во всех случаях это выпуклая непрерывная поверхность, разделяющая твердое тело на две области, одна из которых находится в пластическом состоянии (с вогнутой стороны поверхности), другая – в упругом состоянии (с выпуклой стороны поверхности). На самой поверхности очага деформации возникают разрывы касательных напряжений и скоростей деформации. Существование такой поверхности вытекает из фундаментального закона сохранения энергии при пластической деформации, который согласно [5] имеет вид

$$\iint_S X_{ni} v_i dS = \iiint_V \sigma_{ij} \xi_{ij} dV + \iint_{S_{br}} \tau [v] dS, \quad (1)$$

где  $X_{ni}$  – проекции силы инструмента  $F$ , действующей на внешнюю поверхность тела по осям координат;  $v_i$  – составляющие по осям координат скорости деформирования;  $\sigma_{ij}$  и  $\xi_{ij}$  – соответственно поля напряжений и скоростей деформации материальных точек, действующие в объеме тела;  $\tau$  – касательное напряжение сдвига на поверхности разрыва;  $[v]$  – разность (градиент, скачок) тангенциальных скоростей по обе стороны поверхности разрыва;  $S_{br}$  – площадь поверхности разрыва.



В уравнении (1) слева от знака равенства стоит мощность от внешних сил. Первое слагаемое справа от знака равенства учитывает мощность, потраченную на формоизменение тела, второе слагаемое – мощность, развиваемую касательными к поверхностям разрыва напряжениями, которые приводят к сдвигу по ним одних частей материала по отношению к другим со скоростью  $[v] = v_{\max} - v_{\min}$ . Граница очага деформации представляет собой поверхность разрыва напряжений, на которой возникает градиент касательных напряжений, такой, что внутренняя область очага находится в пластическом состоянии, а за пределами границы во внешней области – в упругом состоянии. Собственно на границе касательные напряжения отвечают условию Треска–Сен-Венана или Губера–Мизеса. В первом случае касательное напряжение приравнивается к напряжению сдвига, а во втором – оно примерно в 1.1 раза больше напряжения сдвига, что связано с учетом действия в очаге деформации разнонаправленных касательных напряжений. В результате на внутренней границе очага возникают сдвиг и поворот пластической области относительно упругой области.

## 2. Форма и размеры очага деформации

Для точного определения формы и размеров очага деформации при раскатке на оправке полого вала посредством одного ролика необходимо решить объемную несимметричную краевую задачу расчета напряженно-деформированного состояния материала. Эту задачу надо связать с задачей определения температурного поля в заготовке, учитывающей деформационный разогрев материала. При этом важно использовать физическое уравнение связи между напряжениями и деформацией в случае сложного нагружения материала, возникающего при раскатке, и корректные граничные условия.

Постановка и решение такой задачи остается предметом исследований теории обработки материалов давлением. Поэтому здесь ограничимся качественной оценкой формы и размеров очага деформации, т.е. оценкой в первом приближении.

В отношении размеров очага деформации, поперечных к оси симметрии заготовки, можно утверждать, что они должны простирались от наружной поверхности трубной заготовки до ее внутренней поверхности, т.е. охватывать все поперечное сечение заготовки не только в зоне непосредственного воздействия ролика на заготовку, но и по всей окружности. Если же очаг деформации в каждый момент времени будет заканчиваться внутри тела заготовки (т.е. не будет доходить до внутренней поверхности трубы или доходить до нее, но не по всей окружности, а в пределах некоторого сектора  $\alpha < 2\pi$ ), то процесс раскатки вала осуществляться не будет. В этом случае вытесняемый при внедрении ролика в заготовку объем материала будет образовывать наплыв (гребень) вокруг контура ролика, значительная часть материала в поперечном сечении останется в упругом состоянии, что не позволит перемещаться торцу заготовки в сторону ее вытяжки.

Очевидно, что силами, способными создать необходимый объемный очаг деформации, может быть только пара равных и противоположных по направлению моментов сил кручения. Один из этих моментов создается силами трения, действующими на поверхности контакта заготовки с оправкой, другой момент – роликом. Расчет любого из этих моментов проблематичен ввиду необходимости вычисления действительных значений площади контакта инструмента с заготовкой, выявления закона распределения давления на этих площадках, определения коэффициента поверхностного трения и, вообще говоря, установления закона трения, учитывающего особенности раскатки в условиях СПД.

Для определения момента сил воспользуемся теоремой Бредта о циркуляции касательных напряжений кручения при постоянном значении модуля сдвига [5], что отвечает стационарным условиям СПД, при которых наблюдается постоянство напряжения течения. Запишем момент кручения, создаваемый касательными напряжениями, в виде

$$M = \tau_c V, \quad (2)$$

где  $V$  – объем очага деформации;  $\tau_c$  – касательные напряжения кручения, отвечающие условию Треска–Сен-Венана, т.е. равные напряжению сдвига материала.

Возникновение момента кручения в результате циркуляции касательных напряжений кручения следует также из уравнения Стокса

$$\oint_L \tau_c dl = \iint (\operatorname{rot} \sigma_e)_n dS, \quad (3)$$

где  $dl$  и  $L$  – соответственно дифференциал и длина окружности поперечного сечения заготовки;  $\sigma_e$  – интенсивность напряжений в очаге деформации;  $ds$  и  $S$  – соответственно дифференциал и площадь поперечного кольцевого сечения, ограниченная окружностью  $L$ ;  $n$  – нормаль к поперечной поверхности  $S$ .

В двойном интеграле под знаком ротора приведен вектор погонной силы, имеющей размерность  $[N/m]$ , произведение этого вектора на площадь дает размерность момента сил  $[N/m \cdot m^2 = N \cdot m]$ .

Запишем далее условие перехода поперечного сечения трубной заготовки в пластическое состояние при кручении по отношению к моменту внешних сил:

$$\tau_c = \frac{M}{W_p}, \quad (4)$$

где  $M$  – момент кручения от внешних сил,  $W_p$  – полярный момент сопротивления кручению трубы.

Из равенства внешнего и внутреннего моментов получим равенство между полярным моментом сопротивления кручению и объемом очага деформации в поперечном сечении заготовки:  $V = W$ .

Внутренние поверхности очага деформации, как уже отмечалось, должны быть выпуклыми. Поскольку в нашем случае они натянуты на внешнюю и внутреннюю окружности заготовки, диаметры которых одного порядка, без значительной погрешности можно принять эти поверхности плоскими и параллельными друг другу, расположенными на расстоянии  $l$  в направлении оси заготовки. Тогда объем очага определится уравнением

$$V = \frac{\pi}{4} (d_{\text{ext}}^2 - d_{\text{in}}^2) l, \quad (5)$$

где  $d_{\text{ext}}$  и  $d_{\text{in}}$  – соответственно наружный и внутренний диаметры очага деформации.

Полярный момент сопротивления трубной заготовки равен

$$W = \frac{\pi}{16} (d_{\text{ext}}^3 - d_{\text{in}}^3). \quad (6)$$

Отсюда

$$l = \frac{1}{4} \frac{d_{\text{ext}}^3 - d_{\text{in}}^3}{d_{\text{ext}}^2 - d_{\text{in}}^2}. \quad (7)$$

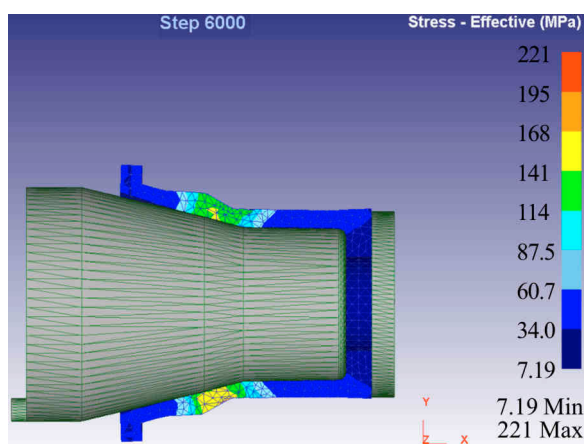
Выразив  $d_{\text{ext}} = k d_{\text{in}}$  (где  $k$  – коэффициент пропорциональности), при варьировании  $k = 1.2\text{--}2$  получим

$$l = \frac{1}{4} \frac{d_{\text{in}} (k^3 - 1)}{(k^2 - 1)} = (0.4 - 0.6) d_{\text{in}}. \quad (8)$$

Данную оценку следует рассматривать как минимальный осевой размер очага деформации, необходимый для раскатки, исходя из которого требуется проектировать осевой размер ролика (ширину) в зоне его внедрения в трубную заготовку. Рекомендации по иным размерам инструмента приводятся в работе [6]. Полученные результаты анализа оценки формы и размера очага деформации при раскатке полого вала на оправке посредством одного ролика позволяют использовать известный пакет Deform 3D для решения задач по определению напряженно-деформированного состояния. Демонстрационный пример такого решения представлен на рис. 2. Видно, что при ширине ролика, близкой к радиусу заготовки, очаг приводит к созданию сквозного очага деформации в заготовке.

### 3. Обсуждение результатов

Обычно при холодной раскатке или ротационной вытяжке полых валов из сталей используют трехроликовый инструмент, воздействующий на заготовку так, что локальные очаги деформации располагаются примерно через  $120^\circ$  по окружности заготовки. Это позволяет уравновесить силы деформации и создать непрерывный очаг кручения, необходимый для формоизменения заготовки [7]. Для раскатки валов из современных жаропрочных никелевых сплавов в условиях СПД применение многороликового инструмента



**Рис. 2.** Пример распределения напряжения в очаге деформации при раскатке вала из жаропрочного сплава ЭК79 в условиях СПД

значительно усложняет конструкцию соответствующего оборудования. Поэтому в данной работе показано, что при СПД возможна раскатка вала на оправке посредством одного ролика. Однако при этом очевидно, что размеры очага деформации будут меньше, чем при многороликовой раскатке. Если же деформация будет локализована исключительно в области воздействия ролика на заготовку, формообразование вала не произойдет. Для раскатки необходим объемный очаг деформации, распространяющийся на все поперечное сечение заготовки, находящееся под роликом. Возникает вопрос: в силу каких причин и при каких условиях появляется такой очаг?

В каждый момент времени ролик непосредственно воздействует на заготовку в локальной области. Представляется, что в момент контакта с роликом напряжения в этой области обеспечивают пластическое течение материала, но они быстро снижаются практически до нуля после ухода этой области от ролика, поскольку при СПД не происходит накопление дислокаций, а скорость деформации относительно мала. Кроме того, повторное воздействие ролика на участок, близкий к продеформированному, которое могло бы инициировать возникновение деформирующих напряжений, происходит через промежутки времени, близкие к периоду вращения заготовки. Это время на порядки больше времени контакта локальных участков с роликом и времени релаксации напряжений при СПД. Тем не менее раскатка полого вала на оправке одним роликом в условиях СПД происходит. Объяснить раскатку можно было бы последовательно выполняемым локальным изгибом заготовки, приводящим к удлинению волокон заготовки под роликом, но для этого необходим большой зазор между заготовкой и оправкой, которого нет. Причины реализации раскатки вала на оправке одним роликом в условиях СПД связаны с особенностями этой деформации.

При СПД основным ее механизмом является скооперированное зернограничное проскальзывание. Множество мелких зерен и чрезвычайно развитая сетка границ между ними, как показано в работе [8], обеспечивают развитие таких сдвигов в направлении, которое задается используемой схемой деформирования. Поскольку вектор Бюргера у зернограничных дислокаций

значительно меньше, чем у решеточных дислокаций, и поскольку скорость перемещения зернограницных дислокаций кинетически соответствует скорости деформации, то пластическое течение при СПД осуществляется без упрочнения, а возникающий очаг деформации приобретает заметно большие размеры, чем при обычной горячей деформации крупнозернистого материала. Этому способствует также то, что пороговое напряжение, необходимое для начала пластического течения при СПД, существенно меньше, чем при обычной деформации, и поведение материала во многом подобно поведению вязкой жидкости. Отмеченные особенности СПД, а также постоянство модуля сдвига при такой деформации обеспечивают циркуляцию касательных напряжений кручения при раскатке полых валов на цилиндрической оправке посредством одного ролика при определенном размере очага деформации в направлении раскатки и соответственно размеру рабочей поверхности ролика.

### Выводы

1. Показано, что при раскатке полого цилиндрического вала на оправке посредством одного ролика в условиях СПД возникает объемный очаг деформации кручением, что позволяет существенно упростить постановку общей трехмерной задачи расчета напряженно-деформированного состояния, заменив ее осесимметричной трехмерной задачей.

2. Определены размеры очага деформации и инструмента в зависимости от поперечных размеров заготовки при раскатке в условиях СПД полых валов на оправке посредством одного ролика.

1. *O.A. Kaibyshev, F.Z. Utyashev*, Superplasticity: Microstructural Refinement and Superplastic Roll Forming, Futurepast, Arlington, VA22201 USA (2005).
2. *В.А. Плехов, В.Г. Рыжков, Ф.З. Утяшев, Э.А. Гумеров, А.И. Пиеничнюк, В.В. Дмитриев*, Авиационная промышленность № 6, 19 (1990).
3. *О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев*, Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов, Наука, Москва (2002).
4. *Пат. 2119842* Российская федерация, МПК В 21 К 1/32, С 22 F 1/10. Способ изготовления осесимметричных деталей и способ изготовления заготовок из многофазных сплавов (варианты), Утяшев Ф.З., Кайбышев О.А., Валитов В.А.
5. *Л.М. Качанов*, Основы теории пластичности, Наука, Москва (1969).
6. *М.А. Гредитор*, Давильные работы и ротационное выдавливание, Машиностроение, Москва (1971).
7. *А.С. Чумадин*, КШП ОМД № 2, 7 (2015).
8. *В.В. Астанин, О.А. Кайбышев, А.И. Пиеничнюк*, ФММ **84**, вып. 6, 5 (1997).

*F.Z. Utyashev, G.V. Samarukov*

## FEATURES OF THE ROLLING-OFF OF HOLLOW SHAFTS OF GAS TURBINE ENGINES UNDER CONDITIONS OF SUPERPLASTICITY

The features of the rolling-off of the hollow shafts made of heat-resistant nickel alloys (HRNA) under conditions of superplasticity are analyzed. The difficulties of application of high performance multiroll rolling caused by the peculiarities of deformation of these alloys under superplastic deformation (SPD) are mentioned. A practically tested scheme of the hollow shaft rolling on a mandrel by a single roll is shown. It is shown that to form a shaft with using this scheme, an extended deformation zone covering the cross section of the blank must be generated under the action of the instrument. The evaluation of the size of the roller tool and the deformation zone obtained by torsion is presented, that are required for the shaft forming. Possible application of axisymmetric volume strain to the analysis of stress-strain state of the material under the rolling off of the shaft on a cylindrical mandrel under the effect of a single roller is substantiated.

**Keywords:** superplasticity, high-resistant nickel alloys, rolling off, hollow shafts, stress-strain state

**Fig. 1.** Scheme of the rolling-off: 1 – billet, 2 – mandrel, 3 – blank holder, 4 – roller

**Fig. 2.** Example of the stress distribution over the deformation zone in the course of rolling of the shaft made of the EK79 heat-resistant alloy under SPD

PACS: 61.66.–f, 62.20.–x

Е.Г. Пашинская, А.В. Завдоев, А.А. Максакова, В.Н. Варюхин,  
А.А. Толпа, В.М. Ткаченко

## ВЛИЯНИЕ ВОЛОК СО СДВИГОМ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ ПРОВОЛОКИ

Статья поступила в редакцию 7 апреля 2015 года

*Изучены изменения структуры и свойств низкоуглеродистой проволоки в процессе волочения со сдвигом. Показано, что основной особенностью при использовании сдвиговых волок является наличие тенденции к разупрочнению проволоки с ростом степени обжата, в то время как при классическом волочении через круглые волокля прочностные свойства растут, а пластические – ухудшаются. Установлено, что применение волок со сдвигом дает возможность зализывать поры, варьировать размер зерна и получать проволоку требуемого диаметра с высоким уровнем прочностных и пластических свойств. Обнаруженные эффекты позволили предположить высокотехнологичный способ волочения проволоки без промежуточного отжига.*

**Ключевые слова:** малоуглеродистая сталь, волочение со сдвигом, прочность, пластичность

*Вивчено зміни структури та властивостей низьковуглецевого дроту в процесі волочіння зі зрушенням. Показано, що основною особливістю при застосуванні зсувних волок є наявність тенденції до знеміцнення дроту зі зростанням ступеню обжаття, в той час як при класичному волочінні через круглі волокля властивості міцності зростають, а пластичні – погіршуються. Встановлено, що застосування волок зі зсувом надає можливість заліковувати пори, варіювати розмір зерна й отримувати дріт необхідного діаметру з високим рівнем міцності та пластичних властивостей. Виявлені ефекти дозволили запропонувати високотехнологічний спосіб волочіння дроту без проміжного відпалу.*

**Ключові слова:** маловуглецева сталь, волочіння зі зрушенням, міцність, пластичність

Для получения материалов с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой используются различные методы интенсивной пластической деформации (ИПД) со сдвигом как в горячем, так и в холодном состояниях: равноканальное угловое прессование, винтовая экструзия, а также комбинации этих методов с последующей прокаткой, осадкой, волочением и др. Применение их позволяет значительно повысить прочность материала при сохранении определенного запаса пластичности.

Однако указанные комбинации методов нельзя реализовать для массовых волочильных производств, тогда как последние весьма заинтересованы в

получении новых технологических и эксплуатационных характеристик в длинномерных проволочных изделиях [1,2]. Одним из ограничений при изготовлении проволоки с УМЗ-структурой является то, что объемы материалов, полученных с помощью вышеперечисленных методов ИПД, исчисляются десятками килограммов и тоннами, в то время как требуемая производительность волоочильного производства составляет сотни тысяч тонн.

Решение указанной проблемы может заключаться в использовании волочения со сдвигом. Для катанки и проволоки повышение запаса пластичности предположительно позволит удешевить и упростить технологию производства за счет упразднения процесса промежуточного отжига.

В работах [1–6] описаны различные методы ИПД для металлических длинномерных изделий различных конфигураций. Наибольший интерес для нас представляют работы [5,6]. Так, авторы [5] рассматривают применение знакопеременного изгиба на холоднотянутой арматуре без дополнительного нагрева. Основными преимуществами такого метода являются его непрерывность и возможность использовать для получения длинномерных изделий с повышенными механическими свойствами. Главный его недостаток – сложность деформирующего узла.

В работе [6] описан способ пластического структурообразования материала длинномерных заготовок и представлено устройство для его реализации, основанное на знакопеременной деформации в пересекающихся каналах. Очаг деформации заготовки при этом образуется за счет смещения осей симметрии каналов с одноосным растяжением. Данный способ прерывный, позволяет изготавливать длинномерные изделия с конечной длиной порядка нескольких метров. Его преимуществом является формирование мелкозернистой структуры. Однако деформирующий блок конструктивно еще более сложный, чем в работе [5]. Оба способа [5,6] не позволяют изготавливать проволоку малых диаметров.

Цель данной статьи – представить разработанную технологию волочения со сдвигом для повышения технологической пластичности низкоуглеродистых сталей без применения термической обработки. Эта технология должна обеспечивать определенные физико-механические свойства проволоки, а также быть дешевой, простой и надежной при эксплуатации.

Для проведения исследований по волочению со сдвигом использовали прокат из стали 08Г2С. Химический состав обрабатываемого материала приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав проволоки из стали Св-08Г2С, %

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	N
0.071	1.98	0.84	0.015	0.018	0.015	0.009	0.016	0.0055
Ti	As	B	Al	V	Mo	W	Co	
< 0.005	< 0.005	< 0.0005	0.005	0.006	< 0.01	0.024	0.01	



Волочение осуществляли на стане АЗТМ 7000/1 по новой экспериментальной технологии со сдвиговыми волоками и по классической технологии со стандартными круглыми волоками.

На полученных образцах измеряли механические свойства, в частности предел прочности и относительное сужение. Механические испытания на прочность выполняли на машине УММ-50 при температуре 293 К и скорости нагружения 10 mm/min согласно ГОСТу 25.601–80.

Микроструктуру отожженного и деформированных образцов изучали при увеличениях 100–1000 на приборе «Neophot-32» после многократной полировки и травления на границы зерен (состав травителя: 4% азотной кислоты, 97% спирта). Фотографирование осуществляли на оптическом микроскопе Axiovert 40 МАТ с помощью программного обеспечения Axiovision 4.6. Для оценки качества проволоки была изучена структура в поперечном и продольном сечениях проволоки. Также проводили количественную оценку размеров зерен и их фрагментов в поперечном и продольном направлениях сечений образцов. По каждой фотографии выполняли 100 измерений. Осуществляли измерение микротвердости  $H_u$  (нагрузка 100 g). Погрешность измерений составляла  $\pm 5\%$ .

Коэффициент вытяжки рассчитывали по формуле

$$k = D_1/D_2, \quad (1)$$

где  $D_1$ ,  $D_2$  – длина зерна соответственно по направлению вытяжки зерен и перпендикулярно ей в продольном сечении образца, mm.

Для оценки дефектности структуры металла определяли плотность образцов методом гидростатического взвешивания на весах SHIMADZU. Для этого отбирали образцы длиной по 10 mm каждого диаметра, измерения проводили по шесть раз для каждого образца. Смазку подсыпали на каждом этапе волочения, скорость волочения 1.1 m/s.

Расчет плотности осуществляли по формуле

$$c = \frac{\omega_1}{\omega_1 - \omega_2} c_0, \text{ g/cm}^3 \quad (2)$$

где  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  – вес пробы соответственно в воздухе и жидкости, g;  $c_0$  – плотность жидкости при данной температуре,  $\text{g/cm}^3$ .

Маршруты волочения приведены на рис. 1. Эксперимент был построен следующим образом:

1. Из катанки  $\varnothing 6.5^*$  осуществляли волочение обычным способом для получения круглых диаметров: 5.57, 5.35, 5.1.
2. Полученные образцы отжигали при 650°C и 30-минутной выдержке, охлаждение проводили на воздухе.
3. Все три типоразмера волочили через волоку со сдвигом  $\varnothing 4.65$ .

\* Величины диаметров в статье приведены в mm.

4. Каждый из трех типоразмеров разделили на три части и проволочили через круглую волоку диаметрами: 4.65, 4.46, 4.28. Это дало 9 вариантов состояний с разными частичными обжатиями на переходах: «обычная волока–волока со сдвигом» и «волока со сдвигом–обычная волока».

5. После этого проведены испытания на разрыв, исследования плотности и микроструктуры.

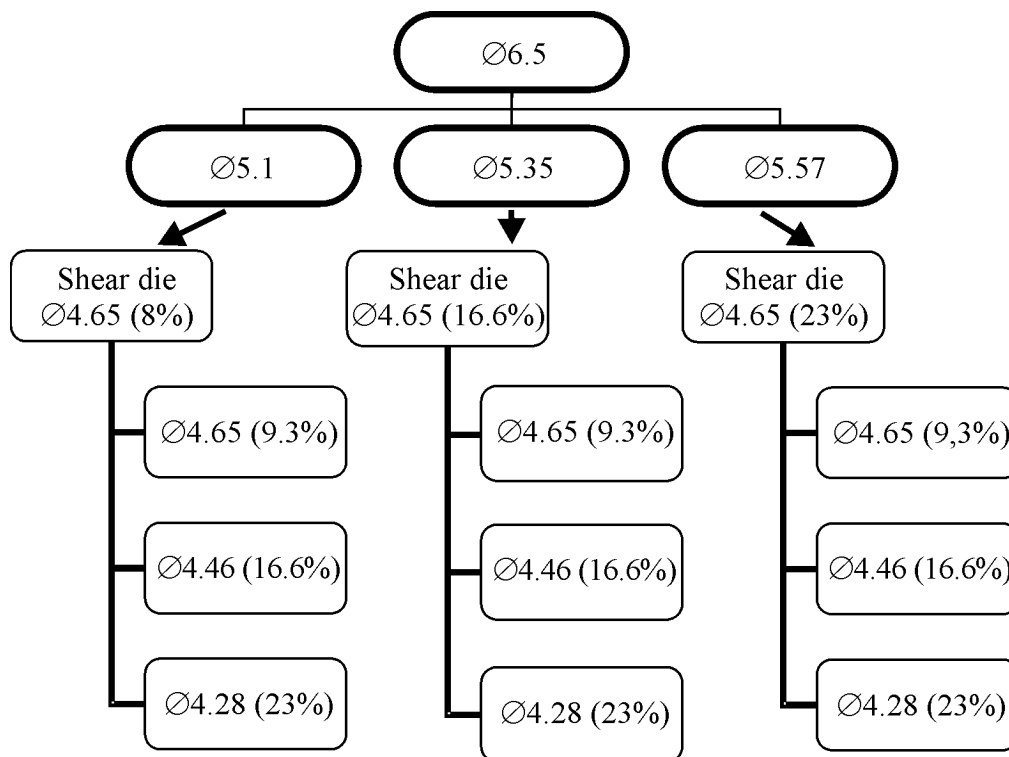


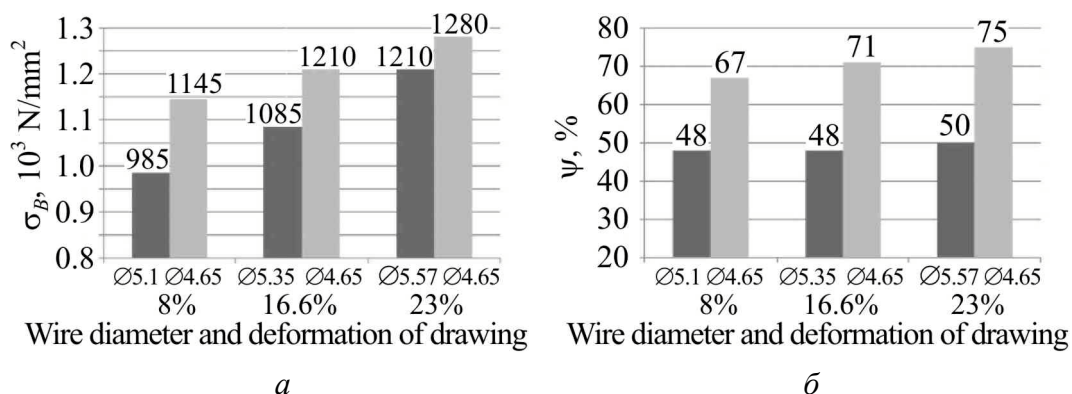
Рис. 1. Схема волочения (в процентах приведены разовые обжатия)

При больших обжатиях абсолютные значения предела прочности выше в проволоке, полученной волокой со сдвигом (рис. 2), в сравнении с проволокой, полученной по стандартной технологии. Однако при больших обжатиях волока со сдвигом в сравнении с круглой волокой приводит к меньшему упрочнению проволоки (рис. 3). С увеличением степени обжатия волокой со сдвигом снижается прирост предела прочности. Это необычное явление, так как повышение степени деформации (обжатия) должно приводить к большему росту прочности.

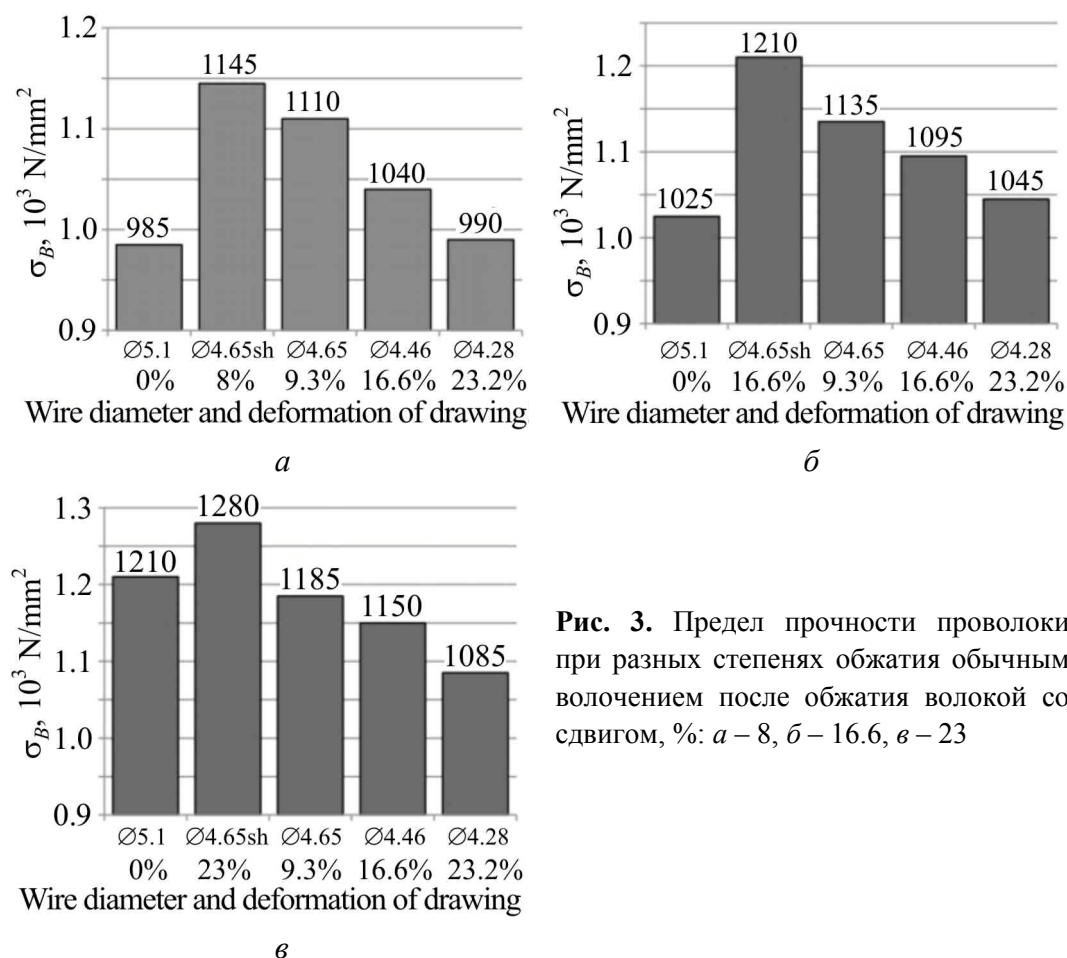
При этом с увеличением степени обжатия сдвиговой волокой относительное удлинение  $\delta$  падает для всех обжатий до одного и того же уровня, т.е. величина  $\delta$  не зависит от степени обжатия сдвиговой волокой. Отсюда следует вывод о том, что при разработке новой технологии волочения со сдвигом *нецелесообразно* использовать величину  $\delta$  в качестве контрольного параметра.

Применение сдвиговой волоки приводит к росту относительного сужения для всех вариантов обжатий. Относительное сужение  $\psi$  с ростом степени обжатия сдвиговой волокой существенно (на 19–25%) увеличивается,

причем, чем больше обжатие сдвиговой волокой, тем значительнее повышение  $\psi$ . Это благоприятный факт, так как относительное сужение обычно тесно связано с технической пластичностью проволоки во время волочения и в рассматриваемой разработке новой технологии волочения со сдвигом  $\psi$  может быть использовано как контрольный параметр.



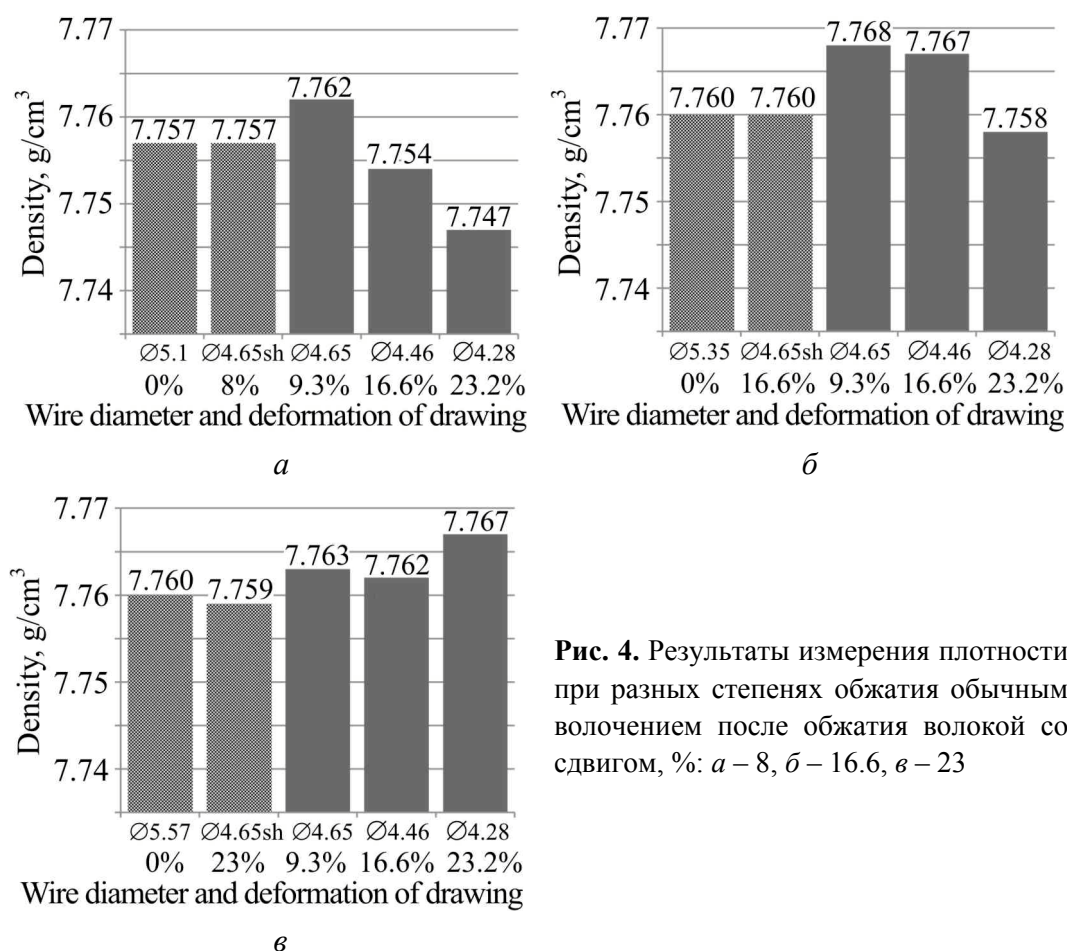
**Рис. 2.** Механические свойства проволоки при разных степенях обжатия при переходе с круглой волоки ( $\varnothing 5.1, 5.35, 5.57$ ) на волоку со сдвигом ( $\varnothing 4.65$ ): *a* – предел прочности, *б* – относительное сужение



**Рис. 3.** Предел прочности проволоки при разных степенях обжатия обычным волочением после обжатия волокой со сдвигом, %: *a* – 8, *б* – 16.6, *в* – 23

Для уточнения природы роста относительного сужения с увеличением степени деформации были проведены измерения плотности. При обжатии сдвиговой волокой плотность в пределах погрешности не меняется (рис. 4). При последующем обжатии круглой волокой (режим «сдвиговая волока + круглая волока») плотность для всех случаев обжатий растет. Это означает, что смена сдвиговой волоки на круглую приводит к залечиванию пор за счет изменения направления течения металла. Данное явление служит дополнительным благоприятным фактором для повышения технологической пластичности при волочении со сдвигом. Дальнейшее увеличение частичных обжатий при использовании круглых волок приводит к классической картине понижения плотности. Исключение составляет режим волочения «сдвиговая волока (23%) + круглая волока (23%)», для которого значения плотности растут с повышением степени деформации. Уменьшение плотности может привести к падению микротвердости при обжатии 8 и 16.6%, однако не определяет ее роста при обжатии 23%.

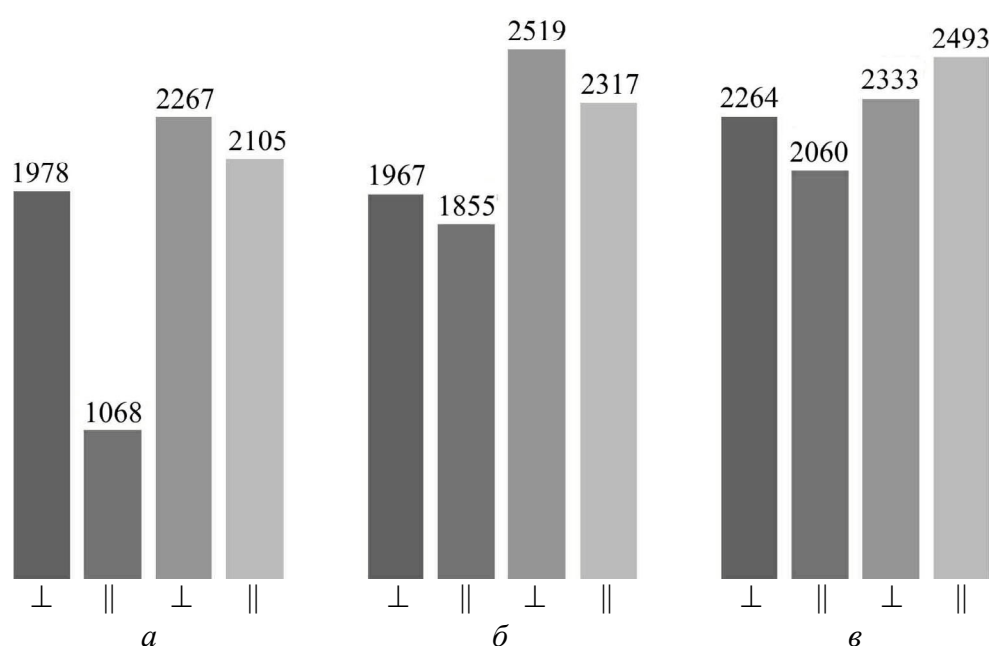
Объяснение такого поведения микротвердости может состоять в том факте, что при комбинации сдвиговых обжатий с большими обжатиями обычным волочением активно развиваются релаксационные процессы, способствующие стоку точечных дефектов и уменьшению количества микропор.



**Рис. 4.** Результаты измерения плотности при разных степенях обжатия обычным волочением после обжатия волокой со сдвигом, %: *а* – 8, *б* – 16.6, *в* – 23

В пользу последнего соображения свидетельствует увеличение поперечного размера зерна на 20% при обжатиях в  $23 + 23 = 46\%$  по сравнению с обжатиями  $23 + 17 = 40\%$  (табл. 2). Примечательно, что при этом наблюдается не уменьшение, а увеличение продольного размера зерна. Также следует отметить распределение (дробление) перлитных колоний в ферритном зерне и их более равномерное распределение по ферриту. В то же время при меньших обжатиях релаксационные процессы либо не развиваются, либо развиваются в меньшей степени.

Применение сдвиговой волоки приводит к росту микротвердости (рис. 5). С увеличением степени обжатия сдвиговой волокой наблюдается тенденция к уменьшению анизотропии микротвердости (значения в продольном и поперечном сечениях). Это, безусловно, положительное явление, поскольку вызывает повышение ресурса пластичности проволоки.



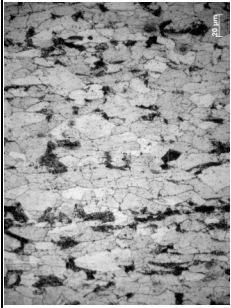
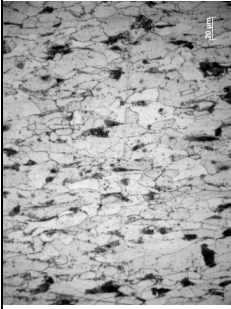
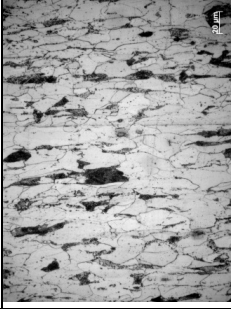
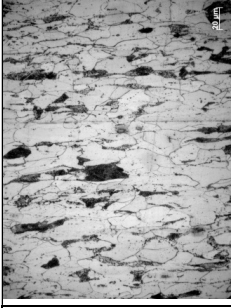
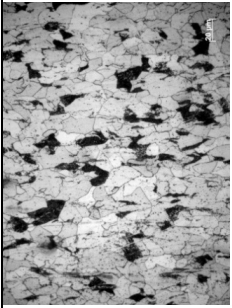
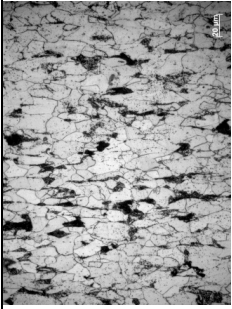
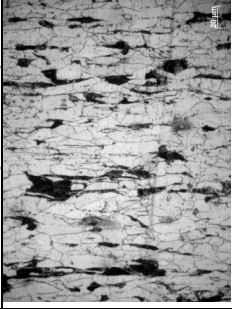
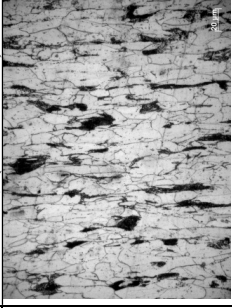
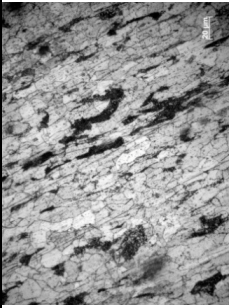
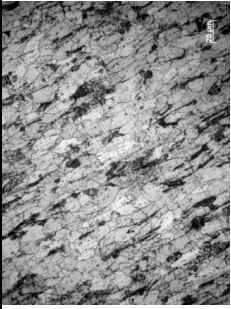
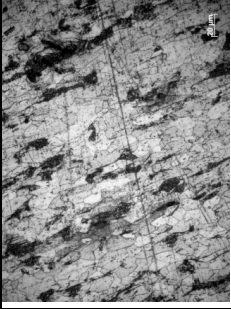
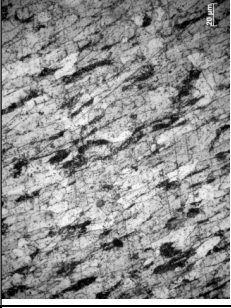
**Рис. 5.** Микротвердость проволоки в поперечном ( $\perp$ ) и продольном ( $\parallel$ ) сечениях при переходе с круглой проволоки ( $\varnothing 5.1, 5.35, 5.57$ ) на проволоку со сдвигом ( $\varnothing 4.65$ ) при разных степенях обжатия проволокой со сдвигом, %: *a* – 8, *б* – 16.6, *в* – 23

При этом обжатия сдвиговой волокой в 23% приводят к несколько меньшим значениям микротвердости, чем в случае 16.6%, что обусловлено особенностями структуры, а именно ростом ферритных зерен и переориентировкой (поворотом) перлитных включений относительно оси волочения.

Рассмотрим более подробно изменения зеренной структуры при разных режимах деформации. С ростом степени обжатия при волочении сдвиговой волокой микроструктура становится более мелкой: ферритные зерна уменьшаются, размер перлитных колоний сокращается в 1.5% раза, цементитные пластины раздроблены и однороднее распределены по ферриту внутри перлитных колоний. Такое изменение структуры является ожидаемым, поскольку большие частичные обжатия сдвиговой волокой и должны приводить



Таблица 2  
Оптическая микроскопия проволоки после обжатия сдвиговой волокой при увеличении степени деформации обычным волочением (продольное сечение, центр, увеличение  $\times 500$ )

Схема волочения (см. рис. 1)	Вид волоки			
	круглая	сдвиговая	круглая	
Режим 1	 Ø5.57, 0%	 Ø4.65, 23%	 Ø4.65, (23 + 9.3)%	 Ø4.46, (23 + 16.6)%
Режим 2	 Ø5.35, 0%	 Ø4.65, 16.6%	 Ø4.65, (16.6 + 9.3)%	 Ø4.28, (17 + 23)%
Режим 3	 Ø5.1, 0%	 Ø4.65, 8%	 Ø4.65, (8 + 9)%	 Ø4.28, (8 + 23)%

к измельчению структуры. Наиболее мелкая и однородная структура возникает тогда, когда обжатия составляют  $17 + 23 = 40\%$  или  $23 + 17 = 40\%$  (см. табл. 2). При этом при этих обжатиях не только измельчается само зерно, но и внутри него формируется большая плотность субграниц. Этим фактом объясняется высокая микротвердость рассматриваемых образцов.

Исключение составляет режим волочения «сдвиговая волока (8%) + круглая волока (23%)». При сочетании «сдвиговая волока (23%) + круглая волока (23%)» в пределах погрешности плотность вырастает. Примечателен тот факт, что при этом наблюдается не уменьшение размера зерна, а увеличение. Также наблюдается распределение (дробление) перлитных колоний в ферритном зерне (табл. 3). Это явление приводит к перераспределению перлита по объему зерна феррита. Кроме того, обнаружен эффект дробления цементитных пластин, что хорошо видно при рассмотрении продольного сечения проволоки. После сдвиговой волоки ориентировка цементита вдоль оси волочения не наблюдается, а сами пластины крошатся и превращаются в глобулы.

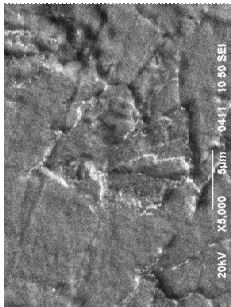
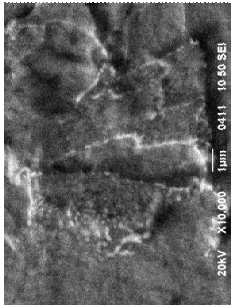
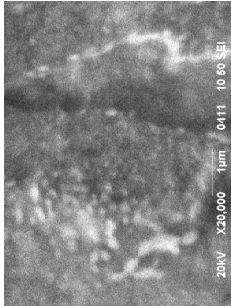
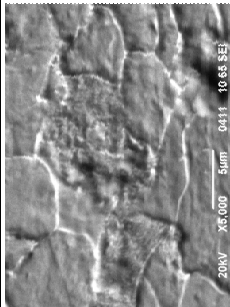
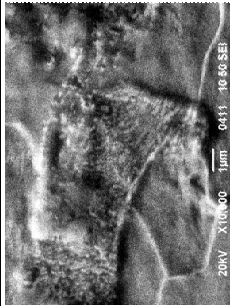
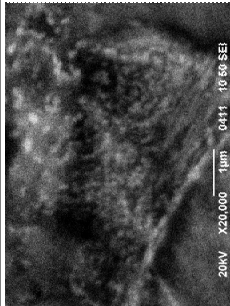
Данные факты являются важным доказательством того, что волочение со сдвигом может приводить не только к последовательному уменьшению размера зерен и, как следствие, к росту прочности с падением пластичности, но и к увеличению роста зерна и снижению темпа повышения прочности с ростом пластичности. Следует учесть, что ранее также был обнаружен рост ферритных зерен и переориентировка (поворот) перлитных включений относительно оси волочения. Эти три фактора (увеличение плотности и размера зерна, меньший прирост микротвердости) позволяют обоснованно предположить, что все вышеперечисленные явления объясняются развитием динамической полигонизации, что приводит и к росту зерен, и к снижению пористости вследствие перемещения границ зерен и аннигиляции пор. С практической точки зрения этот факт интересен, поскольку процесс волочения проволоки можно не прекращать ввиду отсутствия порывов вследствие формирования пор. Данные эффекты позволяют реализовать повышение пластичности проволоки без отжига в процессе волочения до технически необходимого уровня.

С увеличением степени обжатия круглой волокой после предварительного применения сдвиговой волоки наблюдается тенденция к разупрочнению. Большие обжатия сдвиговой волокой приводят к большим значениям прочности. Следует отметить, что сочетание «сдвиговая волока (23%) + круглая волока (23%)» приводит к несколько большему разупрочнению, однако достигнутый уровень предела прочности в этом случае все равно выше, чем при меньших обжатиях.

После применения круглых волок вслед за сдвиговой волокой пластичность ведет себя традиционным образом, т.е. падает с ростом степени деформации.

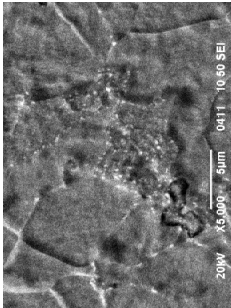
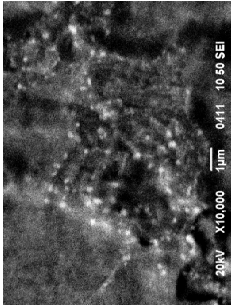
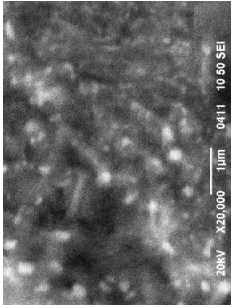
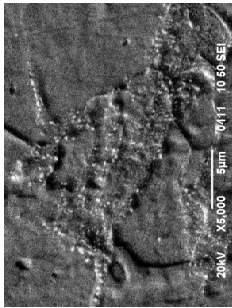
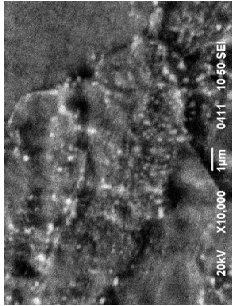
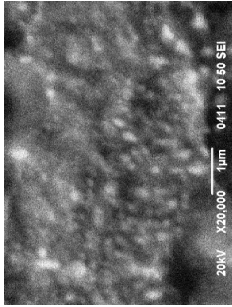
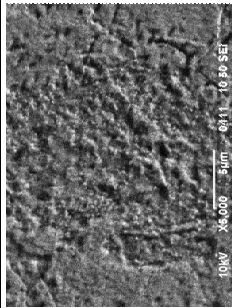
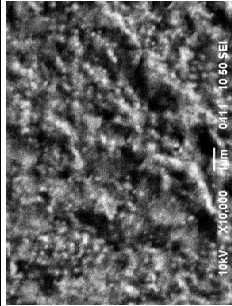
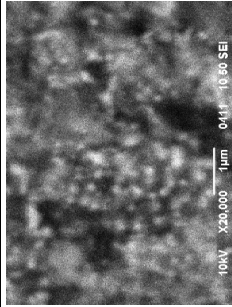
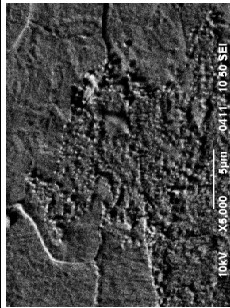
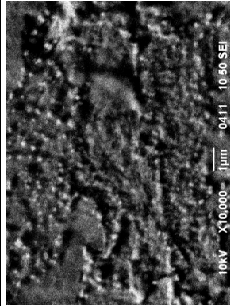
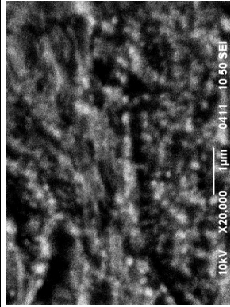
Наблюдается тенденция к увеличению относительного сужения с повышением степени обжатия круглой волокой после сдвиговой волоки. При этом большие обжатия сдвиговой волокой приводят к большим значениям  $\psi$ . Нужно отметить ту особенность, что применение круглой волоки после сдвиговой вызывает падение относительного удлинения, однако последующее

Таблица 3  
**Растровая микроскопия проволок в поперечном и продольном сечениях после обжатия 23% сдвиговой волокой при увеличении степени деформации обычным волочением**

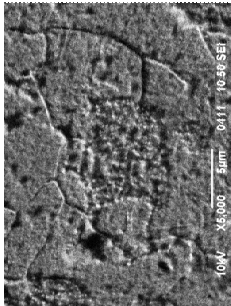
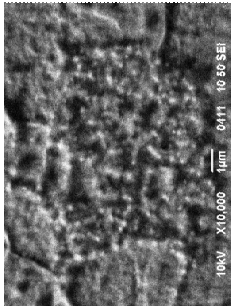
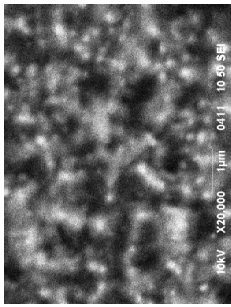
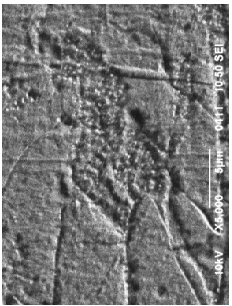
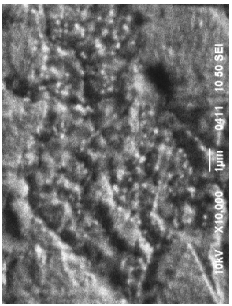
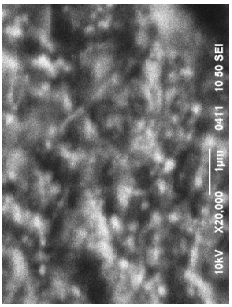
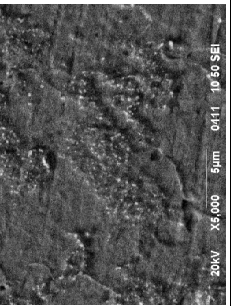
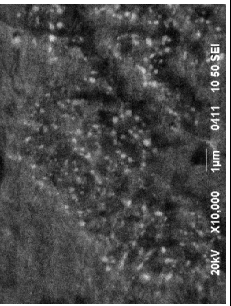
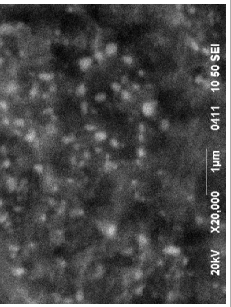
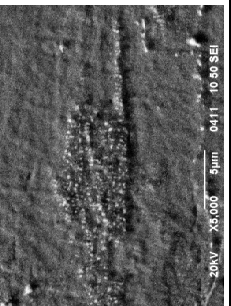
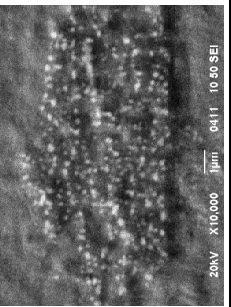
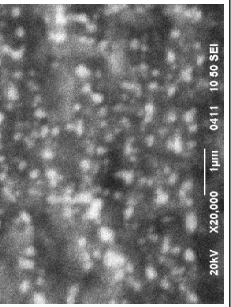
Вид волоки, диаметр проволоки, частичные обжатия в %	Сечение	Увеличение		
		×5000	×10000	×20000
1	2	3	4	5
Круглая, Ø5.57, 0%	Поперечное			
	Продольное			



Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
Сдвиговая, Ø4.65, 23%	Поперечное			
	Продольное			
Сдвиговая в круглую, Ø4.65 в Ø4.65, (23 + 9)%	Поперечное			
	Продольное			

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
Сдвиговая в круглую, Ø4.65 в Ø4.46, (23 + 17)%	Поперечное			
Сдвиговая в круглую, Ø4.65 в Ø4.46, (8 + 17)%	Продольное			
Сдвиговая в круглую, Ø4.65 в Ø4.28, (8+23)%	Поперечное			
	Продольное			

использование круглой волоки приводит к увеличению относительного сужения. Такое нетрадиционное поведение  $\psi$  говорит о наследовании структуры, сформированной сдвиговой волокой, а само явление может быть использовано при создании новой технологии волочения со сдвигом для увеличения пластичности проволоки.

### Выводы

1. С увеличением степени обжатия сдвиговой волокой снижается прирост прочности, т.е. сдвиговая волока при больших обжатиях в сравнении с круглой волокой приводит к меньшему упрочнению проволоки.

2. С увеличением степени обжатия сдвиговой волокой относительное удлинение  $\delta$  падает до одного и того же уровня для всех обжатий, т.е. удлинение  $\delta$  не зависит от степени обжатия сдвиговой волокой. Поэтому величину  $\delta$  *нецелесообразно* использовать в качестве контрольного параметра при разработке новой технологии волочения со сдвигом.

3. Применение сдвиговой волоки приводит к росту относительного сужения для всех вариантов обжатий. Относительное сужение  $\psi$  с ростом степени обжатия сдвиговой волокой существенно (на 19–25%) увеличивается, причем, чем больше обжатие сдвиговой волокой, тем больше повышение уровня. Это благоприятный факт, поскольку относительное сужение обычно тесно связано с технической пластичностью проволоки во время волочения и в рассматриваемом случае разработки новой технологии волочения со сдвигом  $\psi$  также может быть использовано как контрольный параметр.

4. Обжатие сдвиговой волокой вызывает рост микротвердости. С увеличением степени обжатия наблюдается тенденция к уменьшению анизотропии микротвердости (значения в продольном и поперечном сечениях). Это, безусловно, положительное явление, т.к. вызывает увеличение ресурса пластичности проволоки. При этом обжатия сдвиговой волокой в 23% приводят к несколько меньшим значениям микротвердости, чем в случае обжатия в 16.6%, что обусловлено особенностями структуры, а именно ростом ферритных зерен и переориентировкой (поворотом) перлитных включений относительно оси волочения. Данный факт является важным доказательством того, что волочение со сдвигом может приводить не только к последовательному уменьшению размера зерен и, как следствие, к росту прочности с падением пластичности, но и к увеличению роста зерна и снижению темпа роста прочности с ростом пластичности. Это отличие от классических схем волочения и является тем физическим процессом, который позволяет реализовать повышение пластичности проволоки без отжига в процессе волочения до технически необходимого уровня.

5. С ростом степени обжатия при волочении сдвиговой волокой микроструктура становится более мелкой: ферритные зерна уменьшаются, перлитные колонии имеют в 1.5% раза меньший размер, цементитные пластины раздроблены и однороднее распределены по ферриту внутри перлитных колоний. Это

изменение структуры является ожидаемым, так как большие частичные обжатия сдвиговой волокой и должны приводить к измельчению структуры.

6. При обжатии сдвиговой волокой плотность в пределах погрешности не меняется. При последующем обжатии круглой волокой («сдвиговая волока + + круглая волока») плотность для всех случаев обжатий увеличивается. Это означает, что смена сдвиговой волоки на круглую приводит к залечиванию пор за счет изменения направления течения металла. Данное явление служит дополнительным благоприятным фактором для повышения технологической пластичности при волочении со сдвигом. Дальнейшее увеличение обжатий при использовании круглых волок приводит к классической картине понижения плотности с ростом частичного обжатия. Исключение составляет режим волочения «сдвиговая волока (8%) + круглая волока (23.2%)». При сочетании «сдвиговая волока (23%) + круглая волока (23%)» в пределах погрешности плотность вырастает. Примечателен тот факт, что при этом наблюдается не уменьшение размера зерна, а увеличение. Также наблюдается распределение (дробление) перлитных колоний в ферритном зерне. Это явление можно образно назвать «растягиванием перлита по зерну феррита».

Следует учесть, что ранее также был обнаружен эффект меньшего повышения микротвердости, связанный с ростом ферритных зерен и переориентировкой (поворотом) перлитных включений относительно оси волочения. Эти три факта (увеличение плотности и размера зерна, меньший прирост микротвердости) позволяют обоснованно предположить, что все вышеперечисленные явления объясняются развитием динамической полигонизации, что приводит и к росту зерен, и к снижению пористости в результате перемещения границ зерен и аннигиляции пор. С практической точки зрения этот факт также интересен, поскольку достоверно показано, что процесс волочения проволоки, как правило, прекращают из-за многочисленных порывов вследствие формирования пор.

7. Наблюдается тенденция к разупрочнению с увеличением степени обжатия круглой волокой после предварительного применения сдвиговой волоки. Большие обжатия сдвиговой волокой приводят к высоким значениям прочности. Следует отметить, что сочетание «сдвиговая волока (23%) + + круглая волока (23%)» приводит к несколько большему разупрочнению, однако достигнутый уровень предела прочности в этом случае все равно выше, чем при меньших обжатиях.

8. После применения круглых волок вслед за сдвиговой пластичность ведет себя традиционным образом, т.е. падает с ростом степени деформации.

9. Наблюдается тенденция к увеличению относительного сужения с повышением степени обжатия круглой волокой после сдвиговой волоки. При этом большие обжатия сдвиговой волокой приводят к высоким значениям  $\psi$ . Нужно отметить ту особенность, что применение круглой волоки после сдвиговой вызывает падение относительного удлинения, однако последующее использование круглой волоки приводит к увеличению  $\psi$ . Такое нетрадиционное поведение относительного сужения свидетельствует о наследо-

вании структуры, сформированной сдвиговой волокой, а само явление может быть использовано при создании новой технологии волочения со сдвигом для увеличения пластичности проволоки.

1. Е.М. Киреев, М.Н. Шуляк, А.В. Столяров, *Сталь* № 3, 56 (2009).
2. Патент РФ № 2347633, Способ получения ультрамелкозернистых полуфабрикатов волочением со сдвигом, Г.И. Рааб, А.Г. Рааб, Заявка № 2007141899/02, 12.11.2007.
3. Krzysztof Muszka, Lukasz Madej, Janusz Majta, *Mater. Sci. Eng.* **A574**, 68 (2013).
4. М.В. Чукин, А.Г. Рааб, В.И. Семенов, *Вестник Магнитогорского государственного технического университета* № 4, 33 (2012).
5. Sun Kwang Hwanga, Hyun Moo Baeka, Il-Heon Sonb, Yong-Taek Ima, Chul Min Baeb, *Mater. Sci. Eng.* **A579**, 118 (2013).
6. Jung Wan Leea, Hyun Moo Baeka, Sun Kwang Hwanga, Il-Heon Sonb, Chul Min Baeb, Yong-Taek Ima, *Materials & Design* **55**, 898 (2014).

*E.H. Pashinskaya, A.V. Zavdoveev, A.A. Maksakova, V.N. Varyukhin, A.A. Tolpa, V.M. Tkachenko*

## EFFECT OF DRAWING DIES WITH SHEAR ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF LOW-CARBON STEEL

The changes in the structure and the properties of low-carbon wire in the course of drawing with shear have been studied. It is demonstrated that the main specific feature of the application of the shear drawing dies is the tendency to softening of the wire when the reduction ratio increases. In the course of the classical drawing through the round dies, the strength properties are enhanced contrary to the plastic ones. It has been found that the application of the dies with shear allows pore healing, grain size variation and obtaining the wire of the set diameter characterized by a high level of the strength and plasticity. The found effects formed the basis of a suggested high-tech method of wire drawing without an interpass annealing.

**Keywords:** low-carbon steel, drawing with shear, strength, plasticity

**Fig. 1.** Drawing scheme (percentage of pass reduction is marked)

**Fig. 2.** Mechanical properties of the wire at varied reduction when a round die ( $\varnothing 5.1$ , 5.35, 5.57) is followed by a shear die ( $\varnothing 4.65$ ):  $a$  – yield strength,  $b$  – contraction ratio

**Fig. 3.** Yield strength of the wire at varied reduction by the conventional drawing after the reduction in the shear die, %:  $a$  – 8,  $b$  – 16.6,  $c$  – 23

**Fig. 4.** The results of the density measurements at varied reduction by the conventional drawing after the reduction in the shear die, %:  $a$  – 8,  $b$  – 16.6,  $c$  – 23

**Fig. 5.** Microhardness of the wire in the transversal section ( $\perp$ ) and in the longitudinal sections ( $\parallel$ ) when a round die ( $\varnothing 5.1$ , 5.35, 5.57) is followed by the shear die ( $\varnothing 4.65$ ) at varied reduction by the shear die, %:  $a$  – 8,  $b$  – 16.6,  $c$  – 23



PACS: 62.50.+p

В.Ф. Бритун, В.В. Ярош, А.В. Курдюмов, А.И. Даниленко

## ВЛИЯНИЕ СХЕМЫ НАГРУЖЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В УГЛЕРОДЕ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

Статья поступила в редакцию 5 мая 2014 года

*Проведено сравнительное исследование фазовых превращений в углеграфитовых материалах (УГМ) при ударном сжатии по двум различным схемам: 1) в цилиндрических ампулах с центральным стержнем при непосредственном контакте взрывчатого вещества с ампулой и 2) в ампулах без стержня с метаемой внешней оболочкой. Установлено, что при ударном сжатии по второй схеме достигается более высокий абсолютный выход алмаза, но, в отличие от первой схемы, продукты ударного сжатия практически не содержат лонсдейлита или плотной аморфной фазы. Анализ показал, что во втором случае реализуются состояния с меньшими давлениями, но более высокими температурами, приводящими к превращению метастабильных фаз в стабильный алмаз.*

**Ключевые слова:** ударное сжатие, схема нагружения, графит, алмаз, фазовые превращения

*Проведено порівняльне дослідження фазових перетворень у вуглеграфітових матеріалах (ВГМ) при ударному стисненні за двома різними схемами: 1) у циліндричних ампулах з центральним стрижнем при безпосередньому контакті вибухової речовини з ампулою та 2) в ампулах без стрижня із зовнішньою оболонкою, що метастає. Встановлено, що при ударному стисненні за другою схемою досягається більш високий абсолютний вихід алмазу, але, на відміну від першої схеми, продукти ударного стиснення практично не містять лонсдейліту або щільної аморфної фази. Аналіз показав, що в другому випадку реалізуються стани з меншими тисками, але більш високими температурами, які призводять до перетворення метастабільних фаз у стабільний алмаз.*

**Ключові слова:** ударне стиснення, схема навантаження, графіт, алмаз, фазові перетворення

Изучению фазовых превращений в углероде при ударном сжатии посвящено достаточно много работ [1]. В большинстве из них ударное воздействие на образцы осуществляли с использованием плоской ударной волны, при этом фазы высокого давления обычно не сохранялись. Эксперименты с сохранением (закалкой) фаз высокого давления при динамическом воздействии на УГМ проводили в цилиндрических ампулах сохранения.

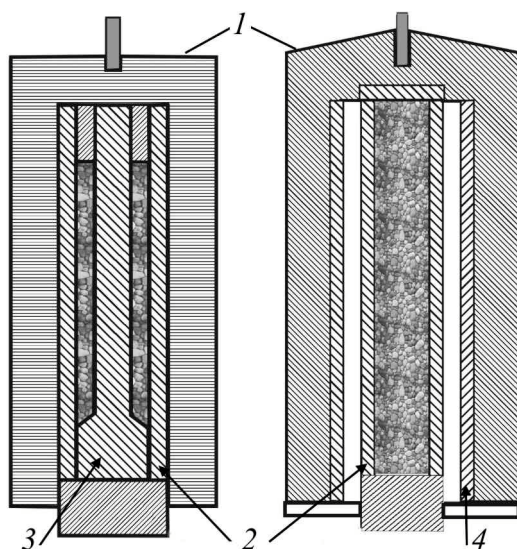
Так, в работах [2,3] исследовали превращения графита и сажи при ударном сжатии порошков в цилиндрических ампулах сохранения с центральным стержнем (далее – *ам1*), при этом генерирование ударной волны происходило за счет детонации в слое взрывчатого вещества, контактирующего со стенкой ампулы. Особенностью указанных экспериментов является ударное сжатие смесей УГМ с KCl. Используемая соль обладает большей сжимаемостью, чем исходные УГМ и фазы высокого давления углерода, благодаря чему при сжатии смесь сильнее разогревается, а при разгрузке продукты ударного сжатия резко охлаждаются, что и обеспечивает закалку образующихся фаз [1]. Метод получил название высокотемпературного ударного сжатия (ВТУС) [1–3]. Сжатие смесей УГМ с KCl в *ам1* позволило достичь выхода плотных фаз углерода до 60 mass% при фазовых переходах графита [2] и до 90 mass% – в результате превращений сажи [3]. Было установлено, что из графита образуется смесь лонсдейлита с алмазом, а из сажи – смесь алмаза с плотной аморфной фазой  $C_{am}$ .

Целью настоящей работы было проведение экспериментов по ударному сжатию графита и сажи (с добавками KCl) в ампулах сохранения другого типа (далее – *ам2*). В качестве *ам2* мы применили цилиндрическую ампулу сохранения без центрального стержня, генерирование ударной волны в которой проводилось ударом по стенке ампулы метаемой оболочки [1,4]. Подобные ампулы использовались для ударно-волнового синтеза сверхтвердых кубических фаз в системе B–C–N [5,6]. Представляло интерес сравнить результаты синтеза плотных фаз углерода при сжатии порошковых смесей в двух типах ампул, поскольку в *ам1* повышение давления и температуры происходит постепенно за счет прохождения нескольких ударных волн между центральным стержнем и стенкой ампулы, а в *ам2* сжатие однократное [1]. В работе проведен сравнительный анализ термобарических условий, при которых протекают фазовые превращения УГМ в использованных ампулах.

### Методика исследований

Схемы цилиндрических ампул *ам1* и *ам2* приведены на рис. 1. Исходными материалами для ударного сжатия в обеих ампулах были порошки природного графита С-1 и печной сажи ПМ-15, их структура подробно исследована в [2,3]. В качестве добавки использовали порошок KCl (85 mass%); плотности исходных порошковых смесей  $\rho_0$  в *ам1* и *ам2* были приблизительно одинаковы и составляли  $0.70 \pm 0.05$  и  $1.4 \pm 0.05$  г/см<sup>3</sup> соответственно.

Образцы после ударного сжатия и обогащения исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр HZG-4, Cu  $K_\alpha$ -излучение) [2,3]. До обогащения определяли суммарный выход плотных фаз  $V_{dens}$  (в объемных %). Структуру остаточной графитоподобной фазы характеризовали шириной линии 002 ( $B_{002}$ ) и степенью трехмерной упорядоченности  $P_3$ ,



**Рис. 1.** Схематическое изображение ампул сохранения *ам1* и *ам2*: 1 – заряд взрывчатого вещества, 2 – цилиндрические ампулы с образцом, 3 – центральный стержень в *ам1*, 4 – метаемая оболочка в *ам2*

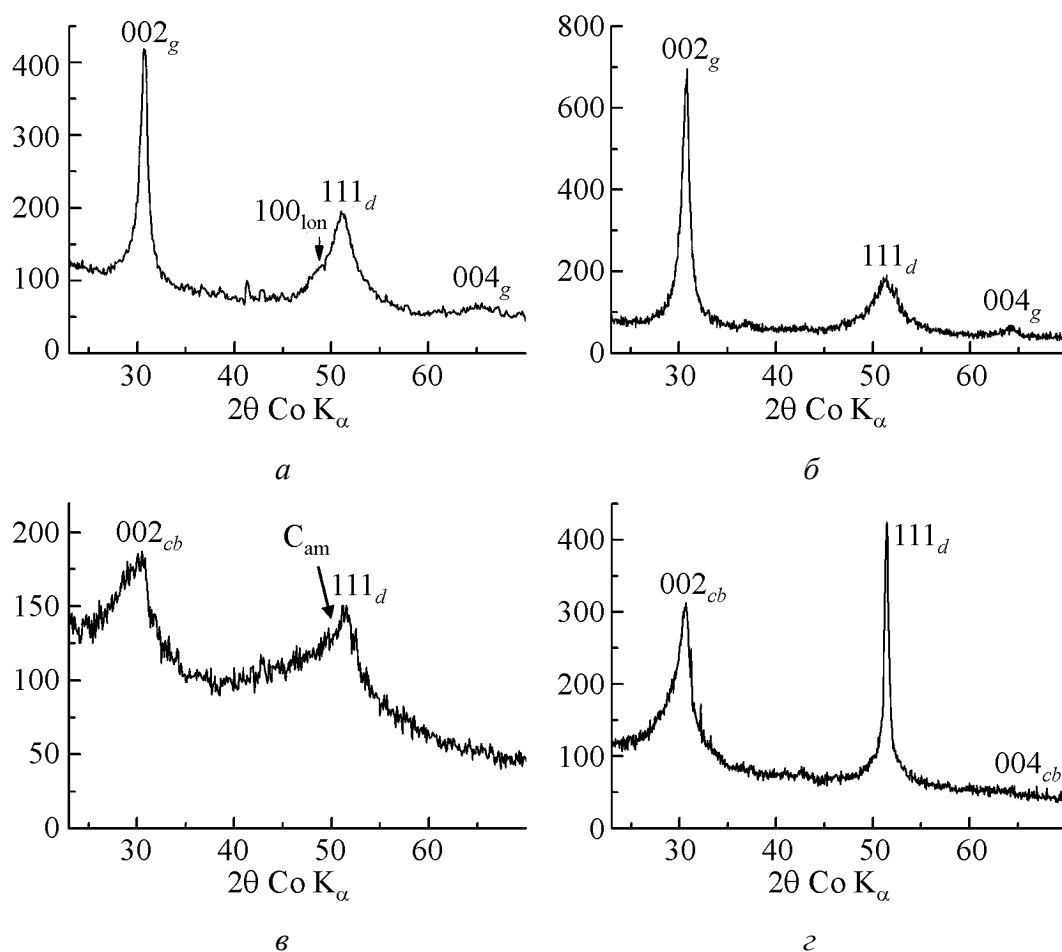
найденной по методике [7]. На втором этапе (после обогащения) определяли относительное содержание в смесях с алмазом лонсдейлита  $V_{\text{лон}}$  или аморфной фазы углерода  $V_{\text{ам}}$ ; эта методика также описана в [2,3]. При каждом значении  $\rho_0$  проводили не менее двух взрывных экспериментов, расхождение полученных результатов не превышало 10% от измеренной величины.

### Результаты экспериментов

Рентгеновские дифрактограммы продуктов ударного сжатия графита и сажи, отмытых от KCl, приведены на рис. 2, результаты их анализа даны в таблице. Рассмотрим вначале особенности структурных изменений графитоподобных фаз при ВТУС в ампулах обоих типов. Из таблицы видно, что ударное сжатие графита по обеим схемам приводит к снижению  $P_3$  и увеличению  $B_{002}$ , причем степень разупорядочения структуры при меньшей исходной плотности выше. Структурные изменения сажи протекают в противоположном направлении: наблюдается упорядочение исходной турбоэстратной структуры, причем в образцах с меньшим значением  $\rho_0$  этот процесс происходит более интенсивно. Наблюдаемые структурные изменения в графитоподобных фазах являются следствием одновременного протекания процессов образования структурных дефектов при ударном сжатии и отжига дефектов под действием высоких температур. В случае сажи, очевидно, превалирует процесс отжига, причем более интенсивно он протекает в *ам2*.

Выход плотных фаз  $V_{\text{dens}}$ , определяемый степенью прямых фазовых превращений (и возможным обратным переходом при разгрузке), зависел как от схемы нагружения, так и от величины  $\rho_0$ . Из таблицы видно, что в продуктах ударного сжатия графита в *ам1* плотные фазы наблюдаются при меньшей  $\rho_0$ , а после сжатия в *ам2*, наоборот, – при большей  $\rho_0$ .





**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы продуктов ударного сжатия графита (*а, б*) и сажи (*в, з*) в *ам1* (слева) и *ам2* (справа). Индексы *g* и *cb* соответствуют графиту и саже, индексы *lon* и *d* – лонсдейлиту и алмазу; *C<sub>ам</sub>* – плотная аморфная фаза углерода

Таблица

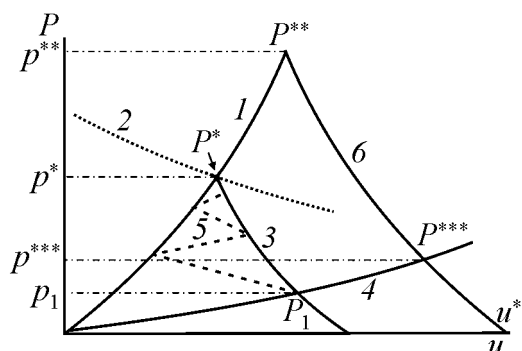
**Структурные характеристики и фазовый состав образцов графита и сажи после ударного сжатия и обогащения**

Исходный УГМ	$\rho_0$ , g/cm <sup>3</sup>	<i>ам1</i>				<i>ам2</i>			
		$B_{002}$ , deg	$P_3$	$V_{dens}$ , vol.%	$V_{lon} (V_{am})$ , vol.%	$B_{002}^0$ , deg	$P_3$	$V_{dens}$ , vol.%	$V_{lon} (V_{am})$ , vol.%
Графит С-1	Исходный порошок	0.3	0.96	–	–	0.3	0.96	–	–
	0.70	1.0	≈ 0.5	50	55	1.3	≈ 0.6	0	0
	1.35	0.5	≈ 0.9	0	0	0.9	≈ 0.7	23	< 10
Сажа ПМ-15	Исходный порошок	7.0	0	–	–	7.0	0	–	–
	0.70	3.5	Не опр.	70	(70)	1.3	0.6	0	0
	1.35	5.5	0	0	0	3.5	Не опр.	60	(< 10)

Важным результатом настоящего исследования является установленная зависимость структуры образующихся плотных фаз от схемы ударно-волнового нагружения. В обогащенных образцах после ударного сжатия в *ам1* содержится более 50% плотных метастабильных фаз углерода (лонсдейлита или  $C_{am}$ ), тогда как в *ам2* алмаз наблюдается почти в чистом виде. Наиболее вероятной причиной этого эффекта является превращение метастабильных фаз в стабильный при высоких давлениях алмаз.

### Анализ условий ударного сжатия в двух типах ампул сохранения

С целью объяснения приведенных выше результатов по синтезу плотных фаз углерода проведем анализ условий ударного сжатия в использованных ампулах двух видов. Для оценки этих условий сначала построим диаграмму давление  $P$ –массовая скорость  $u$  (рис. 3) и рассмотрим ударно-волновые процессы в ампулах.



**Рис. 3.** Диаграмма зависимости давления от массовой скорости для анализа процессов в *ам1* и *ам2*: 1 – ударная адиабата стали; 2 –  $P(u)$ -зависимость для продуктов детонации; 3, 6 –  $P(u)$ -зависимости для отраженных волн в стенке ампулы; 4, 5 – ударные адиабаты сжимаемого образца

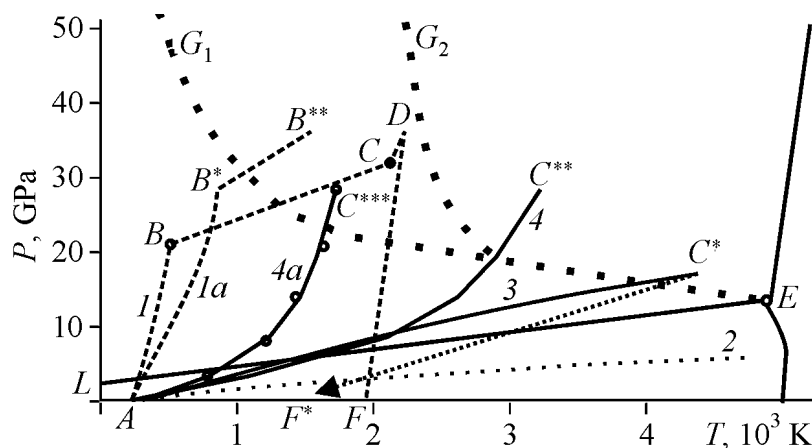
В *ам1* возникающая в стенке ампулы ударная волна имеет параметры, соответствующие координатам точки  $P^*$ , лежащей на пересечении ударной адиабаты материала ампулы (кривая 1) и кривой 2, представляющей зависимость давления от массовой скорости для продуктов детонации  $P(u)$ . Для различных взрывчатых веществ, использованных в наших экспериментах, давление  $P^*$  обычно лежит в диапазоне 2–30 ГПа. Когда ударная волна достигает границы раздела ампулы и сжимаемого вещества, параметры  $P$ ,  $u$  первой волны в веществе определяются координатами точки  $P_1$  – точки пересечения кривой 3 (представляющей зависимость  $P_c(u)$  для отраженной от границы волны, идущей в стенке ампулы) и ударной адиабаты (кривая 4) сжимаемого вещества. Анализ этой схемы сжатия более детально описан в работах [1,8]. Здесь же мы лишь отметим, что пока на внешней стенке ампулы поддерживается высокое давление продуктами детонации, в веществе, находящемся в зазоре между стенкой ампулы и центральным стержнем, проходит несколько отраженных ударных волн (отражения происходят между стенкой ампулы и стержнем). При этом давление в веществе постепенно поднимается и достигает величины  $\approx P^*$ . Процесс повышения давления схематично показан на диаграмме пунктирными линиями 5 (каж-

дая из которых представляет ударную адиабату сжимаемого вещества с начальной плотностью, соответствующей началу прохождения очередной ударной волны).

Для анализа случая сжатия в *ам2* изобразим на диаграмме кривую состояний в волне разгрузки в стали как кривую *б*. Рассмотрение проводим в предположении о том, что ударник и стенка плоские. Особенности построения  $P(u)$ -диаграммы для случая генерирования ударных волн метанием ударников рассмотрены в [9]. В момент удара метаемой оболочки, летящей со скоростью  $u^*$ , в стенке ампулы возникает ударная волна, а в ударнике – отраженная. Параметры этих волн определяет точка  $P^{**}$ . Когда ударная волна в стенке ампулы достигает границы стенка–образец, в стенке ампулы появляется отраженная волна, а в образце – ударная. Параметры этой волны определяются точкой пересечения ударной адиабаты образца и кривой *б* (точка  $P^{***}$ ).

В случае, когда образцом является высокоупорядоченный беспористый графит, давление  $P^{***}$ , по литературным данным [10,11], должно быть не менее 20 GPa для начала фазового превращения или  $\sim 33$  GPa для полного завершения превращения. Для этих случаев скорость  $u^*$  должна лежать в области 2–2.8 km/s (если стенка ампулы и ударник стальные). Оценки давлений в порошковом объекте проводим для  $u^* = 2.4$  km/s. Поскольку для сохранения продуктов фазовых переходов в наших экспериментах используется смесь углеграфитового порошка и порошка KCl (причем последний берется в количестве 85–90%),  $P$ ,  $T$ -условия сжатия в основном определяются ударной адиабатой порошка KCl, поэтому дальнейшие оценки проводятся для чистого KCl. (Заметим, что полученные при этом оценочные значения параметров сжатия  $P$ ,  $T$  отличаются от параметров сжатия реальных смесей небольшим смещением в область более низких температур.)

Оценки показали, что при одинаковых скоростях ударника (2.4 km/s) в плотном графите возникает ударная волна с давлением  $\sim 25$  GPa, в порошке KCl с  $\rho_0 = 0.7$  g/cm<sup>3</sup> – волна с давлением  $\sim 6$  GPa, а в случае порошка с  $\rho_0 = 1.4$  g/cm<sup>3</sup> – волна с давлением 14–15 GPa. Для оценок температуры ударного сжатия таких порошков используем ударные адиабаты KCl с теоретической плотностью и ударные адиабаты порошков в координатах давление–удельный объем. По литературным данным, при сжатии монокристалла KCl ударной волной с давлением 30 GPa температура поднимается до 3200–3500 K [12]. Взяв эту величину в качестве параметра при ВТУС в *ам2*, получим (сравнением площадей под ударными адиабатами) для порошка с  $\rho_0 = 0.7$  g/cm<sup>3</sup>  $T_{0.7} = 4700$ –5000 K, а для порошка с  $\rho_0 = 1.4$  g/cm<sup>3</sup>  $T_{1.4} = 4200$ –4500 K (оценки сделаны без учета плавления соли). Ранее мы оценивали температуры сжатия в *ам1* [1,8] и для порошка KCl с  $\rho_0 = 0.7$  g/cm<sup>3</sup> получили  $T \sim 3500$ –4000 K. Аналогичная процедура оценки для порошка с  $\rho_0 = 1.4$  g/cm<sup>3</sup> дает  $T \sim 1700$ –1900 K.



**Рис. 4.** Диаграмма давление–температура для анализа состояний образцов, возникающих при ударном сжатии:  $LE$  – линия равновесия графит–алмаз;  $G_1$  – барьер, выше которого наблюдаются прямые превращения в статике [13];  $G_2$  – условный барьер, разделяющий области образования метастабильных фаз (слева) и алмаза (справа);  $1$  и  $1a$  – состояния, возникающие при ударном сжатии высокоупорядоченного и слабоупорядоченного графита [10];  $2$  и  $3$  – состояния вещества при ударном сжатии в  $ам2$ ;  $4$  и  $4a$  – в  $ам1$

Рассмотрим теперь достигаемые  $P$ ,  $T$ -состояния вещества при его ударном сжатии в различных ампулах на  $P$ – $T$ -диаграмме (рис. 4). Мы уже отмечали, что, по литературным данным, начало фазового превращения беспористого высокоупорядоченного графита в алмаз начинается при  $P > 20$  GPa, а завершается при  $P \sim 33$  GPa [10]. Этот процесс на  $P$ – $T$ -диаграмме (при сжатии вещества одной ударной волной) показан линией  $1$ , где участок  $AB$  соответствует сжатию графита, участок  $BC$  – превращению в плотную фазу,  $CD$  – сжатию алмаза и  $DF$  – разгрузке алмаза. После разгрузки образовавшийся алмаз имеет высокую остаточную температуру (точка  $F$ ) и не сохраняется. Кроме того, на диаграмме приведена линия  $AB^*B^{**}$ , построенная по данным работы [10]. Эта линия показывает, что при наличии дефектности и слабого разупорядочения исходного графита давление и температура начала превращения могут заметно повышаться (точка  $B^*$  находится выше и правее точки  $B$ ). На диаграмме приведены также линия равновесия графит–алмаз ( $LE$ ) и линия  $G_1$ , выше которой находятся все известные экспериментальные точки  $P$ ,  $T$ -условий образования плотных фаз [13,14] (эта линия также рассматривается как линия силового барьера прямого перехода графит–алмаз [14]). Линия  $G_2$ , представленная на диаграмме по данным [13], делит область стабильности фаз высокого давления на две части: справа от линии обнаруживается только кубический алмаз, а лонсдейлит обнаруживается только при сжатии, когда параметры находятся слева от линии, т.е. справа находится область, в которой очень высока скорость диффузионных процессов.

Теперь рассмотрим на  $P$ – $T$ -диаграмме кривые, характеризующие состояния, которые возможны при ударном сжатии KCl. Сначала оценим одно-

кратное сжатие (т.е. сжатие в  $am2$ ) порошков KCl с разными плотностями (кривые 2 и 3, которые фактически представляют отрезки ударных адиабат в  $P$ ,  $T$ -координатах). Как видно, при сжатии порошка с  $\rho_0 = 0.7 \text{ g/cm}^3$  (кривая 2) мы не поднимаемся выше линии равновесия  $LE$ , и алмаз образоваться не может. При сжатии порошков с  $\rho_0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$  (кривая 3) мы попадаем в область стабильности алмаза; при этом точка  $C^*$  находится над силовым барьером, и процессы образования плотной фазы могут протекать достаточно быстро. Но высокая температура ударного сжатия  $T_{sh.c}$ , характерная для данного случая, может вызвать проблемы охлаждения продуктов сжатия и их сохранения, так как давление, соответствующее точке  $C^*$ , недостаточно высоко, а эффективность охлаждающего действия добавки определяется степенью ее сжатия, т.е. требует сжатия до высоких давлений. (Экспериментальные данные, однако, показывают, что после разгрузки продукты ударного сжатия попадают в состояние, в котором фазы высокого давления частично сохраняются – область точки  $F^*$ .) Отметим, что при увеличении скорости метания оболочки точка  $C^*$  поднимается и сдвигается вправо, а при увеличении доли графита в сжимаемой смеси сдвигается влево (последнее несколько улучшает условия образования и сохранения плотной фазы).

Сравним теперь процесс однократного сжатия в  $am2$  с процессом многоволнового сжатия в  $am1$ . Для этого на диаграмме построим линии постепенного поднятия давления и температуры, когда при многоволновом сжатии в образце последовательно проходят ударные волны. Эти процессы рассмотрены в работах [1,8]. На диаграмме мы приводим две кривые, описывающие возможные состояния вещества при сжатии: кривая 4 соответствует сжатию порошка KCl с  $\rho_0 = 0.7 \text{ g/cm}^3$ , а кривая 4а – порошка с  $\rho_0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ . Видно, что в первом случае точка  $C^{**}$  оказывается в области образования кубического алмаза при  $P = 30 \text{ GPa}$ . При снижении давления до  $20 \text{ GPa}$  конечная точка  $C^{**}$  окажется ниже барьера быстрого фазового перехода, и выход плотных фаз может снизиться до 0% несмотря на достаточно высокую температуру. Кроме того, следует отметить, что при уменьшении доли KCl в сжимаемой смеси  $T_{sh.c}$  понижается (точка  $C^{**}$  перемещается к линии  $G_2$  и может оказаться левее этой линии, т.е. в области, где заторможены диффузионные процессы).

Кривая 4а, описывающая возможные состояния порошка с  $\rho_0 = 1.4 \text{ g/cm}^3$ , оказывается левее линии  $G_2$ , т.е. в области, в которой можно ожидать только протекание мартенситных превращений графит–лонсдейлит в высокоупорядоченном исходном графите. Отметим, что при этом фазовый переход можно ожидать только в случае, когда точка  $C^{***}$  оказывается вблизи или выше линии  $BC$ . Когда  $P^{***}$  приближается к  $20 \text{ GPa}$  (точка  $C^{***}$  опускается ниже линии  $G_1$ ), превращение может вообще не начаться (как для высокоупорядоченных, так и для разупорядоченных графитов). Здесь следует сделать еще одно замечание. Состояния, соответствующие линии  $ABC$ , возникают

при сжатии высокоупорядоченного графита одной ударной волной, а состояние, соответствующее точке  $C^{***}$ , возникает после прохождения в сжимаемом веществе нескольких ударных волн. Поэтому при сжатии в *ам1* исходный высокоупорядоченный графит на последнем этапе (перед точкой  $C^{***}$ ) оказывается уже несколько разупорядоченным и условия его превращения уже не соответствуют линии  $BC$ , а могут лежать значительно выше нее (например, на линии  $BB^*$ ).

### Заключение

Проведенный анализ  $P$ ,  $T$ -состояний, реализуемых в использованных ампулах сохранения, позволяет объяснить результаты экспериментов следующим образом.

1. При использовании *ам1* эффективное образование плотных фаз в случае сжатия исходных порошков с  $\rho_0 = 0.7 \text{ g/cm}^3$  обусловлено тем, что достигаемое состояние (точка  $C^{**}$ ) лежит в области правее линии  $G_2$ , т.е. в области быстропротекающих процессов превращения графитоподобных фаз в плотные фазы. При этом фазовый переход может эффективно протекать как в графите, так и в саже, а охлаждение продуктов ударного сжатия проходит достаточно эффективно, поскольку точка  $C^{**}$  не слишком сдвинута в область высоких температур. Причину высокого содержания в продуктах сжатия метастабильных фаз ( $C_{am}$  или лонсдейлита) можно объяснить тем, что поскольку сжатие подвергается смесь  $KCl + УГМ$ , точка  $C^{**}$  для смеси реально расположена вблизи линии  $G_2$ . Заметим, что сама линия  $G_2$  проведена достаточно условно и скорее представляет полосу, размытую вдоль оси  $T$ . Учитывая это, а также тот факт, что в цилиндрических ампулах распределение  $P$ ,  $T$ -параметров по объему неоднородно, можно полагать, что часть УГМ при сжатии находится в условиях интенсивных диффузионных превращений, а часть – на полосе  $G_2$  и, возможно, левее, т.е. в условиях заторможенных диффузионных процессов, и эта часть УГМ превращается в метастабильные фазы. В случае исходного порошка с  $\rho_0 = 1.4 \text{ g/cm}^3$   $P$ ,  $T$ -условия таковы, что сажа не будет превращаться в плотные фазы, поскольку  $T_{sh.c}$  слишком низка (точка  $C^{***}$  лежит значительно левее линии  $P_2$ ), а графит не превращается в алмаз или лонсдейлит из-за того, что точка  $C^{***}$  находится значительно ниже линии  $B^*B^{**}$ . Именно последнюю, вероятно, следует рассматривать как барьер, выше которого развивается бездиффузионный переход.

2. При использовании *ам2* образование плотных фаз из исходных порошков с  $\rho_0 = 0.7 \text{ g/cm}^3$  не фиксируется, поскольку при сжатии таких порошков достигаемое состояние лежит в области стабильности графитоподобных фаз и фазовые переходы не протекают. В случае сжатия порошков с исходной  $\rho_0 = 1.4 \text{ g/cm}^3$  превращения УГМ в плотные фазы происходят при температурах, значительно более высоких, чем температуры, достигаемые в *ам1*. В

этом случае достигаемые  $P$ ,  $T$ -состояния лежат глубоко в области диффузионных процессов; поэтому даже если на начальных этапах фазовых переходов образуются метастабильные фазы, они успевают превратиться в стабильный алмаз. Более низкий выход плотных фаз, фиксируемый при этом, можно объяснить более низкой эффективностью процессов охлаждения (охлаждение системы из точки  $C^*$  за счет расширения KCl менее эффективно, чем из точки  $C^{**}$ , так как для последней характерны более высокая степень сжатия и более низкая  $T_{sh.c}$ ).

3. Результаты проведенного исследования показали более высокую эффективность использования  $am1$  по сравнению с  $am2$  при получении плотных фаз из графита. При синтезе плотных фаз из сажи  $am2$  могут оказаться более эффективными, поскольку позволяют сжимать значительно больший объем УГМ. Следует также отметить, что получать метастабильные фазы с достаточно высоким выходом удастся только в  $am1$ , поскольку в  $am2$  практически не удастся реализовать процесс сжатия до состояний, лежащих левее  $G_2$ , но выше  $G_1$ , обеспечивая при этом и эффективную закалку фаз высокого давления.

1. А.В. Курдюмов, В.Ф. Бритун, Н.И. Боримчук, В.В. Ярош, Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии, Изд-во Куприянова, Киев (2005).
2. А.В. Курдюмов, В.Ф. Бритун, В.В. Ярош, А.И. Даниленко, В.Б. Зелявский, Сверхтвердые материалы № 1, 27 (2012).
3. А.В. Курдюмов, В.Ф. Бритун, В.В. Ярош, Н.И. Боримчук, А.И. Даниленко, В.Б. Зелявский, Сверхтвердые материалы № 5, 36 (2009).
4. В.В. Даниленко, Синтез и спекание алмаза взрывом, Энергоатом, Москва (2003).
5. T. Komatsu, M. Nomura, J. Kakudate, S. Fujiwara, J. Mater. Chem. **6**, 1799 (1996).
6. Y. Kakudate, M. Yoshida, S. Usuba, H. Yokoi, S. Fujiwara, M. Kawaguchi, K. Sako, T. Sawai, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **B14**, 1447 (1994).
7. А.В. Курдюмов, Кристаллография **2**, 969 (1975).
8. В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов, Н.И. Боримчук, В.В. Ярош, ФТВД **15**, № 3, 71 (2005).
9. В.В. Даниленко, Взрыв. Физика, техника, технология, Энергоатомиздат, Москва (2010).
10. И.В. Ломоносов, В.Е. Фортков, А.А. Фролова, К.В. Хищенко, А.А. Чарахчян, Л.В. Шуршалов, ЖТФ **73**, № 6, 66 (2003).
11. D.J. Erskine, W.J. Nellis, J. Appl. Phys. **71**, 4882 (1992).
12. С.Б. Кормер, М.В. Синицын, Г.А. Кириллов, В.Д. Урлин, ЖЭТФ **48**, 1033 (1965).
13. F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov, Carbon **34**, 141 (1996).
14. В.Д. Андреев, В.Р. Малик, Сверхтвердые материалы № 5, 23 (1987).

*V.F. Britun, V.V. Yarosh, A.V. Kurdyumov, A.I. Danilenko*

## THE INFLUENCE OF THE COMPRESSION MODE ON THE PHASE TRANSFORMATIONS IN CARBON UNDER THE SHOCK COMPRESSION

A compression of phase transformations in carbon-graphite materials (CGM) has been performed with using two schemes: 1) in cylinder ampoules with the central rod under the direct contact of the explosive and the ampule and 2) in ampoules without the rod but with projectile external shell. It has been found that the shock compression with using the second scheme provides higher absolute output of diamond. But contrary to the first scheme, the products of the shock compression do not almost contain lonsdaleite or dense amorphous phase. The analysis has shown that in the second case, the states characterized by low pressure but higher temperature are realized that result in transformation of metastable phases to the stable diamond.

**Keywords:** shock compression, loading pattern, graphite, diamond, phase transformations

**Fig. 1.** Scheme of the recovered ampoules: 1 – explosive, 2 – cylinder ampoule with the specimen, 3 – the central rod, 4 – throw shell

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of the products of the shock compression of graphite (*a*, *б*) and carbon black (*в*, *г*) in *am1* (*a*, *в*) and *am2* (*б*, *г*). Indexes *g* and *cb* correspond to graphite and carbon black, those of *lon* and *d* are related to the lonsdaleite and diamond, respectively; *C<sub>am</sub>* is the dense amorphous phase of carbon

**Fig. 3.** Mass velocity dependence of the pressure to analyze the processes in *am1* and *am2*: 1 – shock adiabat of steel; 2 – *P(u)* relationship for the products of detonation; 3, 6 – *P(u)* relationships for the reflected waves in the ampoule; 4, 5 – shock adiabats of the samples

**Fig. 4.** Pressure–temperature diagram for the description of the state of the sample under compression: *LE* is the phase equilibrium line between graphite and diamond; *G<sub>1</sub>* is the barrier for direct transformation of graphite into diamond under static compression [13]; *G<sub>2</sub>* is the boundary between the areas of formation of metastable and stable phases (on the left) and diamond (on the right); 1 and 1*a* – states formed under the shock compression of highly ordered and low-disordered graphite [10]; 2 and 3 – states formed under the shock compression of carbon in *am2*; 4 and 4*a* – in *am1*



PASC: 81.40.Lm, 83.10.Bb, 83.80.Nb, 81.40.Vw

Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, В.В. Слюсарев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОЙ ПОРИСТОСТИ

Статья поступила в редакцию 26 марта 2015 года

*Приведены результаты одноосного деформирования угольных образцов до максимальной нагрузки 1.2 GPa. В рамках модели гетерогенной пористой среды получены значения коэффициентов внутреннего трения и сдвигового сцепления для последовательных стадий деформирования. Показано, что образцы из выбросоопасных угольных пластов отличаются по своим характеристикам от образцов из угрожаемых пластов. Используемый метод позволяет определить полную пористость образцов и значение плотности твердой матрицы пористой среды. Вычислена закрытая пористость для исследованных образцов, составляющая основную часть объема полной пористости.*

**Ключевые слова:** деформирование, пористость, внутреннее трение, ископаемый уголь, установка трехкомпонентного сжатия

*Наведено результати одноосного деформування вугільних зразків до максимального навантаження 1.2 GPa. У рамках моделі гетерогенного пористого середовища отримано значення коефіцієнтів внутрішнього тертя та зсувного зчеплення для послідовних стадій деформування. Показано, що зразки з викидонебезпечних вугільних пластів відрізняються за своїми характеристиками від зразків із загрозливих пластів. Метод, що був використаний, дозволяє визначити повну пористість зразків і значення щільності твердої матриці пористого середовища. Обчислено закриту пористість, яка становить основну складову частину об'єму повної пористості, для зразків, що досліджувалися.*

**Ключові слова:** деформація, пористість, внутрішнє тертя, викопне вугілля, установка трикомпонентного стиснення

### 1. Введение

Изучение физико-механических свойств ископаемого угля при высоких давлениях остается актуальной задачей. Методы гидростатического и неравнокомпонентного воздействия позволяют исследовать структуру неоднородной среды углей, механизмы деформирования и разрушения образцов угля в процессе нагружения.

Одной из особенностей изменения плотности при одноосном сжатии образцов является многостадийность, характеризующаяся скачкообразным изменением плотности на различных этапах прессования. Такое поведение кривой нагружения определяется изменением внутренней структуры материала. Подобная многостадийность была обнаружена для бурых и каменных углей в [1,2]. Она выражалась в изменении наклона кривой в графическом представлении зависимости относительной плотности от давления прессования. Согласно [3] каждая стадия характеризуется относительной интенсивностью процессов разрушения и проскальзывания отдельных частиц – конгломератов, порошковых и структурно-неоднородных образцов.

Отмеченные выше характерные особенности структурных изменений угольного вещества получены в экспериментах по одноосному деформированию образца до нагрузок 2 GPa [4]. Из кривых нагружения, представленных в специальных координатах, удастся проследить последовательность смены механизмов деформирования и, в конечном счете, оценить объем пустот в пористых средах. Поэтому основной целью нашего исследования является определение полной пористости ископаемых углей Донецкого бассейна. Получены также значения коэффициентов внутреннего трения и сдвигового сцепления на всех стадиях деформирования образцов.

## 2. Основы метода

При изучении процесса прессования нанопорошков согласно теории прессования порошковых материалов предполагается [3], что уплотнение частиц происходит за счет двух механизмов – относительного проскальзывания и поворота, а также за счет дробления. Тогда величина предела интенсивности касательных напряжений может быть оценена по формуле, используемой в теории сыпучих сред:

$$\tau_0 = K + \alpha P, \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент сдвигового сцепления,  $\alpha$  – коэффициент внутреннего трения. В отличие от металлов, где относительная плотность  $\rho = \rho'/\rho_k \rightarrow 1$  при увеличении давления прессования  $P \rightarrow \infty$ , в порошковых материалах эта величина стремится к некоторому максимальному значению относительной плотности, которая меньше единицы.

Каждая стадия уплотнения характеризуется своими значениями коэффициентов  $K$  и  $\alpha$ , которые можно определить из линейных уравнений вида

$$Y = \alpha_i + K_i X, \quad (2)$$

где  $X = \frac{1}{P}$ ,  $Y = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2}$ . В этих координатах кривая уплотнения выглядит

в виде ломаной, каждое звено которой соответствует определенной стадии деформирования.

Данную модель можно распространить применительно к пористым материалам, обладающим неоднородной структурой матрицы [5]. В обоих случаях условие пластичности при деформировании образца задается уравнением

$$\frac{P^2}{\Psi(\theta)} + \frac{\tau^2}{\varphi(\theta)} = (1 - \theta) \tau_0^2, \quad (3)$$

где  $\Psi(\theta)$  и  $\varphi(\theta)$  – функции пористости  $\theta$ ;  $\tau$ ,  $\tau_0$  – интенсивность девиатора напряжения пористой среды и твердой матрицы.

Теория, представленная выше, позволяет определять изменение пористости образцов угля при их деформировании одноосным сжатием. Исходными данными являются кривые деформации образцов углей в виде размельченной фракции или цельного цилиндрического образца в различных вариантах: длина, объем или плотность образца как функции величины одноосного нагружения  $\{L(P), V(P), \rho'(P)\}$ .

### 3. Методика выполнения анализа

Рассмотренная выше методика определения коэффициентов  $\alpha$  и  $K$  была нами использована на основе кривых нагружения, полученных при одноосном прессовании образцов каменного угля в интервале давлений до 1.25 GPa [6]. В настоящей работе приводятся результаты исследования для углей Центрального Донбасса, полученных из различных шахт государственных предприятий (ГП) «Макеевуголь» и «Артемуголь». Цилиндрические образцы диаметром  $1.2 \cdot 10^{-2}$  m помещались в камеру высокого давления (КВД), созданную в ИФГП [1,4]. Основными параметрами конструкции являются внутренний диаметр  $d = 1.2 \cdot 10^{-2}$  m, наружный диаметр  $D = 3.1 \cdot 10^{-2}$  m и длина рабочей части  $l = 8.0 \cdot 10^{-2}$  m.

Главное отличие использованной в работе КВД от конструкций других авторов состоит в том, что камера работает в упругой области во всем диапазоне прикладываемых давлений. Это позволяет устранить ошибки и погрешности, связанные с пластической деформацией канала камеры под давлением. В отличие от предшествующих экспериментов в данной работе представлены результаты деформирования угольных образцов, полученных одноосным деформированием с помощью установки неравнокомпонентного трехосного сжатия (УНТС), созданной в ИФГП НАНУ [7,8].

Современный модернизированный вариант УНТС позволяет в автоматическом режиме осуществлять вывод данных (размер образца по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) в зависимости от давления прессования вдоль соответствующих направлений:  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  (рис. 1). При известной массе образца  $m$  и диаметре камеры  $d$  все данные были представлены в значениях плотности  $\rho_i$  ( $\text{kg/m}^3$ ). На рис. 2, а показана экспериментальная кривая нагружения для одного из образцов. Полное количество точек достигает 2000 в интервале от минимального до максимального нагружения 1.2 GPa.



Рис. 1. Установка неравнокомпонентного трехосного сжатия

В соответствии с теорией, представленной выше, необходимо перейти к относительной плотности  $z = \rho_i / \rho_k$ , где  $\rho_i$  и  $\rho_k$  – плотность образца при данном значении давления одноосного нагружения и плотность матрицы угля (т.е. без пор):

$$z_i = \frac{\rho_i}{\rho_k} = \left( \frac{\rho_i - \rho_0}{\rho_0} + 1 \right) \frac{\rho_0}{\rho_k}, \quad (4)$$

где  $\rho_0$  – начальная (кажущаяся) плотность. После перехода в систему координат  $X, Y$  зависимость изменения плотности от давления нагружения преобразуется к виду, представленному на рис. 2,б. Кажущаяся плотность углей определялась пикнометрическим методом согласно [9] по 5 или 6 измерениям. Погрешность определения  $\rho_0$  составила  $\pm 1.0 \text{ kg/m}^3$ .

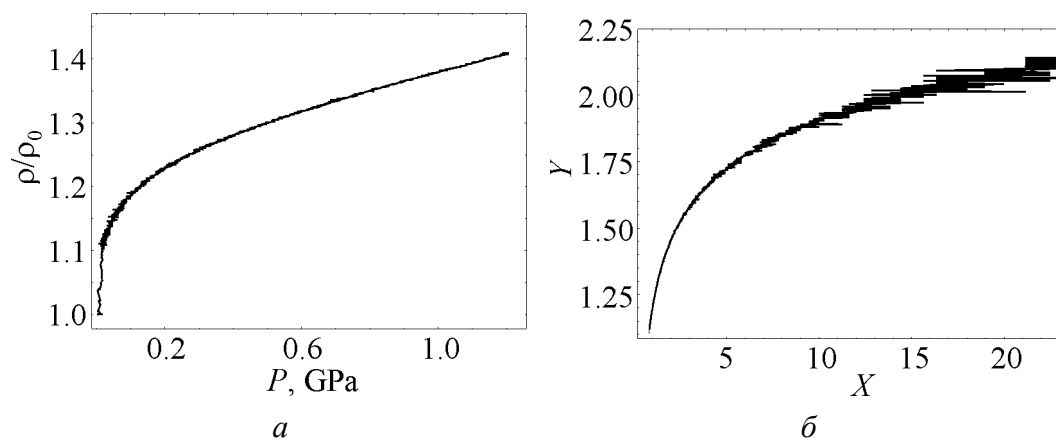


Рис. 2. Кривая нагружения для образца № 2: а – исходная, нормированная на плотность  $\rho_0$ ; б – в координатах  $X, Y$

Основным параметром, от которого зависят значения пористости при деформировании углей, является плотность угольной матрицы  $\rho_k$ . Даже при нагружении  $P = 2$  GPa полная пористость не ликвидируется. Определить  $\rho_k$  удастся с большей надежностью, если деформировать образец при достаточно высокой температуре, когда пластичность материала увеличивается (или предел упругости уменьшается). Подобная процедура, проделанная для кривой уплотнения образцов при различных температурах, позволила найти теоретическое значение  $\rho_k$ , которое можно принять за значение плотности без пор [5,6]. При известных значениях  $\rho_0$  и  $\rho_k$  можно определить пористость образца угля на любой стадии уплотнения.

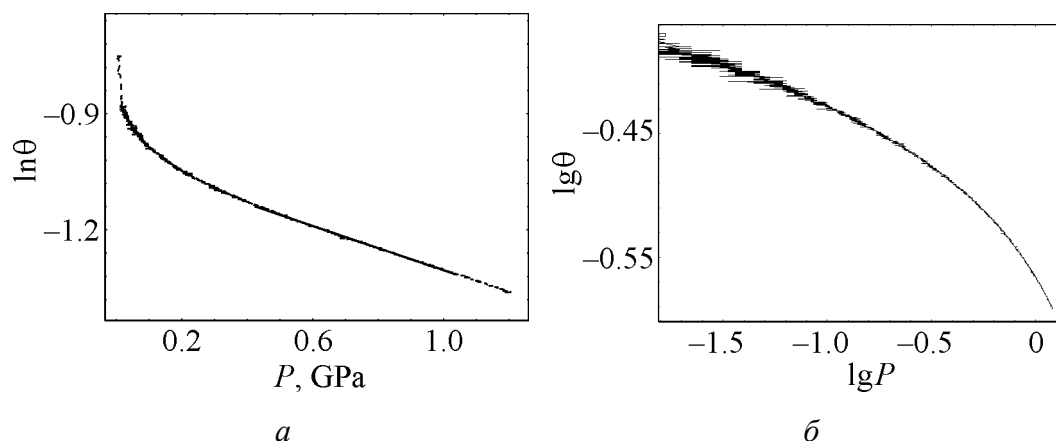
#### 4. Определение пористости

Если известна плотность  $\rho_k$ , то относительная пористость образцов будет равна  $\theta = V_p/V$ , где  $V_p$ ,  $V$  – объемы соответственно пор и образца, поскольку масса последнего остается неизменной в процессе уплотнения,  $m = V\rho = V_k\rho_k = \text{const}$ . Поэтому пористость связана с относительной плотностью выражением

$$\theta = \frac{V_p}{V} = \frac{V - V_k}{V} = 1 - \frac{V_k}{V} = 1 - \frac{\rho}{\rho_k}. \quad (5)$$

Если известны значения плотности до нагружения и  $\rho_k$ , то максимальная (полная) пористость образца будет равна  $\theta_0 = 1 - \rho_0/\rho_k$ .

Деформирование цилиндрических образцов осуществляли с помощью УНТС. После определения кажущейся плотности  $\rho_0$  проводили нормировку измеренных значений плотности к плотности  $\rho_k$  и вычисляли пористость согласно выражению (5). Один из вариантов изменения пористости  $\theta$  в процессе нагружения образца показан на рис. 3. Как следует из рисунка, на достаточно большом интервале давлений нагружения  $P > 0.4$  GPa наблюдается экспоненциальная зависимость вида  $\theta = \theta_0 \exp(-aP)$ . Однако на более



**Рис. 3.** Изменение пористости для образца № 2 в полулогарифмических (а) и двойных логарифмических (б) координатах

ранних стадиях деформирования возможна аппроксимация степенной зависимостью  $\theta = \theta_0 P^{-b}$ . Наиболее надежная аппроксимация возможна, если представить экспериментальные кривые для пористости в виде суммы двух экспоненциальных функций. Полный набор данных для партии образцов (13 образцов) представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Основные данные, полученные при одноосном деформировании угольных образцов**

№ образца	Марка угля	$\rho_0, 10^{-3} \text{ kg/m}^3$	Полная пористость $\theta$	Открытая пористость	$\rho_k, 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
1	ОС	1.299	0.220	0.022	1.665
2	ОС	1.273	0.220	0.034	1.632
3	ОС	1.335	0.240	0.061	1.756
4	Г	1.293	0.290	0.068	1.821
5	К	1.262	0.304	0.101	1.813
6	ОС	1.295	0.232	0.094	1.686
7	К	1.356	0.235	0.049	1.772
8	К	1.313	0.153	0.051	1.550
9	ОС	1.325	0.187	0.143	1.630
10	ОС	1.339	0.194	0.027	1.661
11	К	1.288	0.227	0.058	1.667
12	Ж	1.290	0.178	0.029	1.885
13	Д	1.220	0.241	—	1.607

Для вычисления плотности матрицы угля использовалась формула  $\rho_k = \frac{\rho_0}{1-\theta}$ .

Для всех исследованных углей можно оценить остаточную пористость при максимальном нагружении до 1.2 ГПа. Согласно данным табл. 1 она изменяется в пределах 6–14%.

### 5. Определение коэффициентов внутреннего трения и сдвигового сцепления

Основная цель исследования процесса деформирования угольных образцов – определение параметров: коэффициента внутреннего трения  $\alpha$  и коэффициента сдвигового сцепления  $K$ . Поэтому для каждого образца были построены графики деформационных кривых в координатах  $Y, X$  (см. рис. 3,б).

В отличие от кривых нагружения для порошковых материалов, эта кривая не имеет явно выраженных линейных отрезков, соответствующих одному значению тангенса угла наклона кривой к оси абсцисс. Тем не менее в координатах  $Y, X$  удалось аппроксимировать отрезки кривой линейными уравнениями вида (2), коэффициенты которых дают значения  $K_i$  и  $\alpha_i$ . Данные для одного из исследованных образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  для различных этапов деформирования каменного угля марки шахты Ясиновская-Глубокая ГП «Макеевуголь»

№ этапа	$P$ , МПа (min–max)	$\alpha$	$K$ , МПа	№ этапа	$P$ , МПа (min–max)	$\alpha$	$K$ , МПа
1	43–62	1.88	10.0	6	298–384	1.29	95.5
2	67–89	1.72	18.8	7	435–667	1.10	177
3	100–139	1.61	30.1	8	714–909	0.881	328
4	169–238	1.46	52.8	9	1020–1060	0.790	413
5	244–278	1.35	78.8	10	1040–1200	0.675	537

Для исследованных образцов во всем интервале изменения нагрузжений коэффициент внутреннего трения изменяется в процессе деформирования в основном в интервале 1.9–0.6. Согласно физическому смыслу  $\alpha$  [5] это означает, что, даже при максимальном одноосном нагружении 1.2 GPa, структурная организация угольного вещества не достигает полной однородности и аккомодации структурных элементов на разных масштабных уровнях. Последнее выполняется при  $\alpha \cong 0$ .

Следует отметить следующую особенность: образцы одной и той же марки углей имеют достаточно большой разброс в характеристиках. Например, угли ОС (образцы № 1–3) на начальной стадии деформирования ( $P \cong 100$  МПа) имеют значения  $\alpha$  от  $\sim 0.6$  (пласт  $l_4$ ) до  $\sim 1.6$  (пласт  $m_3$ ). Промежуточное значение 0.8 принимает коэффициент внутреннего трения для углей из пласта  $k_6^H$ . Имеются существенные различия и в значениях коэффициента сдвигового сцепления, характеризующего прочностные свойства углей при сдвиговых деформациях. Наиболее четко это проявляется при максимальных нагрузках до 1.2 GPa. Для указанных выше образцов углей получены следующие значения  $K$ : 165, 537 и 327 МПа.

Отдельно были рассмотрены данные для углей шахты им. А.И. Гаевого, которые расположены на одном горизонте  $H = 975$  m, но принадлежат различным пластам крутого падения. Сравним коэффициенты  $K$  и  $\alpha$ , полученные на начальных и конечных стадиях деформирования (табл. 3).

Таблица 3

Значения коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  для начальной и конечной стадий деформирования углей шахты им. А.И. Гаевого

Пласт	Марка угля,	Начальная стадия			Конечная стадия		
		$P$ , МПа (min–max)	$\alpha$	$K$ , МПа	$P$ , МПа (min–max)	$\alpha$	$K$ , МПа
$k_5^2$	К	87–222	0.735	48.1	1040–1200	0.244	324
$k_5'$	К	83–125	0.722	16.9	952–1200	0.324	118
$k_2$	ОС	100–167	0.745	44.3	1000–1180	0.351	202
$k_3$	ОС	59–125	0.718	17.3	952–1190	0.100	325
$l_8'$	К	110–180	0.753	20.4	943–1200	0.192	318
$m_5^1$	Ж	69–110	0.786	26.5	1053–1190	0.137	344

Данные таблицы указывают на отличие параметров для некоторых образцов как на начальной стадии деформирования, так и на конечной. Выделяются три образца из пластов  $k'_5$ ,  $k_3$  и  $l'_8$ . Они имеют минимальные значения  $K$  среди всех образцов, представленных в таблице. По паспортным данным шахт эти пласты отнесены к выбросоопасным, что хорошо соответствует общепринятым представлениям о пониженной прочности углей выбросоопасных пластов. Параметр  $K$  характеризует именно это свойство углей – прочность на сдвиговые смещения.

На конечной стадии деформирования при  $P = 0.9\text{--}1.2$  GPa эти угли в меньшей степени выделены по отношению к другим образцам. Однако при сравнении первого и второго образцов можно отметить, что параметр  $K$  существенно меньше для угля из выбросоопасного пласта  $k'_5$ , а параметр  $\alpha$  в полтора раза больше для пласта  $k'_5$ , чем для угрожаемого пласта  $k_5^2$ .

## 6. Заключение

Рассмотренные модельные представления и экспериментальный метод измерения полной пористости угольных образцов основан на модели деформирования порошковых и пористых материалов, которая является обобщением модели деформирования упругопластических сред [5] и, по нашему мнению, адекватно описывает существенно неоднородную структуру и процесс деформирования образцов ископаемых углей. Достоинство этого подхода – возможность проследить процесс уплотнения на отдельных этапах, различающихся степенью агрегирования и характерным масштабом конгломератов неоднородной пористой среды.

Резкое изменение характера зависимости (тангенса угла наклона) пористости от давления указывает на смену механизма уплотнения угольного вещества. Первый этап нагружения в камере высокого давления соответствует процессам проскальзывания частиц порошка или закрытию открытых пор и трещин. На последующей стадии деформирования происходит в основном за счет ликвидации закрытой пористости. На конечной стадии деформирования при больших давлениях преобладающим становится механизм разрушения мелких агрегатов, которые можно сопоставить с кристаллитами.

В результате данного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Несмотря на то, что, даже при одноосной нагрузке в  $1.25\text{--}2.0$  GPa, не удастся достичь структуры вещества и плотности, при которой пористость полностью ликвидирована, тем не менее по характеру кривой деформирования, построенной в координатах  $X$ ,  $Y$ , удастся определить теоретическое значение плотности каркаса пористой среды  $\rho_k$ .

2. Достаточно гладкие кривые деформирования образцов углей, полученных с помощью УНТС, являются следствием непрерывного распределения пор по размерам и иерархической структуры гетерогенного вещества каменных углей в большом интервале масштабов.



3. Во всем интервале изменения нагружений угольных образцов коэффициент внутреннего трения изменяется в процессе деформирования в основном в интервале 1.7–0.1. Согласно физическому смыслу  $\alpha$  это означает, что, даже при максимальном одноосном нагружении 1.2 ГПа, структурная организация угольного вещества не достигает полной однородности и аккомодации структурных элементов на разных масштабных уровнях, а пористость полностью не ликвидируется.

4. Показано, что коэффициент сдвигового сцепления может служить характеристикой выбросоопасности угольного пласта, поскольку для таких пластов его величина существенно меньше, что указывает на меньшую устойчивость угольного вещества к сдвиговым деформациям.

1. Т.А. Василенко, П.И. Поляков, В.В. Слюсарев и др., Проблемы гірського тиску. ДонГТУ, Донецк (2000), № 4, с. 5.
2. Н.К. Неронин, О.П. Варанкина, ФТВД вып. 30, 52 (1989).
3. Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, В.М. Тимченко, Э.В. Чайка, ФТВД 9, № 2, 44 (1999).
4. Т.А. Василенко, П.И. Поляков, В.В. Слюсарев и др., Физико-технические проблемы горного производства вып. 3, 40 (2001).
5. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос, Физическая механика гидростатической обработки материалов, ДонФТИ НАН Украины, Донецк (2000).
6. А.К. Кириллов, В.В. Слюсарев, ФТВД, 16, № 3, 137 (2006).
7. А.с. 394692 (СССР). Установка для испытания образцов на трехосное сжатие, А.Д. Алексеев, Е.И. Осыка, А.Д. Тодосейчук, Б. И. № 34, 139 (1973).
8. А.Д. Алексеев, Н.В. Недодаев, Предельное состояние горных пород, Наукова думка, Киев (1982).
9. Методические указания по определению содержания сорбированного и свободного метана в ископаемых углях, Макеевка (1977).

*T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, V.V. Slyusarev*

## STUDY OF THE HIERARCHICAL STRUCTURE OF COALS BY PRESSING. MEASURING OF THE TOTAL POROSITY

The results of monoaxial deformation of coal samples to the maximum loading of 1.2 GPa are presented. Within the model of heterogeneous porous environment, the coefficients of internal friction and shift coupling for consecutive stages of deformation are obtained. It is shown that the samples taken from the outburst-hazardous coal layers differ in characteristics from the threatened layers. The used method allows estimation of the total porosity of the samples and the density of the solid matrix of the porous environment. The closed porosity making the main contribution to the total porosity is calculated for the studied samples.

**Keywords:** deformation, porosity, internal friction, fossil coal, triaxial compression unit

**Fig. 1.** Triaxial true compression unit

**Fig. 2.** Loading curve for sample No. 2:  $a$  – the initial curve normalized to the density  $\rho_0$  data;  $b$  – the curve converted to  $X, Y$  coordinates

**Fig. 3.** Evolution of the porosity of sample No. 2 in semilog ( $a$ ) and in double logarithmic ( $b$ ) coordinates

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

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

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

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

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

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

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

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

#### Комплектность рукописи

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Индекс 74528**

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

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

Издатель: ДонФТИ НАН Украины  
пр. Науки, 46, г. Киев, 03680, Украина  
Св. № 1908, сер. КВ, 04.12.1995 г.

Изготовитель: ООО «Альфа Реклама»  
ул. Красноармейская, 139, г. Киев, Украина  
Св. № 370028, сер. А01, 18.12.2008

Подп. в печать 11.06.2015 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 11.63. Уч.-изд. л. 12.60. Тираж 100 экз. Зак. 0102/09.15-АР. Цена 121,88 грн.