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

Физика и Техника Высоких Давлений

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

4 **том 15**
2005

Содержание

БЕЛОШЕНКО В.А., ПРИМИСЛЕР В.Б., ПИЛИПЕНКО Н.П., ПИЛИПЕНКО А.Н. Технический уровень и тенденции развития метода низкочастотного внутреннего трения 7

ТКАЧ В.И., РАССОЛОВ С.Г., МОИСЕЕВА Т.Н., ПОПОВ В.В., СЕЛЯКОВ Б.И. Экспериментальное исследование и аналитическое описание кинетики кристаллизации в аморфном сплаве $Fe_{85}B_{15}$ 16

КОНСТАНТИНОВА Т.Е., ШАТАЛОВА Г.Е., СТУПАК В.А., ДАНИЛЕНКО И.А., ВОЛКОВА Г.К., ГЛАЗУНОВА В.А. Перераспределение компонентов твердого раствора в наночастицах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 29

ВАРЮХИН В.Н., БЕЛОУСОВ Н.Н. Свойства поверхностных нанокристаллических структур, полученных контролированным сдвигом под давлением 37

© Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, 2005

БЕЛОШЕНКО В.А., СПУСКАНЮК В.З., МАТРОСОВ Н.И., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., ЧИШКО В.В., СЕННИКОВА Л.Ф., МЕДВЕДСКАЯ Э.А., ШЕВЧЕНКО Б.А., КОВАЛЕНКО И.М. Исследование фазового состава и упрочнения сплава 60Т при термомеханической обработке с применением равноканального многоуглового прессования 45

МАТРОСОВ Н.И., ЧИШКО В.В., МЕДВЕДСКАЯ Э.А., СЕННИКОВА Л.Ф., ПАВЛОВСКАЯ Е.А. Зависимость механических свойств металлических материалов от схемы деформирования 54

ВЫСОЦКИЙ Е.Н. Взаимосвязь соотношения длин разделяемых частей проката с качеством поверхности 59

ПРОКОФЬЕВА О.В., БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е. Влияние профиля сечения матрицы на параметры винтовой экструзии 65

МИРОШНИЧЕНКО С.В. Дисперсия твердости заготовки как критерий оптимальности накопленной деформации 72

БЕЛЯЕВ Б.В., ГРИЦКИХ В.А., ЖИХАРЕВ И.В., КАРА-МУРЗА С.В., КОРЧИКОВА Н.В. Микротвердость кристаллов Tl_3VS_4 76

КОЛУПАЕВ Б.Б. Влияние давления в *T–P*-режиме на скорость распространения ультразвуковых колебаний в металлонаполненных полимерных композициях 85

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2005 ГОД 96

Contents

BELOSHENKO V.A., PRIMISLER V.B., PILIPENKO N.P., PILIPENKO A.N. Technical level and trends of development of the low-frequency internal friction method 7

TKATCH V.I., RASSOLOV S.G., MOISEEVA T.N., POPOV V.V., SELYAKOV B.I. Experimental study and analytical description of crystallization kinetics in amorphous $Fe_{85}B_{15}$ alloy..... 16

KONSTANTINOVA T.E., SHATALOVA G.E., STUPAK V.A., DANILENKO I.A., VOLKOVA G.K., GLAZUNOVA V.A. Redistribution of solid-solution components in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ nanoparticles 29

VARYUKHIN V.N., BELOUSOV N.N. Properties of surface nanocrystalline structures produced by controlled shear under pressure 37

BELOSHENKO V.A., SPUSKANYUK V.Z., MATROSOV N.I., PAVLOVSKAYA E.A., CHISHKO V.V., SENNIKOVA L.F., MEDVEDSKAYA E.A., SHEVCHENKO B.A., KOVALENKO I.M. Investigation of phase composition and hardening of alloy 60T under thermomechanical treatment using the equal-channel multiple-angle pressing 45

MATROSOV N.I., CHISHKO V.V., MEDVEDSKAYA E.A., SENNIKOVA L.F., PAVLOVSKAYA E.A. Dependence of mechanical properties of metallic materials on straining scheme 54

VYSOTSKY E.N. Interrelation between the ratio of lengths of divided rolled product parts and surface quality 59

PROKOF'EVA O.V., BEYGELZIMER Y.Y. Influence of die's cross-sectional profile on parameters of twist extrusion 65

MIROSHNICHENKO S.V. Dispersion of billet hardness as a criterion of optimality for accumulated strain 72

BELYAYEV B.V., GRITSKIKH V.A., ZHIKHAREV I.V., KARA-MURZA S.V., KORCHIKOVA N.V. Microhardness of Tl_3VS_4 crystals 76

KOLUPAEV B.B. Influence of pressure in *T–P* mode on velocity of propagation of ultrasonic fluctuations in metal-filled polymeric compositions 85

AUTHOR'S INDEX 2005 96

Зміст

БЄЛОШЕНКО В.О., ПРИМІСЛЕР В.Б., ПИЛИПЕНКО М.П., ПИЛИПЕНКО А.М. Технічний рівень та тенденції розвитку методу низькочастотного внутрішнього тертя 7

ТКАЧ В.І., РАССОЛОВ С.Г., МОІСЄЄВА Т.М., ПОПОВ В.В., СЄЛЯКОВ Б.І. Експериментальне дослідження та аналітичний опис кінетики кристалізації в аморфному сплаві $Fe_{85}B_{15}$ 16

КОНСТАНТІНОВА Т.Є., ШАТАЛОВА Г.Є., СТУПАК В.А., ДАНИЛЕНКО І.А., ВОЛКОВА Г.К., ГЛАЗУНОВА В.А. Перерозподіл компонентів твердого розчину в наночастинках $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 29

ВАРЮХІН В.М., БЄЛОУСОВ М.М. Властивості поверхневих нанокристалічних структур, отриманих контрольованим зсувом під тиском 37

БЄЛОШЕНКО В.О., СПУСКАНЮК В.З., МАТРОСОВ М.І., ПАВЛОВСЬКА Є.О., ЧИШКО В.В., СЄННІКОВА Л.Ф., МЕДВЕДСЬКА Е.О., ШЕВЧЕНКО Б.А., КОВАЛЕНКО І.М. Дослідження фазового складу і зміцнення сплаву 60Т при термомеханічній обробці з застосуванням рівноканального багатокутового пресування 45

МАТРОСОВ М.І., ЧИШКО В.В., МЕДВЕДСЬКА Е.О., СЄННІКОВА Л.Ф., ПАВЛОВСЬКА Є.О. Залежність механічних властивостей металевих матеріалів від схеми деформування 54

ВИСОЦЬКИЙ Є.М. Взаємозв'язок співвідношення довжин частин прокату, що розділяють, з якістю поверхні 59

ПРОКОФ'ЄВА О.В., БЕЙГЕЛЬЗІМЕР Я.Є. Вплив профілю перерізу матриці на параметри гвинтової екструзії 65

МИРОШНІЧЕНКО С.В. Дисперсія твердості заготівки як критерій оптимальності накопиченої деформації 72

БЄЛЯЄВ Б.В., ГРИЦЬКИХ В.А., ЖИХАРЄВ І.В., КАРА-МУРЗА С.В., КОРЧИКОВА Н.В. Мікротвердість кристалів Tl_3VS_4 76

КОЛУПАЄВ Б.Б. Вплив тиску в *T-P*-режимі на швидкість розповсюдження ультразвукових коливань в металонаповнених полімерних композиціях 85

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК ЗА 2005 РІК 96

PACS: 62.40.+i

В.А. Белошенко, В.Б. Примислер, Н.П. Пилипенко, А.Н. Пилипенко

ТЕХНИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МЕТОДА НИЗКОЧАСТОТНОГО ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 7 ноября 2005 года

Представлен краткий обзор развития метода низкочастотного внутреннего трения (ВТ). Рассмотрены два основных метода измерений, основанные на использовании крутильного маятника и отличающиеся режимами колебаний. Показаны их достоинства и недостатки. Описан новый подход к конструированию установок ВТ, заключающийся в объединении режимов свободнозатухающих и вынужденных колебаний в одной автоматизированной системе.

Введение

Современный уровень развития науки и техники диктует необходимость создания материалов, способных работать в экстремальных условиях и обладающих особенными функциональными и механическими свойствами. В их число входят металлы, керамика, полимеры, композиты. В последние годы особый интерес вызывают объекты в неравновесном, в частности наноструктурном, состоянии. При приложении внешнего статического или циклического нагружения, а также при повышении температуры в таких неравновесных материалах происходит структурная релаксация, которая дает значительный вклад в изменение физико-механических свойств. Указанные изменения можно исследовать с помощью одного из наиболее структурно-чувствительных методов, используемых в физическом материаловедении, – метода низкочастотного ВТ, состоящего в измерении поглощения энергии механических колебаний фононными подсистемами и различными дефектами структуры.

Методика ВТ как эффективный инструмент изучения структурного состояния, деформационных и релаксационных процессов, фазовых превращений в функциональных и конструкционных материалах развивалась беспрерывно со времени появления первых работ в сороковых годах. Существенное совершенствование экспериментальной техники состоялось в семидесятых годах прошлого столетия. Прежде всего это относится к конструк-

ции и аппаратурному обеспечению обратного крутильного маятника, предназначенного для измерения ВТ методом свободнозатухающих колебаний на частотах ~ 1 Hz при изменении температуры и амплитуды деформации. Позднее появилась необходимость проводить измерения ВТ при более низких частотах (субрезонансная методика). Вначале эта методика широко использовалась только для изучения материалов с высоким уровнем демпфирования (например, полимеров). Для металлов и керамики она долгое время не применялась из-за низкой чувствительности. По мере усовершенствования субрезонансная методика, основанная на режиме вынужденных колебаний, тоже получила широкое применение, поскольку позволила проводить исследования в большом частотном диапазоне при фиксированной температуре и низких значениях амплитуды деформации.

Методы свободнозатухающих колебаний

Для измерения ВТ и модулей упругости в режиме свободнозатухающих колебаний используется крутильный маятник [1,2]. Механические потери, которые являются мерой ВТ, определяются чаще всего в диапазоне частот 0.2–20 Hz. ВТ измеряется при постоянной частоте с изменением температуры или амплитуды колебаний.

Относительная амплитуда деформации кручения исследуемого образца ε находится по формуле [3]:

$$\varepsilon = \frac{r\varphi}{l},$$

где φ – угол закручивания; r – радиус сечения; l – рабочая длина образца.

Величина ВТ определяется как

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi n} \ln \frac{A_m}{A_{m+n}}$$

или

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi},$$

где A_m и A_{m+n} – соответственно начальная и конечная амплитуды, выбранные для отсчета числа колебаний; n – число колебаний; δ – логарифм уменьшения амплитуды колебаний в единицу времени.

Крутильный маятник имеет ряд модификаций. В прямом маятнике (рис. 1,*a*) инерционное коромысло, как правило, подвешивается к образцу. Однако под действием массы коромысла индуцируется продольное напряжение, что приводит к деформации ползучести образца при высокой температуре. Ползучесть становится заметной при температуре выше $0.6T_m$ (где T_m – температура плавления).

Этот недостаток в значительной мере был преодолен в конструкции [4], где отсутствует инерционная система в виде коромысла, а осевая нагрузка

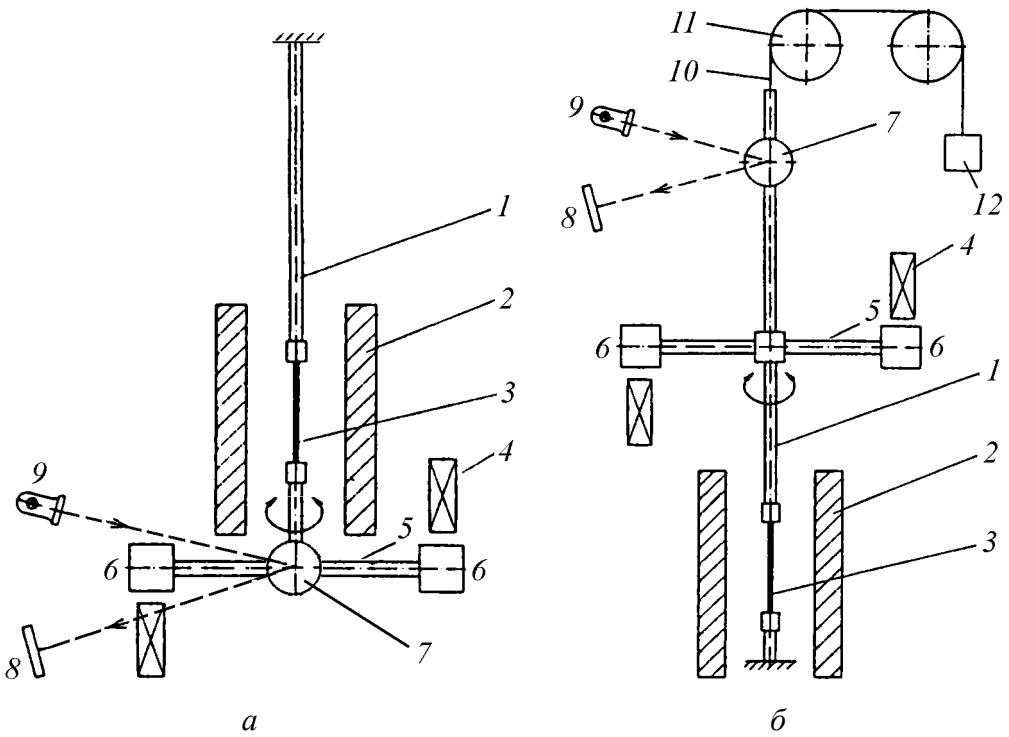


Рис. 1. Схемы установок на основе прямого (*а*) и обратного (*б*) маятников со свободнозатухающими колебаниями: *1* – вертикальный стержень, *2* – печь, *3* – образец, *4* – электромагниты, *5* – горизонтальный стержень, *6* – грузики, *7* – зеркало, *8* – оптический детектор, *9* – источник света, *10* – нить подвеса, *11* – блоки, *12* – противовес

на образец обусловлена лишь весом постоянного магнита и маленького зеркала, прикрепленных к его свободному концу. В режиме свободнозатухающих колебаний измерения ВТ осуществляются как на основной частоте, так и на гармониках.

У обратного крутильного маятника (рис. 1,*б*) инерционное коромысло помещается над образцом, а подвижная масса уравновешивается противовесом. В результате одноосная деформация практически исключается даже при очень высоких температурах.

Для исследования образцов с большим поперечным сечением или жесткостью в работе [5] предложен модифицированный обратный маятник, особенностью конструкции которого является наличие второй нити подвеса, размещенной между инерционным коромыслом и образцом. Маятник работает на частотах ~ 1 Hz и позволяет измерять ВТ при очень малых (10^{-8}–10^{-6}) амплитудах деформации.

Использование автоматики расширяет возможности крутильных маятников, работающих в режиме свободнозатухающих колебаний. На рис. 2 показана схема одной из наиболее удачных установок на основе прямого маятника, достаточно часто использовавшейся при исследовании разнообразных материалов [4,6–8].

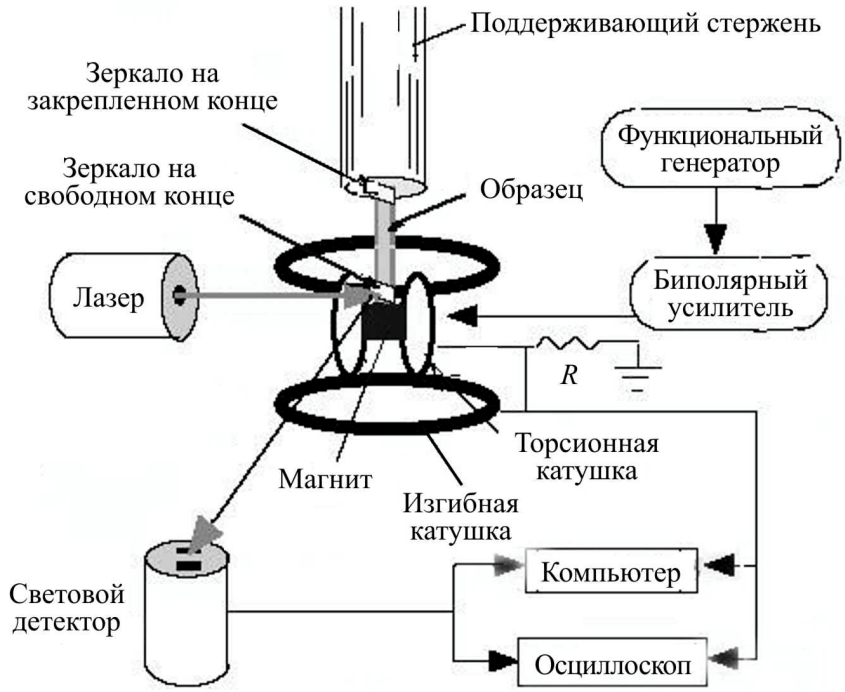


Рис. 2. Схема автоматической установки ВТ на основе прямого маятника

Типичным примером современного обратного маятника, работающего в режиме свободнозатухающих колебаний, является прибор, описанный в работе Д.К. Даукеева с соавторами [9]. Он представляет собой автоматизированную систему, где в качестве датчика колебаний выбран сканистор, работающий под управлением миниЭВМ. Эта система позволяет не только получать температурные и амплитудные зависимости ВТ, но и наблюдать их в процессе измерений.

В более поздних работах также применяются полуавтоматические [10] или автоматические [11–13] схемы управления, но уже с использованием последних достижений в этой области. Обобщенная схема автоматической установки ВТ на основе обратного маятника приведена на рис. 3.

Методы вынужденных колебаний

Субрезонансные методики, базирующиеся на вынужденных колебаниях, предусматривают деформирование образцов с одновременным измерением прилагаемого синусоидального напряжения постоянной амплитуды, а также измерение амплитуды деформации, которую это напряжение вызывает, и разницы фаз между напряжением и деформацией. Отставание по фазе деформации φ от прикладываемого к материалу напряжения связано с ВТ как

$$Q^{-1}(\omega) = \mathrm{tg}\varphi(\omega) \quad \text{при } \omega << \omega_R,$$

где ω – частота колебаний, ω_R – резонансная частота.

Указанные методы позволяют исследовать релаксационные спектры материалов в диапазоне частот 10^{-5}–20 Hz (при разрешении $Q^{-1} \approx 10^{-4}$), что

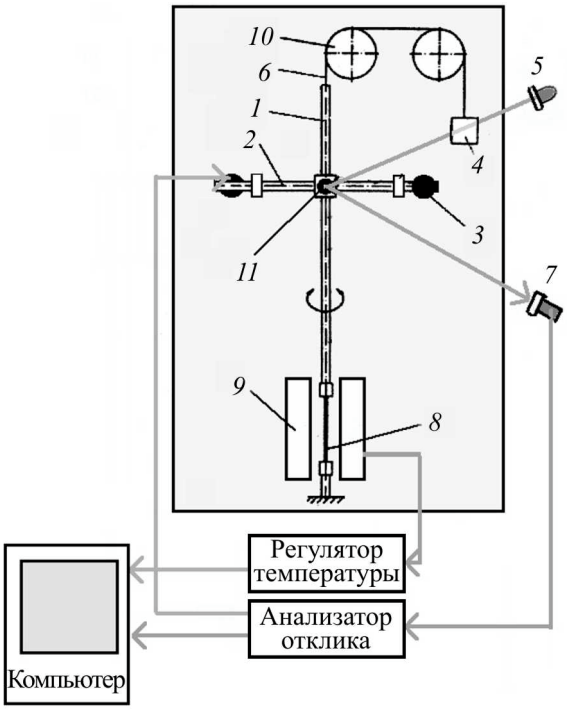


Рис. 3. Обобщенная схема автоматической установки ВТ на основе обратного маятника: *1* – вертикальный стержень, *2* – горизонтальный стержень с грузиками, *3* – электромагниты, *4* – противовес, *5* – источник света, *6* – нить подвеса, *7* – оптический детектор, *8* – образец, *9* – печь, *10* – блоки, *11* – зеркало

существенно расширяет возможности ВТ. До появления цифровых систем основные трудности были связаны с точным определением очень низких значений Q^{-1}, например, в случае кристаллических материалов, подвергаемых малым деформациям. Большинство современных установок, реализующих методику вынужденных колебаний, являются автоматизированными системами, которые с помощью периферийных устройств, аппаратных комплексов и компьютерных программ осуществляют управление сбором, анализом и обработкой информации.

В методе крутильного маятника с вынужденными колебаниями точность измерений зависит, с одной стороны, от электронной, а с другой – от механической частей устройства. В настоящее время цифровая обработка сигнала позволяет проводить измерения отставания по фазе с разрешением 10^{-5} rad, и основной причиной, снижающей точность определения ВТ, является механическая часть маятника.

Главным требованием к маятнику является создание высокой собственной частоты, необходимой для того, чтобы повысить верхний предел измерений. Это предполагает, в частности, использование легких и коротких, но одновременно достаточно жестких подвижных частей, расположенных между образцом и подвеской. Однако наличие таких коротких элементов затрудняет проведение измерений при высоких или низких температурах. Вместе с тем нить подвеса должна иметь минимальную жесткость при кручении с высокой поперечной устойчивостью. Отмеченные условия являются до некоторой степени противоречивыми, поэтому необходимо найти наилучший компромисс.

В режиме вынужденных колебаний работают системы, использующие как прямой, так и обратный маятники. В статье [4] описана установка на основе прямого крутильного маятника для изотермического определения вязкоупругих свойств твердого тела при изменении частоты на 10 порядков (10^{-6}–10^{4} Hz) (см. рис. 2). Закручивание образца с закрепленным концом осуществляется электромагнитом. Величина деформации определяется с помощью лазерного луча, который отражается от зеркала на дифференциальный фотодиод. Данное устройство эффективно при изучении материалов с высоким значением ВТ.

Большинство аппаратов для измерения ВТ в режиме вынужденных колебаний используют обратный маятник. В работе [14] описан подобный прибор с высокой собственной частотой. Он позволяет путем измерения фазовой задержки в диапазоне 10^{-5}–10 Hz измерять как большие, так и малые значения Q^{-1}. Прибор работает в «ручном» режиме.

Интересным вариантом технического решения является установка, предложенная в работе [15]. Ее основа – обратный маятник, отличающийся от традиционного наличием второго упругого эталонного образца, что дает возможность исследовать только неупругую составляющую ВТ. Деформация образцов измеряется системой детектирования, состоящей из лазеров, зеркал и линейных датчиков, с выводом данных на компьютер.

Авторами [16] предлагается программируемая система, разработанная для измерения tgφ и динамического модуля упругости в широком (10^{-7}–100 Hz) диапазоне частот. Вся механическая часть, система возбуждения и печь с образцом находятся в вакуумированном цилиндре. Система пригодна для точных измерений при работе с короткими (рабочая длина 10 mm) образцами при уменьшенном влиянии вибрации.

В статье [17] описан прибор для исследования ВТ и механических свойств (модуля упругости, ползучести и релаксации напряжений) образцов при малых нагрузках и низких температурах. Эта установка, работой которой управляет микроЭВМ, представляет собой крутильный маятник с режимом вынужденных колебаний в области частот 10^{-5}–1 Hz.

Разработка [18] дает возможность получать температурные и частотные спектры ВТ в режиме вынужденных колебаний при частотах 10^{-4}–10 Hz в температурном интервале 80–1250 K.

В [19–24] имеется много данных, которые касаются описания отдельных элементов различных частей систем измерения ВТ, в частности механической, систем возбуждения, регистрации и обработки данных. Их анализ очень полезен при разработке и создании новых автоматизированных установок. Изучение этих данных показывает, что основным недостатком метода вынужденных колебаний, даже в условиях автоматизации измерений, является сложность определения сдвига фаз в области инфранизких частот. В результате он позволяет измерять Q^{-1} с разрешением до 10^{-4}, в то время как метод свободнозатухающих колебаний дает $Q^{-1} \approx 10^{-6}$.

Комбинированные методы

При исследовании широкого круга материалов (от полимеров до сверхпрочной керамики) и решении различных физических задач (от измерений коэффициентов затухания и упругих модулей до изучения структурных и фазовых превращений в сильнонеравновесных материалах при внешнем нагружении и изменении температуры) необходимо задействовать устройства, основанные на разных принципах – использовании свободнозатухающих и вынужденных колебаний. Сегодня имеются подобные устройства, которые способны работать в широком диапазоне температур, частот и амплитуд деформации. Они основаны на объединении в одной измерительной системе обоих методов ВТ, что целесообразно с точки зрения как удобства проведения эксперимента, так и экономии времени и средств.

Одно из подобных технических решений описано в авторском свидетельстве [19]. Установка ВТ может работать в двух режимах, причем возбуждение вынужденных колебаний осуществляется с помощью реверсивного двигателя. В.С. Биланичем предложена установка ВТ [25] с аналогичными возможностями, функционирующая в диапазоне частот 10^{-3}–1.5 Hz. Современная система измерения ВТ двойного действия на базе обратного маятника (рис. 4) описана в [26]. При снятом маятнике она работает в режиме вынужденных колебаний, а при подсоединенном маятнике – в режиме свободнозатухающих колебаний. Диапазон частот 10^{-3}–100 Hz.

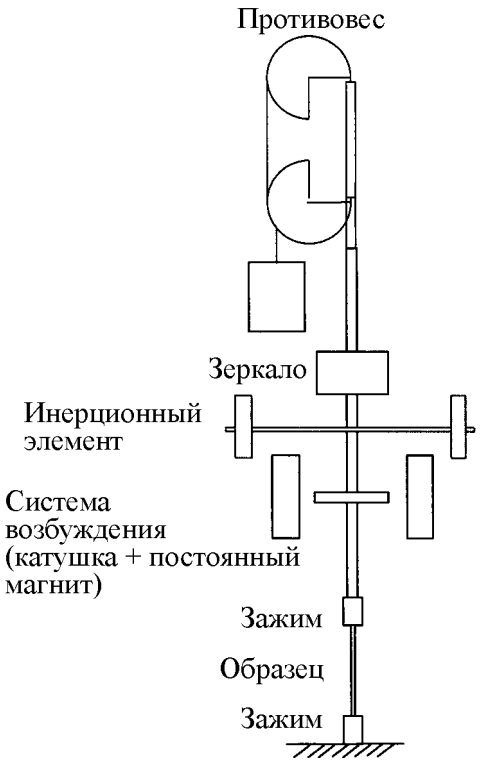


Рис. 4. Схема обратного маятника для измерения ВТ в режиме свободнозатухающих и вынужденных колебаний

В устройствах, разработанных авторами [25,26], кроме указанных выше преимуществ, существует еще и возможность проводить измерения на одном и том же образце без его перемонтажа, что снижает опасность дополнительных механических воздействий на образец. Вместе с тем здесь также есть некоторые конструктивные недостатки. Оба они имеют один источник возбуждения колебаний, установленный в первом случае на концах инерционного коромысла маятника, а во втором – на несущем стержне (рис. 4). В результате возникают проблемы с генерацией колебаний соответственно малой или большой амплитуды. Это нужно учитывать при создании новых универсальных установок ВТ.

Заключение

Пройдя путь от простых устройств, основанных на использовании одной из разновидностей крутильного маятника, до сложных автоматизированных систем, позволяющих проводить измерения при варьировании целого ряда параметров, низкочастотное ВТ сегодня является широко востребованным методом неразрушающих испытаний, пригодным для изучения множества явлений и процессов и часто не имеющим альтернативы. Наличие в научном подразделении установок ВТ, регистрирующих тончайшие изменения в структуре и механических свойствах материала, свидетельствует о высоком уровне проводимых здесь исследований. Вместе с тем, как следует из приведенного обзора, имеется необходимость в дальнейшем развитии и усовершенствовании данного метода. Очевидно, что новые технические решения должны базироваться на подходе, предусматривающем возможность измерения ВТ в режиме свободнозатухающих и вынужденных колебаний на одном и том же образце без его перемонтажа. При этом системы обеспечения жизнедеятельности установки, возбуждения и регистрации колебаний, управления изменяемыми параметрами, обработки экспериментальных данных должны составлять единый автоматизированный комплекс, позволяющий получать большой объем достоверной информации при сравнительной простоте в эксплуатации.

1. *В.С. Постников*, Внутреннее трение в металлах, Металлургия, Москва (1974).
2. *М.А. Криштал, С.А. Головин*, Внутреннее трение и структура металлов, Металлургия, Москва (1976).
3. *Л.Т. Тимощук*, Механические испытания металлов и сплавов, Металлургия, Москва (1971).
4. *M. Brodt, L.S. Cook, R.S. Lakes*, Rev. Sci. Instr. **66**, 5292 (1995).
5. *T.S. Collete*, C. R. Acad. Sci. Paris **246**, 2756 (1958).
6. *L.K. Edwards, R.S. Lakes, W.A. Nixon*, J. Appl. Phys. **87**, 1135 (2000).
7. *Y.C. Wang, M. Ludwigson, R.S. Lakes*, Mater. Sci. Eng. **A370**, 41 (2004).
8. *R.S. Lakes*, Rev. Sci. Instr. **75**, 797 (2004).
9. *Д.К. Даукеев, Б.И. Медеуов, И.В. Хромушин, Р.М. Айтмамбетов*, ПТЭ № 4, 184 (1992).
10. *C.R. Grandini*, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo **21**, №1–2, 13 (2002).
11. *V.G. Gavriljuk, O. Söderberg, V.V. Bliznuk, N.I. Glavatska, V.K. Lindroos*, Scripta Mat. **49**, 803 (2003).
12. *T.C. Niemeyer, J.M.A. Gimenez, L.H. Almeida, C.R. Grandini, O. Florencio*, Mat. Research **5**, 143 (2002).
13. *O. Florencio, P.S. Silva, Jr., W.J.B. Filho, C.R. Grandini*, Mat. Research **6**, 541 (2003).
14. *J. Woigard, Y. Sarrazin, H. Chaumet*, Rev. Sci. Instr. **48**, 1322 (1977).
15. *P. Gadaud, B. Guisolan, A. Kulik, R. Schaller*, Rev. Sci. Instr. **61**, 2761 (1990).
16. *J. Woirgard, Ph. Mazot, A. Riviere*, J. Physique, Col. C5, **42,** № 11, C5–1135 (1991).

17. *S. Etienne, J.Y. Cavaille, J. Perez*, Rev. Sci. Instr. **53**, 1261 (1982).
18. *I. Gutierrez-Urrutia, M.L. No, E. Carreno-Morelli, B. Guisolan, R. Schaller, J. San Juan*, Mater. Sci. Eng. **A370**, 435 (2004).
19. *В.С. Постников, М.М. Поцелуев, Ю.К. Шлык, В.И. Ковалевский*, А.с. SU 1041914, МКИ G 01 N 11/16, Устройство для измерения внутреннего трения в диапазоне инфранизких частот, опубл. 15.09.83. Б. № 34
20. *В.А. Гречишкин, В.Г. Шаталов, В.К. Алтухов, Л.А. Квачева*, А.с. SU 972329 МКИ G 01 N 11/16, Крутильный маятник, опубл. 07.11.82. Б. № 41
21. *В.А. Ломовской, Г.М. Бартенев, Г.М. Синицына*, А.с. SU 1778627 МКИ G01N 11/16, Крутильный маятник, опубл. 07.11.82. Б. № 41.
22. *A.P. Thiruvengadam, A.A. Hochrein, Jr.*, United States Patent 4,231,259, G 01 № 29/00, G 01 № 11/16, Method and apparatus for non-destructive evaluation utilizing the internal friction damping (IFD) technique, November 4, 1980.
23. *K. Matsushita; T. Okamoto, M. Shimada, H. Takeuchi*, United States Patent 4,794,798, G 01 № 3/00, Device for measuring Young's modulus and internal friction of specimen, January 3, 1989.
24. *O. Chrithian, C. Brun et al*, United States Patent 4,852,406, G 01 № 27/80, Method and apparatus for determining the coefficient of internal friction of steel or the like, August 1, 1989.
25. *В.С. Биланич*, Автореф. канд. дис., Ужгородский университет, Ужгород (1993).
26. *M. Weller, H.-R. Damson*, Quasicrystals – Structure and Physical Properties, Trebin (ed.), Wiley-VCH, Weinheim (2003).

V.A. Beloshenko, V.B. Primisler, N.P. Pilipenko, A.N. Pilipenko

TECHNICAL LEVEL AND TRENDS OF DEVELOPMENT OF THE LOW-FREQUENCY INTERNAL FRICTION METHOD

A brief review of development of the low-frequency internal friction (IF) method is presented. Two basic methods of measurement based on using the torsion pendulum and differing in oscillation modes have been considered. Merits and demerits of the methods are shown. New approach to design of the internal friction facility consisting in combination of both free damping and forced oscillation modes in a single automatic system has been described.

Fig. 1. Scheme of apparatus based on direct (*а*) and inverted (*б*) pendulum with free damping oscillations: *1* – vertical rod, *2* – heater, *3* – specimen, *4* – electromagnets, *5* – horizontal rod, *6* – weights, *7* – mirror, *8* – optical detector, *9* – light source, *10* – support wire, *11* – pulleys, *12* – counterweight

Fig. 2. Scheme of automatic apparatus for IF on direct pendulum base

Fig. 3. Generalized scheme of IF automatic apparatus based on inverted pendulum: *1* – vertical rod, *2* – horizontal rod, *3* – electromagnets, *4* – counterweight, *5* – light source, *6* – support wire, *7* – optical detector, *8* – specimen, *9* – heater, *10* – pulleys, *11* – mirror

Fig. 4. Scheme of inverted pendulum for IF measuring at free damping and forced oscillations

PACS: 61.43.Dq, 64.60.Qb, 81.07.Bc, 81.10.Aj

В.И. Ткач[1], С.Г. Рассолов[1], Т.Н. Моисеева[1], В.В. Попов[1], Б.И. Селяков[2]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Fe_{85}B_{15}$

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

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

Статья поступила в редакцию 17 августа 2005 года

Методами измерения электросопротивления и рентгеноструктурного анализа исследована кинетика двухстадийной кристаллизации (формирование кристаллов α-Fe и Fe_3B соответственно) аморфного металлического сплава (АМС) $Fe_{85}B_{15}$ при температуре 720 K и определены значения структурных параметров нанокомпозитной структуры, образующейся на первой стадии процесса. Проведен анализ кинетики кристаллизации с использованием двух аналитических уравнений, первое из которых базируется на суммировании реальных превращенных объемов каждой из фаз, а второе, предложенное в настоящей работе, – на суммировании расширенных объемов. Установлено, что оба уравнения корректно описывают форму экспериментальной кинетической кривой, однако второй подход, учитывающий столкновение диффузионных полей растущих первичных кристаллов α-Fe, более точно предсказывает размеры формирующихся кристаллитов. Проведено сравнение полученных значений кинетических и термодинамических параметров, определяющих скорости зарождения и роста кристаллов α-Fe и Fe_3B, с литературными данными и показано, что рост кристаллов α-Fe в аморфном сплаве $Fe_{85}B_{15}$ контролируется диффузией атомов железа.

Введение

Металлические сплавы с нанокристаллической структурой, обладающие уникальными сочетаниями многих физических свойств [1–3], являются новым классом материалов, исследования которых важны с фундаментальной и прикладной точек зрения. Одним из наиболее распространенных методов получения наномасштабных структур в металлических сплавах является контролируемая кристаллизация из аморфного состояния [2,3], и это обстоятельство повысило интерес к изучению механизмов и кинетики формирования кристаллов в металлических стеклах и к разработке математических мо-

делей, описывающих эти процессы в различных условиях термических воздействий.

Из трех известных типов кристаллизации АМС – полиморфной, эвтектической и первичной [4] – наиболее эффективной для получения наноструктур является последняя, в процессе которой в стекле формируются кристаллы с составом, отличным от исходной матрицы. Вследствие этого рост первичных кристаллов приводит к появлению вокруг каждого из них оболочки (диффузионной зоны) с повышенной (или пониженной) концентрацией легирующих элементов. Наличие диффузионной зоны затрудняет поступление атомов основного компонента к растущему кристаллиту и таким образом снижает (вплоть до нуля) скорость роста. Отражением сложной природы первичной кристаллизации, происходящей с перераспределением легирующих элементов, является и сложный характер большинства аналитических [5,6] и численных [7] моделей, разработанных для описания этого процесса.

Ввиду того, что состав кристаллов отличается от аморфной матрицы, первичная кристаллизация представляет собой один из этапов перехода металлического стекла в кристаллическое состояние. В результате этого появление кристаллов других фаз, формирующихся на последующих стадиях превращения, как правило, снижает высокий уровень физических свойств, характерный для нанокомпозитных структур (первичные нанокристаллы + остаточная аморфная матрица). По этой причине полный анализ условий формирования нанокомпозитных структур с определенными параметрами (размеры нанокристаллов и их объемная доля) должен также учитывать и последующие стадии кристаллизации АМС.

Очевидно, что анализ многостадийной кристаллизации стекол является достаточно сложной задачей, и до недавнего времени число публикаций по этой проблеме было очень ограниченным (напр., [8]). Для описания двухстадийного характера процесса кристаллизации аморфного сплава $Fe_{85}B_{15}$ авторы этой работы записали величину расширенного объема в классической модели Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами (КДМА) [9] в форме двух слагаемых, которые характеризуют образование α-твердого раствора на основе железа и борида Fe_3B соответственно. К сожалению, слишком общий характер описания модели и отсутствие численных значений параметров не позволяют провести детальный анализ результатов моделирования.

Несколько иной подход к описанию кинетики двухстадийной кристаллизации металлических стекол был представлен в недавней работе [10], авторы которой предложили суммировать не расширенные, а реальные (с учетом их относительного вклада) объемы различных фаз, рассчитанные в рамках модели КДМА. Как было показано в [10], аддитивное кинетическое уравнение позволило описать форму кинетических кривых кристаллизации АМС $Fe_{84}B_{16}$, первая и вторая стадии кристаллизации которого существенно перекрываются. При этом значения параметров модели, определенные путем совмещения расчетных кинетических кривых кристаллизации с экспериментально изме-

ренными, были физически разумными и хорошо согласовывались с литературными данными. Однако использование в расчетах большого числа подгоночных параметров из-за невозможности экспериментального определения структурных характеристик формирующихся фаз свидетельствует о необходимости дополнительной проверки модели двухстадийной кристаллизации.

Для этой цели более удобным объектом исследований, изученным в настоящей работе, является близкий по составу АМС $Fe_{85}B_{15}$, в котором стадии превращения (формирование кристаллов α-Fe и борида Fe_3B) четко разделены по времени в изотермических условиях отжига. Дополнительным стимулом к анализу процесса перехода АМС $Fe_{85}B_{15}$ в кристаллическое состояние послужили результаты исследований первичной кристаллизации в этом сплаве [11], в рамках которых в широком диапазоне температур отжига были экспериментально определены параметры нанокомпозитной структуры и разработана сравнительно простая аналитическая модель, описывающая кинетику формирования первичных кристаллов α-Fe в изотермических условиях.

2. Методика эксперимента и результаты

Ленты АМС номинального состава $Fe_{85}B_{15}$ (2–3 mm шириной и примерно 25 μm толщиной) были получены методом спиннингования расплава на вращающийся медный валок. Рентгенографические исследования, проведенные в фильтрованном кобальтовом излучении на стандартном дифрактометре ДРОН-3М с автоматической регистрацией, показали, что быстроохлажденные ленты имели аморфную структуру.

Кинетику изотермической кристаллизации исследовали путем регистрации четырехзондовым потенциометрическим методом изменений электросопротивления (ЭС) ленточных образцов, погруженных в ванну с расплавом $NaNO_3$, температуру которого поддерживали постоянной в пределах ±0.5 K. Отжиг в соляной ванне обеспечивал быстрый (≤ 4 s) прогрев образцов до температуры изотермической выдержки и предотвращал их окисление. Исходя из оценок временных интервалов первичной кристаллизации АМС $Fe_{85}B_{15}$ в диапазоне температур 628–667 K [11], для анализа полной кристаллизации этого сплава в настоящей работе выбрали температуру 720 K.

Как видно из рис. 1, на кривой изменений относительного ЭС в зависимости от времени отжига можно выделить два участка интенсивного снижения ЭС в интервалах времени примерно 0–750 и 1000–2000 s. Рентгенодифракционные исследования показали, что в образцах, отожженных в течение 600 s, наряду с остаточной аморфной фазой присутствуют сравнительно широкие линии α-Fe (вставка *а* на рис. 1), в то время как выдержка в течение 3000 s приводит к исчезновению рассеяния от аморфной фазы, появлению рефлексов борида и уменьшению ширины линий α-Fe (вставка *б*). Таким образом, снижение ЭС при 720 K в двух указанных выше временных интервалах обусловлено формированием соответственно кристаллов α-Fe и борида Fe_3B, что согласуется с имеющимися литературными данными по кристаллизации исследуемого сплава [4,8].

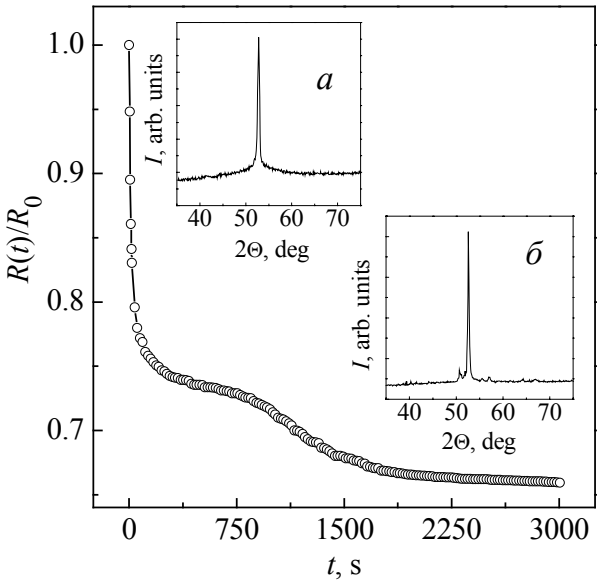


Рис. 1. Изменение относительного электросопротивления АМС $Fe_{85}B_{15}$ в процессе отжига при T = 720 K. На вставках представлены дифрактограммы образцов, отожженных в течение 600 (*а*) и 3000 (*б*) секунд

Ввиду того, что удельное ЭС кристаллических фаз, формирующихся на первой и второй стадиях кристаллизации АМС $Fe_{85}B_{15}$, различно, для пересчета изменения ЭС в зависимость доли закристаллизованного объема от времени $X(t)$ был проведен детальный анализ структуры образца, отожженного в течение 600 s. На первом этапе анализа по дифрактограмме, фрагмент которой показан на рис. 1 (вставка *а*), была рассчитана постоянная решетки α-Fe (a = 0.28621 nm). Путем сравнения с приведенной в работе [12] концентрационной зависимостью a установлено, что содержание бора в твердом растворе, формирующемся на первой стадии превращения, составляет около 4.5 at.%. Затем с помощью специальной программы угловая зависимость рассеянного излучения $I(\theta)$ в диапазоне углов 2θ = 30–75° была разделена на вклады от аморфной матрицы и линии (110) α-Fe. Для оценки относительной доли кристаллической фазы отношение площади пика (110) к общей площади кривой $I(\theta)$ было откорректировано с учетом различия химических составов (и, следовательно, атомных факторов рассеяния) кристаллической и остаточной аморфной фаз [13] в предположении, что последняя на завершающих этапах первой стадии кристаллизации содержит 25 at.% B [14]. Средний размер $\langle L\rangle$ кристаллитов твердого раствора на основе α-Fe, сформированных на первой стадии кристаллизации АМС $Fe_{85}B_{15}$, был рассчитан по соотношению Селякова–Шеррера [14]: $\langle L\rangle = 0.9\lambda/(B\cos\theta_B)$ (где θ_B – угловое положение рефлекса, λ – длина волны рентгеновского излучения). И, наконец, по полученным значениям доли превращенного объема X_α и среднего размера кристаллита была оценена объемная плотность кристаллов α-Fe в частично закристаллизованном образце $N_{Fe} \approx 6X_\alpha/(\pi\langle L\rangle^3)$. Результаты проведенного анализа показали, что после изотермической выдержки АМС $Fe_{85}B_{15}$ при 720 K в течение 600 s в аморфной матрице формируются кристаллы твердого раствора на основе α-Fe, средний размер которых составляет 81 nm, объемная плотность – $9.3\cdot10^{20}$ m^{-3}, а относительная доля – 26%. При этом, как видно

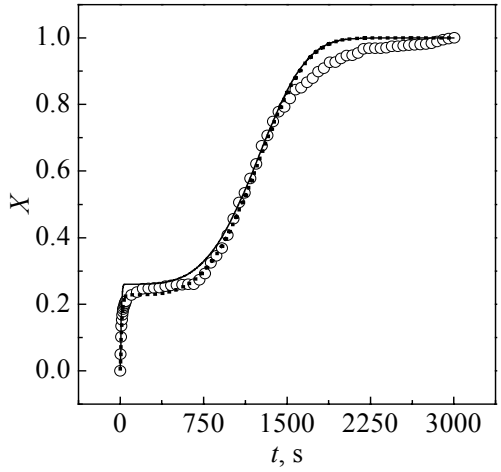


Рис. 2. Зависимость доли закристаллизованного объема АМС $Fe_{85}B_{15}$ от времени отжига при T = 720 K. Точками показана экспериментальная кривая, сплошной линией – рассчитанная по уравнению (1), а штриховой – по уравнению (13)

из рис. 1, основное падение относительного ЭС исследуемого образца происходит на первой стадии кристаллизации, что обусловлено более высокой электропроводностью кристаллов α-Fe по сравнению с боридом Fe_3B.

В предположении, что на каждой стадии кристаллизации относительная доля превращенного объема пропорциональна падению относительного ЭС, и с использованием приведенного выше значения X_α в качестве нормировочного множителя, по данным резистометрического анализа (рис. 1) была построена кинетическая кривая двухстадийного перехода АМС $Fe_{85}B_{15}$ в кристаллическое состояние при 720 K, показанная точками на рис. 2.

3. Моделирование процесса кристаллизации в изотермических условиях

Для количественного анализа полной кристаллизации аморфного сплава $Fe_{85}B_{15}$ предположим, что, как и в случае аморфного сплава $Fe_{84}B_{16}$ [10], обе стадии процесса протекают одновременно и независимо друг от друга. Для описания кристаллизации АМС $Fe_{84}B_{16}$, протекающей в две существенно перекрывающиеся стадии, в работе [10] было использовано аддитивное (суммирование реальных долей превращения) кинетическое уравнение вида

$$X(t) = X_\alpha(t)c + X_\beta(t)(1-c)\,, \tag{1}$$

где c – относительное количество α-Fe в объеме полностью закристаллизованного образца; $X_\alpha(t)$ и $X_\beta(t)$ – временные зависимости доли закристаллизованных объемов твердого раствора на основе соответственно α-Fe и борида Fe_3B, записанные в формализме КДМА [9], т.е.:

$$X_i(t) = 1 - \exp(-Kt^n) = 1 - \exp\left[-Z(t)\right], \tag{2}$$

где константы K и n определяются механизмом зарождения кристаллов и размерностью их роста. В частности, для наиболее типичных механизмов кристаллизации металлических стекол путем (i) зарождения кристаллов и их последующего трехмерного роста и (ii) роста центров кристаллизации, образовавшихся в процессе закалки («закаленных зародышей»), показатели экспоненты в уравнении (2) имеют вид соответственно

$$Z(t) = (\pi/3) I U^3(t) t^4 \tag{3а}$$

и

$$Z(t) = (4\pi/3) N_+ U^3(t) t^3, \tag{3б}$$

где I и U – скорости зарождения и роста кристаллов, N_+ – число закаленных зародышей в единице объема. Конкретные выражения для $U(t)$ и $Z(t)$ выбираются, исходя из установленного или предполагаемого механизма кристаллизации, и этот выбор существенно влияет на форму расчетной кинетической кривой.

Известно [9,16], что рост кристаллов, состав которых отличен от состава материнской фазы, контролируется объемной диффузией, и радиус растущей частицы имеет параболическую зависимость от времени отжига (уравнение Зинера):

$$R_Z(t) = \lambda_Z \sqrt{D_\alpha t}, \tag{4}$$

где D_α – коэффициент объемной диффузии примеси; λ_Z – коэффициент, зависящий от концентрации примеси в кристаллите C_P, на его границе C_I и в матрице C_M следующим образом [16]:

$$\lambda_Z = [2(C_I - C_M)/(C_I - C_P)]^{1/2}. \tag{5}$$

Необходимо отметить, что корректность уравнения (4) была подтверждена экспериментально [17] на примере измерений скорости первичного роста кристаллов твердого раствора на основе α-Fe в ряде АМС. Анализ кинетики первичной кристаллизации АМС $Fe_{85}B_{15}$ при температурах 628–667 K показал [11], что этот процесс происходит путем роста зародышей, образовавшихся в аморфной фазе до начала измерений, т.е. его кинетика характеризуется комбинацией выражений (2), (3б), (4) и (5):

$$X_\alpha(t) = 1 - \exp\left[-(4\pi/3) N_+ R_Z^3(t)\right]. \tag{6}$$

Несложно видеть, что значения всех параметров (c = 0.26, C_P = 0.045, C_M = = 0.15, C_I = 0.25 и $N_+ = N_{Fe}$), входящих в уравнения (4)–(6), за исключением коэффициента диффузии, контролирующего рост кристаллитов α-Fe, были определены в предыдущем разделе.

Вторая стадия кристаллизации АМС $Fe_{85}B_{15}$ заключается в формировании кристаллов борида Fe_3B в остаточной аморфной матрице, содержащей 25 at.% B, т.е. является полиморфным превращением. Скорость роста в полиморфных превращениях контролируется диффузией на границе раздела и описывается выражением [9]:

$$U_\beta(t) = (D_\beta / a_0)\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right], \tag{7}$$

где D_β – коэффициент диффузии на границе зародыш–аморфная фаза, a_0 – среднее межатомное расстояние, R – универсальная газовая постоянная, ΔG – разность термодинамических потенциалов материнской (аморфной) и кристаллической фаз. Последняя величина для больших отклонений от равновесия определяется теплотой плавления и температурной зависимостью разности теплоемкостей жидкой (аморфной) и кристаллической фаз, значения которых для большинства металлических сплавов неизвестны. Поэтому в настоящей работе термодинамическую движущую силу кристаллизации борида рассчитывали по приближенному соотношению, выведенному в работе [18] для металлических сплавов:

$$\Delta G = \frac{2\Delta H_m T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)}, \tag{8}$$

где теплоту плавления ΔH_m оценивали как $\Delta H_m = 1.2RT_m$ [19], а в качестве температуры плавления T_m брали температуру ликвидуса сплава $Fe_{75}B_{25}$ (1628 K) [20].

Предварительно проведенные расчеты показали, что использованное для АМС $Fe_{84}B_{16}$ предположение [10] о том, что кристаллизация борида происходит путем роста закаленных зародышей, не позволяет корректно описать форму кинетической кривой кристаллизации исследуемого стекла. По этой причине для описания кинетики формирования боридной фазы в АМС $Fe_{85}B_{15}$ были использованы комбинация уравнений (2), (3а), (7), (8)

$$X_\beta(t) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} I_\beta U_\beta^3(t) t^4\right] \tag{9}$$

и предположение, что зарождение кристаллов Fe_3B происходит по гомогенному механизму, который описывается классическим уравнением вида [9]:

$$I_\beta = \frac{N_0 D_\beta}{a_0^2} \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 V_m^2}{kT\Delta G^2}\right), \tag{10}$$

где N_0 – число атомов в единице объема, V_m – молярный объем материнской фазы, σ – удельная поверхностная энергия границы раздела зародыш–аморфная фаза. Расчетные значения параметров N_0, V_m и a_0 для исследуемого сплава равны соответственно $9.2\cdot10^{28}$ m^{-3}, $6.55\cdot10^{-6}$ m^3 и $2.7\cdot10^{-10}$ m, а значение плотности для Fe_3B ($\rho = 7.5\cdot10^3$ kg·m^{-3}), по которому были сделаны эти оценки, взято из работы [21].

Таким образом, в модели, описывающей кинетику полной кристаллизации АМС $Fe_{85}B_{15}$ в рамках аддитивного кинетического уравнения (1), неизвестными остаются три параметра – коэффициенты диффузии D_α и D_β, контролирующие соответственно рост кристаллов α-Fe и образование борида, а также удельная поверхностная энергия границы раздела зародыш–аморфная фаза σ. Следует отметить, что из-за отсутствия надежных теоретических подходов для оценки

этих величин они остаются параметрами модели и оцениваются путем сравнения расчетных и экспериментальных данных. Поскольку формирование кристаллов α-Fe и Fe_3B в исследуемом сплаве происходит раздельно, этот метод позволяет практически однозначно определить значения искомых параметров.

Расчеты показали, что описание кинетики кристаллизации в рамках уравнения (1) дает возможность удовлетворительно описать форму экспериментальной кинетической кривой. Наилучшее совпадение экспериментальной и расчетной кинетических кривых (сплошная линия на рис. 2) было достигнуто при значениях $D_\alpha = 1.5\cdot10^{-16}$ $m^2\cdot s^{-1}$, $D_\beta = 8.6\cdot10^{-19}$ $m^2\cdot s^{-1}$ и $\sigma = 0.2526$ $J\cdot m^{-2}$. Следует отметить, что полученное подгонкой значение D_α при 720 K достаточно близко к коэффициенту зернограничной диффузии железа в кристаллических сплавах Fe–B ($0.9\cdot10^{-15}$ $m^2\cdot s^{-1}$) [22], который был использован в работе [10] для описания кристаллизации АМС $Fe_{84}B_{16}$ в диапазоне температур 651–685 K, и примерно на два порядка выше коэффициента диффузии на границе аморфной и кристаллической фаз D_β, что согласуется с аналогичными оценками [19]. Физически разумным представляется и значение удельной межфазной поверхностной энергии, которое несколько выше, чем $\sigma = 0.23$ $J\cdot m^{-2}$, приведенное в работе [23] для чистого железа. Расчетный размер кристалла борида в конце полного превращения составлял 5.8 μm, что согласуется с данными электронной микроскопии по росту кристаллов Fe_3B в аморфном сплаве $Fe_{86}B_{14}$ [24]. Однако расчетные значения размеров кристаллов α-Fe в конце первой стадии (250 nm) оказались примерно в 3 раза больше, чем полученные по рентгенографическим данным (81 nm).

Анализ показал, что отличие расчетного значения размера кристаллита от экспериментально измеренного обусловлено тем, что уравнение (4), описывающее рост единичного кристаллита в бесконечной матрице, является слишком грубым приближением процесса первичной кристаллизации, поскольку не учитывает торможение роста за счет столкновения диффузионных полей [5]. Учет этого явления, проведенный в работе [11], показал, что в данном случае зависимость радиуса кристаллита от времени отжига $R_H(t)$ удовлетворительно описывается выражением вида

$$R_H(t) = \sqrt{2/3}\lambda_H R_S\left[1 - \exp\left(-3\lambda_H D_\alpha t / R_S^2\right)\right]^{1/2}, \qquad (11)$$

где $\lambda_H = \left[(C_I - C_M)/(C_I - C_P)\right]^{1/3}$, $2R_S$ – расстояние между центрами кристаллитов. Следует отметить, что в пределе $R_S \to \infty$ (рост единичного кристалла в бесконечной матрице) соотношение (11) переходит в использованное выше уравнение (4). Кроме того, в работе [11] было показано, что кинетика формирования кристаллитов α-Fe в АМС $Fe_{85}B_{15}$ в диапазоне температур 628–667 K удовлетворительно описывается уравнением

$$X_\alpha^H(t) = 1 - \exp\left[-(4\pi/3)N_+ R_H^3(t)\right], \qquad (12)$$

которое представляет собой комбинацию соотношений (2), (3б) и (11). Примечательно, что расширенный объем (показатель экспоненты) в уравнении (12) является конечной величиной, т.е. при $t \to \infty$ стремится к некоторому конечному значению, определяемому величиной $R_H(t \to \infty)$. Это означает, что при любых временах отжига относительная доля первично кристаллизующейся фазы, рассчитанная по уравнению (12), всегда будет меньше единицы.

С учетом сказанного, представлялось интересным использовать уравнение (12) для анализа двухстадийной кристаллизации АМС $Fe_{85}B_{15}$. Однако, учитывая отмеченные выше принципиальные различия изменений расширенных объемов в уравнениях (6) и (12), мы сочли логичным записать кинетическое уравнение полной кристаллизации в виде

$$X(t) = X_\alpha^H(t) + \left[1 - X_\alpha^H(t)\right] X_\beta(t). \tag{13}$$

Как следует из выражения (11), расчеты изменений радиуса растущего кристаллита с учетом столкновения диффузионных полей включают дополнительный параметр R_S, характеризующий среднее расстояние между соседними кристаллитами. Эта величина определяется объемной плотностью кристаллитов ($R_S = 1/(N_{\mathrm{Fe}})^{1/3}$), и в образце АМС $Fe_{85}B_{15}$, отожженном в течение 600 s при 720 K, составляла 63.5 nm.

Расчеты временной зависимости доли закристаллизованного объема в АМС $Fe_{85}B_{15}$, проведенные с использованием уравнения (13), показали, что оно, как и уравнение (1), удовлетворительно воспроизводит форму экспериментальной кинетической кривой, однако более точно характеризует кинетику формирования кристаллов α-Fe (рис. 2). Кроме того, значение радиуса кристаллита в частично закристаллизованном сплаве, отожженном в течение 600 s при температуре 720 K, рассчитанное по уравнению (11), составило 40.8 nm, что практически совпадает с экспериментальной оценкой ($\langle L \rangle = 81$ nm).

Для выяснения физического смысла коэффициента диффузии, контролирующего рост кристаллов α-Fe, было выполнено сравнение приведенного выше значения D_α при 720 K с оценками, представленными в работе [11] для более низких температур, а также с другими известными из литературы оценками диффузионной подвижности. Анализ показал, что значение D_α, полученное в настоящей работе, и данные, приведенные в [11], хорошо аппроксимируются линейной зависимостью в координатах $\lg(D_\alpha)$ от $1/T$ (рис. 3). Уравнение типа Аррениуса, записанное по параметрам линейной зависимости, имеет вид $D_\alpha(T)$ [$\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$] $= 2.9 \cdot 10^3 \exp(-32050 \pm 1100/T)$. Как показано на рис. 3, значения D_α, полученные анализом кинетики кристаллизации α-Fe в диапазоне температур 628–720 K, достаточно близки к температурной зависимости коэффициента зернограничной диффузии железа D_{Fe}^B в кристаллических сплавах Fe–B, измеренной при более высоких (973–1173 K) температурах [22]. Кроме того, в области температур 630–640 K результаты настоящей работы практически совпадают с оценками D_α [17], сделанными с

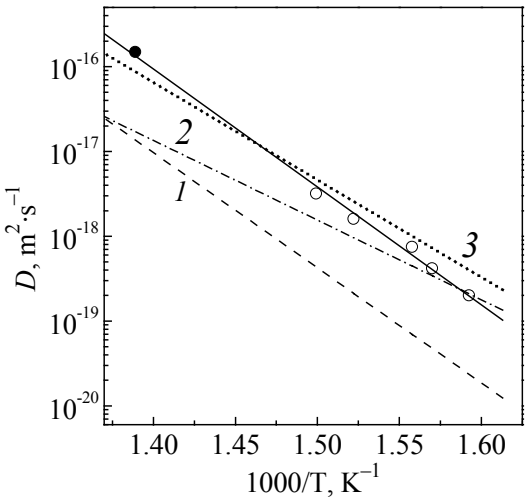


Рис. 3. Сравнение значений эффективного коэффициента диффузии D_α, оцененных по кинетике превращения в настоящей работе (●) и в работе [11] (○), с температурными зависимостями D: *1* – диффузии бора в α-Fe [25], *2* – рассчитанной по росту кристаллов α-Fe в АМС Fe–B [17], *3* – зернограничной диффузии железа в кристаллических сплавах Fe–B [22]. Сплошная линия – линейная аппроксимация данных анализа кинетики первичной кристаллизации

использованием уравнения (4) по измерениям радиусов кристаллитов α-Fe, растущих в АМС Fe–B в диапазоне температур 493–673 K. В то же время значения коэффициента D_α, контролирующего рост кристаллитов α-Fe в аморфной матрице, примерно на порядок выше коэффициента диффузии бора в α-Fe [25]. Если рассматривать структуру границы зерна в качестве аналога неупорядоченной аморфной фазы, то близкие значения коэффициентов D_α и D_{Fe}^{B} дают основание предположить, что рост кристаллитов α-Fe в аморфной матрице лимитируется прежде всего поступлением атомов железа (т.е. базового элемента, а не примеси) к поверхности раздела через диффузионную зону. Это физически разумное предположение, однако для его проверки нужны дальнейшие систематические измерения и оценки коэффициентов диффузии. Тем не менее хорошее согласие значений D_α с экспериментальными оценками свидетельствует о возможности использования развитого в настоящей работе модельного подхода для определения этого важного параметра, контролирующего формирование нанокомпозитных структур.

Хорошее согласие расчетных и экспериментальных кинетических кривых, за исключением завершающих этапов второй стадии (см. рис. 2), а также близость значений свободных параметров к известным из литературы оценкам свидетельствуют о корректности предложенных в работе относительно простых модельных подходов для описания кинетики двухстадийной кристаллизации аморфных сплавов. Отклонение расчетных кривых от экспериментальной при $X > 0.8$, вероятно, связано с тем, что одновременно с зарождением и ростом кристаллов борида происходят укрупнение наномасштабных частиц пересыщенного твердого раствора, а также уменьшение концентрации бора, что не учитывается в моделях.

Несмотря на внешнюю аналогию кинетических уравнений (1) и (13), описывающих кинетику двухстадийной кристаллизации металлических стекол, их физические основы принципиально различаются. Суммирование реальных превращенных объемов в уравнении (1) предполагает, что общий объем системы (образца) разделен на две части, в каждой из которых кристаллизуется определенная фаза. При этом расширенные объемы каждой из фаз $Z_\alpha(t)$

и $Z_\beta(t)$ стремятся к бесконечности. Напротив, как несложно показать, уравнение (13) базируется на суммировании расширенных объемов:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-Z_\alpha(t) - Z_\beta(t)\right], \tag{14}$$

при этом расширенный объем первично кристаллизующейся фазы есть конечная величина. Такое ограничение обусловлено особенностью первичного механизма кристаллизации, который всегда является лишь частью полного перехода стекол в кристаллическое состояние, и данное обстоятельство учитывается уравнением (14). Из этого анализа следует, что подход, базирующийся на уравнении (13), является более строгим и, как показано выше, обеспечивает лучшее согласие с экспериментом по сравнению с уравнением (1). Вместе с тем уравнение (13) включает ряд параметров, которые могут быть экспериментально определены лишь в том случае, если стадии кристаллизации четко разделены.

Как показано в настоящей работе, кинетика полной кристаллизации АМС $Fe_{85}B_{15}$ удовлетворительно описывается в предположении, что на первой стадии процесса происходит рост имеющихся в системе зародышей α-Fe, а на второй – зарождение и рост кристаллов Fe_3B. В то же время аналогичный анализ кристаллизации АМС $Fe_{84}B_{16}$ показал [10], что этот процесс в близком по составу сплаве происходит путем гомогенного зарождения кристаллов α-Fe и роста закаленных зародышей борида. Следует отметить, что существенные изменения термической устойчивости и механизмов кристаллизации, обусловленные небольшими вариациями содержания бора, являются характерной особенностью бинарных АМС Fe–B (напр., [4,24]). Вероятнее всего смена механизмов кристаллизации фаз в АМС $Fe_{85}B_{15}$ и $Fe_{84}B_{16}$ обусловлена сильными концентрационными зависимостями структуры расплава (склонностью к формированию кластеров со структурами, близкими к ОЦК и Fe_3B) и скоростей зарождения соответствующих фаз. Обоснованность этого предположения подтверждается резким снижением плотности закаленных зародышей борида в АМС Fe–B при уменьшении концентрации бора от 20 до 17 at.% [26] и появлением кластеров с ОЦК-структурой в АМС $Fe_{84}B_{16}$ [24].

4. Выводы

1. Экспериментально исследована кинетика двухстадийной кристаллизации АМС $Fe_{85}B_{15}$ при 720 K и показано, что на первой стадии превращения формируются нанокристаллы твердого раствора на основе α-Fe, содержащие ~ 4.5 at.% B, средний размер которых составляет 81 nm, объемная доля – 26%, а на второй – кристаллы борида Fe_3B.

2. Показано, что аддитивное кинетическое уравнение, суммирующее реальные превращенные объемы формирующихся фаз, удовлетворительно описывает кинетику полного превращения, однако дает примерно в 3 раза завышенные оценки размеров нанокристаллов α-Fe.

3. С использованием модели кинетики первичной кристаллизации, учитывающей столкновение диффузионных полей растущих нанокристаллов, предложено альтернативное кинетическое уравнение, суммирующее расширенные объемы, и показано, что оно не только адекватно описывает кинетику двухстадийной кристаллизации, но и корректно оценивает структурные параметры частично и полностью закристаллизованного сплава.

4. Путем сопоставления расчетных и экспериментальных кинетических кривых найдены значения термодинамических и кинетических факторов, определяющих скорости роста α-Fe-кристаллов, зарождения и роста кристаллов борида, а также показано, что они хорошо согласуются с литературными данными.

5. Близкие значения оцененного в работе и экспериментально измеренного коэффициента зернограничной диффузии железа в сплавах Fe–B свидетельствуют о том, что рост первичных нанокристаллов α-Fe в АМС $Fe_{85}B_{15}$ контролируется диффузией атомов железа в аморфной матрице.

1. *R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov*, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
2. *A. Inoue*, Prog. Mater. Sci. **43**, 365 (1998).
3. *M.A. Willard, D.E. Laughlin, M.E. McHenry*, J. Appl. Phys. **87**, 7091 (2000).
4. *У. Кестер, У. Герольд*, в кн.: Металлические стекла, Мир, Москва (1983).
5. *F.S. Ham*, J. Phys. Chem. Solids **6**, 335 (1958).
6. *D.R. Allen, J.C. Foley, J.H. Perepezko*, Acta Mater. **46**, 431 (1998).
7. *M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradel*, Prog. Mater. Sci. **47**, 559 (2002).
8. *H.W. Bergmann, H.U. Fritsch*, Met. Sci. **16**, 197 (1982).
9. *Дж. Кристиан*, Теория превращений в металлах и сплавах, Ч. 1, Мир, Москва (1978).
10. *В.И. Ткач, Т.Н. Моисеева, В.В. Попов, В.Ю. Каменева*, ФММ **91**, № 1, 56 (2001).
11. *V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov*, J. Non-Cryst. Solids **351**, 1658 (2005).
12. *Г.М. Воробьев, В.Ф. Башев, В.И. Большаков*, ФММ **85,** 183 (1998).
13. *J.S. Blázquez, V. Franco, C.F. Conde, A. Conde*, JMMM **254–255**, 460 (2003).
14. *Y. Zhang, U. Czubayko, N. Wanderka, V. Naundorf, F. Zhu, H. Wollenberger*, Scripta Mater. **44,** 263 (2001).
15. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев*, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
16. *H.B. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler*, J. Appl. Phys. **41,** 4404 (1970).
17. *U. Köster, U. Herold, H.-G. Hillerbrand, J. Denis*, J. Mater. Sci. **15**, 2125 (1980).
18. *C.V. Thompson, F. Spaepen*, Acta metall. **27**, 1855 (1979).
19. *D.G. Morris*, Acta metall. **29**, 1213 (1981).
20. *О. Кубашевски*, Диаграммы состояния двойных систем на основе железа, Металлургия, Москва (1985).
21. *R. Hasegawa, R. Ray, C.-P. Chou, L.A. Davis*, Scripta Met. **11**, 973 (1977).
22. *В.Т. Борисов, В.М. Голиков, Г.В. Щербединский*, ФММ **17**, 881 (1964).

23. *K.E. Kelton*, Solid State Phys. – Advances in Research and Application, Academic Press, New York, **45**, 75 (1991).
24. *J.L. Walter, S.F. Bartram, I. Mella*, Mater. Sci. Eng. **36**, 193 (1978).
25. *P.E. Bushby, C. Wells*, J. Metals **6**, 972 (1954).
26. *U. Köster, U. Herold*, in: Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Jap. Inst. of Metals, Sendai (1982), v. 1, p. 717.

V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov, B.I. Selyakov

EXPERIMENTAL STUDY AND ANALYTICAL DESCRIPTION OF CRYSTALLIZATION KINETICS IN AMORPHOUS $Fe_{85}B_{15}$ ALLOY

Kinetics of two-stage crystallization (formation of α-Fe and Fe_3B crystals, respectively) of amorphous $Fe_{85}B_{15}$ alloy at a temperature of 720 K has been studied by resistivity measurements and the structural parameters of the nanocomposite structure which forms at first crystallization stage have been determined by the X-ray diffraction method. Analysis of crystallization kinetics has been performed by using two analytical equations: the former is based on summing of the real transformed volumes and the latter proposed in the present study – on summing of the extended volumes. It has been established that the both equations correctly describe the shape of the experimental kinetic curve, however, the second approach which accounts impingement of the diffusion fields of the growing primary α-Fe crystals more precisely predicts the size of forming crystallites. The obtained values of the kinetics and thermodynamic parameters which determine the rates of crystal nucleation and growth have been compared with the literature data and it has been shown that growth of the α-Fe crystals in amorphous $Fe_{85}B_{15}$ alloy is governed by diffusion of iron atoms.

Fig. 1. Change of the relative resistance of amorphous $Fe_{85}B_{15}$ alloy during annealing at T = 720 K. Inserts: the X-ray diffraction patterns of the specimens annealed for 600 (*а*) and 3000 (*б*) seconds

Fig. 2. Dependence of the crystallized volume of amorphous $Fe_{85}B_{15}$ alloy on annealing time at T = 720 K. The dots designate the experimental kinetic curve, the solid and dashed lines – the curves calculated according to equations (1) and (13), respectively

Fig. 3. Comparison of the values of the apparent diffusion coefficient D_α estimated from the transformation kinetics in the present study (●) and in Ref. [11] (○) with the temperature dependences of D: *1* – diffusion of boron in α-Fe [25], *2* – calculated from α-Fe crystal growth in amorphous Fe–B alloys [17], *3* – grain boundary diffusion of iron in crystalline Fe–B alloys [22]. The solid line is linear approximation of the analysis of primary crystallization kinetics data

PASC: 74.62.Dh

Т.Е. Константинова[1], Г.Е. Шаталова[1], В.А. Ступак[2], И.А. Даниленко[1], Г.К. Волкова[1], В.А. Глазунова[1]

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В НАНОЧАСТИЦАХ $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

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

[2]Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

Статья поступила в редакцию 26 июля 2005 года

Методом вторичной ионной масс-спектроскопии проведены исследования химического состава поверхности наночастиц $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ с размерами 12 и 50-100 nm. Экспериментально определено соотношение катионов в поверхностном слое наночастиц разных размеров. Обнаружено, что для поверхности частиц характерно повышенное содержание ионов Sr и Mn, а их концентрация зависит от размера частиц. В качестве возможного механизма перераспределения катионов рассматривается процесс поверхностной сегрегации. Показано, что наблюдаемый немагнитный слой на поверхности частиц может быть сформирован в результате увеличения концентрации ионов Sr и Mn в поверхностном слое до значений, соответствующих антиферромагнитному состоянию.

Вклад поверхности в физические свойства материала наглядно продемонстрирован в процессе исследования допированных манганитов лантана $La_{1-x}D_xMnO_3$ (LDMO), для которых D = Ca, Sr, Ba. Более 50 лет эти соединения являются предметом пристального научного изучения благодаря наблюдаемой в них удивительной корреляции между электропроводностью и магнетизмом [1]. Частичное замещение трехвалентного редкоземельного иона на двухвалентный щелочноземельный приводит к возникновению ферромагнитного упорядочения [2,3] вследствие появления в эквивалентных кристаллографических позициях ионов Mn с разной валентностью. От состояния цепочки Mn^{3+}–O–Mn^{4+} зависит эффективность ферромагнитного обмена между соседними спинами, поскольку любые нарушения кристаллической структуры приводят к спиновому разупорядочению и невозможности двойного обмена [4]. Естественной областью структурного и спинового разупорядочения является поверхность кристалла толщиной в несколько эле-

ментарных ячеек, которая служит буфером между регулярной структурой внутреннего объема и внешней средой.

Эффект колоссального отрицательного магнитосопротивления, наблюдаемый в монокристаллах и пленках LDMO, для керамических материалов значительно снижается. Появление межгранульных границ, а следовательно, увеличение доли поверхности в общем объеме кристаллита по сравнению с монокристаллическими образцами приводят к ухудшению магниторезистивных характеристик. В случае наночастиц с размерами менее 250 nm меняется тип проводимости с металлического на полупроводниковый, и основное влияние на транспортные свойства оказывает межгранульная (низкополевая) магниторезистивность. Для наночастиц с очень маленькими размерами роль поверхности становится преобладающей. Магнитные исследования сверхтонких порошков показывают суперпарамагнитное (СПМ) поведение и отсутствие низкополевой магниторезистивности при температуре выше температуры СПМ.

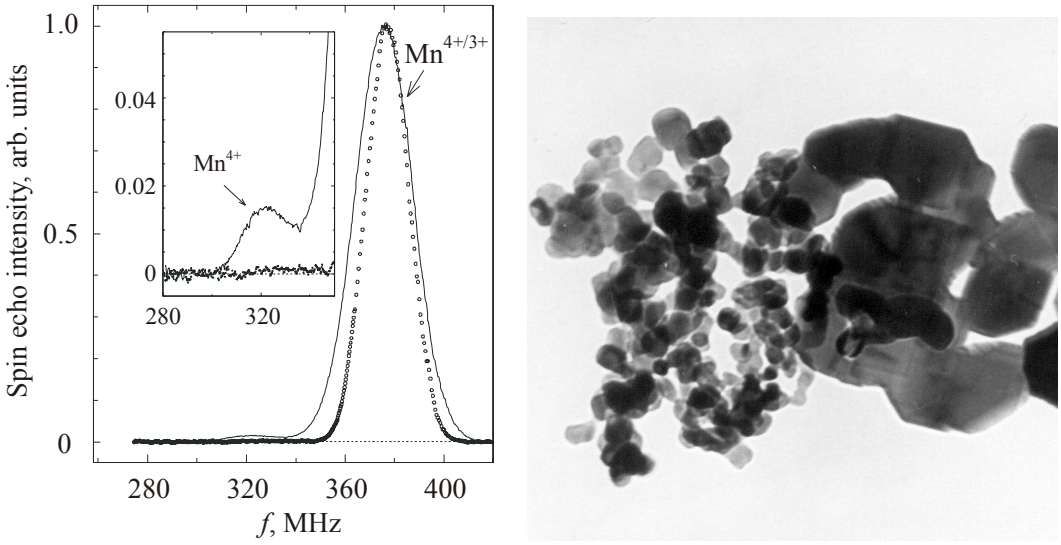
Изучение магнетизма наноразмерных манганитов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO), проведенное чувствительным к локальному спину и зарядовому состоянию методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [5,6], показало, что поверхностный слой гранул является магнитно-мертвым. Исследование особенностей строения внешнего слоя частиц нанопорошков LSMO и их связи с магнитными свойствами является целью настоящей работы.

Изменения состояния поверхностного слоя в наноразмерных манганитах при изменении размера частиц были изучены методом вторичной ионной масс-спектроскопии (ВИМС). Образцы S1 (размер частиц 12 nm) и S2 (бимодальное распределение частиц по размерам 50 и 100–200 nm) приготовлены химическим методом совместного осаждения с использованием СВЧ-нагрева и ультразвуковой обработки [7]. При изготовлении порошков в качестве исходных реагентов взяты химически чистые La_2O_3, $Mn(NO_3)_3 6H_2O$ и $SrCl_2 2H_2O$ в соответствии со стехиометрией конечного продукта. Осадителями раствора солей металлов служили NH_4OH и Na_2CO_3. Окись лантана предварительно растворяли в азотной кислоте. Перемешивание производили в течение 1 h при комнатной температуре. Полученный обводненный осадок промывали в дистиллированной воде для удаления побочных продуктов реакции. После фильтрации гидрогель обрабатывали ультразвуком и сушили в микроволновой печи (2.45 GHz, 600 W) до прекращения изменения веса образца.

Однофазный нанопорошок LSMO синтезировали при 600°C. Фазовый состав изучали методом рентгеноструктурного анализа. Посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали морфологические особенности строения участвующих в синтезе фаз. Для сравнения в качестве образца с доминантой свойств объема использовали керамику S3, полученную по технологии твердофазного синтеза с последующим спеканием.

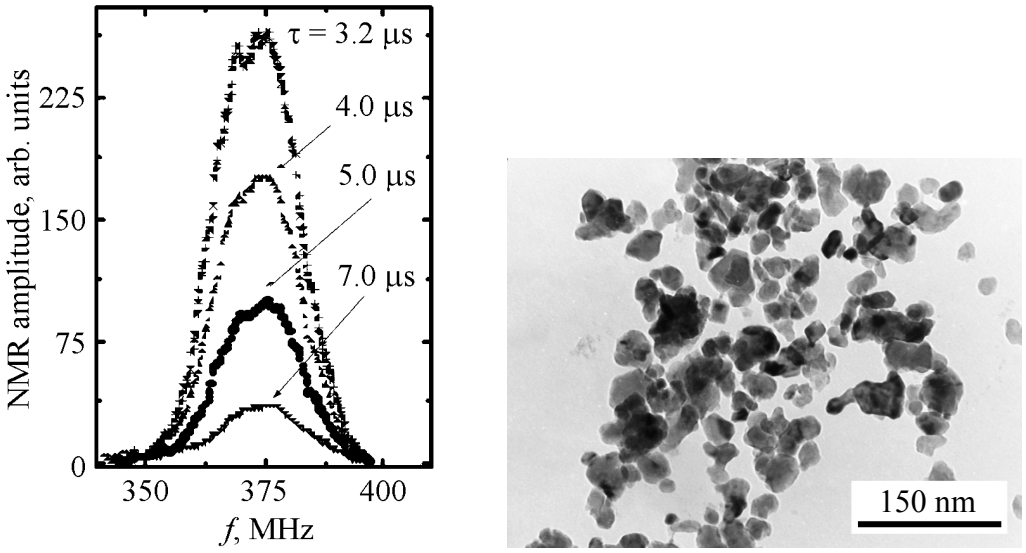
На серии наших образцов S1–S3 проведены ЯМР-исследования ядер ^{55}Mn [5,6]. Установлено, что для наноразмерных кристаллов характерно существование двух областей, отличающихся магнитными свойствами, – поверхности гра-

нул и их внутреннего объема. Из эксперимента следовало, что поверхностный слой частиц образцов S1 и S2 толщиной около 2 nm является немагнитным и непроводящим. Кроме того, в образце S2 наряду с состоянием иона марганца $Mn^{3+/4+}$, характерным для ферромагнитного манганита лантана, в спектрах наблюдалась дополнительная линия, обусловленная локализованным состоянием ионов Mn^{4+} в поверхностном слое нанагранул (рис. 1,*а*). Эта линия отсутствовала в керамике S3 и наноразмерных образцах S1 (рис. 2,*а*).



а *б*

Рис. 1. ^{55}Mn ЯМР-спектры при 77 K [6] образцов S2 (сплошная линия) и S3 (–○–) (*а*) и ПЭМ-микрофотография образца S2 (*б*) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. На вставке показан увеличенный фрагмент спектра в области 320 MHz



а *б*

Рис. 2. ^{55}Mn ЯМР-спектр при 77 K [7] (*а*) и ПЭМ-микрофотография (*б*) образца S1 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

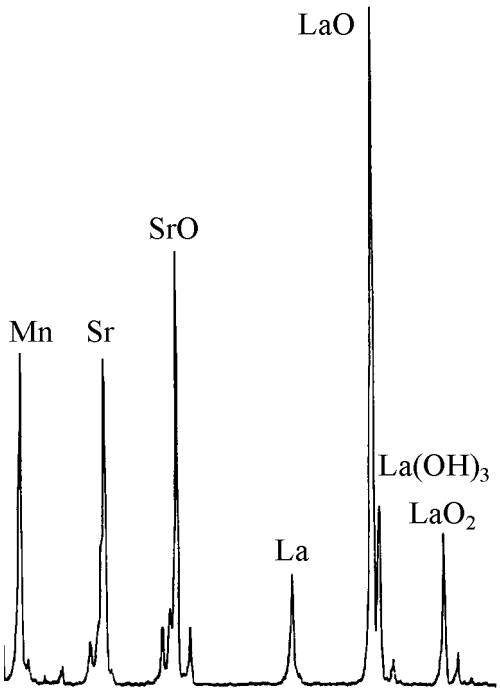


Рис. 3. Спектр вторичной ионной масс-спектроскопии образца S1 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

При одинаковой технологии приготовления образцов отличия в их магнитных свойствах могли быть вызваны только различием в размерах частиц, т.е. обусловлены исключительно вкладом поверхностного слоя. Для определения состава поверхности наночастиц LSMO с разными размерами использован такой чувствительный к составу поверхности метод, как ВИМС (рис. 3). Анализ показал (таблица), что для всех исследуемых образцов в поверхностном слое толщиной 2 nm характерно повышенное содержание ионов Sr (стехиометрическому составу отвечает величина 0.43). Важно отметить, что экспериментально наблюдалась зависимость между размером частиц и составом поверхности: с уменьшением размера частиц количество ионов Sr и Mn в поверхностном слое увеличивалось. Значения отношения Mn/La+Sr, указанные в таблице, не являются абсолютными (из-за слабой чувствительности метода к Mn количество последнего занижено), однако точно описывают тенденцию изменения состава поверхности при изменении размера.

Известны три возможных явления, способных привести к созданию неоднородности состава в керамике: фазовая сепарация, абсорбция и поверхностная сегрегация (внутренняя адсорбция). Фазовая сепарация принадлежит к объемным эффектам и описывается соответствующей фазовой диаграммой. Абсорбция и сегрегация проявляются как результат поддержания равновесия на поверхности раздела твердого тела с внешней средой или на поверхности зерен и определяются в основном природой связи атомов или ионов в области интерфейса. В случае абсорбции равновесие достигается благодаря контакту между паровой фазой и поверхностью, в то время как при внутренней адсорбции – за счет диффузионного контакта между объемом твердого тела и областью интерфейса.

Таблица

Состав поверхностного слоя $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ по данным ВИМС

Образец	Размер частицы, nm	Sr/La	Mn/La+Sr	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$
S1	12	0.96	0.77	$La_{0.51}Sr_{0.49}MnO_3$
S2	50, 200	0.90	0.61	$La_{0.53}Sr_{0.47}MnO_3$
S3	Керамика	0.72	0.51	$La_{0.59}Sr_{0.41}MnO_3$

Поверхностная сегрегация щелочноземельных атомов в керамических образцах перовскитов $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ была обнаружена экспериментально и описана в [8]. Авторы предложили теоретическую модель, в которой в качестве движущей силы перераспределения катионов между объемом и поверхностью частиц рассматривается стрессовое состояние кристаллической решетки на границе раздела с внешней средой. В результате утраты решеткой трехмерной трансляционной симметрии в этих ионных кристаллических соединениях рядом с интерфейсом возникает отрицательный пространственный заряд, который должен быть скомпенсирован слоем положительно заряженных ионов на поверхности. Авторами показано влияние легирующих атомов на характеристики сегрегации – при легировании атомами с иной валентностью и другими ионными радиусами наблюдалось преимущественное перераспределение допантов в область поверхности. В этом случае движение осуществлялось не только за счет электростатических сил, но и благодаря действию упругих сил кристаллической решетки, возникающих из-за различия ионных радиусов.

На основе данных нашего эксперимента были проведены оценки распределения катионов между поверхностным слоем и внутренним объемом частиц с размерами 50 и 12 nm. При оценках предполагалось, что частица имеет сферическую форму, а атомы в поверхностном слое распределены равномерно, т.е. нет радиального градиента концентрации. Соотношение катионов в этом случае определялось средним для слоя значением концентрации.

За единицу объема был принят объем кубика приведенной перовскитной ячейки ABO_3 ($a \approx 0.39$ nm), приходящийся на одну формульную единицу. Исходя из размеров частицы и толщины поверхностного слоя, можно было посчитать количество формульных единиц, приходящихся на каждую из областей. Учет концентрации катионов позволил определить и сопоставить количество ячеек, занятых ионами La и Sr на поверхности и в объеме.

Если исходить из того, что соотношение заложенных при синтезе компонентов для каждой частицы в среднем должно сохраняться, то обогащение поверхности тем или иным элементом должно происходить за счет уменьшения его содержания в объеме. В образцах с размером частиц 50 nm, как показывают расчеты, для достижения экспериментальной концентрации в поверхностном слое из внутреннего объема нужно было изъять ионы Sr в количестве, соответствующем 7% от количества кристаллографических позиций лантановой подрешетки, приходящихся на этот объем. Такая дефектность катионной подрешетки вполне допустима, и в объеме при размерах частиц не менее 50 nm мы имеем зарядовый баланс $La^{3+}_{0.7}\square_{0.07}Sr^{2+}_{0.23}Mn^{3+}_{0.7}Mn^{4+}_{0.3}O_3$, отвечающий металлическому состоянию.

Иная картина наблюдается для частиц с размером 12 nm. На внутренний объем в этом случае приходится всего четверть от общего объема частицы. Того количества стронция, который находится во внутреннем объеме, не хватает для заполнения внешнего слоя до концентрации, наблюдаемой в

эксперименте. Недостающие 16% могут быть, вероятно, скомпенсированы выходом на поверхность ионов марганца. Экспериментальные данные (таблица) подтверждают это предположение. Видно, что максимальное количество марганца в приповерхностном слое наблюдается именно для наночастиц размером 12 nm. Различие между образцами S1 и S2 составляет 20%, что согласуется с результатами проведенных нами оценок.

Полученные результаты позволяют объяснить причину появления немагнитного слоя на поверхности наночастиц $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Выход ионов стронция в приповерхностный слой меняет соотношение компонентов твердого раствора и выводит его за границу области ферромагнитного состояния. Делая оценки, мы исходили из значения средней величины концентрации Sr в толщине поверхностного слоя. На самом деле, как показано в [8], имеет место градиент концентрации в направлении к поверхности частицы. Зная среднюю величину концентрации стронция на поверхности и ее значение во внутреннем объеме, а также полагая в первом приближении зависимость внутри поверхностного слоя линейной, можно оценить соотношение Sr/La на интерфейсе. Как показывают оценки, эти величины для частиц с размерами 50 и 12 nm составляют 0.7 и 0.8 соответственно. Такие концентрации на фазовой диаграмме $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (рис. 4) [9] отвечают антиферромагнитному состоянию.

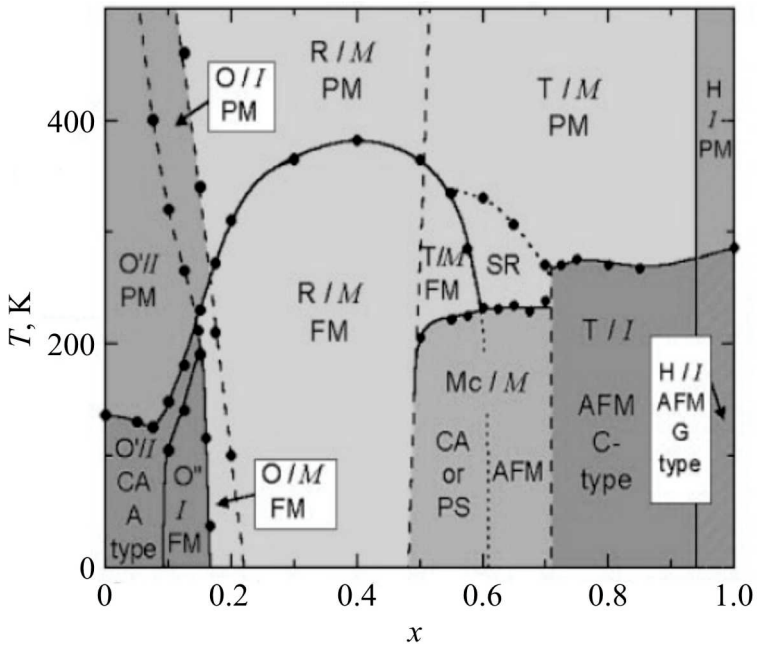


Рис. 4. Фазовая диаграмма монокристаллов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [9]. Кристаллические структуры: O, O′, O″ – орторомбические, T – тетрагональная, Mc – моноклинная, H – гексагональная, R – ромбоэдрическая. Магнитные структуры: PM – парамагнитная, FM – ферромагнитная, AFM – антиферромагнитная, CA – скошенная антиферромагнитная (canted). Электронные состояния: PS – неоднородное (phase separated), *I* – диэлектрическое (изоляторное), *M* – металлическое

Магнитные доменные структуры наночастиц исследуемых порошков, как показано в [6], существенно различаются: для образцов S1 характерно монодоменное строение, тогда как для образцов S2 – мультидоменное. Присутствие в образцах S2 локализованных состояний Mn^{4+} может быть объяснено эффектами совместного действия разбиения на домены и поверхностной сепарацией ионов Sr. В этом случае на поверхности гранулы вполне может появиться область, содержащая только ионы Mn^{4+}.

Таким образом, появление в образцах S2 локализованных состояний Mn^{4+} может быть объяснено обогащением поверхности наночастиц стронцием.

Результаты, полученные в настоящей работе, дают информацию о перераспределении компонентов твердого раствора между поверхностью и объемом в наночастицах LSMO. Исследования методом SIMS группы образцов показали, что обнаруженный в ЯМР-экспериментах немагнитный слой толщиной 2 nm на поверхности гранул образуется в результате ее обогащения ионами Sr и Mn до концентраций, соответствующих антиферромагнитному состоянию.

1. *G.H. Jonker, J.H. van Santen*, Physica **16**, 337 (1950).
2. *J.B. Goodenough*, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
3. *E.O. Wollan, W.C. Koehler*, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
4. *C. Zener*, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
5. *M.M. Savosta, V.N. Krivoruchko, I.A. Danilenko et al.*, Phys. Rev. **B69**, 024413 (2004).
6. *V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur et al.*, J. Magn. Magn. Mater. (in press).
7. *I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, V.N. Krivoruchko et al.*, Functional Materials **11**, 608 (2004).
8. *S.B. Desu, D.A. Payne*, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 3391 (1990).
9. *J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl*, Phys. Rev. **B66**, 094410 (2002).

T.E. Konstantinova, G.E. Shatalova, V.A. Stupak, I.A. Danilenko, G.K. Volkova, V.A. Glazunova

REDISTRIBUTION OF SOLID-SOLUTION COMPONENTS IN $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ NANOPARTICLES

Chemical composition of the surface of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles, 12 and 50–100 nm in size, has been investigated by the secondary ion mass-spectroscopy method. Cation ratio in the surface layer of nanoparticles of different size has been determined experimentally. Increased content of Sr and Mn ions, with concentration dependent on particle size, has been found to be characteristic of particle surface. The process of surface segregation is considered as a possible mechanism of cation redistribution. It is shown that the observed nonmagnetic layer on particle surface can be formed as a result of increase in concentration of Sr and Mn ions in surface layer up to values corresponding to the antiferromagnetic state.

Fig. 1. ^{55}Mn NMR spectra of samples S2 (solid line) and S3 (–○–) for 77 K [6] (*а*) and TEM-microphotography of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sample S2 (*б*). Enlarged spectrum fragment in the region of 320 MHz is shown in the insert

Fig. 2. ^{55}Mn NMR spectrum for 77 K [7] (*а*) and TEM-microphotography (*б*) of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sample S1

Fig. 3. Spectrum of secondary ion mass-spectroscopy for $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sample S1

Fig. 4. Phase diagram of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ single crystals [9]. The crystal structures: O, O′, O″ – orthorhombic, T – tetragonal, Mc – monoclinic, H – hexagonal, R – rhombohedral. The magnetic structures: PM – paramagnetic, FM – ferromagnetic, AFM – antiferromagnetic, CA – canted antiferromagnetic. The electronic states: PS – phase separated, *I* – dielectric (insulating), *M* – metallic

PACS: 62.20.Fe, 81.40.Vw

В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ КОНТРОЛИРОВАННЫМ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 25 июля 2005 года

Методом интенсивной пластической деформации сдвига под давлением получены поверхностные нанокристаллические структуры в аустените высокоазотистой стали. Исследованы структурно-кинетические процессы формирования и стабильности поверхностных нанокристаллических структур.

Введение

Формирование поверхностных структур, устойчивых к действию предельных напряжений, является необходимым условием поверхностного упрочнения материалов и сплавов, способных работать в экстремальных условиях эксплуатации [1,2]. Особенно актуальна проблема, связанная как с изучением условий получения, так и с исследованием структурно-кинетических изменений в поверхностных структурах. Наиболее перспективным направлением в этой проблеме является разработка *in situ* технологии сдвига под давлением для контролированного получения поверхностных нанокристаллических структур в условиях интенсивной пластической деформации. Суть данной технологии заключается в непрерывной регистрации внешних структуроформирующих параметров и внутренних структурно-кинетических изменений в поверхностном слое, а также в нахождении функциональной зависимости между ними.

Цель работы: получение поверхностных нанокристаллических структур в условиях интенсивной пластической деформации сдвига под давлением и *in situ* исследование процессов их формирования.

Эксперимент

Основы объемного сдвига под давлением и триботехнологии изложены в [3,4]. Для осуществления *in situ* технологии получения поверхностных наноструктурных состояний при сдвиге под давлением разработана и изготовлена

универсальная структурно-деформационная камера. Она позволяет: а) деформировать образец непосредственно в устройствах структурно-деформационного комплекса с компьютерной записью кривых деформации; б) контролировать процесс структурообразования резистометрическим и акустическим методами; в) непосредственно следить за этапами формирования нанокристаллических структур методами рентгеноструктурного анализа (XRD), включая малоугловое рассеяние (SAXS) на усовершенствованном компьютеризированном дифрактометре ДРОН-3 в $K_{\alpha 1}$ Fe-излучении.

Физико-механические свойства поверхности исследовали методами кинетического микроиндентирования и динамической склерометрии на структурно-деформационном комплексе, собранном на базе стандартных разрывных машин АЛА-ТОО (ИМАШ20–75) и 2167Р-50 с непрерывной компьютерной регистрацией структуроформирующих параметров. Точность измерения силы 10^{-4} N, глубины внедрения индентора – 10^{-4} mm. Скорость при деформации кручения варьировалась в пределах 0.01–1 rad/s; скорость деформации сжатия была постоянной и равнялась 10^{-3} s^{-1}. Использовали образцы в виде дисков (диаметр образцов 5–10 mm, толщина 0.5–5 mm), которые вначале подвергали одноосному сжатию, затем – пластической деформации кручения с заданной скоростью. Устанавливали зависимость угла поворота ϕ от величины крутящего момента M для различных значений напряжения сжатия. Из моментов вращения рассчитывали напряжение сдвига и оценивали коэффициент трения контактирующих поверхностей. Акустическую эмиссию и электросопротивление измеряли непосредственно в процессе поверхностной пластической деформации.

Для осуществления интенсивной поверхностной деформации использовали наковальни [3] в виде усеченных конусов из металлокерамического твердого сплава ВК-6. Основным материалом исследования выбрана высокоазотистая сталь одинакового химического состава, но с различным содержанием азота C_N = 0.06–0.6% как наиболее перспективная в экономическом плане вследствие возможности замены дефицитного никеля азотом.

Результаты и обсуждение

Получены поверхностные субмикро- и нанокристаллические структуры в высокоазотистой стали при интенсивной поверхностной деформации кручения под давлением. Результаты механических исследований (рис. 1) показали, что кривая зависимости напряжения сдвига от величины поверхностной деформации кручения имеет достаточно сложный характер.

Предварительные исследования показали отсутствие проскальзывания между поверхностью образца и наковальней при выбранных сжимающих напряжениях. Обработка кривых выявила стадийность пластической деформации и структурообразования. Можно выделить стадии: упругого взаимодействия; локальной пластической деформации поверхности, сопровождаемой динамической рекристаллизацией и фрагментацией деформированных

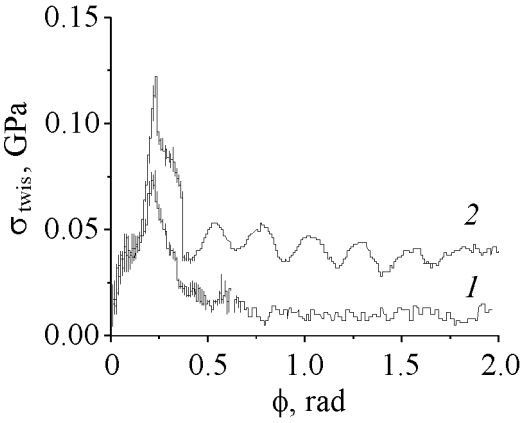


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от угла поворота наковален при постоянной скорости кручения (dϕ/dt = 0.01 rad/s) и различных давлениях *P*, MPa: *1* – 100, *2* – 600

зерен; поверхностного структурно-фазового и дисперсионного упрочнения (в зависимости от концентрации примеси азота).

Обнаружено, что в условиях поверхностной деформации происходит немонотонное изменение уширения и интенсивности рентгеновских линий. Для стали с минимальной концентрацией азота (C_N = 0.06%) в данных условиях деформации под давлением в поверхностном слое обнаружены вторичные структуры деформации, связанные с дестабилизацией аустенита и образованием мартенситной фазы (рис. 2,*а*). Следует отметить, что подобные структуры не наблюдаются при деформации объемных (массивных) образцов данной стали, что, вероятно, является проявлением размерного эффекта. Прекращение деформации кручения сопровождалось: 1) релаксацией напряжений; 2) исчезновением акустической эмиссии; 3) стабилизацией электросопротивления; 4) структурно-фазовым упрочнением.

При давлении, превышающем 1 GPa, дополнительная деформация сдвига приводила к заметному увеличению фона и величины диффузного рассеяния.

Количественная обработка профилей дифракционных линий в области больших углов отражения с использованием независимых и взаимодополняющих методов: аппроксимации (с построением графика Холла), моментов, Уоррена–Авербаха, фурье-анализа – показала наличие наноразмерных

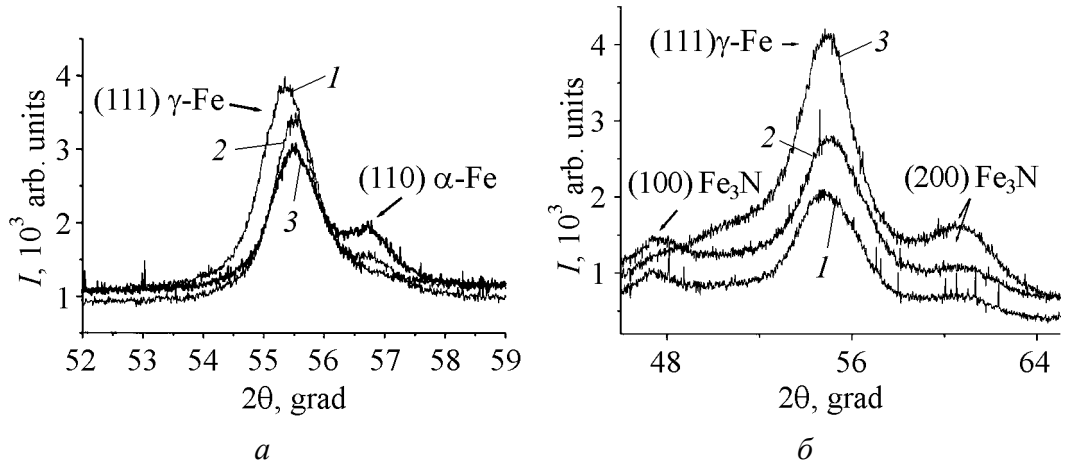


Рис. 2. Образование мартенсита в аустените (C_N = 0.06%) (*а*) и выпадение дисперсных нитридных фаз (C_N = 0.57%) (*б*) в условиях поверхностной пластической деформации при кручении на угол ϕ, rad: *1* – 1, *2* – 10, *3* – 100; *P* = 600 MPa, dϕ/dt = = 0.01 rad/s

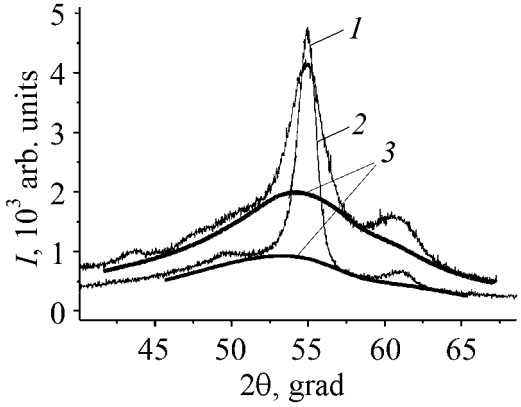


Рис. 3. Количественная обработка дифрактограмм с выделением области диффузного рассеяния (*3*): *1* – ϕ = 36 rad, *2* – ϕ = 100 rad

полидисперсных блоков мозаики в поверхностной структуре деформации (рис. 3). Эти блоки размерами порядка 40–120 nm занимают более 50% от общего количества структурных элементов (определялось по отношению площадей дифракционного максимума и диффузного фона).

Обработка угловых зависимостей интенсивности при малоугловом рассеянии (на примере стали с C_N = = 0.3%) методом касательных в координатах $\ln I(\Theta)$–Θ^2 (в диапазоне углов $\Theta \le \lambda/2\pi R_\Theta$) позволила определить размеры неоднородностей (по радиусу инерции R_Θ), их распределение и угловую разориентацию. Двумя методами XRD и SAXS подтверждено, что структура поверхности является полидисперсной. Кроме того, обнаружена разориентация блоков мозаики в большом диапазоне углов (от 8′ до 5° в зависимости от условий деформации). Экспериментально установлено, что повышение давления (нормальные напряжения) способствует формированию мелкоблочной структуры со значительным ростом микронапряжений, а повышение сдвиговых напряжений вызывает увеличение степени разориентации образованных блоков мозаики. Эта область давлений и сдвиговых деформаций приводит к структурному упрочнению поверхности. Значительное увеличение деформации сдвига при постоянном давлении вызывает разрушение сформированной поверхностной структуры.

Обнаружено, что для поверхности, имеющей более мелкое зерно в исходном состоянии, процессы разориентации блоков мозаики протекают наиболее интенсивно. Так, для поверхности с исходным размером зерна 50 μm максимальное значение угла разориентации δ возрастает с 6′ в отожженном состоянии до 10′ в деформированном, для поверхности с размерами зерен 20 μm – с 15 до 48′, а при 1 μm – с 45′ до 5° при тех же условиях деформации (P = 600 MPa, ϕ = 100 rad, dϕ/dt = 0.01 rad/s). Большая степень разориентации блоков вызвана, вероятно, тем, что внутризеренное скольжение, приводящее к дезориентации блоков мозаики, интенсивнее протекает в поверхностях с мелкозернистой структурой. Поскольку значения разориентировок определяются плотностью дислокаций в межблочных границах, мелкоблочная структура, имеющая больше подобных границ, способствует образованию и более дезориентированной структуры после деформации.

В рамках точности эксперимента получена линейная зависимость между значениями статической микротвердости H_μ и уровнем разориентации δ блоков мозаики. При этом установлено, что при одном и том же давлении,

но при разных скоростях деформации сдвига dϕ/dt можно получить различную структуру. Так, деформация при dϕ/dt = 0.01 rad/s приводит к более разориентированной структуре. При одном и том же уровне достигнутого упрочнения деформация при большей скорости dϕ/dt = 1 rad/s приводит к менее развитой мозаичной структуре зерен. Вероятно, это является следствием того, что при большой скорости деформации главную роль играют зарождение дефектов кристаллической решетки и рост их плотности, а перемещение дефектов при больших скоростях деформации затруднено. Ограниченность в перемещении дефектов кристаллической структуры при скоростной деформации, по-видимому, есть результат меньшего развития мозаичной структуры зерен. При малой скорости деформации подводимая энергия успевает почти полностью затрачиваться на внутризеренные сдвиговые процессы.

Установление линейной зависимости микротвердости от степени разориентировки блоков мозаики эквивалентно зависимости прочности от густоты дислокационных сеток, образующих границы блоков. Повышение прочности эквивалентно уменьшению коэффициента локализации перенапряжения в деформированном теле и связано с ростом плотности дислокаций в границах блоков. Распад зерен на фрагменты (блоки с малоугловыми границами) при высоких нормальных напряжениях и увеличение их разориентировки при сдвиговых напряжениях являются взаимосвязанными процессами с критическими значениями параметров. Превышение этих параметров приводит к отслоению сформированной поверхностной структуры, нарушению сплошности, растрескиванию и, в конечном итоге, к переходу от вязкого разрушения поверхностного слоя к хрупкому.

Практический интерес представляет получение поверхностных структур, способствующих торможению и даже залечиванию трещин. Установлена экспериментальная зависимость между параметрами внутризеренной структуры (размеры блоков, угол разориентации) и сопротивляемостью поверхностной структуры зарождению и распространению трещин по оценке величины критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} методом микроиндентирования. Экспериментально обнаружено, что чем меньше размеры блоков и больше их разориентация, тем выше коэффициент трещиностойкости K_{1c}. Однако эта зависимость выполняется до определенных значений параметров поверхностной структуры – чем больше величина K_{1c}, тем лучше поверхностная структура сопротивляется разрушению и тем при большей длине трещины и при большем напряжении происходит разрушение. Это открывает возможности повышения механических свойств объемных материалов путем формирования поверхностных структур с повышенной трещиностойкостью.

В изотермических условиях размеры блоков мозаики и их разориентация управляются внешними структуроформирующими параметрами, такими как напряжения сжатия, сдвига и скорости их изменения, которые являются наиболее важными факторами формирования поверхностных структур, определяющих структурное упрочнение поверхности. По мере формирования поверхностных нанокристаллических структур в зависимости от концентра-

ции азота в материале поверхностного слоя осуществляется переход от механизма скольжения (для C_N = 0.06%) к двойникованию и ротационному механизму пластической деформации (для C_N = 0.3–0.57%). В локальных зонах фактической площади контакта происходит формирование вторичной структуры поверхностного слоя с повышенной концентрацией азота (вторичный аустенит для C_N = 0.06%) и инициированием прямого и обратного мартенситного превращения, вызывающего азотнофазовый наклеп.

Обнаруженный эффект не проявляется на массивных образцах при деформации в аналогичных условиях. Для стали с C_N = 0.3–0.57% масштабный эффект и образование вторичных струтур при интенсивной поверхностной деформации связаны с началом выпадения нитридных фаз (см. рис. 2,*б*) в поверхностном слое и инициированием дисперсионного упрочнения.

Следует отметить, что мартенситные превращения и выпадение нитридных фаз не удалось инициировать при объемном деформировании образцов в аналогичных условиях деформации.

In situ методами кинетического микроиндентирования (рис. 4) и динамической склерометрии обнаружено, что физико-механические свойства поверхностных слоев неоднородны по толщине. Сформированные структуры являются градиентными.

Для стали с C_N = 0.3–0.57% при значительных деформациях структурное упрочнение поверхности намного больше, чем при малых, а для стали с C_N = = 0.06% – наоборот. Для образцов высокоазотистой стали выбранной толщины (не более 1 mm) и заданной концентрации азота (C_N = 0.06–0.6%) существует оптимальный диапазон значений деформирующих напряжений сдвига (нормированных на напряжение предела текучести), при которых формируется определенная поверхностная структура, приводящая к максимальному объемному упрочнению.

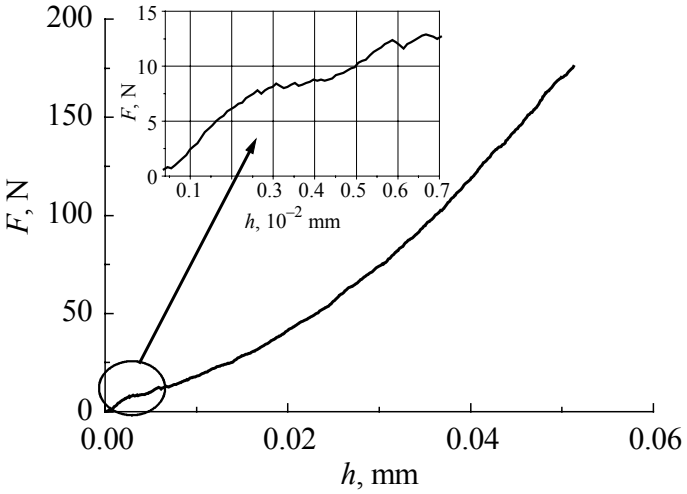


Рис. 4. Кинетическое микроиндентирование деформированной поверхности (C_N = = 0.57%, P = 600 MPa, ϕ = 10 rad) с выявлением участков пластичности (вставка вверху)

Исследованы структурно-кинетические изменения предела текучести и поверхностной субмикро- и наноструктуры в процессе изотермического и изохронного отжига в температурной области максимальной диффузионной подвижности атомов азота. Выявлены три стадии возврата предела текучести и условия стабилизации поверхностной структуры. Первая стадия характеризуется существенной релаксацией внутренних упругих напряжений, слабым изменением предела текучести и отсутствием роста зерна, сформированного в процессе динамической рекристаллизации. На второй стадии выявлены существенное уменьшение предела текучести и незначительный равномерный рост зерен. Третья стадия характеризуется дальнейшим более слабым уменьшением предела текучести и значительным неравномерным ростом зерен с увеличением дисперсности по размерам. Методом термоактивационного анализа вычислены значения энергии активации на 2-й и 3-й стадиях, которые равны 50 и 90 kJ/m^2 соответственно.

Полученные структуры являются градиентными с нанокристаллическим поверхностным слоем. Свойства и закономерности формирования поверхностных наноструктур отличны от таковых для структур, получаемых на массивных образцах при аналогичных условиях деформации. Различие в свойствах планарных и градиентных объемных структур есть результат проявления размерного эффекта.

1. *В. Пшибыльский*, Технология поверхностной пластической обработки, Металлургия, Москва (1991).
2. *И.М. Любарский, Л.С. Палатник*, Металлофизика трения, Металлургия, Москва (1976).
3. *П.В. Бриджмен*, Новейшие работы в области высоких давлений, Изд-во иностр. лит., Москва (1948).
4. *Справочник* по триботехнике в 3-х томах, М. Хебда, А.В. Чичинадзе (ред.), Машиностроение, Москва (1989).

V.N. Varyukhin, N.N. Belousov

PROPERTIES OF SURFACE NANOCRYSTALLINE STRUCTURES PRODUCED BY CONTROLLED SHEAR UNDER PRESSURE

Surface nanocrystalline structures in austenitic high-nitrogen steels have been produced by severe plastic deformation. Structure formation kinetics and thermal stability of such structures have been investigated.

Fig. 1. Dependence of shearing strain on angle of die turning for constant rate of twisting ($d\phi/dt$ = 0.01 rad/s) and different pressures P, MPa: *1* – 100, *2* – 600

Fig. 2. Martensite formation in austenite (C_N = 0.06%) (*а*) and precipitation of disperse nitride phases (C_N = 0.57%) (*б*) under surface plastic shearing strain for twisting by angle ϕ, rad: *1* – 1, *2* – 10, *3* – 100; P = 600 MPa, $d\phi/dt$ = 0.01 rad/s

Fig. 3. Quantitative processing of diffraction patterns showing the range of diffuse scattering (*3*): *1* – ϕ = 36 rad, *2* – ϕ = 100 rad

Fig. 4. Kinetic microindentation of deformed surface (C_N = 0.57%, P = 600 MPa, ϕ = 10 rad). The shown are sites of plasticity (upper part of the figure) and crack nucleation

PACS: 61.72.Mm, 81.41.Lm

В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, Е.А. Павловская, В.В. Чишко, Л.Ф. Сенникова, Э.А. Медведская, Б.А. Шевченко, И.М. Коваленко

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И УПРОЧНЕНИЯ СПЛАВА 60Т ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАВНОКАНАЛЬНОГО МНОГОУГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 26 апреля 2005 года

Исследованы закономерности влияния комбинированных методов обработки, основанных на применении немонотонной деформации равноканальным многоугловым прессованием (РКМУП) и монотонной деформации гидроэкструзией, а также их деформационно-термических схем на фазовый состав и прочность сплава 60Т.

Введение

В настоящее время целесообразность применения сверхпроводников в различных областях техники не вызывает сомнения. В то же время остаются актуальными поиск новых материалов и совершенствование методов их получения для повышения сверхпроводящих и эксплуатационных характеристик. Большое внимание уделяется методам баротермомеханической обработки. Путем подбора условий и режимов деформации и термообработки можно получать образцы с нужным набором дефектов кристаллической решетки, выполняющих роль пиннинг-центров, в том числе выделений вторичных фаз и дислокационных ансамблей [1–4].

Сверхпроводящие композиты на основе сплавов системы ниобий–титан, стабилизированных медью, алюминием и сплавами на их основе, изготавливаются прессованием, гидростатическим выдавливанием, профильной прокаткой, ротационной ковкой и волочением. Для обеспечения качества сверхпроводящих композитов необходимо знать характер структурных превращений при различных способах деформации, условия сохранения строения композита и необходимых механических свойств его компонентов [5].

Ранее нами отмечалось [6,7], что знакопеременная холодная пластическая деформация в дробном режиме методом РКМУП приводит к формированию

мелкодисперсной однородной структуры с размытой текстурой и активизации процессов распада β-матрицы с выделением вторичных фаз, в том числе α-фазы. Однако до настоящего времени не установлены или недостаточно изучены устойчивость наблюдаемых структурных изменений, созданных РКМУП, при последующей обработке традиционным монотонным деформированием – гидроэкструзией, а также характер изменения фазового состава и упрочнения в зависимости от режимов многомаршрутной (многооперационной) термомеханической обработки.

Цель настоящей работы – исследовать влияние холодной деформации методом РКМУП в сочетании с последующей гидроэкструзией и отжигами на фазовые превращения и механические свойства ниобий-титанового сплава. Представляет интерес сравнить эти результаты с данными, полученными на этой системе без обработки указанным методом.

Материал и методы исследований

В качестве исходных заготовок в экспериментах использованы биметаллические прутки сплава 60Т (Nb + 60 at.% Ti) в медной (МОб) оболочке диаметром 15 mm, полученные горячим прессованием при 750°C.

РКМУП осуществлено по схеме деформации через четыре пересекающихся канала с углами пересечения $\Phi_1 = \Phi_3 = 160°$ и $\Phi_2 = 140°$ при степени деформации за цикл $e_1 = 0.82$. Для целенаправленного формирования равноосной структуры сплава применен маршрут обработки заготовки с ее переворотом на 180° вокруг оси поперечного направления и поворотом на 90° относительно продольной оси в каждом последующем цикле прессования. Накопление деформации осуществляли повторением циклов прессования в интервале от 1 до 20. Накопленная величина знакопеременной деформации РКМУП составляла $e = 0.82–16.4$, а величина монотонной деформации методом гидроэкструзии $e = 2.2$ (маршрут формоизменения диаметра 15.0 → 5.0 mm).

При исследовании термомеханической обработки сплава реализованы варианты маршрутов с различным количеством (до 3) промежуточных термообработок (ПТО) при полной накопленной деформации РКМУП $e = 16.4$, с предварительной деформацией РКМУП до первой термообработки $e = 9.84$, с деформацией РКМУП между промежуточными отжигами $e_{int} = 1.64$ и заключительной деформацией РКМУП $e_{fin} = 3.28$. Величина предварительной деформации РКМУП при комбинированной деформации сплава с последующей гидроэкструзией не превышала $e = 13.12$.

Нагрев исследуемых исходных и деформированных образцов с непрерывной выдержкой длительностью от 1 до 47 h и суммарной выдержкой до 131 h проводили при 400°C в вакууме 10^{-5} mm Hg.

Особенности структурообразования и упрочнения сплава 60Т на различных этапах термомеханической обработки и комбинированной деформации изучали методами оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и микроиндентирования. Микроструктуру сплава исследовали с помощью

микроскопа «НЕОФОТ». Тонкую структуру ($D_{ОКР}$, $\Delta a/a$), текстуру и фазовый состав сплава изучали рентгеноструктурным методом на установке ДРОН-УМ1 с применением методов качественного и количественного анализов. Измерение микротвердости производили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 g. Ошибка измерений микротвердости при этом составляла 2.5%, параметров тонкой структуры – 10%, вторичной α-фазы – 1%.

Результаты и их обсуждение

На изменение физико-механических свойств при пластической деформации существенно влияют несовершенства кристаллического строения сплава, к которым относятся размер фрагментов и блоков, внутренние напряжения, дислокационная структура, фазовый состав. Уменьшение размера блоков, увеличение плотности дислокаций в стенках ячеек, влияние выделений α-фазы и других вторичных фаз распада β-твердого раствора сплава способствуют упрочнению и токонесущей способности. В свою очередь, эти факторы зависят от режимов обработки.

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что в образцах, подвергнутых деформации РКМУП в дробном режиме без изменения сечения заготовки, наблюдается однородная, практически нетекстурированная структура с характерным размером блоков мозаики 150–200 nm. Последующая деформация гидроэкструзией сплава 60Т, подвергнутого предварительной обработке РКМУП, приводит к образованию ориентированных в направлении вытяжки полосовых структур, содержащих мелкие, близкие к равноосным структурные образования (ячейки, субзерна), и разделенных между собой границами деформационного происхождения. Размер областей когерентного рассеивания составляет 130–150 nm.

Последующий нагрев при температуре 300–400°C не приводит к существенному изменению характерного размера тонкой структуры сплава, деформированного РКМУП и гидроэкструзией.

Это можно объяснить тем, что по границам субзерен выделяются дисперсные частицы вторичных фаз, в частности α-фазы, препятствующие их росту.

По данным рентгеноструктурного фазового анализа исследуемые обработанные образцы являются двухфазными. Наряду с интерференционными линиями β-фазы в них обнаружены также максимумы интенсивностей на углах 20°30′, 26°24′, 37°58′, 38°30′, что соответствует положению линий (011), (012), (112) и (021) α-фазы.

Изменения содержания α-фазы и микротвердости в зависимости от режимов обработки сплава 60Т представлены в таблице.

Данные о характере изменений фазового состава и упрочнения в зависимости от условий термомеханической обработки позволяют утверждать следующее. Деформация методом РКМУП в сочетании с промежуточными и заключительным отжигами приводит к формированию структуры с тенденцией повышения объемного содержания выделений α-фазы от 1 до 10.5%.

Таблица

Изменение фазового состава и микротвердости в зависимости от режимов обработки сплава 60Т

№ п/п	Вариант обработки	Степень деформации *e*	Длительность термообработки, h	Количество α-фазы, %	H_μ, MPa
1.	Исходное горячепрессованное состояние	–	–	~ 1	1400
2.		–	1	~ 1	1420
3.		–	47	< 3	1630
4.	РКМУП	16.4	–	~ 3	1610
5.	РКМУП + ТО		1	> 3	1660
6.			47	9	1740
7.			87*	10	1890
8.			131**	13	2030
9.	РКМУП	9.84	–	~ 3	1520
10.	РКМУП + ТО	9.84	5 × 8***	5	1745
11.	РКМУП + ПТО + + РКМУП	9.84 + 1.64	5 × 8	~ 3	1460
12.	РКМУП + ПТО + + РКМУП + ТО	9.84 + 1.64	2(5 × 8)	5	1740
13.	РКМУП + ПТО + + РКМУП + ПТО + + РКМУП	9.84 + 1.64 × 2	2(5 × 8)	4	1548
14.	РКМУП + ПТО + + РКМУП + ПТО + + РКМУП + ТО	9.84 + 1.64 × 2	2(5 × 8) + 44	10.5	1880
15.	РКМУП + ПТО + + РКМУП + ПТО + + РКМУП + ПТО + + РКМУП	9.84 + 1.64 × 2 + + 3.28	2(5 × 8) + 44	7	1550
16.	Гидроэкструзия (ГЭ) исходного образца	2.2	–	< 3	1470
17.	ГЭ + ТО	2.2	1	< 3	1640
18.	РКМУП + ГЭ	9.84	–	~ 3	1803
19.	РКМУП + ГЭ + ТО	9.84 + 2.2	1	> 3	1850
20.	РКМУП + 3 ПТО + + ГЭ	9.84 + 1.64 × 2 + + 2.2	2(5 × 8) + 44	5	1700
21.	РКМУП + 3 ПТО + + ГЭ + ТО	9.84 + 1.64 × 2 + + 2.2	2(5 × 8) + 44 + 3	7	1916

*5 циклов отжига длительностью по 8 h + 1 цикл непрерывной выдержки 47 h;

**1 цикл отжига с выдержкой 47 h, 5 циклов – по 8 h и 1 цикл длительностью 44 h;

***5 циклов отжига длительностью по 8 h.

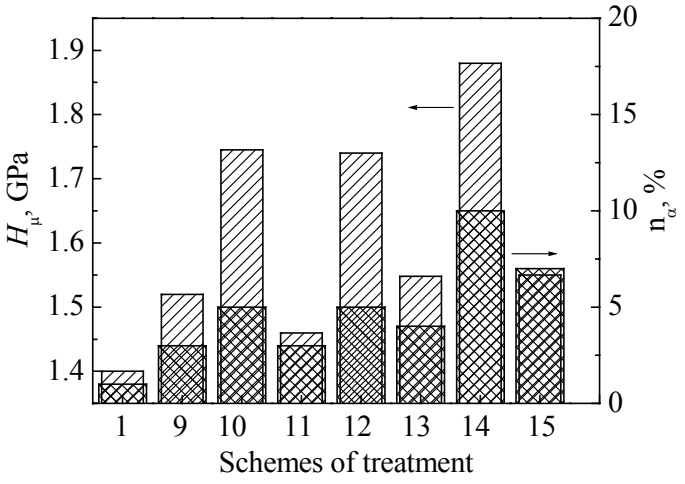


Рис. 1. Влияние пластической деформации и отжига на уровень H_μ и содержание α-фазы в сплаве 60Т при добавлении операций термомеханической обработки (номер схемы соответствует номеру в таблице): ▨ – H_μ, ▩ – n_α

Величина микротвердости при этом возрастает от 1400 до 1880 MPa, коррелируя с характером изменения содержания α-фазы. Результаты этой зависимости представлены диаграммой на рис. 1.

Промежуточные деформации методом РКМУП между отжигами и заключительная деформация методом РКМУП или гидроэкструзии после отжига вызывают дробление выделений α-фазы и, возможно, частичное их растворение. Очевидно, поэтому непосредственно после деформации каждый раз наблюдается снижение объемного содержания α-фазы и уменьшение величины микротвердости, косвенным образом подтверждающей изменение фазового состава, а после очередного отжига – вновь повышение уровней указанных характеристик (рис. 1).

В отношении непрерывных и циклических термообработок можно говорить об однозначной положительной их роли в изменении фазового состава и физических свойств сплава. Однако из данных рентгеноструктурного анализа, в силу его ограниченных возможностей различать и фиксировать тонкие пластинчатые выделения вторичных фаз, в частности α-фазы, вытекает, что непрерывный характер термообработки в сравнении с циклическим приводит к более ускоренному росту α-выделений.

Можно предположить, что исследуемые технологические схемы 11–15 (таблица) с циклическим повторением операций термообработки и деформации при достижении близкого объемного содержания α-выделений предпочтительнее в сравнении со схемами 5–8 из предпосылок формирования структурно-фазового состояния с более благоприятными для сверхпроводящих свойств сплава размерами, плотностью и распределением выделений вторичных фаз [3].

Знакопеременная многоцикловая деформация методом РКМУП (без изменения сечения заготовки) в комбинации с последующим монотонным формоизменением методом гидроэкструзии приводит к существенному (~ 30%) упрочнению исходного сплава 60Т. В случае исключения предварительной обработки методом РКМУП эффект упрочнения после гидроэкструзии составляет ~ 5% (таблица, диаграмма на рис. 2). Такое различие объясняется

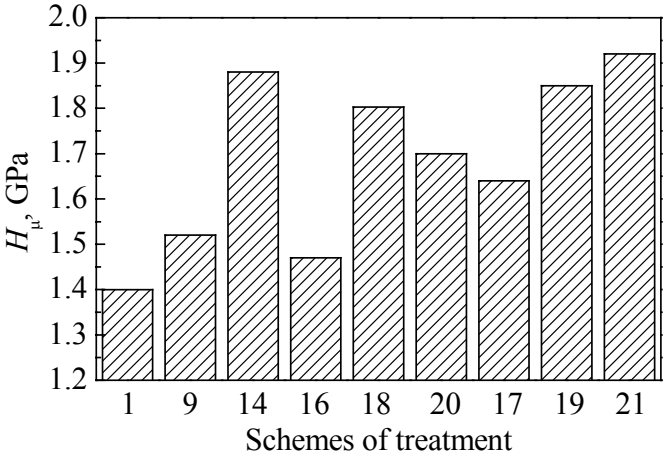


Рис. 2. Уровень микротвердости сплава 60Т при различных схемах комбинированной термомеханической обработки

тем, что знакопеременная деформация подготавливает структуру сплава к интенсивной фрагментации при последующей монотонной деформации методом гидроэкструзии. РКМУП и гидроэкструзия способствуют активизации процессов дисперсных выделений вторичных фаз за счет возрастания плотности границ субзерен и мест зародышеобразования и, следовательно, повышения коэффициента диффузии титана, а также включения в действие помимо диффузионного барического механизма фазовых превращений β-матрицы.

Роль величины предварительной знакопеременной деформации РКМУП при комбинированной обработке методом РКМУП и последующей гидроэкструзии в упрочнении сплава 60Т представлена на рис. 3 на примере изменения величины микротвердости в зависимости от степени деформации РКМУП. Результаты измерений микротвердости подчеркивают отчетливое влияние степени предварительной деформации методом РКМУП на эффект упрочнения при последующей гидроэкструзии. С другой стороны, подобные эффекты комбинированной пластической деформации не наблюдаются в изменении объемного содержания α-фазы.

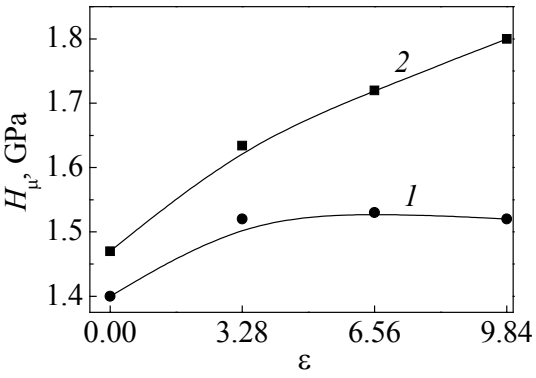


Рис. 3. Влияние предварительной деформации РКМУП (кривая *1*) на величину микротвердости при комбинированной (РКМУП + ГЭ) (кривая *2*) обработке сплава 60Т

После гидроэкструзии образцов в исходном горячепрессованном состоянии сплав содержал до 3% α-фазы, с увеличением степени предварительной деформации РКМУП количество α-фазы изменялось незначительно. По-видимому, напряженные состояния не настолько отличаются друг от друга, чтобы существенно повлиять на интенсивность происходящего в сплаве полиморфного β–α-превращения.

Уровень микронапряжений $\Delta a/a$ в сплаве после обработки РКМУП составляет $(0.8–1.2)\cdot10^{-3}$, после совместной обработки РКМУП и гидроэкструзией $\Delta a/a = (0.65–0.8)\cdot10^{-3}$, термообработка снижает микронапряжения до значений $(0.22–0.5)\cdot10^{-3}$. Наблюдаемое небольшое увеличение содержания α-фазы происходит, очевидно, за счет совокупного влияния сдвиговых деформаций при РКМУП и фактора высокого давления, сопровождающего деформацию сплава в процессе гидроэкструзии.

Отсутствие корреляции в степени изменений уровня микротвердости и содержания α-фазы, наблюдаемых при комбинированной пластической деформации методом РКМУП и гидроэкструзии, не является жестким противоречием, так как микротвердость отражает деформационное упрочнение от выделений не только α-фазы, но и всех вторичных стабильных и метастабильных фаз. Обнаружение всех вторичных фаз требует применения особых низкотемпературных методик рентгеноструктурного анализа при исключении влияния текстуры образцов [4].

Термообработка, применяемая в технологических схемах обработки сверхпроводника, приводит к увеличению количества α-фазы в сплаве независимо от вида деформации. Количество α-фазы после отжига в двухфазной области диаграммы состояния сплава увеличивается за счет распада β-твердого раствора. Обработка при температуре 400°C приводит, с одной стороны, к интенсификации диффузионных процессов, которые способствуют увеличению содержания второй фазы по механизму образования и роста зародышей, а с другой – к уменьшению внутренних напряжений и, вследствие этого, укрупнению выделений α-фазы. Обоснование выбора оптимального температурного интервала термообработки (старения) сплава, деформированного РКМУП ($e = 16.4$) и комбинированным методом (РКМУП, $e = 9.84$ + ГЭ, $e = 2.2$), приведено на рис. 4. Видно, что оптимальной температурой воздействия, с помощью которой можно усилить структурно-фазовые изменения в сплаве после комбинированной деформации, является интервал 350–400°C. Этот эффект значительно усиливается после применения длительных термообработок.

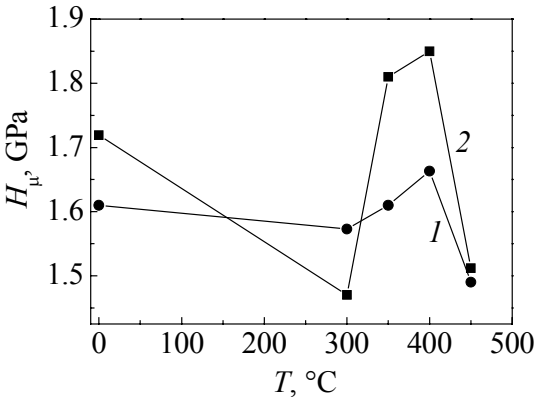


Рис. 4. Изменение микротвердости в зависимости от температуры термообработки: *1* – РКМУП, $e = 16.4$; *2* – РКМУП, $e = 9.84$ + ГЭ, $e = 2.2$. Время выдержки – 1 h

Многократные промежуточные отжиги с последующей деформацией способствуют повышению количества α-фазы в сплаве до 5–7%, создают особое структурное состояние с раздробленными частицами выделений. Такая обработка перспективна для повышения критической плотности тока в

сверхпроводнике.

Выводы

1. Исследованы закономерности влияния методов пластической деформации, в том числе включающих немонотонную деформацию методом РКМУП и традиционную монотонную деформацию гидроэкструзией, а также деформационно-термических схем на фазовый состав и микротвердость сплава 60Т.

2. Установлена наследственная устойчивость положительных структурных изменений, вызванных РКМУП, при дальнейшем монотонном формоизменении. Знакопеременная многоцикловая деформация РКМУП в комбинации с монотонным формоизменением методом гидроэкструзии приводит к существенному (~ 30%) упрочнению исходного сплава.

3. Деформация методом РКМУП в сочетании с промежуточными и заключительным отжигами с суммарной длительностью 124 h вызывает увеличение объемного содержания выделений α-фазы до 10.5%.

1. *В.П. Буряк, А.Б. Дугадко, Е.Н. Малышев, Е.А. Павловская, В.В. Стуканов*, Изв. АН СССР, Металлы № 4, 180 (1980).
2. *А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, Б.А. Шевченко, О.Н. Миронова, О.В. Черный, Г.Е. Сторожилов, Н.Ф. Андриевская, Л.А. Удов*, ФТВД **4**, № 3–4, 107 (1994).
3. *M.T. Naus, R.W. Heussner, D.C. Larbalestier*, JEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 1122 (1997).
4. *В.П. Буряк, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, В.В. Стуканов, Е.Н. Малышев*, Изв. АН СССР, Металлы № 5, 205 (1983).
5. *Е.М. Савицкий, Ю.В. Ефимов, Я. Кружляк, К. Фишер, Б.П. Михайлов, П. Мюллер, П. Пауфлер, В. Чернушко, В. Грюнбергер, М. Юриш*, Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов, Металлургия, Москва (1981).
6. *В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, И.М. Коваленко, Н.И. Матросов, А.В. Спусканюк, Б.А. Шевченко*, ФТВД **13**, № 3, 85 (2003).
7. *Н.И. Матросов, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, А.Б. Дугадко, Э.А. Медведская, Б.А. Шевченко*, Металлофиз. новейшие технол. **25**, 1321 (2003).

V.A. Beloshenko, V.Z. Spuskanyuk, N.I. Matrosov, E.A. Pavlovskaya, V.V. Chishko, L.F. Sennikova, E.A. Medvedskaya, B.A. Shevchenko, I.M. Kovalenko

INVESTIGATION OF PHASE COMPOSITION AND HARDENING OF ALLOY 60T UNDER THERMOMECHANICAL TREATMENT USING THE EQUAL-CHANNEL MULTIPLE-ANGLE PRESSING

The investigated are regularities of the influence of combined methods of treatment based on the application of nonmonotonic deformation by the equal-channel multiple-angle pressing (ECMAP) and monotonic deformation by hydrostatic extrusion, as well as of their deformation-thermal schemes on phase composition and strength of alloy 60T.

Fig. 1. Influence of plastic deformation and annealing on H_μ level and α-phase content in alloy 60T for the case of additional operations of thermomechanical treatment (scheme number corresponds to that in the Table): ▨ – H_μ, ▩ – n_α

Fig. 2. Level of alloy 60T microhardness under various schemes of thermomechanical treatment

Fig. 3. Influence of prestraining with ECMAP (curve *1*) on value of microhardness under combined (ECMAP + HE) (curve *2*) treatment of alloy 60T

Fig. 4. Changes in microhardness depending on temperature of treatment: *1* – ECMAP, e = 16.4; *2* – ECMAP, e = 9.84 + HE, e = 2.2. Time of holding – 1 h

PACS: 61.72.Mm, 81.40.Lm

Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Э.А. Медведская, Л.Ф. Сенникова,
Е.А. Павловская

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ СХЕМЫ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 26 апреля 2005 года

Исследовано влияние циклической деформации изгибом и изгибом, совмещенным с кручением, при дискретном изменении направления деформации на механические свойства нержавеющей стали, меди и сплава ниобий–титан.

Введение

Известно, что рост гидростатического давления, изменение направления деформации и повышение температуры стимулируют залечивание дефектов или уменьшают их образование и развитие [1]. Знакопеременная деформация приводит к более медленному пластическому разрыхлению обрабатываемого материала, формирует мелкодисперсную однородную микро- и субструктуры. Закономерности изменения механических свойств металлов при знакопеременном деформировании могут в значительной мере отличаться от таковых при монотонном деформировании. В частности, при монотонном холодном деформировании материал всегда упрочняется, а при знакопеременном – может циклически упрочняться, разупрочняться либо быть циклически стабильным [2–5].

Интерес к таким сложным знакопеременным нагружениям связан с тем, что знакопеременный характер деформирования с промежуточными разгрузками в комбинации с монотонной деформацией в той или иной мере наблюдается в большинстве процессов обработки металлов давлением (ОМД).

В настоящее время в практике широко используются: холодная правка профильных изделий из различных металлов, в том числе и композиционных материалов, на роликоправильных машинах; удаление окалины с проволочной заготовки знакопеременным изгибом; перемотка с катушки на катушку; правка проволоки вращающейся правильной рамкой. Технологические процессы ОМД включают операции знакопеременного пластического или упругопластического изгиба и кручения, при которых возможно изменение механических свойств обрабатываемых металлов.

Поэтому представляет интерес исследование изменений механических свойств, учет влияния этих изменений для металлов и, в частности, биметалла на основе сплава ниобия с титаном в медной оболочке как конструктивного элемента в технологии получения пакетным способом многоволокнистого сверхпроводящего провода при обработке знакопеременным изгибом–кручением и в комбинации с последующей монотонной деформацией – волочением.

Изучение влияния схемы знакопеременного деформирования на прочность и другие свойства проволочных объектов и является целью настоящей работы.

Материалы и методы исследований

Объектами исследований служили проволочные заготовки диаметром 0.4–0.5 mm из меди МОб и стали 12Х18Н10Т, а также биметаллическая проволока диаметром 0.4–0.5 mm на основе сплава Nb + 50 wt% Ti и меди МОб с объемным содержанием сплава $V_f = 0.402$.

Изучали следующие схемы обработки:

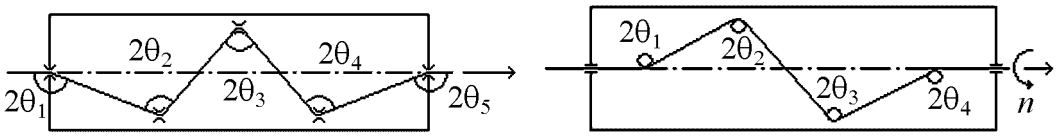
1. Исходную заготовку длиной ≥ 1 m обрабатывали знакопеременным сосредоточенным изгибом протягиванием через 5-угловую деформирующую систему каналов, образованную смещением пяти твердосплавных вкладышей – волок в направлении, перпендикулярном оси волочения (рис. 1,*а*). Накопление деформации в заготовке осуществляли 24 проходами при амплитуде (интенсивности) изгиба $\theta_1 = \theta_5 = 87°$, $\theta_2 = \theta_4 = 81°$, $\theta_3 = 72°$. В каждом последующем проходе (цикле) деформирующую систему поворачивали фиксированно в одну сторону на 90°, изменяя при этом положение плоскости изгиба в пространстве.

2. Заготовку длиной ≥ 1 m обрабатывали знакопеременной деформацией пластическим изгибом с одновременным подкручиванием заготовки при ее волочении через вращающуюся 4-угловую схему, образованную четырьмя смещенными относительно оси волочения роликами (рис. 1,*б*). Накопление в заготовке деформации аналогичной (по нашим весьма приближенным оценкам) величины в первой схеме осуществляли 5 проходами со сменой направления кручения в каждом цикле при амплитудах изгиба $\theta_1 = \theta_4 = 79°$, $\theta_2 = \theta_3 = 60°$ и степени закручивания образца $n = 6$ rev/cycle. Оценку величины накопленной деформации как произведения количества циклов на сумму единичных деформаций изгиба–кручения в цикле выполняли на основе подходов, изложенных в работах [6,7].

3. Образцы, обработанные по схемам 1 и 2, волочили традиционным способом по маршруту до диаметра 0.2–0.148 mm с суммарной степенью деформации соответственно 75 и 91.2%.

4. Образцы сплава НТ50 в биметаллическом исполнении без предварительной обработки и обработанные по схеме 1 волочили по маршруту 0.5 → 0.148 mm с суммарной степенью деформации $\varepsilon = 91.2\%$, а затем отжигали в вакууме при 375°C в течение 1 h.

Механические испытания проволочных образцов на разрыв для определения предела прочности σ_b и относительного удлинения δ проводили на



а *б*

Рис. 1. Схема знакопеременной деформации изгибом при протягивании заготовки в многоугловом канале, образованном: *а* – смещением твердосплавных волок: $\theta_1 = \theta_5 = 87°$, $\theta_2 = \theta_4 = 81°$, $\theta_3 = 72°$; *б* – элементами вращения (роликами) с круговым вращением относительно оси волочения: $\theta_1 = \theta_4 = 79°$, $\theta_2 = \theta_3 = 60°$, $n = 6$ rev/cycle

разрывной машине ZM-20. Для каждой схемы обработки испытывали не менее 10 образцов. Погрешность измерений составляла ~ 1%.

Термообработку образцов биметалла на основе сплава НТ50 осуществляли в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16. Диаметр образцов измеряли рычажным микрометром МР-0-25 с ценой деления 0.002 mm.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты исследований изменения механических свойств металлических материалов (предела прочности, относительного удлинения, величины разброса значений прочности $\sigma_{b_{\max}}/\sigma_{b_{\min}}$) в зависимости от схемы деформирования представлены в таблице.

Из таблицы следует, что значения пределов прочности исходных и циклически деформированных образцов из меди, сплава НТ50 и биметалла на основе НТ50 и меди с дискретным изменением направления деформации изгиба по схеме 1 практически равны друг другу. Исключением являются многоцикловая обработка (изгиб–кручение) по схеме 2 стали 12Х18Н10Т, где деформационное упрочнение составляет ~ 15%, а также знакопеременный пластический изгиб с кручением биметаллической заготовки, приводящий к разупрочнению ~ 5% предположительно за счет изменения морфологии межкомпонентной связи, обусловленного дроблением структуры в процессе дробного знакопеременного нагружения.

Однако, с другой стороны, предварительная обработка проволочных заготовок знакопеременной деформацией сосредоточенным изгибом (схема 1) и изгибом с кручением (схема 2) в комбинации с монотонной деформацией – традиционным волочением – приводит к повышению прочности всех обрабатываемых материалов (моно- и биметаллов) в пределах ~ 5–10% и снижению разброса прочностных свойств по длине образца.

Кроме того, знакопеременная предварительная деформация изгибом с одновременным кручением биметаллической заготовки на основе сплава НТ50 способствует повышению ее пластичности. Относительное удлинение возросло до значений $\delta = 2.14\%$ по сравнению с величиной $\delta = 1.33\%$ для образца без предварительной обработки.

Несколько повышенные прочность ($\Delta\sigma_b = 10$ MPa) и хрупкость (величина снижения относительного удлинения $\Delta\delta = 4\%$), стабильность прочностных

Таблица

Влияние схемы знакопеременного деформирования на механические свойства металлических материалов

Образец	Схема предварительной обработки	Последующая обработка	σ_b, MPa	δ, %	$\frac{\sigma_{b\ max}}{\sigma_{b\ min}}$	$\pm\Delta\sigma_b$, MPa
Медь МОб, ∅ 0.5 mm	–	–	223	29	1.04	–
	Схема 1	–	227	14	1.01	+4
Сплав НТ50 без меди, ∅ 0.44 mm	–	–	930	2.4	1.06	–
	Схема 1	–	942	2.35	1.03	+12
Сплав НТ50 в меди, ∅ 0.4 mm	–	–	663	2.3	1.06	–
	Схема 1	–	680	2.0	1.01	+17
	Схема 2	–	633	2.44	1.03	–30
Сталь 12Х18Н10Т, ∅ 0.4 mm	–	–	788	30	1.1	–
	Схема 2	–	901	5	1.01	+113
Медь МОб, ∅ 0.4 mm	–	–	215	21	1.1	–
	–	Волочение $\varepsilon = 75\%$	408	0.82	1.05	–
	Схема 1		438	0.75	1.01	+30
Сплав НТ50 в меди, ∅ 0.5 mm	–	Волочение $\varepsilon = 91.2\%$	784	1.33	1.04	–
	Схема 1		849	1.63	1.01	+65
	Схема 2		817	2.14	1.03	+33
	–	Волочение $\varepsilon = 91.2\%$, отжиг 375°C, 1 h	565	8	1.02	–
	Схема 1		575	4	1.0	+10

свойств по длине образцов биметалла на основе сплава НТ50 в медной оболочке после предварительной обработки знакопеременным пластическим изгибом и последующего монотонного деформирования традиционным волочением, подвергнутых одночасовому отжигу при 375°C, свидетельствуют об активизации фазовых превращений в β-твердом растворе сплава ниобия с титаном с выделением вторичных фаз и о формировании однородного структурного состояния.

Физико-механические свойства в значительной мере определяются изменением внутренней структуры материала при многоцикловой обработке. Наблюдаемые изменения исследованных свойств можно объяснить формированием при реализации указанных схем знакопеременной деформации мелкодисперсной однородной микро- и субструктур в приповерхностных слоях и объеме проволочных образцов с регулярным чередованием областей с высокой и низкой плотностью дислокаций при невысоком уровне микроискажений и дефектности материала [2,8].

Знакопеременная деформация подготавливает структуру материала к интенсивной фрагментации при последующей монотонной деформации волочением и, следовательно, приводит к деформационному упрочнению [9]; в случае аналогичной обработки сплава ниобий–титан активизирует процессы выделений вторичных фаз из β-твердого раствора при нагреве деформиро-

ванного сплава за счет повышения плотности границ субзерен и мест зародышеобразования, сокращения диффузионных путей титана.

Выводы

1. Выявлено положительное влияние исследуемых схем предварительного немонотонного деформирования в комбинации с последующим монотонным на прочностные свойства обрабатываемых материалов (~ 5–10%) и их стабильность.

2. Схема знакопеременной деформации изгибом с одновременным кручением заготовки предпочтительнее в плане повышения пластичности биметалла на основе сплава ниобий–титан.

3. Предлагаемые методики при выполнении комплекса углубленных технологических и физических исследований могут быть положены в основу разработки способов структурной обработки сплава ниобий–титан с целью повышения его функциональных сверхпроводящих свойств.

1. *В.Л. Колмогоров*, КШП № 8, 9 (1981).
2. *В.С. Золотаревский*, Механические свойства металлов, Металлургия, Москва (1983).
3. *В.Т. Трощенко*, Деформирование и разрушение металлов при многоцикловом нагружении, Наукова думка, Киев (1981).
4. *Ю.П. Гуль*, Изв. вузов. Черная металлургия № 3, 105 (1990).
5. *Ю.В. Зильберг*, в сб.: Усовершенствование процессов и оборудования обработки давлением, ДГМА, Краматорск (2001), с. 164–168.
6. *Б.А. Мигачев, Ф.М. Журавлев, П.А. Марков*, в сб.: Обработка металлов давлением, УПИ, Свердловск (1988), с. 27–33.
7. *В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, И.М. Коваленко, Н.И. Матросов, А.В. Спусканюк, Б.А. Шевченко*, ФТВД **13**, № 3, 85 (2003).
8. *В.П. Северденко*, Теория обработки металлов давлением, Высшая школа, Минск (1966).
9. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков*, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).

N.I. Matrosov, V.V. Chishko, E.A. Medvedskaya, L.F. Sennikova, E.A. Pavlovskaya

DEPENDENCE OF MECHANICAL PROPERTIES OF METALLIC MATERIALS ON STRAINING SCHEME

Influence has been investigated of straining with bending and bending combined with torsion under a discrete change of straining direction on mechanical properties of stainless steel, copper and niobium-titanium alloy.

Fig. 1. Scheme of alternating flexural straining for drawing a billet in multiple-angle channel formed by: *а* – displacement of hard-alloy dies: $\theta_1 = \theta_5 = 87°$, $\theta_2 = \theta_4 = 81°$, $\theta_3 = 72°$; *б* – rotating elements (rollers) with the rotation around drawing axis: $\theta_1 = \theta_4 = 79°$, $\theta_2 = \theta_3 = 60°$, $n = 6$ rev/cycle

PACS: 81.40.Np

Е.Н. Высоцкий

ВЗАИМОСВЯЗЬ СООТНОШЕНИЯ ДЛИН РАЗДЕЛЯЕМЫХ ЧАСТЕЙ ПРОКАТА С КАЧЕСТВОМ ПОВЕРХНОСТИ

НПП «Станко Маш»
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 24 марта 2005 года

Показано, что при разделении проката по схеме трехточечного изгиба на отклонение траектории трещины оказывает влияние отношение длины недеформируемой части к длине плеча приложения изгибающей нагрузки l_1''/l_1'. Наименьшее отклонение от плоскости надреза наблюдается при отношении $l_1''/l_1' \geq 1$.

Введение

Для обеспечения прямолинейного продвижения трещины в поперечном сечении проката необходимо создать такое напряженное состояние в зоне сжатия, которое бы в динамике однозначно определяло симметричный угловой коридор сжимающих напряжений с вершиной, размещенной в процессе развития трещины в плоскости симметрии. Достаточным условием для получения такого углового коридора является обеспечение равновесия сил инерционного сопротивления в недеформируемых отделяемых частях проката.

Известно [1,2], что совместное действие изгиба с учетом сил инерционного сопротивления в недеформируемых частях проката формирует своеобразный коридор сжимающих напряжений, при попадании внутрь которого трещина затормаживается, и дальнейшее ее распространение определяется влиянием на напряженное состояние сил инерционного сопротивления вне деформируемых частей проката. Предполагается, что нижняя точка углового коридора смещается относительно плоскости симметрии только при определенных соотношениях длин недеформируемых частей проката в результате динамического возмущения, вызванного силами инерции в этих частях. Это позволит для некоторых параметров длин заготовок существенно стабилизировать трещину и улучшить качество поверхности излома, а также в дальнейшем прогнозировать вероятные пути изменения трещины и способ стабилизации распространения разрушения, что дает возможность придать трассе трещины необходимое направление.

В процессе разрушения при нагружении проката трехточечным изгибом установлена связь между изгибающими силами, силами инерционного сопротивления в недеформируемых частях проката, обусловленными разностью отношений разделяемых длин, и полем сжимающих напряжений под опорной призмой, картина распределения которого и определяет вероятные пути отклонения траектории трещины в зоне сжатия [3].

Методы исследования и материалы

Достаточным условием для симметричности распределения напряжений под опорной призмой при отделении заготовок от длинных штанг при $l_1' = l_2'$ является обеспечение отношения длины недеформируемой части l_1'' к плечу приложения ломающей нагрузки l_1': $l_1''/l_1' \geq 1$ или же разделение проката на равные части.

Минимальную величину отклонения траектории трещины от плоскости, определяемой концентратором и опорной призмой, при разделении проката на две неравные части определяли путем варьирования длин отделяемых частей и плеч приложения изгибающей нагрузки.

Исследования проводили на двух марках сталей – ст.45 и ст.ШХ15 при трехточечном нагружении с оптимальными параметрами концентратора напряжений, полученного методом внедрения ножа с глубиной надреза 3 mm, радиусом 0.1 mm и углом надреза 90°.

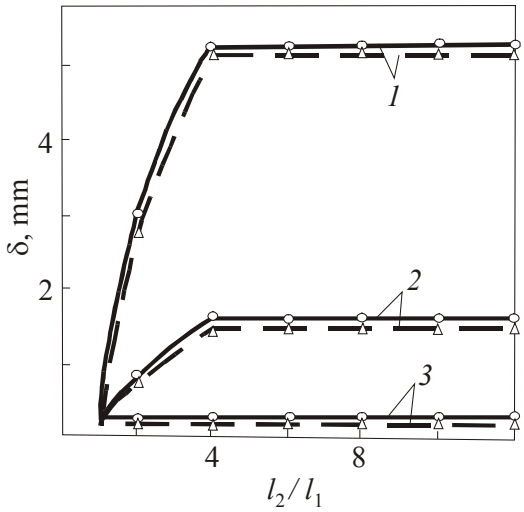
Результаты исследований и их обсуждение

Согласно полученным данным построили графическую зависимость величины отклонения траектории трещины от соотношения длин разделяемых частей проката при l_1''/l_1' = 0.15; 1.0; 1.2. Из графика (рис. 1) видно, что минимальное отклонение траектории трещины (δ = 0.3 mm) соответствует отношению длин разделяемых частей проката, равному 1.2.

Изменение отношения недеформируемой части заготовки к плечу изгибающей нагрузки в сторону уменьшения недеформированной части заготовки привело к увеличению отклонения траектории трещины на величину δ = 1.0–5.5 mm.

Таким образом, разница в длинах разделяемых частей и отношение недеформируемых частей к плечу приложения изгибающей нагрузки оказывают существенное влияние на характеристики качества поверхности изломов.

На основании полученных данных построена графическая зависимость величины отклонения траектории трещины от отношения длины недеформируемой части заготовки к плечу изгибающей нагрузки (рис. 2). Из графика видно, что оптимум величины отклонения траектории трещины зависит от отношения длин недеформируемой части заготовки к плечу приложения изгибающей нагрузки. Также видно, что для стали ШХ15 с повышением изгибающей нагрузки (кривая *2*) величина отклонения траектории трещины имеет минимальное значение при отношении длины недеформируемой части заготовки к плечу изгибающей нагрузки, равном 1. При уменьшении плеча от 50 до 35 mm (кривая *1*) оптимум отклонения трещины находится при отношении больше 1.



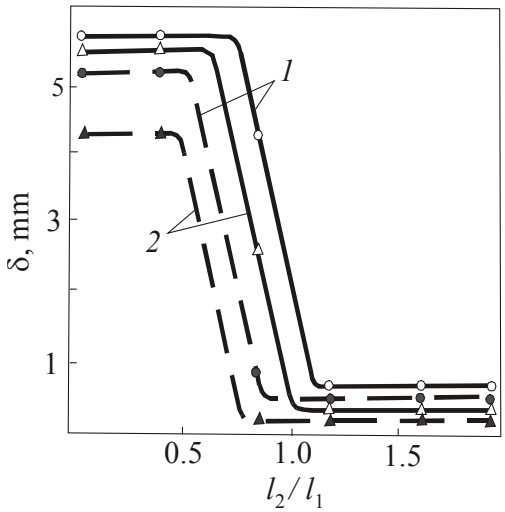


Рис. 1. Зависимость величины отклонения траектории трещины от отношения длин разделяемых частей проката при l_1''/l_1'= 0.15 (*1*), 1.0 (*2*), 1.2 (*3*); — – сталь ШХ15, - - - – сталь 45

Рис. 2. Зависимость величины отклонения траектории трещины от отношения длин недеформируемой части заготовки и плеча изгибающей нагрузки при $l_1'= l_2'$= 35 (*1*), $l_1'= l_2'$= 50 (*2*)

Для стали 45 при плече изгибающей нагрузки 35 mm оптимум отклонения трещины находится при отношении длины недеформируемой части заготовки к плечу изгибающей нагрузки, равном 0.9, а для плеча 50 mm он равен 0.8 mm.

Отклонение траектории трещины при отношении длины недеформируемой части заготовки к плечу изгибающей нагрузки $l_1''/l_1' < 1$ не наблюдалось примерно до 2/3 диаметра заготовки, но в конце сечения оно составляло величину, примерно равную 4.0–5.0 mm. Причем такой характер отклонения траектории трещины характерен для различной формы поперечного сечения проката.

При указанных параметрах плеч приложения нагрузки и длин недеформируемой части заготовки запись траектории движения отделяемых частей проводили методом деформационного отпечатка на медную прокладку, размещенную в зоне надреза. Для исследуемых параметров отпечатки траектории движения отделяемых частей были симметричны относительно надреза.

Запись траектории движения вновь образовавшихся поверхностей производили для всех исследуемых параметров длин проката. При отношении разделяемых длин l_1/l_2 = 10 и отношении длины недеформируемой части заготовки к плечу изгибающей нагрузки l_1''/l_1' = 0.15 запись траектории имеет прерывистый несимметричный характер относительно концентратора напряжений (рис. 3,*а*). По записи установлено, что разделяемые части имеют равные траектории. В результате разрушения заготовки на медной проклад-

ке наблюдался отпечаток рельефа траектории движения разделяемых частей. Видны четко очерченные ступеньки, причем ступеньки, образуемые короткой отделяемой частью, в 2 раза длиннее, чем образуемые длинной частью.

При тех же параметрах, что и в рассмотренном случае, но при отношении $l_1''/l_1' = 1.0$ рисунок рельефа на медной прокладке выглядит иначе (рис. 3,*б*). Как и в первом случае, отпечатки траектории движения имеют различие, но менее выраженное. Зона рисунка траектории движения короткой отделяемой части на медной прокладке уменьшилась по длине вдвое по сравнению с зоной записи длинной части.

Измерение отклонения поверхности разрушения от заданной плоскости показывает, что путь, пройденный трещиной от места старта без изменения траектории трещины, равняется примерно (3/4)*D*, далее наблюдается отклонение траектории трещины в виде козырька (δ = 1.5 mm). По данной записи можно судить о том, что разделяемые части в момент разрыва сплошности приобретают приблизительно одинаковые скорость и ускорение.

Изменение отношения l_1''/l_1' до значения 1.2 при тех же параметрах процесса ломки привело к стабилизации процесса разрушения. На рис. 3,*в* показана медная прокладка, на которой видны равные зоны рельефа отпечатка.

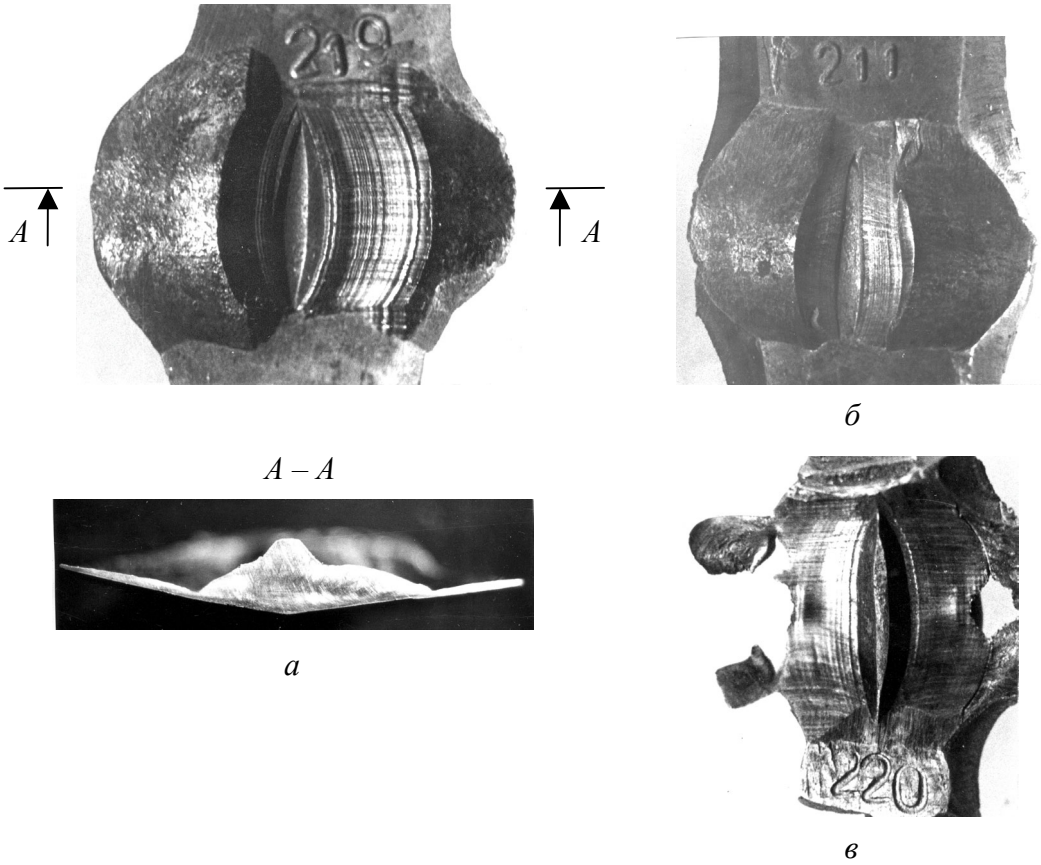


Рис. 3. Медная прокладка с отпечатком рельефа траектории движения разделяемых частей при: *а* – $l_1/l_2 = 10$ и $l_1''/l_1' = 0.15$; *б* – $l_1/l_2 = 10$ и $l_1''/l_1' = 1.0$; *в* – $l_1/l_2 = 10$ и $l_1''/l_1' = 1.2$

Изменение отношения $l_2/l_1 = 3$ при $l_1''/l_1' = 0.15$ не изменило картину записи. Со стороны короткой части наблюдается четко очерченная резкими ступеньками широкая зона деформации медной прокладки, которая примерно в 2 раза по длине превышает зону записи длинного конца заготовки. Записи рельефа на медной прокладке соответствуют рис. 3,*а*. Таким образом, уменьшение отношения длины проката в заготовке ($l_2/l_1 = 3$) качественно не меняет картину поверхности излома.

При ломке образцов пополам, когда $l_2/l_1 = 1$, при отношении $l_1''/l_1' = 0.15$ отпечаток рельефа соответствует изображенному на рис. 3,*в*. Аналогичный отпечаток рельефа наблюдается также для $l_2/l_1 = 1$ и $l_1''/l_1' = 1.2$.

Особенностью установленного характера разрушения является то, что на отклонение траектории трещины оказывает влияние длина заготовки и плечо приложения нагрузки. Причем наименьшее отклонение трещины от плоскости надреза наблюдается при длине заготовки, примерно равной $2D$ и более, и плече приложения нагрузки, примерно равном D. Для указанных параметров запись рельефа траектории отпечатка имела симметричный вид.

При длине заготовки, меньшей $2D$, и плече приложения изгибающей нагрузки, равном D, отпечаток траекторий отделяемых частей имеет несимметричный вид. Трещина при данных параметрах отклоняется от прямолинейности до 5 mm.

Полученные результаты с достаточной для инженерной практики точностью совпадают с результатами теоретических исследований [4]. Сложность точного теоретического описания процесса ломки проката на неравные части предопределила построение эмпирической зависимости, которая показывает, что отклонение траектории трещины δ связано с отношением l_1''/l_1' следующим уравнением:

$$\delta_l = \frac{1}{2}\left[13.9\left(\frac{l_1''}{l_1'} - a\right) - 2.5\right] - \frac{1}{2}\left[13.9\left(\frac{l_1''}{l_1'} - a\right) + 2.5\right] + c,$$

где a и c – коэффициенты, зависящие соответственно от пластичности стали и плеча приложения изгибающей нагрузки (a = 0.6–0.93, c = 2.7–3.0). Бóльшие значения коэффициентов характерны для хрупкой стали и малых плеч приложения изгибающих нагрузок.

Выводы

Таким образом, установлено, что при симметричном нагружении трехточечным изгибом на перераспределение напряжений относительно заданной плоскости разрушения в процессе развития трещины оказывает влияние сила инерционного сопротивления в недеформируемых отделяемых частях проката. Достаточным условием для стабилизации траектории трещины при отделении хрупкого проката изгибом от длинных штанг является обеспечение отношения длины недеформируемой части l_1'' к плечу приложения изги-

бающей нагрузки l_1' больше 0.8–1.2 высоты сечения проката или ломка проката пополам. Для заготовок, равных по длине двум диаметрам и более, с длиной плеча приложения нагрузки, равной диаметру, трещина не отклоняется от плоскости надреза. Для заготовок, по длине меньших двух диаметров, трещина отклоняется на значительную величину.

1. *П. Кросли, Э. Риплинг*, Механика разрушения № 25, 74 (1981).
2. *В.М. Финкель, Ю.И. Головин, Г.Б. Родюков*, Холодная ломка проката, Металлургия, Москва (1982).
3. *Л.С. Мороз*, Механика и физика деформаций и разрушения материалов, Машиностроение, Ленинград (1984).
4. *Т. Екобори*, Физика и механика разрушения и прочность твердых тел, Металлургия, Москва (1971).

E.N. Vysotsky

INTERRELATION BETWEEN THE RATIO OF LENGTHS OF DIVIDED ROLLED PRODUCT PARTS AND SURFACE QUALITY

At the division of rolled products by the scheme of three point bending a deviation of crack trajectory is shown to be influenced by the ratio of the length of undeformed part to that of shoulder of bending load application l_1''/l_1'. The least deviation from the plane of notching is observed for $l_1''/l_1' \geq 1$.

Fig. 1. Dependence of the value of crack trajectory deviation on ratio of lengths of divided rolled products for l_1''/l_1' = 0.15 (*1*), 1.0 (*2*), 1.2 (*3*); — – steel ШХ15, - - - – steel 45

Fig. 2. Dependence of the value of crack trajectory deviation on ratio of lengths of undeformed part of billet and bending load arm for $l_1' = l_2' = 35$ (*1*), $l_1' = l_2' = 50$ (*2*)

Fig. 3. Copper spacer with printed relief of the trajectory of separated part motion for : *а* – $l_1/l_2 = 10$ and $l_1''/l_1' = 0.15$; *б* – $l_1/l_2 = 10$ and $l_1''/l_1' = 1.0$; *в* – $l_1/l_2 = 10$ and $l_1''/l_1' = 1.2$

PACS: 81.40.–z

О.В. Прокофьева, Я.Е. Бейгельзимер

ВЛИЯНИЕ ПРОФИЛЯ СЕЧЕНИЯ МАТРИЦЫ НА ПАРАМЕТРЫ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

Статья поступила в редакцию 20 мая 2005 года

Проведен теоретический анализ геометрии канала матрицы для процесса винтовой экструзии (ВЭ) с использованием расчетной программы, написанной в пакете Matlab. Получена оценка среднего давления на стенки винтового канала матрицы для различных форм его профиля. Предложены рекомендации по проектированию оснастки для данного процесса с целью повышения ее стойкости.

Введение

Среди методов получения объемных ультрамелкозернистых материалов путем накопления в них деформации ВЭ является сравнительно новым и эффективным процессом [1,2]. До настоящего времени многие принципиальные вопросы технологии все еще остаются открытыми. В частности, не исследовано влияние формы профиля на структуру получаемого материала, его пластическое течение, энергосиловые параметры процесса, стойкость инструмента. Данная работа представляет собой одну из первых попыток изучить влияние профиля сечения канала (а следовательно, и профиля заготовки) на характеристики процесса ВЭ и дать оценку среднего контактного давления на стенки канала.

Предварительные рассуждения

По мере вдавливания заготовки в винтовой канал матрицы (участок *2* на рис. 1) возникает реакция со стороны его стенок, приводящая к скручиванию нижней части заготовки (участок *3*) относительно верхней (участок *1*). На начальной стадии процесса, когда в винтовом канале находится еще незначительный объем материала, величина скручивающего момента недостаточна для того, чтобы перевести в пластическое состояние все сечение заготовки. При этом ее поверхностные слои деформируются пластически, а приосевые – упруго. Скручивающий момент возрастает по мере продвижения заготовки по винтовому каналу и на некоторой глубине достигает значения, при

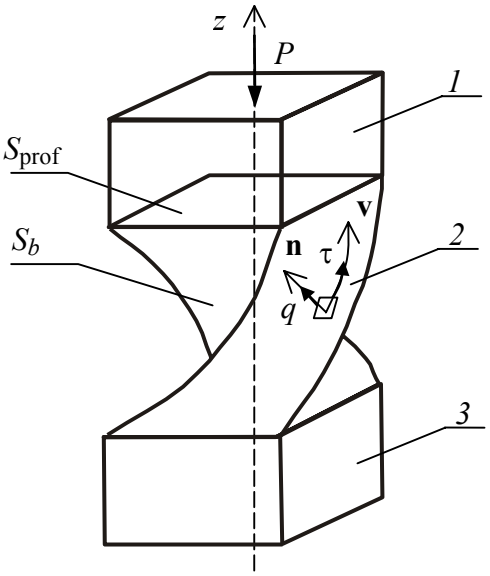


Рис. 1. Напряжения, действующие на элемент заготовки на различных участках винтового канала матрицы: *1* – заходном, *2* – винтовом, *3* – калибрующем

котором пластическое течение охватывает уже все сечение заготовки. Как показано в работе [1], основная деформация при этом происходит в зоне *1* → *2* и представляет собой простой сдвиг в переходной области.

После того, как заготовка приняла форму винта (т.е. полностью пластически деформировалась), уже нет смысла увеличивать глубину винтового канала, поскольку ее продвижение по каналу происходит практически без деформации подобно тому, как винт вкручивается в гайку. Для обеспечения дополнительной деформации заготовки можно по мере ее продвижения изменять угол наклона винтовой матрицы. Но наиболее эффективное решение, с нашей точки зрения, – это выход заготовки в вертикальный канал после ее полного перехода в пластическое состояние. При этом возникнет вторая переходная зона *2* → *3*, в которой заготовка опять подвергается простому сдвигу, но уже обратной направленности.

Из приведенных выше рассуждений следует, что мерой эффективности профиля канала является его способность создавать момент, скручивающий заготовку. Такой момент создают не все участки канала матрицы, а лишь те, которые оказывают сопротивление продвижению заготовки вниз, т.е. имеют вектор нормали к поверхности, направленный вверх. Такие участки в дальнейшем будем называть активными. Отсюда следует, что канал тем эффективнее, чем больше относительная площадь активных участков и чем равномернее они распределены по периметру канала. Если указанные участки распределены неравномерно и имеют малую относительную площадь, то на них возникают большие контактные давления, приводящие к смятию заготовки вместо ее винтового течения. Кроме того, в этом случае создаются крайне неблагоприятные условия работы инструмента, вызывающие его ускоренный износ и разрушение.

Мы разбили задачу об определении эффективного профиля сечения канала матрицы на две части. В данной работе длину канала и давление ВЭ полагаем заданными и на основе этого определяем контактные давления на тех участках канала матрицы, которые создают скручивающий момент. В дальнейшем планируется рассчитать минимально необходимую высоту винтового канала матрицы (т.е. участка *2*), обеспечивающую пластическую деформацию всего сечения заготовки.

В расчетах мы упрощаем задачу и заменяем сложную эпюру контактных давлений некоторым средним давлением, распределенным на активных участках канала матрицы.

Активные участки канала матрицы. Среднее давление

Элементарную оценку давления получим из условия равновесия элемента заготовки, находящегося в винтовом канале матрицы (рис. 1):

$$PS_{\text{prof}} = \int\limits_{S_b} \tau \nu_z \mathrm{d}S + \int\limits_{S_b} q n_z \mathrm{d}S\,, \tag{1}$$

где P – осевое давление ВЭ; S_{prof}, S_b – площадь соответственно сечения и боковой поверхности винтового канала матрицы; τ – напряжение трения; q – давление материала на стенки матрицы; $\mathbf{n}$ – нормаль к винтовой поверхности (n_z – ее проекция на ось экструзии z); $\boldsymbol{\nu}$ – единичный вектор вдоль винтовой поверхности (ν_z – его проекция на ось z).

В качестве P мы взяли верхнюю оценку для давления ВЭ из [1]:

$$P = \frac{4\sigma_s}{3\sqrt{3}}\,\mathrm{tg}\beta + 2\frac{\sigma_s}{\sqrt{3}}\frac{\mu_{\text{pl}}}{\cos\beta}\frac{h}{R}\,, \tag{2}$$

где σ_s – предел текучести материала; β – угол наклона винтовой линии к направлению оси экструзии z; μ_{pl} – коэффициент пластического трения; h – высота винтового канала матрицы; R – радиус окружности, описанной вокруг профиля сечения.

Трение определяли согласно закону Амонтона–Кулона в виде $\tau = \mu q$ ($\mu \approx \approx \mu_{\text{pl}}$).

Согласно приведенным выше рассуждениям качественного характера давление на поверхность заготовки оказывают в основном те участки канала матрицы, на которых $n_z > 0$. Более того, наши эксперименты показывают, что без приложения противодавления заготовка может даже не прилегать к участкам поверхности канала с $n_z \le 0$. Тогда для оценки среднего давления материала на стенки винтового канала матрицы положим

$$q = \begin{cases} \chi & \text{при} \quad n_z > 0\,, \\ 0 & \text{при} \quad n_z \le 0\,, \end{cases} \tag{3}$$

где χ – некоторая константа, значение которой предстоит определить.

Согласно известному соотношению теории поля [3]:

$$\mathbf{n} = -\frac{\mathrm{grad}\Phi}{|\mathrm{grad}\Phi|}\,, \tag{4}$$

где $\Phi = 0$ – уравнение винтовой поверхности.

Можно показать, что для винтового канала с правой ориентацией (по часовой стрелке) это уравнение имеет вид

$$\Phi(r,\varphi,z) = r - f\left(\varphi - \frac{z}{R}\mathrm{tg}\beta\right) = r - f\left(\psi\right), \tag{5}$$

где $r = f(\varphi)$ – уравнение контура сечения канала в цилиндрической системе координат; $\psi = \varphi - \frac{z}{R}\mathrm{tg}\beta$ – угол, учитывающий продвижение элемента заготовки по винтовому каналу.

Подставив (5) в (4) и взяв соответствующие производные, получим компоненты вектора нормали $\mathbf{n} = (n_r, n_\varphi, n_z)$, в частности выражение для z-компоненты:

$$n_z = \frac{-\frac{\mathrm{tg}\beta}{R}\frac{\partial f}{\partial \psi}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mathrm{tg}\beta}{R}\frac{\partial f}{\partial \psi}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \psi}\right)^2}}. \tag{6}$$

Из геометрических представлений несложно получить выражения для компонент вектора $\boldsymbol{\nu}$. Нужное нам значение z-компоненты составляет

$$\nu_z = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{r}{R}\mathrm{tg}\beta\right)^2}}. \tag{7}$$

Подставим выражения (3), (6) и (7) в соотношение (1), разрешим его относительно искомой величины χ и, сделав переход $\mathrm{d}S = r\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}z = f(\varphi)\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}z$, получим

$$\chi = \frac{PS_{\mathrm{prof}}}{\int_0^h \int_0^{2\pi} \left(\frac{\mu}{\sqrt{1 + \left(\frac{r}{R}\mathrm{tg}\beta\right)^2}} - \frac{\frac{\mathrm{tg}\beta}{R}\frac{\partial f}{\partial \psi}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mathrm{tg}\beta}{R}\frac{\partial f}{\partial \psi}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \psi}\right)^2}} \right) f(\varphi)\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}z}. \tag{8}$$

Площадь сечения профиля произвольной формы рассчитываем по формуле

$$S_{\mathrm{prof}} = \int_0^{2\pi} \int_0^{f(\varphi)} r\mathrm{d}r\mathrm{d}\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{f^2(\varphi)}{2}\mathrm{d}\varphi. \tag{9}$$

Теперь, учитывая форму профиля, достаточно записать зависимость $r = f(\varphi)$ в явном виде, и с помощью формул (8) и (9) можно рассчитать среднее давление материала на стенки матрицы.

Сопоставление различных профилей по их эффективности

Мы рассмотрели три характерных профиля винтового канала [1] (рис. 2). На этом же рисунке для каждого профиля жирными линиями отмечены активные участки и соответствующие значения среднего давления материала

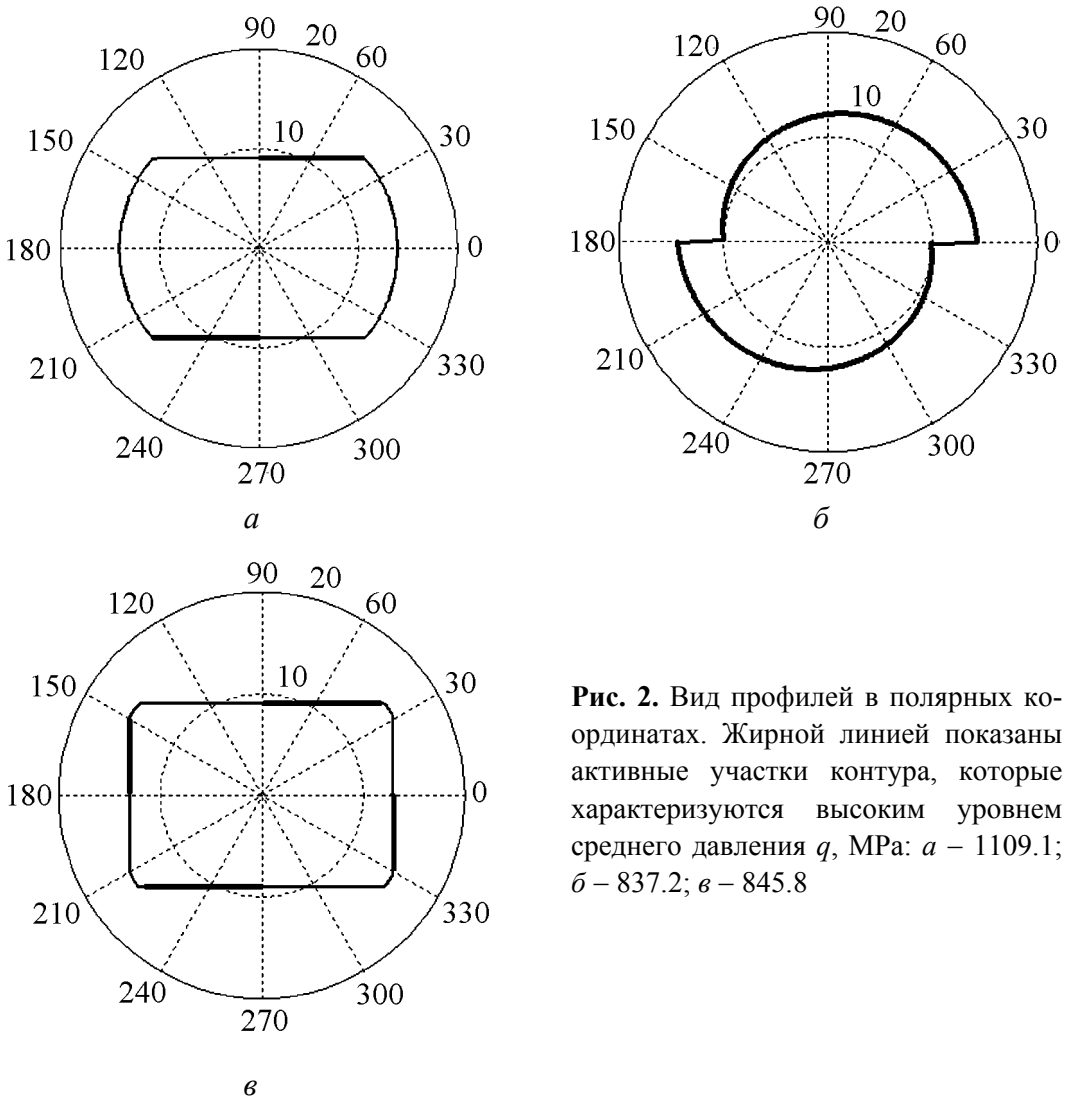


Рис. 2. Вид профилей в полярных координатах. Жирной линией показаны активные участки контура, которые характеризуются высоким уровнем среднего давления q, MPa: *а* – 1109.1; *б* – 837.2; *в* – 845.8

на стенки матрицы q. Результаты получены численным расчетом по соотношению (8) в программной среде Matlab 6.0 методом, основанным на квадратурной формуле Симпсона.

Геометрические размеры профилей были подобраны из соображений одинаковой площади сечения S_{prof} для того, чтобы можно было проводить их сравнение.

Сопоставление результатов показало, что наиболее высокое значение среднего давления q = 1109.1 MPa соответствует форме профиля, представленной на рис. 2,*а*. Скручивающий момент в этом случае создается лишь двумя активными участками. Такая неравномерность в распределении давления по контуру сечения является следствием того, что его округлые части не оказывают давления на заготовку, находящуюся в винтовом канале, поскольку для них $f(\varphi) = R = \text{const}$ и согласно (6) $n_z = 0$. Среди остальных участков контура давление оказывают только те, для которых $r = f(\varphi)$ убывает. Более того, острые края данного профиля неизбежно являются концентрато-

рами напряжений. Таким образом, профиль на рис. 2,*а* обеспечивает наиболее жесткие и неблагоприятные условия работы для инструмента.

Профиль на рис 2,*б* построен именно так, чтобы все участки его контура были активными, т.е. удовлетворяли условию $n_z > 0$. Данный профиль представляет собой два одинаковых, сдвинутых друг относительно друга спиралевидных участка, на каждом из которых $f(\varphi)$ – убывающая функция. Этому профилю соответствует наиболее низкое и равномерно распределенное давление q, однако он не технологичен, так как после ВЭ его трудно перевести в форму заготовки стандартных сечений. Одним из вариантов применения образцов с такой формой профиля может быть разделение их на две половины путем среза.

Наиболее приемлемым, по нашему мнению, является профиль, представленный на рис. 2,*в*, – прямоугольник со скругленными углами. С одной стороны, давление на стенки матрицы в нем распределено более равномерно – имеется четыре активных участка контура, среднее давление на которых (q = = 845.8 MPa) ниже по сравнению с рис. 2,*а.* Это обеспечивает менее жесткую нагрузку на оборудование, тем более что скругленные края профиля препятствуют образованию там концентраторов напряжений. С другой стороны, данный профиль сечения заготовки технологичен и не создает проблем дальнейшей обработки образцов на готовое изделие.

Выводы

На основе предложенного теоретического анализа распределения контактного давления по контуру сечения винтового канала матрицы выполнена оценка эффективности профиля сечения заготовки для ВЭ.

Из рассмотренных вариантов форма профиля, представленная на рис. 2,*а*, является неудовлетворительной, так как он характеризуется концентраторами напряжений, а среднее давление распределено по его контуру неравномерно и имеет большую величину.

Профиль формы, показанный на рис. 2,*б*, эффективен с точки зрения распределения контактного давления по контуру, однако он не технологичен, за исключением случая разделения образца на две половины.

Наиболее предпочтительной является форма профиля, представленная на рис. 2,*в*, как отвечающая приведенным критериям эффективности и технологии предварительной и последующей обработок.

1. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, С.Г. Орлов, С.Г. Сынков*, Винтовая экструзия – процесс накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
2. *Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, Д.В. Орлов, А.В. Решетов*, КШП № 6, 15 (2004).
3. *В.А. Ильин, Э.Г. Позняк*, Основы математического анализа, Ч. II, Наука, Москва (1980).

O.V. Prokof'eva, Y.Y. Beygelzimer

INFLUENCE OF DIE'S CROSS-SECTIONAL PROFILE ON PARAMETERS OF TWIST EXTRUSION

Theoretical analysis of the geometry of die channel for the twist extrusion process has been performed by using computation program developed in MatLab packet. The average pressure to the walls of twist die channel has been estimated for various shapes of its profile. Recommendations on the designing of more resistive equipment for the process are given.

Fig. 1. Stresses acting on billet element at different parts of twist die channel: *1* – entry, *2* – twist, *3* – calibrating

Fig. 2. Profile types in polar coordinates. Heavy line shows active outline sections with a high level of average pressure q, MPa: *а* – 1109.1; *б* – 837.2; *в* – 845.8

PACS: 81.40.Lm, 62.20.Fe

С.В. Мирошниченко

ДИСПЕРСИЯ ТВЕРДОСТИ ЗАГОТОВКИ КАК КРИТЕРИЙ ОПТИМАЛЬНОСТИ НАКОПЛЕННОЙ ДЕФОРМАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 1 апреля 2005 года

Для количественной оценки качества состояния материала, подвергнутого пластической деформации, выбраны критерии оценки гомогенности его механических свойств, которые дают возможность выбора оптимальных режимов деформационной обработки материала заготовки.

Качество продукции заготовительного, в частности кузнечно-штамповочного, производства в машиностроении трактуется как совокупность свойств, обусловливающих пригодность заготовок изделий для удовлетворения определенных требований в соответствии с их назначением [1,2]. В связи с резко возросшим в последние годы интересом к проблеме повышения характеристик материала заготовок путем накопления пластических деформаций из множества свойств объектом анализа целесообразно выбрать подмножество механических свойств, оценка качества которых дает возможность судить о способности металла к противостоянию воздействию контактируемого тела или окружающей среды в процессе использования металлоизделия.

Механические свойства подмножества r_{4i} [2] характеризуются в общем случае прочностью r_{41} и пластичностью r_{42} материала. По методам испытаний прочность определяется твердостью HV, пределом текучести σ_{yield}, пределом прочности σ_b, а пластичность – удлинением δ, относительным сужением ψ и ударной вязкостью KCU. Известно, что показатели HV, σ_{yield}, σ_b обычно являются между собой линейно-зависимыми, поэтому на первом этапе в подмножество r_{4i} достаточно включить лишь твердость и относительное сужение.

Одним из весомых показателей происшедшего изменения механических свойств металла, подвергнутого пластической деформации в холодном состоянии, является изменение его твердости (наклеп). На основании зависимости между твердостью и интенсивностью напряжений и деформаций все более широкое применение находит метод определения степени деформации

и интенсивности напряженного состояния в пластической области деформируемого тела испытанием твердости [3,4]. Однако при исследовании процессов разрушения материалов вследствие накопления повреждений сама характеристика твердости слабо чувствительна к изменениям поврежденности материала. Наиболее представительными в отношении оценки состояния структуры материала следует считать не абсолютные значения его твердости, а характеристики рассеяния абсолютных значений результатов измерений, выполненных на одинаковых образцах в идентичных условиях [5].

Для получения характеристик рассеяния результатов изменения твердости при накоплении пластических деформаций важно определить, как статистически распределено это свойство. В механике материалов чаще всего используются два распределения: Вейбула [6] и нормальное [7]. По-видимому, каждое из них наиболее адекватно описывает определенную группу материалов в определенной стадии процесса поврежденности. Для анализа технологий выдавливания нами принято нормальное распределение, что подтверждено проверкой принадлежности экспериментальных выборок к соответствующей генеральной совокупности с помощью непараметрического критерия χ^2, а для оценки гомогенности твердости материала в отдельных зонах и характеристики ее по объему заготовки – среднее квадратическое отклонение и коэффициент вариации [8]. Такие статистические характеристики твердости дают возможность проследить за изменением структурного состояния материала при различных степенях разовой и накопленной деформаций, а также в зависимости от условий эксплуатации изделия выбирать схему технологического процесса и режимы его отдельных операций. Для иллюстрации сказанного на рис. 1 дана зависимость изменения твердости $\overline{\mathrm{HV}}$ и ее дисперсии в процессе выдавливания заготовок винтовым прессованием (ВП) и реверсивной закрытой прошивкой (РЗП) [8,9]. Особый интерес вызывает сравнение характеристик упрочнения в осевых и периферийных зонах заготовок, обработанных ВП (рис. 1,*а*) и РЗП (рис. 1,*б*). Максимальный уровень упрочнения при ВП зафиксирован на оси заготовки, в то время как при РЗП – в периферийной области.

При обработке РЗП отмечены максимальные дисперсии твердости в осевой области заготовки $D \approx 9000$ ($e = 7.2$) с постепенным снижением до $D = 1550$ ($e = 14.4$), а при ВП – $D = 3025$ ($e = 4.5$) с уменьшением до $D = 100$ ($e = 8.5$).

Достаточно высокие значения рассеяния твердости $D = 1800–3900$ ($e = 7.2–14.5$) наблюдались на периферийных зонах заготовок, обработанных РЗП. Такой характер рассеяния твердости в различных зонах поперечного сечения заготовки объясняется двумя причинами: активной деформацией периферии и застойными зонами у оси, снижающими накопленную деформацию. Это подтверждается и относительно низким наклепом в схеме РЗП по сравнению с ВП.

При оценке рассеяния твердости по поперечному сечению заготовки в целом (рис. 1,*в*) можно выделить три стадии накопления деформации.

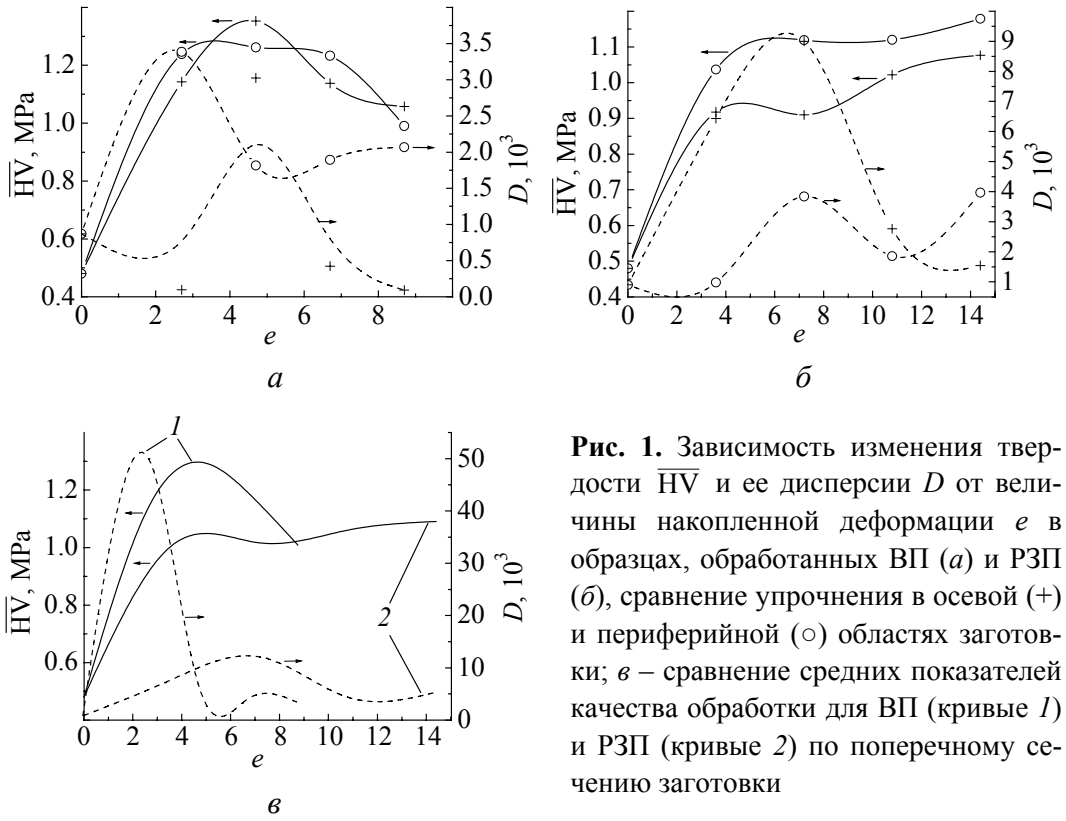


Рис. 1. Зависимость изменения твердости $\overline{\text{HV}}$ и ее дисперсии D от величины накопленной деформации e в образцах, обработанных ВП (*а*) и РЗП (*б*), сравнение упрочнения в осевой (+) и периферийной (○) областях заготовки; *в* – сравнение средних показателей качества обработки для ВП (кривые *1*) и РЗП (кривые *2*) по поперечному сечению заготовки

1-я стадия ($e \leq 5$) характеризуется интенсивным ростом наклепа ($\Delta\text{HV}_1/\text{HV}_0 \approx 0.5$–$0.7$) и его рассеяния ($D_1/D_0 \approx 10$–$50$) для обеих схем выдавливания. Однако при обработке ВП к концу этой стадии рассеяние твердости резко снижается, а при РЗП – продолжает расти, что связано, по-видимому, с наличием упругих зон на опорном торце заготовки.

На 2-й стадии выдавливания ($e = 5$–7.5) отмечается деградация твердости образцов, полученных ВП, и стабильный уровень HV в образцах, обработанных РЗП при достаточно высоком уровне дисперсии.

3-я стадия ($e > 7.5$) соответствует нарастанию процесса деградации твердости при ВП, но ее дисперсия остается на уровне исходной заготовки. При обработке РЗП твердость остается стабильной до $e = 14.5$ при стабилизации рассеяния на уровне, соответствующем ВП. Статистическая значимость деградации твердости в ВП подтверждается значением доверительных интервалов, которые после второго и третьего циклов соответственно равны 37.3 и 36.4 MPa. При обработке РЗП характер приращения наклепа монотонный во всей исследованной области деформации до значения ее накопления $P = 14.4$ (доверительные интервалы после 4, 6 и 8-го циклов соответственно 24.3; 15.5 и 21.1 MPa), а коэффициент вариации остается на достаточно низком уровне (0.067).

Твердость по Виккерсу, измеренная на обоих торцах медной заготовки диаметром и высотой 30 mm, прошедшей обработку многоцикловой РЗП при максимальном нормальном осевом напряжении на пуансоне $\sigma_z = 2.1$ GPa

и противодавлении 400 MPa [5], сравнивается с твердостью образцов, вырезанных из медных прессовок с поперечным сечением 14 × 14 mm, длиной 100 mm, после обработки ВП при давлении на пуансоне σ_z = 1.2 GPa и противодавлении 0.3 GPa [6].

Выводы

В качестве критерия оптимальности величины накопленной пластической деформации материала заготовки целесообразно выбрать максимальное значение твердости при ее минимальном рассеянии.

1. *Б.В. Бойцов, Ю.В. Крянев, М.А. Кузнецов*, КШП № 12, 2 (1997).
2. *Б.А. Мигачев, В.П. Волков*, КШП № 12, 18 (1997).
3. *Г.Д. Дель*, Изв. АН СССР, Металлы № 4, 97 (1967).
4. *Г.А. Смирнов-Аляев, В.П. Чикидовский*, Экспериментальные исследования в обработке металлов давлением, Машиностроение, Ленинград (1972).
5. *А.А. Лебедев, Н.Р. Музыка, Н.Л. Волчек*, Проблемы прочности № 4, 5 (2002).
6. *W. Weibull*, J. Appl. Mech. **18**, 293 (1951).
7. *Р. Шторм*, Теория вероятностей, математическая статистика, статистический контроль качества, Мир, Москва (1959).
8. *С.В. Мирошниченко, В.Г. Сынков, С.Г. Сынков*, в сб.: Удосконалення процесів та обладнання обробки тиском у металургії і машинобудуванні (2002), с. 199.
9. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, В.Г. Сынков, С.Г. Сынков*, ФТВД **10**, № 1, 24 (2000).

S.V. Miroshnichenko

DISPERSION OF BILLET HARDNESS AS A CRITERION OF OPTIMALITY FOR ACCUMULATED STRAIN

The estimation criteria of homogeneity of material mechanical properties have been chosen to define quantitatively the quality of a material after severe plastic deformation. These criteria make it possible to choose the optimum conditions of deformation treatment of material.

Fig. 1. Influence of alteration of hardness HV and dispersion *D* on accumulated deformation rate *e* in billets machined by twist extrusion (TE) (*a*) and reversible closed broaching (RCB) (*б*) methods, comparison of the hardness at axial (+) and peripheral (○) zones of specimen; *в* – comparison of average quality criteria after TE (curve *1*) and RCB (curve *2*) deformation measured on the cross-section of billet

PACS: 81.40.–z

Б.В. Беляев[1], В.А. Грицких[1], И.В. Жихарев[1,2], С.В. Кара-Мурза[1], Н.В. Корчикова[1]

МИКРОТВЕРДОСТЬ КРИСТАЛЛОВ Tl_3VS_4

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

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

Статья поступила в редакцию 20 апреля 2005 года

Представлены результаты экспериментальных исследований микротвердости по Виккерсу HV кристаллов Tl_3VS_4. Измерения выполнены на кристаллографических плоскостях (100), (110) и (111) с диагональю индентора, направленной вдоль [110]. Приведены результаты измерений HV в зависимости от нагрузки для неотожженных и отожженных при различных режимах отжига образцов; установлен оптимальный режим отжига. Корректность измерений подтверждена согласием между микротвердостью HV^*, соответствующей началу пластической деформации, и корректированной микротвердостью HV_c, полученной по наклону зависимости нагрузки от диагонали отпечатка. Сравниваются значения микротвердости HV^* кристаллов Tl_3VS_4, найденные методами Бриджмена – Стокбаргера и зонной перекристаллизации под давлением аргона. Предложена полуэмпирическая формула для описания микротвердости ионных и ионно-ковалентных кристаллов. Выполнен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных значений микротвердости для всех изоструктурных соединений класса $Tl_3B^5C_4^6$ (B^5 – V, Nb, Ta; C^6 – S, Se).

Tl_3VS_4 – одно из наиболее интересных соединений класса $Tl_3B^5C_4^6$. Этот интерес обусловлен прежде всего наличием в кристаллах Tl_3VS_4 направлений с нулевым температурным коэффициентом скорости «медленной» упругой волны. Кроме того, эти кристаллы являются наиболее изученными [1–4]. Последние наши исследования явлений переноса заряда [5] показали высокую степень ионной составляющей тока в этих кристаллах, что, с одной стороны, затрудняет их активное использование как материалов акустоэлектроники, а с другой – открывает новые перспективы в области ионики твердого тела.

Настоящая работа посвящена изучению микротвердости кристаллов Tl_3VS_4, выращенных методом зонной перекристаллизации под давлением аргона [7], и

ее связи с физико-химическими свойствами соединения, а также сравнительному анализу указанных свойств для всех соединений класса $Tl_3B^5C_4^6$.

Кристаллические образцы Tl_3VS_4 подготавливали в виде плоскопараллельных пластин толщиной 3 mm с рабочей поверхностью 6 × 8 mm, обработка которой соответствовала 14-му классу чистоты. Измерения с помощью микротвердомера ПМТ-3 выполняли на свежеприготовленных шлифах неотожженных и отожженных образцов Tl_3VS_4 в точках координатной сетки с шагом 500 μm по методу Виккерса. Определяли зависимость диагонали отпечатка d четырехгранного алмазного индентора с углом 136.4° от величины нагрузки P. При этом микротвердость

$$\mathrm{HV} = 1854.4\frac{P}{d^2}. \qquad (1)$$

Поскольку микротвердость – характеристика материала, не зависящая от величины нагрузки, значение $\mathrm{HV} = \mathrm{HV}^*$, соответствующее выходу на плато зависимости HV(P), рассчитанной по формуле (1), рассматривается как микротвердость по Виккерсу. Величину HV измеряли на кристаллографических плоскостях (100), (110) и (111) так, что диагональ индентора была сориентирована вдоль кристаллографического направления [110]. Погрешность определения HV не превышала 50 GPa.

Известно, что прочность материала и, в частности, микротвердость существенно зависят от подвижности и плотности линейных дефектов. При этом подвижность дислокаций в значительной мере связана с точечными дефектами, а плотность – с условиями получения и термической обработки материала. Снижение концентрации точечных дефектов в процессе отжига приводит к снятию внутренних напряжений, т.е. к увеличению подвижности дислокаций, частичному уменьшению их плотности и, следовательно, к понижению микротвердости. В наших экспериментах по исследованию влияния отжига на микротвердость Tl_3VS_4 последний проводили в вакууме при температурах 170, 370 и 400°C в течение 3 h.

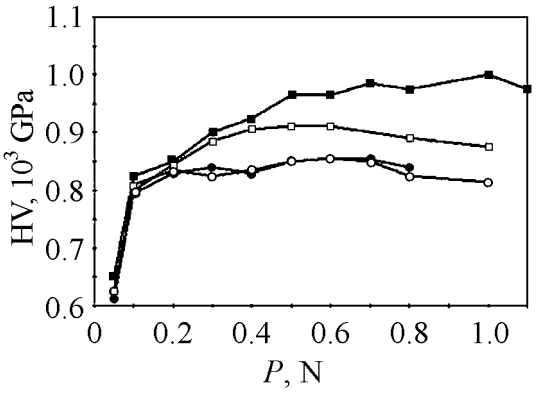


Рис. 1. Зависимость микротвердости HV от нагрузки P неотожженных (■) и отожженных монокристаллических образцов Tl_3VS_4 (плоскость (111)). Отжиг осуществлен при t, °C: □ – 170, ○ – 370, ● – 400

На рис. 1 в качестве примера представлены зависимости величины HV от нагрузки на плоскости (111) образцов, подвергнутых отжигу в указанных режимах. Здесь же для сравнения приведена соответствующая зависимость и для неотожженного образца. Как видно из рис. 1, зависимости HV(P) практически перестают отличаться после отжига при T = 370°C и выше. Именно эти значения HV(P), по-

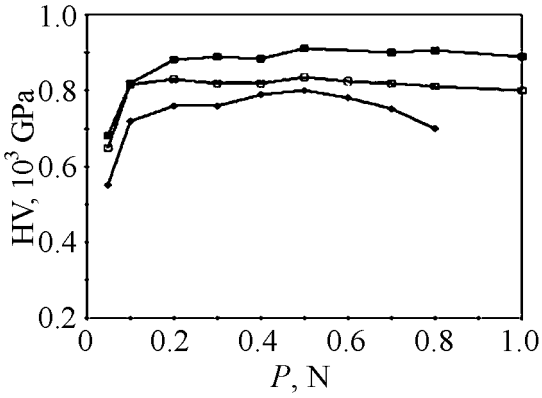


Рис. 2. Зависимость значений микротвердости HV от нагрузки P для отожженных образцов Tl_3VS_4 на кристаллографических плоскостях: ■ – (100), □ – (110), ◆ – (111)

видимому, следует считать истинными для кристаллов Tl_3VS_4, полученных методом зонной перекристаллизации под давлением аргона и свободных от внутренних напряжений. Поэтому все дальнейшие исследования выполняли на образцах Tl_3VS_4, предварительно отожженных в течение 3 h при температуре 400°C.

На рис. 2 приведены зависимости усредненных значений HV отожженных образцов Tl_3VS_4 от нагрузки P для кристаллографических плоскостей (100), (110) и (111). При этом значение HV^* соответствует переходу от упругих к пластическим деформациям (область плато на графиках); следующий за плато участок понижения HV определяет начало хрупкого разрушения материала. Максимальная нагрузка, еще не приводящая к хрупкому разрушению, составляет 1.1–1.2 N, что почти в два раза превышает данные работы [6]. Появлению дислокационных розеток соответствует нагрузка 0.4 N, что также вдвое превышает значения, представленные в [6]. Форма отпечатков индентора и дислокационных розеток на указанных кристаллографических плоскостях характерна для щелочно-галоидных кристаллов и, таким образом, является дополнительным аргументом в пользу принятой нами концепции характера связи в кристаллах $Tl_3B^5C_4^6$ – материалы можно рассматривать как ионные соединения таллия с комплексным анионом $(B^5C_4^6)^{3-}$ [4,5].

В отличие от результатов, представленных в [6], наши измерения показали наличие анизотропии микротвердости второго рода – из рис. 2 видно, что разница в значениях HV^* на различных кристаллографических плоскостях достигает 20%. Корректировка значений HV^* осуществляется линейной регрессией функциональной зависимости $P^{1/2} = f(d)$. При этом корректированная микротвердость HV_c определяется по тангенсу угла наклона регрессионной прямой. На рис. 3 представлены эти прямые для измерений, выполненных на кристаллографических плоскостях (100), (110) и (111) образцов Tl_3VS_4. Как видим, углы наклона зависимостей $P^{1/2} = f(d)$ для всех трех плоскостей несколько отличаются (от HV_c = 803 GPa на плоскости (110) до HV_c = 892 GPa на плоскости (100)), а среднее значение HV_c составляет 850 GPa. При этом значение HV^*, полученное усреднением микротвердости для всех исследованных плоскостей, составляет 841 GPa и мало отличается от микротвердости на слабоанизотропной плоскости (111): $HV^*_{(111)}$ = 823 GPa. Такое согласие в усредненных значениях HV_c и HV^* (отклонение не превышает

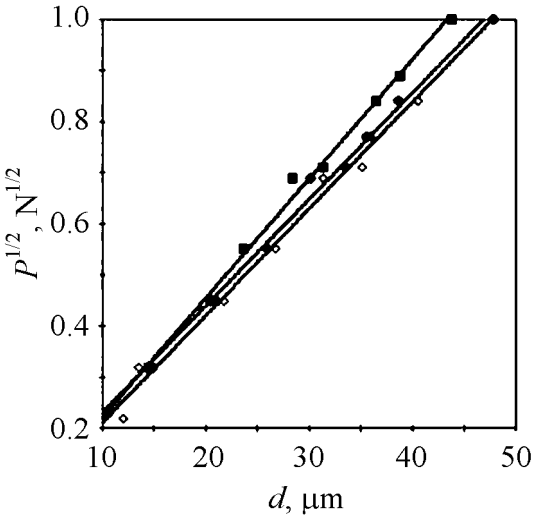


Рис. 3. Соотношение между нагрузкой P и длиной диагонали отпечатка d на кристаллографических плоскостях: ■ – (100), ● – (110), ◇ – (111)

2%), а также малое отличие этих усредненных значений от микротвердости на слабоанизотропной плоскости (111) позволяют в первом приближении выполнять анализ микротвердости Tl_3VS_4 без учета наблюдаемой анизотропии. Этот подход является общепринятым [6,9–13] при анализе микротвердости сложных соединений.

Сравнение полученных нами значений микротвердости с приведенными в работах [6,12] (706–755 GPa) показывает отклонения, достигающие 15%. Учитывая эксперименты с отжигом и отличие в технологиях (авторы [1,6,12,13] получали кристаллы Tl_3VS_4 методом Бриджмена–Стокбаргера), мы полагаем, что в кристаллах Tl_3VS_4, выращенных методом зонной перекристаллизации под давлением аргона, плотность линейных дефектов несколько ниже – об этом свидетельствуют высокие значения HV^* при больших нагрузках хрупкого разрушения. Таким образом, можно утверждать, что разработанная технология [7] обеспечивает более высокое качество кристаллов. В пользу такого утверждения свидетельствует и сравнение значений упругих постоянных, полученных в [3] и представленных авторами [1,2]. Измеренное нами значение упругой постоянной C_{11} отличается примерно на 20% в сторону увеличения по сравнению с данными указанных авторов. При этом практически одинаковыми являются значения C_{12} и C_{44}, а также температурные коэффициенты всех упругих постоянных. Такое увеличение C_{11} при неизменных C_{12} и C_{44} говорит об ужесточении решетки, не связанном с внутренними напряжениями.

Перейдем к анализу величины микротвердости и закономерностей ее изменения в ряду изоструктурных соединений класса $Tl_3B^5C_4^6$. Твердость – сложная характеристика материала, связанная с его упругими свойствами, хрупкостью, текучестью. В процессе измерения микротвердости в микрообъеме поверхностного слоя наряду с упругой и пластической деформациями происходит разрушение материала. В целом микротвердость кристаллов определяется их структурой, характером связей атомов и их поляризуемостью. Так, способность кристаллов с валентными связями (в силу направленности) к пластической деформации низка. Однако с повышением поляризуемости атомов эта способность возрастает. В ионно-ковалентных кристаллах роль валентности связей уменьшается за счет сглаживания потенциального рельефа решетки (барьера Пайерлса), препятствующего перемещению дислокаций. Корреляция между высотой барьера Пайерлса и ионностью обусловлена

дальнодействием кулоновского поля и, как следствие, ослабленной направленностью ионных связей по сравнению с валентными [9].

Как правило, для количественного описания микротвердости используется температура плавления T_m, объем элементарной ячейки V_0 и некоторая функция ионности $f(i)$, обычно определяемая опытным путем для того или иного класса соединений [9–11]:

$$\mathrm{HV}^* \sim \frac{T_m}{V_0}\left(1 - f(i)\right), \tag{2}$$

причем коэффициент пропорциональности также находится из опыта.

Зависимость HV^* от температуры плавления достаточно ясна – она отражает энергию связи, обусловленную короткодействующими взаимодействиями, включающими как обменные взаимодействия, так и поляризационные эффекты. Поскольку средняя энергия связи может быть принята $\sim kT_m$, средняя плотность энергии разрыва короткодействующих связей будет определяться как $\frac{skT_m}{V_0}$, где s – число связей, приходящихся на элементарную ячейку. Тогда выражение (2) может быть представлено в виде

$$\mathrm{HV}^* \sim \frac{skT_m}{V_0}\left(1 - f(i)\right). \tag{3}$$

Сглаживание потенциального рельефа решетки дальнодействующим кулоновским полем учитывается сомножителем $(1 - f(i))$, величина которого определяется из опыта для каждой из групп изоструктурных материалов. Мы полагаем достаточно очевидным, что $f(i) \sim \alpha_M^* i^2$, где α_M^* – эффективная постоянная Маделунга, i – средняя ионность соединения (для бинарных соединений $\alpha_M^* \equiv \alpha_M$, i – ионность связи).

Рассмотрим применимость предложенной полуэмпирической формулы (3) к соединениям класса $Tl_3B^5C_4^6$. Элементарная кубическая ячейка $Tl_3B^5C_4^6$ (рис. 4) содержит две формульные единицы: атомы переходного металла, тетраэдрически окруженные атомами халькогена, образуют ОЦК-структуру, а атомы таллия центрируют грани и ребра элементарного куба. Наши экспериментально подтвержденные расчеты показали, что $Tl_3B^5C_4^6$ можно рассматривать как ионные соединения таллия с комплексным анионом $(B^5C_4^6)^{3-}$[4,5]; ионность связи $Tl–(B^5C_4^6)$ составляет 75–77%, а ионность связи $B^5–C^6$ – 38–39%. Эти результаты позволяют утверждать, что значительная часть свойств $Tl_3B^5C_4^6$, в том числе и микротвердость, определяется ионной связью таллия с комплексным анионом. При этом оценка методом Эвжена постоянной Маделунга для такой бинарной эквивалентной решетки дала $\alpha_M \cong 1.75$. Учитывая, что в элементарной ячейке $Tl_3B^5C_4^6$ число связей $s = 32$ и что для бинарного эквивалента $s_i = 12$, выражение (3) для исследуемых ионно-ковалентных соединений принимает вид

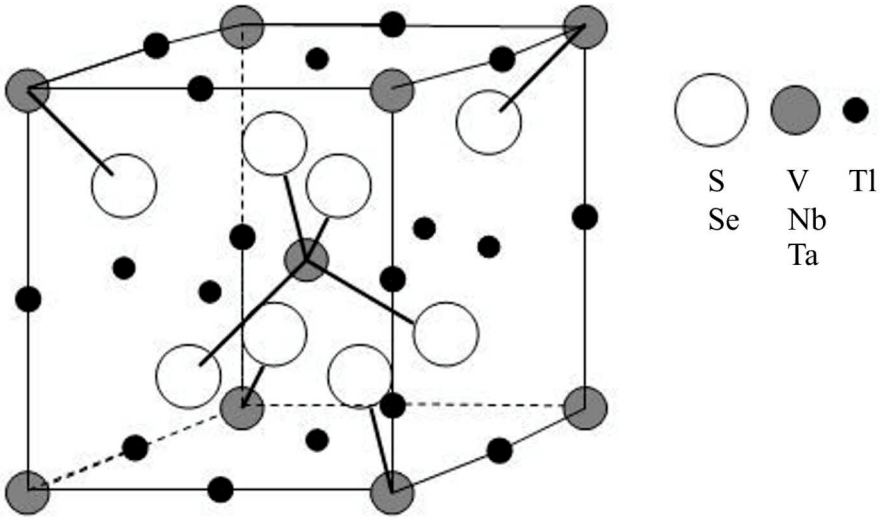


Рис. 4. Элементарная кубическая ячейка $Tl_3B^5C_4^6$

$$HV^* = \frac{32kT_m}{V_0}\left(1 - \frac{3}{32}\alpha_M i^2\right). \quad (4)$$

В целом полуэмпирическая формула (4) может быть обобщена и на случай других тройных ионно-ковалентных соединений, которые можно представить в виде бинарных структур с комплексными анионами. В этом случае

$$HV^* = \frac{skT_m}{V_0}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{s_i}{s}\frac{\alpha_M Z}{n} i^2\right), \quad (5)$$

где Z – валентность комплексного аниона, n – координационное число.

Проверка формул (3) и (5), выполненная для щелочно-галоидных кристаллов, дала вполне удовлетворительные результаты, согласующиеся с экспериментальными данными по микротвердости.

Следует отметить, что в предложенных соотношениях не учтена анизотропия микротвердости. Поэтому их применимость ограничивается кристаллографическими плоскостями, которые характеризуются слабой анизотропией микротвердости.

Расчет микротвердости Tl_3VS_4 в соответствии с (4) дает значение $HV^* = 784$ GPa, что неплохо согласуется с экспериментальным значением для плоскости (111) минимальной анизотропии второго рода. Дополнительную проверку соотношения (4) выполняли для всех изоструктурных соединений класса $Tl_3B^5C_4^6$. В табл. 1 представлены постоянные решетки, температуры плавления, экспериментальные и рассчитанные значения микротвердости для всех соединений класса $Tl_3B^5C_4^6$. Сравнение последних в целом подтверждает применимость полуэмпирической формулы (4) ко всем соединениям рассматриваемого класса. Из табл. 1 видно, что в расчетных значениях микротвердости наблюдается ее уменьшение при замене как V на Nb, Ta, так

и S на Se. При этом обращает на себя внимание увеличение HV^* в ряду селенидов при замене Nb на Ta. К сожалению, большой разброс в экспериментальных значениях HV^*, полученных разными исследователями [6,13], не позволяет проследить в них столь же явные закономерности. Тем не менее, сравнивая отдельно результаты измерений, представленные в [6] и [13], а также учитывая погрешности измерений, можно прийти к выводу о справедливости расчетных закономерностей. Эти закономерности объясняются поляризационными эффектами в решетке $Tl_3B^5C_4^6$. Действительно, для сульфидов при замене V на Nb поляризуемость атомов возрастает при уменьшении их поляризующего действия (табл. 2). Переход же Nb→Ta при одинаковой поляризуемости атомов сопровождается увеличением поляризующего действия Ta по сравнению с Nb, что приводит к уменьшению степени поляризации связей Tl–S и, как следствие, к охрупчиванию кристаллов при замене Nb на Ta. Последнее становится выраженным в соответствующем ряду селенидов. При переходе же от сульфидов к селенидам определяющую роль играет увеличение поляризуемости халькогена.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения микротвердости $Tl_3B^5C_4^6$

Соединение	Параметр решетки *a*, Å	Температура плавления T_m, K	Микротвердость HV^*, GPa	
			экспериментальная	рассчитанная
Tl_3VS_4	7.5	823	823 ± 49 706 ± 39 [6] 823 ± 98 [13]	765.4
Tl_3NbS_4	7.61	853	706 ± 39 [6] 745 ± 78 [13]	756.6
Tl_3TaS_4	7.67	863	696 ± 39 [6] 686 ± 98 [13]	750.7
Tl_3VSe_4	7.72	883	696 ± 39 [6] 666 ± 98 [13]	753.6
Tl_3NbSe_4	7.85	903	657 ± 39 [6] 745 ± 98 [13]	732.1
Tl_3TaSe_4	7.88	923	647 ± 39 [6] 794 ± 98 [13]	734.0

Таблица 2

Поляризационные свойства ионов в $Tl_3B^5C_4^6$

Свойство	Ион					
	Tl^{1+}	V^{5+}	Nb^{5+}	Ta^{5+}	S^{2-}	Se^{2-}
Поляризуемость, 10^{-24} cm^3	4.44	0.595	1.07	1.07	5.28	5.87
Поляризующее действие	2.27	11.5	8.8	11.0	0.66	0.55

Сравнение микротвердости кристаллов Tl_3VS_4, полученных методом зонной перекристаллизации под давлением аргона и подвергнутых предварительной термообработке, с микротвердостью кристаллов, полученных методом Бриджмена–Стокбаргера, позволяет сделать вывод о более высоком качестве первых.

Предложенная полуэмпирическая формула для микротвердости ионно-ковалентных соединений с комплексными анионами удовлетворительно описывает как величину микротвердости на слабоанизотропных плоскостях, так и закономерности ее изменения в ряду изоструктурных соединений $Tl_3B^5C_4^6$.

1. *T.J. Isaaks, G.W. Roland*, J. Cryst. **47**, 712 (1979).
2. *T.J. Isaaks, H. Gottlieb, M.R. Daniel, J.D. Feichtner*, J. Electron. Mat. **5**, № 1, 13 (1976).
3. *В.А. Грицких, В.Н. Зубов, С.В. Кара-Мурза, В.В. Ободчук*, Тез. докл. 1-й Всесоюзн. конф. «Материалы для оптоэлектроники», Ужгород (1980), с. 64.
4. *Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова*, ФТТ **46**, 1381 (2004).
5. *С.В. Кара-Мурза, В.П. Ромбах*, Тез. докл. 1-й Всесоюзн. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов», Москва (1981), с. 155.
6. *K. Wacker, R. Buck,* Cryst. Res. & Technol. **17**, 1295 (1982).
7. *Б.В. Беляев, В.А. Грицких, В.А. Коротун и др.*, А. с. № 991764 (1982).
8. *С.П. Никоноров, Б.К. Кардашев*, Упругость и дислокационная неупругость кристаллов, Наука, Москва (1985).
9. *H. Neumann*, Cryst. Res. & Technol. **22**, 271 (1987).
10. *H. Neumann*, Cryst. Res. & Technol. **24**, 815 (1989).
11. *I.V. Bodnar, B.V. Korzun, A.P. Chernyakova*, Phys. Status Solidi **A101**, 409 (1987).
12. *C. Crevecouer*, Acta Cryst. **17**, 757 (1964).
13. *Н.А. Горюнова, А.А. Вайполина, В.М. Орлов, В.И. Соколова*, в сб.: Физика: краткое содержание докл. XXYII научн. конф. ЛИСИ, изд-во ЛИСИ (1969), с. 16.

B.V. Belyayev, V.A. Gritskikh, I.V. Zhikharev, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova

MICROHARDNESS OF Tl_3VS_4 CRYSTALS

Experimental results of Vickers microhardness HV researches of single crystals Tl_3VS_4 are presented. Measurements were performed on the crystallographic planes (100), (110) and (111) with indenter diagonal directed along [110]. Load-dependent microhardness HV(P) was studied on unannealed and annealed samples at various conditions of annealing and the optimal condition of annealing was determined. Correctness of measuring follows from the comparison of corrected microhardness HV_c, that was determined as slope of the function $P^{1/2}(d)$, and load-independent microhardness HV^*. Values of microhardness HV^* of Tl_3VS_4 crystals obtained by the methods of Bridgman–Stockbarger and

by floating-zone refining are compared. Semiempirical formula for the description of microhardness of ionic and ion-covalent crystals is proposed. Comparative analysis of experimental and calculated values of microhardness for all compounds of the $Tl_3B^5C_4^6$ type (B^5 – V, Nb, Ta; C^6 – S, Se) is carried out.

Fig. 1. Load-dependent microhardness HV(*P*) of unannealed (■) and annealed single crystals of Tl_3VS_4 on (111)-plane. The annealing was done at a temperature *t*, °C: □ – 170, ○ – 370, ● – 400

Fig. 2. Dependence of microhardness HV on load *P* for annealed Tl_3VS_4 samples on the planes: ■ – (100), □ – (110), ◇ – (111)

Fig. 3. Relation between load *P* and diagonal length crack *d* on crystallographic planes: ■ – (100), ● – (110), ◇ – (111)

Fig. 4. Elementary cubic cell of $Tl_3B^5C_4^6$

PACS: 61.72.Qg, 82.35.Lr

Б.Б. Колупаев

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В *T–P*-РЕЖИМЕ НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ В МЕТАЛЛОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
просп. Академика Глушкова, 2, г. Киев, 03127, Украина

Статья поступила в редакцию 23 марта 2005 года

Исследовано влияние внешнего силового поля P в диапазоне 0–300 MPa на величину скорости распространения ультразвуковых колебаний v (ω = 2.5 MHz) в поливинилбутирале (ПВБ) и поливинилхлориде (ПВХ), сформированных в T–P-режиме. Установлено, что величина v нелинейно зависит от содержания φ высокодисперсных порошков W, Mo, Cu, Fe в полимере и технологического давления. С помощью принципа Гамильтона и предположения, что структура линейного гибкоцепного полимера изменяется под действием определенного металлического наполнителя, его содержания в системе и величины P, проведен анализ полученных результатов. С учетом структуры, образованной частицами наполнителя, указаны пути направленного регулирования величины v в ПВХ- и ПВБ-системах.

Введение

Для гетерогенных полимерных систем (ГПС) крайне недостаточно изучено влияние внешнего силового поля на вязкоупругие свойства металлонаполненных аморфных полимеров. Это относительно новый класс в ряду как наполненных полимеров, так и металлополимерных систем [1], исследование комплекса свойств которых представляет не только научный, но и прикладной интерес. Для них особенно перспективными являются акустические методы, позволяющие исследовать силовое поле макромолекул в зависимости от давления в *T–P*-режиме. При этом важно установить роль полимерной матрицы и структурообразований частиц высокодисперсного металла (при содержании наполнителя в системе φ меньше и больше критического φ_{cr}) в формировании свойств композита. В решении данного вопроса использованы принцип Гамильтона и предположение о том, что свойства ГПС изменяются в зависимости от типа и содержания ингредиентов системы при воздействии на нее внешним технологическим давлением.

Модель

Схематически структуру наполненного полимера представим состоящей из частиц высокодисперсного металлического наполнителя, граничного слоя (ГС) и полимера с неизменными свойствами [1]. Будем рассматривать ГПС в двух случаях: при $\varphi < \varphi_{cr}$ и $\varphi \geq \varphi_{cr}$.

При $\varphi < \varphi_{cr}$ ГПС будем моделировать в виде одномерной решетки с различными значениями расстояния между частицами наполнителя. В [2] установлено, что на поверхности высокодисперсных металлических наполнителей существуют 1–2% координационно-ненасыщенных атомов металла, являющихся активными центрами взаимодействия с макромолекулой. Кроме того, возможна реализация дисперсионных сил, величина которых составляет 45–90% от ион-дипольного взаимодействия. Авторы [1] указывают также на наличие химического взаимодействия. Теоретическая прочность рассмотренных связей с учетом принципа суперпозиции для систем ПВБ с W, Mo, Cu, Fe соответственно равна 495; 930; 1405 и 1570 MPa при удельной плотности ионов на поликристаллической поверхности порошков соответственно (5.1747; 9.920; 15.010; 16.620)$\cdot 10^{18}$ m^{-2}. Таким образом, указанные высокодисперсные порошки по способности взаимодействия с ПВХ и ПВБ располагаются в определенной последовательности (W, Mo, Cu, Fe) [3]. При этом, следуя [1], будем считать, что макромолекула становится адсорбированной, если адсорбируется хотя бы один ее сегмент. При изучении вязкоупругих свойств систем будем учитывать наличие прочных связей полимер–наполнитель и структурного эффекта наполнителя при $\varphi \geq \varphi_{cr}$. Предварительно сделаем следующие допущения:

1) все цепи сетки деформируются аналогично;

2) деформация цепей под действием ультразвуковых колебаний не слишком велика.

Тогда, если приложено внешнее переменное механическое напряжение, то, наряду с упругой деформацией, движению сегментов макромолекулы препятствуют некоторый демпфирующий механизм и закрепление их активными центрами поверхности наполнителя. Для определения скорости волны напряжения, распространяющейся в ГПС, используя закон Ньютона [4], уравнение движения макромолекулы представим в виде

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = 0, \tag{1}$$

где σ – сдвиговое напряжение; ρ – плотность; ε – деформация,

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_m, \tag{2}$$

где ε_{el} – упругая деформация, $\varepsilon_{el} = \sigma/G$ (G – модуль сдвига); ε_m – деформация, обусловленная движением сегмента макромолекулы под действием приложенного напряжения.

Соответственно среднее смещение сегмента макромолекулы $\overline{\xi}$ под действием приложенного переменного напряжения в кубе единичных размеров

($\overline{\xi} lb$, где b – ширина куба, соответствующая изменению длины макромолекулы) определим как

$$\overline{\xi} = \frac{1}{l}\int_0^l \xi(y)\mathrm{d}y, \tag{3}$$

где y – пространственная координата сегмента макромолекулы. Следовательно, если L – общая длина способных двигаться частей макромолекулы, тогда

$$\varepsilon_m = \frac{Lb}{l}\int_0^l \xi(y)\mathrm{d}y\,. \tag{4}$$

Математическую форму управления движением закрепленной макромолекулы представим в виде гамильтоновой модели с диссипацией [4]:

$$m\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} + B\frac{\partial\xi}{\partial t} - C\frac{\partial^2\xi}{\partial y^2} = aG, \tag{5}$$

где m – эффективная масса сегмента на единицу длины; $\xi = \xi(x,y,t)$, граничные условия имеют вид: $\xi(x,0,t) = \xi(x,l,t) = 0$; $B\frac{\partial\xi}{\partial t}$ – демпфирующая сила, действующая на единицу длины; $C\frac{\partial^2\xi}{\partial y^2}$ – сила, действующая на единицу длины, обусловленная натяжением изогнутой макромолекулы; aG – сила, действующая на единицу длины сегмента за счет внешнего сдвигового динамического напряжения.

С учетом соотношений (2)–(4) уравнения (1) и (5) можно свести к следующей системе интегродифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2\sigma}{\partial x^2} - \dfrac{\rho}{G}\dfrac{\partial^2\sigma}{\partial t^2} = \dfrac{Lb\rho}{l}\dfrac{\partial^2}{\partial t^2}\displaystyle\int_0^l \xi\mathrm{d}y, \\ m\dfrac{\partial^2\xi}{\partial t^2} + B\dfrac{\partial\xi}{\partial t} - C\dfrac{\partial^2\xi}{\partial y^2} = a\sigma \end{cases} \tag{6}$$

с граничным условием для ξ. Если сегменты размещены по нормали к направлению распространения ультразвуковой волны, то очевидное решение

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\alpha x]\exp\left[i\omega\left(t - \frac{x}{v}\right)\right] \tag{7}$$

приводит к выражению

$$\xi = \frac{4\sigma b}{\pi m}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)}\sin\frac{(2n+1)\pi y}{l}\frac{\exp\left[i(\omega t - \delta)\right]}{\left[\left(\omega_n^2 - \omega^2\right)^2 + (\omega d)^2\right]^{1/2}}, \tag{8}$$

где $d = B/m$; $\omega_n = (2n+1)\left(\frac{C}{m}\right)^{1/2}$; $\mathrm{tg}\delta = \frac{\omega d}{\omega_n^2 - \omega^2}$.

В [4] установлено, что даже когда возбуждающая частота равна одной из нечетных гармоник, вкладом членов более высокого порядка можно пренебречь. Поэтому, используя только первый член ряда, имеем

$$v_n = \sqrt{\frac{G}{\rho}}\left[1 - \frac{8LGb^2}{2\pi^2 m}\frac{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\omega d\right)^2}\right]. \tag{9}$$

Из законов Гука, Пуассона и термического расширения для изотропного тела следует линейная зависимость между тензорами деформации ε и напряжений, которая имеет вид [4]:

$$\xi_x = \frac{1}{E_y}\left[\sigma_x - \nu\left(\sigma_y + \sigma_z\right)\right] + \alpha\Delta T, \tag{10}$$

где E_y – модуль упругости; α – коэффициент термического расширения; ΔT – изменение температуры в процессе деформации.

Учитывая, что рассматриваемая ГПС подвергается в *T–P*-режиме равномерному всестороннему сжатию при постоянной температуре, $\varepsilon = \varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z$; $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = P$; $(V - V_0)/V_0 = 3\varepsilon$ и в соответствии с (10)

$$\frac{V - V_0}{V_0} = 3\varepsilon = \frac{P}{E}3\left(1 - 2\nu\right), \tag{11}$$

соотношение (9) для случая продольной деформации имеет вид

$$v_n = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2}\left\{1 - \frac{8Lb^2\left[E - P\left(1 - 2\nu\right)\right]}{2\pi^2 m}\frac{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\omega d\right)^2}\right\}, \tag{12}$$

поскольку

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2} - \frac{\rho}{E}\frac{\partial^2\sigma}{\partial t^2} - \rho\frac{\partial^2\varepsilon_m}{\partial t^2} = 0$$

и в области рассмотренных нами технологических давлений $P(1 - 2\nu) < E$. Тогда

$$v_n = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2}\left[1 - \frac{8Lb^2}{2\pi^2 m}\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\omega d\right)^2}\right]. \tag{13}$$

Следовательно, вклад в величину скорости распространения ультразвуковой деформации в ГПС вносит компонента, обусловленная смещением сег-

ментов макромолекулы (закрепленной активными центрами поверхности высокодисперсного наполнителя), совершающих колебательное движение под действием приложенного напряжения.

Согласно [5] величину силы, действующей на единицу длины, обусловленную натяжением изогнутой макромолекулы, определим как

$$\left| C\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right| = \frac{3kT}{na^2}\xi,$$

где n и a – соответственно количество и длина сегмента макромолекулы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Тогда

$$\omega_0 = \left(\frac{3kT}{mna^2} \right)^{1/2}. \tag{14}$$

По мере увеличения содержания высокодисперсного наполнителя в системе все большее количество полимерной матрицы переходит в состояние ГС. При $\varphi \geq \varphi_{cr}$ трехкомпонентная ГПС вырождается в двухкомпонентную типа наполнитель–ГС, и уже можно говорить о некотором пространственном упорядочении системы [3].

Рассмотрим влияние структурного эффекта, обусловленного высокодисперсным наполнителем, на скорость распространения колебаний в системе. Исследуем продольные колебания частиц системы, которые занимают определенные места (1, 2, …, k, …, n) на прямой в направлении действующей силы. Если в какой-то момент времени отклонение k-ой частицы от положения равновесия обозначить y_k, тогда координата ее центра x_k будет

$$x_k = kd + y_k \tag{15}$$

(где $d = 2r$) при расстоянии между двумя любыми частицами

$$x_{k,k+l} = x_{k+l} - x_k = ld + y_{k+l} - y_k. \tag{16}$$

Потенциальную энергию взаимодействия между ними представим как [6]:

$$W_p = \frac{\lambda}{2}\sum_l \left(y_{k+l} - y_k \right)^2. \tag{17}$$

Учитывая взаимодействие только между ближними частицами, согласно (17) находим

$$W_p = \frac{\lambda}{2}\left\{ \left[y_{k+1} - y_k \right]^2 + \left[y_k - y_{k-1} \right]^2 \right\}, \tag{18}$$

где λ – коэффициент упругости контакта двух частиц. Кинетическую энергию k-ой частицы представим в виде

$$W_k = \frac{m}{2} y_k'^2,$$

а функцию рассеяния энергии как

$$R = \beta y_k'^2,$$

где m – масса частицы, β – коэффициент сопротивления [7].

Воспользовавшись лагранжевыми уравнениями [5], колебания k-ой частицы наполнителя запишем в виде

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial W_k}{\partial y_k'} = -\frac{\partial W_p}{\partial y_k} - \frac{\partial R}{\partial y_k'}. \tag{19}$$

Подставляя в (19) соответствующие значения, получим

$$m\frac{\mathrm{d}^2 y_k}{\mathrm{d}t^2} + 2\beta\frac{\mathrm{d}y_k}{\mathrm{d}t} + \lambda\left(-y_{k-1} + 2y_k - y_{k+1}\right) = 0. \tag{20}$$

Конечную разность в уравнении (20) с достаточной степенью точности можно заменить

$$\frac{y_{k-1} - 2y_k + y_{k+1}}{4\left(r + \Delta l\right)^2} \cong \frac{y_{k-1} - 2y_k + y_{k+1}}{4r^2} = \frac{\mathrm{d}^2 y_k}{\mathrm{d}x^2}.$$

Тогда (20) преобразуется к виду

$$m\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} + 2\beta\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} - 4\lambda r^2\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0. \tag{21}$$

Решение этого уравнения ищем в виде затухающей волны:

$$y = y_0 \exp\left(-\delta x\right)\exp j\left(\omega t + \alpha x\right).$$

Величина δ характеризует затухание упругих колебаний, α является фазовой постоянной. При этом скорость распространения колебаний будет

$$v_n = v_0\left(\frac{2}{1 + \left(1 + \beta^2/m^2\omega^2\right)^{1/2}}\right)^{1/2}, \tag{22}$$

где $v_0 = 2r\left(\frac{\lambda}{m}\right)^{1/2}$.

Поскольку такая структура наполнителя представляет собой систему частиц, взаимодействующих друг с другом за счет наличия сил упругости, ГПС можно рассматривать как фильтр механических колебаний [6]. Подобная структура способна пропускать колебания с частотой ниже критической ω_{cr}, поскольку колебания высших частот сильно затухают. Согласно предложенной модели в предположении, что затухание отдельной частицы высокодисперсного наполнителя достаточно мало, имеем

$$\omega_{\text{cr}} = 2\left(\frac{\lambda}{m}\right)^{1/2},$$

где [8]:

$$\lambda = \frac{3}{2} r \left[\frac{4E_c^2}{9\left(1-\nu^2\right)^2} P\right]^{1/3}.$$

Тогда, поскольку

$$\omega_{\text{cr}} = \frac{v_0}{r} = \frac{3}{r}\left\{\frac{1}{2\pi\rho_c}\left[\frac{4E_c^2}{9\left(1-\nu^2\right)^2}\right]^{1/3}\right\}^{1/2}, \tag{23}$$

находим

$$v_0 = 3\left\{\frac{1}{2\pi\rho_c}\left[\frac{4E_c^2 P}{9\left(1-\nu^2\right)^2}\right]^{1/3}\right\}^{1/2}, \tag{24}$$

где ρ_c, E_c, ν – соответственно плотность, модуль Юнга и коэффициент Пуассона структурообразований частиц наполнителя.

Если принять, что под действием технологического давления в *T–P*-режиме при $\varphi \geq \varphi_{\text{cr}}$ происходит упругое сжатие ГС, свойства которого зависят от физико-химической природы твердых поверхностей наполнителя [1], тогда

$$E' = \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} E_f, \tag{25}$$

где E', E_f – модуль сжатия соответственно ГС и наполнителя. Согласно принципу аддитивности результирующую величину скорости распространения ультразвуковых колебаний в ГПС определим как

$$v = \beta v_p + (1-\beta) v_f, \tag{26}$$

где β – объемное содержание полимера в ГПС. С учетом кубической упаковки частиц высокодисперсного наполнителя в полимерной матрице при $\varphi \geq \varphi_{\text{cr}}$ на основе теории Герца [6]:

$$E_c = \frac{E_f E'}{\chi E_f + (1-\chi) E'},$$

$$\rho_c = (1-\chi)\rho_f + \chi\rho',$$

где χ, ρ' – соответственно объемное содержание и плотность ГС в системе.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования выбраны линейные гибкоцепные полимеры ПВХ и ПВБ. ПВХ суспензионной полимеризации марки С-65 линейного строения очищали переосаждением, в качестве растворителя использовали циклогексанон [1]. Молекулярная масса переосажденного ПВХ составляла $1.4 \cdot 10^5$. ПВБ – аморфный полимер марки ПШ, ГОСТ 9439–73. В качестве наполнителей использовали высокодисперсные порошки W, Mo, Cu, Fe с преимущественным размером $8 \cdot 10^{-6}$ m. Первоначально наполнители, обезжиренные CCl_4 и высушенные в вакууме при T = 393 K, вводили в исследуемый полимер путем их механического смешивания. Образцы для исследований готовили методом горячего прессования в T–P-режиме при температуре 393–403 K и давлении 1–300 MPa. Образцы ПВБ и его композиции прессовали аналогично, но при T = 393 K.

Качество образцов контролировали с помощью ультразвукового дефектоскопа.

Плотность ρ композиций определяли согласно методике [1], а вязкоупругие свойства – скорость распространения продольной (v_l) и поперечной (v_t) волн, а также соответствующие им коэффициенты поглощения (α_l, α_t) – исследовали на частоте 2.5 MHz импульсным методом с проходящим сигналом совместно с методом вращающейся пластины [3].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты зависимости $\rho = f(\rho)_\varphi$, из которых следует, что наиболее существенные изменения величины ρ ПВХ- и ПВБ-систем наблюдаются в области давлений 60–200 MPa. Зависимость плотности от давления в области $300 > P > 10$ MPa интерполировали по формуле Симпсона–Лагранжа [8] к виду $\rho = \rho_1 + A\rho^3 + B\rho^2 + C\rho$, где ρ_1 – значение плотности ГПС при P = 10 MPa (таблица).

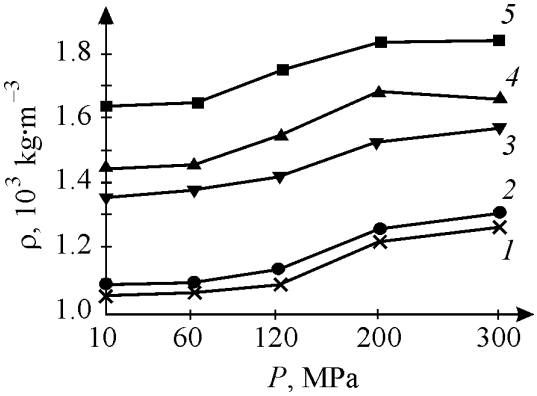


Рис. 1. Зависимость плотности ρ ПВБ- и ПВХ-систем при T = 313 K от величины давления P в T–P-режиме: *1* – ПВБ; *2* – ПВБ + 5% W; *3* – ПВХ + 3% Cu; *4* – ПВБ + + 30% W; *5* – ПВХ + 30% Cu (mass%)

Таблица

Зависимость величины плотности ПВХ- и ПВБ-систем от давления в *T–P*-режиме

Тип композиции	ρ_1, 10^3 kg/m^3	$A\cdot10^8$	B	C
ПВБ	1.0802	2.5	$-4.7\cdot10^{-7}$	$2.1\cdot10^{-4}$
ПВБ + 5% W	1.0871	2.7	$-1.1\cdot10^{-6}$	$2.5\cdot10^{-4}$
ПВБ + 30% W	1.4134	5.7	$-1.2\cdot10^{-5}$	$2.0\cdot10^{-3}$
ПВХ + 5% Fe	1.3706	2.7	$-6.1\cdot10^{-7}$	$7.7\cdot10^{-4}$
ПВХ + 20% Fe	1.4286	1.4	$-6.4\cdot10^{-6}$	$5.2\cdot10^{-3}$
ПВХ + 10% Cu	1.5714	2.1	$-5.3\cdot10^{-6}$	$6.1\cdot10^{-4}$

Анализ экспериментальных результатов исследования акустических свойств систем (рис. 2) показывает, что графическую зависимость $v = f(P)_\varphi$ можно разделить на участок нелинейного изменения скорости ультразвука в диапазоне 10–120 MPa давления прессования и участок медленного, почти линейного, изменения величины скорости при повышении давления (выше 120–200 MPa). При этом увеличение скорости распространения продольной и сдвиговой деформаций во всем исследованном интервале давлений составляет от 20 до 60%.

Оценим согласно соотношению (13) характер структурных изменений полимерной матрицы под действием давления прессования в *T–P*-режиме. Расчеты собственных частот сегментов макромолекул ПВХ при T = 303 K, выполненные на основании (14), показали, что их величина лежит в диапазоне $9\cdot10^{13}$–$5\cdot10^5$ Hz для значений $n = 1$–$2\cdot10^3$. В то же время, в ПВХ-системах при $0 \le \varphi \le \varphi_{cr}$ величина резонансной частоты сегментов макромолекул ПВХ-систем очень быстро убывает (на три десятичных порядка), а затем процесс убывания замедляется, достигая значения 10^5 Hz при $10^{-18} \le B \le 10^{-12}$ N·s·m^{-2}. Это открывает перспективы за счет структурных изменений полимерной матрицы (L, ω_0, m), принимающих участие в колебательном движении под действием внешнего динамического механического воздействия, варьируя величиной ω, направлено изменять значение v в системе.

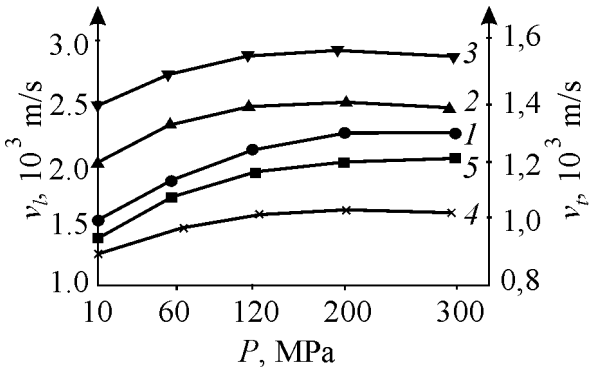


Рис. 2. Зависимость скорости v_l и v_t распространения ультразвуковых колебаний (ω = 2.5 MHz) в ПВХ- и ПВБ-системах от величины давления P в *T–P*-режиме: *1* – ПВХ + + 20% Cu; *2* – ПВХ + 10% W; *3* – ПВБ + 30% Fe; *4* – ПВБ + 5% Mo; *5* – ПВБ + 15% Cu (mass%)

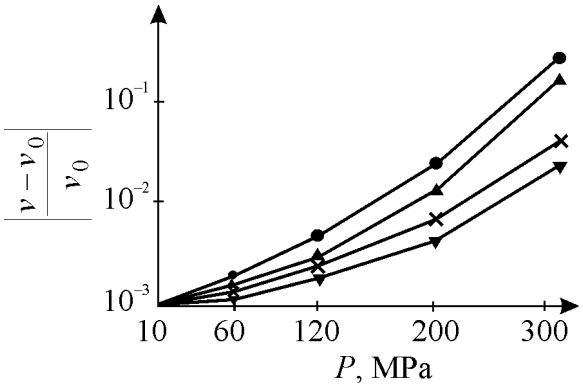


Рис. 3. Относительное изменение величины скорости ультразвуковых колебаний в зависимости от давления P в T–P-режиме: *1* – ПВХ + + 60% W; *2* – ПВХ + 40% W; *3* – ПВХ + 10% W; *4* – ПВХ + 5% W (vol.%)

В случае $\varphi \geq \varphi_{cr}$ необходимо учитывать кооператизированное движение элементов структуры ГПС. С учетом соотношения (26) и данных эксперимента на рис. 3 представлены результаты относительного изменения скорости распространения ультразвуковых колебаний в ПВХ-системах, из которых следует, что по мере увеличения содержания высокодисперсного металла и давления роль дисперсной фазы в формировании свойств ГПС возрастает.

Согласно соотношению (23) определим граничную частоту механических колебаний для систем ПВХ + W. Оказалось, что в области рассмотренных давлений и содержаний высокодисперсного наполнителя она лежит в диапазоне $7 \cdot 10^7$–$3 \cdot 10^8$ Hz. В то же время анализ динамики ГПС, выполненный с помощью вариационных принципов [6], показал, что, если частицы наполнителя несжимаемы, они характеризуются собственной частотой [9]:

$$\omega^2 = \frac{631\left(3\mu_1 + 8\mu_2\right)}{46r^2\left(23\rho_1 + 7\rho_2\right)},$$

где μ_1, μ_2 – коэффициенты Ламе соответственно наполнителя и полимера. Проведенные расчеты показали, что величина ω для ПВХ + 5% W составляет порядка $2 \cdot 10^8$ Hz. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными по ω_{cr} (23). С учетом (согласно (14) и (23)) определенного релаксационного спектра ПВХ-систем и собственного колебательного движения частиц наполнителя возможны не только синхронизация механических колебаний их структурных элементов внешним динамическим силовым полем, но и разработка соответствующих фильтров, генераторов и/или трансформаторов.

Выводы

На основании результатов экспериментальных исследований и теоретических расчетов зависимости величины скорости распространения ультразвуковых колебаний в металлонаполненном ПВБ и ПВХ при изменении технологического давления в T–P-режиме и содержания наполнителя при $0 \leq \varphi \leq$ $\leq \varphi_{cr}$ и $\varphi \geq \varphi_{cr}$ установлена роль структурообразований полимерной матрицы и частиц высокодисперсного металла в формировании свойств композита. Указан путь получения и использования ГПС в качестве фильтров и/или ге-

нераторов, а также трансформаторов механических колебаний в области частот, недостижимых для низкомолекулярных кристаллов.

1. *Ю.С. Липатов*, Физико-химические основы наполнения полимеров, Химия, Москва (1991).
2. *А.А. Берлин, В.Е. Басин*, Основы адгезии полимеров, Химия, Москва (1969).
3. *С.Я. Френкель, И.М. Цигельный, Б.С. Колупаев*, Молекулярная кибернетика, Свит, Львов (1990).
4. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Механика, Физматгиз, Москва (1978).
5. *И.А. Ерухимович, А.Р. Хохлов*, Высокомолек. соед. **A35**, 1808 (1993).
6. *Э. Лэмб*, Динамическая теория звука, Физматгиз, Москва (1960).
7. *Дж. Ферри*, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
8. *Г.С. Писаренко, В.А. Агарев, А.Л. Квитка, В.Г. Попков, Э.С. Уманский*, Сопротивление материалов, Вища школа, Киев (1986).
9. *А.Д. Пирс*, Акуст. журн. **51**, № 1, 9 (2005).

B.B. Kolupaev

INFLUENCE OF PRESSURE IN *T–P* MODE ON VELOCITY OF PROPAGATION OF ULTRASONIC FLUCTUATIONS IN METAL-FILLED POLYMERIC COMPOSITIONS

Influence of external field of forces P in the range 0–300 MPa on propagation velocity of ultrasonic fluctuations v (ω = 2.5 MHz) in poly (vinyl butyral) (PVB) and polyvinylchloride (PVC) generated in a *T–P* mode is investigated. It is established that v value nonlinearly depends on content φ of high-dispersive W, Mo, Cu, Fe powders in polymer and on technological pressure. With the help of Hamilton principle and the assumption that the structure of linear flexible polymer changes under the action of a specific metal filler, its content in the system and P value, the analysis of the obtained results has been carried out. In view of the structure formed by filler particles, ways of the directed regulation of v value in PVC and PVB systems are specified.

Fig. 1. Dependence of density ρ of PVB- and PVC-systems at T = 313 K on pressure value p in *T–P* mode: *1* – PVB; *2* – PVB + 5% W; *3* – PVC + 3% Cu; *4* – PVB + 30% W; *5* – PVC + 30% Cu (mass%)

Fig. 2. Dependence of velocity v_l and v_t of ultrasonic oscillation propagation (ω = 2.5 MHz) in PVC- and PVB-systems on pressure value P in *T–P* mode: *1* – PVC + 20% Cu; *2* – PVC + 10% W; *3* – PVB + 30% Fe; *4* – PVB + 5% Mo; *5* – PVB + 15% Cu (mass%)

Fig. 3. Relative change in value of speed of ultrasonic oscillations depending on pressure P in *T–P* mode: *1* – PVC + 60% W; *2* – PVC + 40% W; *3* – PVC + 10% W; *4* – PVC + + 5% W (vol.%)

Авторский указатель за 2005 год

Александров И.В., Чембарисова Р.Г., Ситдиков В.Д. Анализ деформационного поведения меди в различных структурных состояниях 1 19
Алексеев В.П., Дарда Ю.А., Домарева А.С., Михайленко Г.П., Рябинина Т.В., Прядко В.Н. Изготовление изделий из карбидостали с использованием метода гидропрессования 1 121
Арсланов Р.К. (см. Моллаев А.Ю.) 1 102
Арсланов Р.К. (см. Моллаев А.Ю.) 1 126
Арсланов Р.К., Гаджиалиев М.М., Даунов М.И., Кортунова Е.В., Хохлачев П.П., Шванский П.П. Электронный транспорт монокристаллического цинкита при нормальном и высоком давлении 2 56
Бабушкин А.Н. (см. Моллаев А.Ю.) 1 102
Бабушкин А.Н. (см. Хейфец О.Л.) 1 50
Бабушкин А.Н., Волкова Я.Ю., Образцова Е.Д., Нарыгина О.В. Электрические характеристики одностенных углеродных нанотрубок разной технологии получения при давлениях до 50 GPa 1 91
Бараз В.Р. (см. Эфрос Б.М.) 1 55
Батов Д.В., Бланк В.Д., Поляков Е.В., Кульницкий Б.А., Джу Б.К. Углерод-азотные нанотрубки, полученные в газостате, и их применение в качестве холодных катодов 2 47
Бейгельзимер Я.Е. (см. Варюхин В.Н.) 1 146
Бейгельзимер Я.Е. (см. Прокофьева О.В.) 4 65
Белоусов Н.Н. (см. Варюхин В.Н.) 4 37
Белоусов Н.Н. (см. Метлов Л.С.) 2 38
Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В. Модификация кристаллизующихся полимеров с использованием равноканальной многоугловой экструзии 1 107
Белошенко В.А., Примислер В.Б., Пилипенко Н.П., Пилипенко А.Н. Технический уровень и тенденции развития метода низкочастотного внутреннего трения 4 7
Белошенко В.А., Спусканюк В.З., Матросов Н.И., Павловская Е.А., Чишко В.В., Сенникова Л.Ф., Медведская Э.А., Шевченко Б.А., Коваленко И.М. Исследование фазового состава и упрочнения сплава 60Т при термомеханической обработке с применением равноканального многоуглового прессования 4 45
Бельтюков А.Л. (см. Маслов В.В.) 2 105

Беляев Б.В., Грицких В.А., Жихарев И.В., Кара-Мурза С.В., Корчикова Н.В. Микротвердость кристаллов Tl_3VS_4 ..... 4 76
Бланк В.Д. (см. Батов Д.В.) 2 47
Бондаренко А.В. (см. Оболенский М.А.) 3 89
Боримчук Н.И. (см. Бритун В.Ф.) 3 71
Борисова Г.В. (см. Лысенко А.Б.) 2 96
Бородин В.А. (см. Дорошев В.Д.) 2 21
Боханов Б.Б., Васьков Д.Г., Кмець Р., Крук Р., Маковецкий Г.И., Северин Г.М., Шипило В.Б., Янушкевич К.И. Синтез под давлением из наноразмерных порошков ~ 30%Fe70%C магнитных композитов, содержащих алмазную модификацию углерода и карбид железа 3 84
Бритун В.Ф., Курдюмов А.В., Боримчук Н.И., Ярош В.В. Оценка *P*,*T*-условий, реализуемых при высокотемпературном ударном сжатии нитрида бора в цилиндрической ампуле сохранения 3 71
Бужинский С.А. Фазовые *P*–*T*-диаграммы сплавов системы $CrAs_{1-x}Sb_x$ при $0 < x < 1$ 2 52
Бусов В.Л. Поглощение ультразвуковых волн в пластически деформированных поликристаллах 1 112
Бутько В.Г. (см. Волошин В.А.) 1 38
Бутько В.Г., Волошин В.А., Гусев А.А. Изменение электронной плотности в EuO при структурном фазовом переходе, инициируемом высоким давлением 3 23
Валиев Р.З. (см. Рааб Г.И.) 1 72
Валиев Р.З. (см. Семенова И.П.) 1 81
Вальков В.И., Головчан А.В. Изменение энергии основного состояния MnAs при индуцированных давлением магнитоструктурных переходах «высокий спин–низкий спин» 1 61
Варюхин В.Н. (см. Белошенко В.А.) 1 107
Варюхин В.Н. (см. Шевелев А.И.) 1 139
Варюхин В.Н., Белоусов Н.Н. Свойства поверхностных нанокристаллических структур, полученных контролированным сдвигом под давлением 4 37
Варюхин В.Н., Дьяченко Т.А., Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Плехов А.Л., Шемченко Е.И. Влияние кластеров с металлической проводимостью на электрические и оптические свойства аморфных пленок *a*-C⟨N⟩ 3 100
Варюхин В.Н., Мороз Т.Т., Сынков А.С., Бейгельзимер Я.Е., Пушенко Е.И. Влияние режима и способа обработки давлением на структуру и термическую устойчивость аморфного сплава $Fe_{69.6}Co_{24.4}Si_{2.9}B_{3.1}$ 1 146
Васильев С.В. (см. Матросов Н.И.) 1 95
Васьков Д.Г. (см. Боханов Б.Б.) 3 84
Вовк Р.В. (см. Оболенский М.А.) 3 89
Возняк Ю.В. (см. Белошенко В.А.) 1 107

Волкова Г.К. (см. Константинова Т.Е.) 4 29
Волкова Я.Ю. (см. Бабушкин А.Н.) 1 91
Волошин В.А. (см. Бутько В.Г.) 3 23
Волошин В.А., Бутько В.Г., Гусев А.А., Шевцова Т.Н. Модели углеродных нанотрубок и распределение электронной плотности в них 1 38
Воронова Л.М. (см. Дегтярев М.В.) 1 67
Высоцкий Е.Н. Взаимосвязь соотношения длин разделяемых частей проката с качеством поверхности 4 59
Высоцкий Е.Н. Исследование концентратора напряжений, полученного различными способами, при ломке проката изгибом 3 138
Гаджиалиев М.М. (см. Арсланов Р.К.) 2 56
Гладких С.В. (см. Грицук В.Д.) 2 116
Гладковский С.В. (см. Дерягин А.И.) 1 86
Гладковский С.В. (см. Эфрос Б.М.) 1 55
Глазунова В.А. (см. Константинова Т.Е.) 4 29
Глухов А.А. (см. Глухова Ж.Л.) 3 63
Глухова Ж.Л., Глухов А.А. Об алгоритме расчета полей концентрации водорода в палладиевых пластинах при их одностороннем насыщении водородом 3 63
Головчан А.В. (см. Вальков В.И.) 1 61
Горбенко Е.Е. (см. Троицкая Е.П.) 2 7
Горбенко Е.Е. (см. Троицкая Е.П.) 3 7
Грицких В.А. (см. Беляев Б.В.) 4 76
Грицук В.Д., Сенють В.Т., Ковалева С.А., Гладких С.В. Оптимизация геометрической формы полости высокого давления АВД «наковальня с углублением» для спекания порошков нанодисперсного алмаза 2 116
Гусев А.А. (см. Бутько В.Г.) 3 23
Гусев А.А. (см. Волошин В.А.) 1 38
Давыдейко Н.В. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Даниленко И.А. (см. Константинова Т.Е.) 4 29
Дарда Ю.А. (см. Алексеев В.П.) 1 121
Даунов М.И. (см. Арсланов Р.К.) 2 56
Дегтярев М.В., Чащухина Т.И., Воронова Л.М. Влияние высокого давления при предварительной холодной деформации стали 30ХГСН2А на образование аустенита в межкритическом интервале температур 1 67
Дерягин А.И., Милявский В.В., Эфрос Б.М., Завалишин В.А., Лоладзе Л.В., Гладковский С.В. Влияние ударно-волнового нагружения на фазовый состав и свойства стали 05Г20С2 ..... 1 86
Джу Б.К. (см. Батов Д.В.) 2 47
Дмитренко В.Ю. (см. Дугадко А.Б.) 2 33
Дмитренко В.Ю. (см. Матросов Н.И.) 1 95
Дмитренко В.Ю. (см. Спусканюк В.З.) 1 133

Довгий В.Т., Линник А.И., Прокопенко В.К., Михайлов В.И., Хохлов В.А., Кадомцева А.М., Шемяков А.А., Пащенко В.П., Кисель Н.Г., Давыдейко Н.В., Письменова Н.Е., Пузыня А.И., Сычева В.Я. Магнитонеоднородное состояние манганитов La–Sr-системы 1 153
Домарева А.С. (см. Алексеев В.П.) 1 121
Дорошев В.Д., Бородин В.А., Пашкевич Ю.Г., Каменев В.И., Мазур А.С., Тарасенко Т.Н. Особенности фазовых переходов в $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ при высоких давлениях 2 21
Дугадко А.Б. (см. Метлов Л.С.) 2 38
Дугадко А.Б., Сенникова Л.Ф., Павловская Е.А., Шевченко Б.А., Спусканюк В.З., Медведская Э.А., Матросов Н.И., Дмитренко В.Ю. Особенности сильнодеформированного состояния меди волокнистого строения 2 33
Дьяченко Т.А. (см. Варюхин В.Н.) 3 100
Жихарев И.В. (см. Беляев Б.В.) 4 76
Завалишин В.А. (см. Дерягин А.И.) 1 86
Заворотнев Ю.Д., Медведева Л.И. Влияние внешних воздействий на скрытый парамагнетизм в $CsFeCl_3$ 2 76
Залибеков У.З. (см. Моллаев А.Ю.) 1 126
Ильинский А.Г. (см. Маслов В.В.) 2 105
Кадомцева А.М. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Каменев В.И. (см. Дорошев В.Д.) 2 21
Камилов И.К. (см. Моллаев А.Ю.) 1 126
Кара-Мурза С.В. (см. Беляев Б.В.) 4 76
Кисель Н.Г. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Кмець Р. (см. Боханов Б.Б.) 3 84
Ковалева С.А. (см. Грицук В.Д.) 2 116
Коваленко И.М. (см. Белошенко В.А.) 4 45
Ковальчук Д.Г. (см. Коссе А.И.) 3 131
Колупаев Б.Б. Влияние давления в *T*–*P*-режиме на скорость распространения ультразвуковых колебаний в металлонаполненных полимерных композициях 4 85
Константинова Т.Е., Шаталова Г.Е., Ступак В.А., Даниленко И.А., Волкова Г.К., Глазунова В.А. Перераспределение компонентов твердого раствора в наночастицах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 4 29
Кортунова Е.В. (см. Арсланов Р.К.) 2 56
Корчикова Н.В. (см. Беляев Б.В.) 4 76
Коссе А.И., Прохоров А.Ю., Хохлов В.А., Шаталова Г.Е., Письменова Н.Е., Семенов А.В., Черноморец М.П., Ковальчук Д.Г., Левченко Г.Г. Особенности магнитно-полевой зависимости критического тока сверхпроводящих пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученных методом лазерной абляции на подложках $SrTiO_3$ 3 131

Кравец О.Л. (см. Лысенко А.Б.) 2 96
Крук Р. (см. Боханов Б.Б.) 3 84
Кульницкий Б.А. (см. Батов Д.В.) 2 47
Курдюмов А.В. (см. Бритун В.Ф.) 3 71
Ладьянов В.И. (см. Маслов В.В.) 2 105
Латыш В.В. (см. Семенова И.П.) 1 81
Левченко Г.Г. (см. Коссе А.И.) 3 131
Линник А.И. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Лоладзе Л.В. (см. Дерягин А.И.) 1 86
Лоладзе Л.В. (см. Эфрос Б.М.) 1 55
Лысенко А.Б., Борисова Г.В., Кравец О.Л. Структура и механизм образования метастабильных политипов легких редкоземельных элементов 2 96
Лях Т.С. (см. Моллаев А.Ю.) 1 102
Магомедов А.Б. (см. Моллаев А.Ю.) 1 126
Мазур А.С. (см. Дорошев В.Д.) 2 21
Макарычев К.Н. (см. Рааб Г.И.) 1 72
Маковецкий Г.И. (см. Боханов Б.Б.) 3 84
Маренкин С.Ф. (см. Моллаев А.Ю.) 1 102
Маренкин С.Ф. (см. Моллаев А.Ю.) 1 126
Маслов В.В., Ильинский А.Г., Носенко В.К., Машира В.А., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Шишмарин А.И. О структуре расплава, ее наследовании при аморфизации и влиянии на магнитные свойства аморфного сплава $Fe_{80}Si_6B_{14}$ 2 105
Матросов Н.И. (см. Белошенко В.А.) 4 45
Матросов Н.И. (см. Дугадко А.Б.) 2 33
Матросов Н.И. (см. Спусканюк В.З.) 1 133
Матросов Н.И., Чишко В.В., Дмитренко В.Ю., Павловская Е.А., Сенникова Л.Ф., Спусканюк В.З., Чабаненко В.В., Васильев С.В., Медведская Э.А., Шевченко Б.А. Влияние равноканального многоуглового прессования на структуру, фазовый состав и свойства сплава Nb–Ti 1 95
Матросов Н.И., Чишко В.В., Медведская Э.А., Сенникова Л.Ф., Павловская Е.А. Зависимость механических свойств металлических материалов от схемы деформирования 4 54
Машира В.А. (см. Маслов В.В.) 2 105
Медведева Л.И. (см. Заворотнев Ю.Д.) 2 76
Медведская Э.А. (см. Белошенко В.А.) 4 45
Медведская Э.А. (см. Дугадко А.Б.) 2 33
Медведская Э.А. (см. Матросов Н.И.) 1 95
Медведская Э.А. (см. Матросов Н.И.) 4 54
Метлов Л.С. Ударное возбуждение упругих волн при низких и высоких давлениях 3 26

Метлов Л.С., Белоусов Н.Н., Дугадко А.Б. Структурно-кинетические особенности деформирования волокнистых наноматериалов 2 38
Милявский В.В. (см. Дерягин А.И.) 1 86
Мирошниченко С.В. Дисперсия твердости заготовки как критерий оптимальности накопленной деформации 4 72
Михайленко Г.П. (см. Алексеев В.П.) 1 121
Михайлов В.И. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Михайлов С.Г. (см. Моллаев А.Ю.) 1 102
Михайлов С.Г. (см. Моллаев А.Ю.) 1 126
Моисеева Т.Н. (см. Ткач В.И.) 4 16
Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К., Сайпулаева Л.А., Бабушкин А.Н., Лях Т.С., Татур С.В., Маренкин С.Ф., Михайлов С.Г. Фазовые превращения в $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ при высоком давлении 1 102
Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Магомедов А.Б., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф., Новоторцев В.М., Михайлов С.Г. Фазовые переходы в магнитных полупроводниках $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ и $Cd_{1-x}Cr_xGeAs_2$ при гидростатических давлениях до 9 GPa 1 126
Мороз Т.Т. (см. Варюхин В.Н.) 1 146
Нарыгина О.В. (см. Бабушкин А.Н.) 1 91
Новоторцев В.М. (см. Моллаев А.Ю.) 1 126
Носенко В.К. (см. Маслов В.В.) 2 105
Оболенский М.А., Вовк Р.В., Бондаренко А.В., Самойлов А.В. Некоторые особенности компрессионного изменения сверхпроводящих свойств квазидвумерных соединений на основе иттрия и диселенида ниобия с различной степенью отклонения от стехиометрии 3 89
Образцова Е.Д. (см. Бабушкин А.Н.) 1 91
Окунев В.Д. (см. Варюхин В.Н.) 3 100
Павловская Е.А. (см. Белошенко В.А.) 4 45
Павловская Е.А. (см. Дугадко А.Б.) 2 33
Павловская Е.А. (см. Матросов Н.И.) 1 95
Павловская Е.А. (см. Матросов Н.И.) 4 54
Павловская Е.А. (см. Спусканюк В.З.) 1 133
Пафомов Н.Н. (см. Варюхин В.Н.) 3 100
Пашкевич Ю.Г. (см. Дорошев В.Д.) 2 21
Пащенко В.П. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Пилипенко А.Н. (см. Белошенко В.А.) 4 7
Пилипенко Н.П. (см. Белошенко В.А.) 4 7
Письменова Н.Е. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Письменова Н.Е. (см. Коссе А.И.) 3 131
Плехов А.Л. (см. Варюхин В.Н.) 3 100
Поляков Е.В. (см. Батов Д.В.) 2 47
Попов В.В. (см. Ткач В.И.) 4 16
Примислер В.Б. (см. Белошенко В.А.) 4 7

Прокопенко В.К. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Прокофьева О.В. (см. Эфрос Б.М.)..... 1 55
Прокофьева О.В., Бейгельзимер Я.Е. Влияние профиля сечения матрицы на параметры винтовой экструзии 4 65
Прохоров А.Ю. (см. Коссе А.И.)..... 3 131
Прядко В.Н. (см. Алексеев В.П.)..... 1 121
Пузыня А.И. (см. Довгий В.Т.)..... 1 153
Пушенко Е.И. (см. Варюхин В.Н.)..... 1 146
Рааб Г.И., Макарычев К.Н., Валиев Р.З. Особенности напряженно-деформированного состояния при равноканальном угловом прессовании с противодавлением 1 72
Рассолов С.Г. (см. Ткач В.И.) 4 16
Решетов А.В. (см. Шевелев А.И.)..... 1 139
Румянцев В.В., Федоров С.А. Индуцированная внешним механическим напряжением гиротропия молекулярных кристаллов..... 2 12
Рябинина Т.В. (см. Алексеев В.П.) 1 121
Садикова Г.Х. (см. Семенова И.П.) 1 81
Сайпулаева Л.А. (см. Моллаев А.Ю.) 1 102
Самойлов А.В. (см. Оболенский М.А.)..... 3 89
Самолетов А.А., Chaplain M.A.J. Термостат с двухвременной конкурентной динамикой термостатирования 2 61
Северин Г.М. (см. Боханов Б.Б.) 3 84
Селяков Б.И. (см. Ткач В.И.)..... 4 16
Семенов А.В. (см. Коссе А.И.)..... 3 131
Семенова И.П., Латыш В.В., Садикова Г.Х., Валиев Р.З. Структура и механические свойства титановых длинномерных полуфабрикатов, полученных интенсивной пластической деформацией 1 81
Сенникова Л.Ф. (см. Белошенко В.А.)..... 4 45
Сенникова Л.Ф. (см. Дугадко А.Б.) 2 33
Сенникова Л.Ф. (см. Матросов Н.И.)..... 1 95
Сенникова Л.Ф. (см. Матросов Н.И.)..... 4 54
Сенникова Л.Ф. (см. Спусканюк В.З.) 1 133
Сенють В.Т. (см. Грицук В.Д.) 2 116
Ситдиков В.Д. (см. Александров И.В.)..... 1 19
Соболев В.В., Ушеренко С.М. Образование плазмы в ударно-волновых процессах..... 2 86
Соболев В.В., Ушеренко С.М., Чой К.Й. К вопросу о дестабилизации служебных параметров систем управления аппаратов при длительных полетах 3 41
Спусканюк В.З. (см. Белошенко В.А.) 4 45
Спусканюк В.З. (см. Дугадко А.Б.)..... 2 33
Спусканюк В.З. (см. Матросов Н.И.)..... 1 95

Спусканюк В.З., Павловская Е.А., Чишко В.В., Дмитренко В.Ю., Сенникова Л.Ф., Матросов Н.И. Влияние деформации равноканальным многоугловым прессованием и длительной термообработки на фазовый состав сплава Nb–Ti 1 133
Стефанович Л.И., Субботин А.А. Неравновесная термодинамика сплавов системы Cu–Au произвольной стехиометрии 3 117
Ступак В.А. (см. Константинова Т.Е.) 4 29
Субботин А.А. (см. Стефанович Л.И.) 3 117
Сынков А.С. (см. Варюхин В.Н.) 1 146
Сынков С.Г. (см. Шевелев А.И.) 1 139
Сычева В.Я. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Тарасенко Т.Н. (см. Дорошев В.Д.) 2 21
Татур С.В. (см. Моллаев А.Ю.) 1 102
Терехов С.В. Непрерывно-решеточная модель многокомпонентных систем 3 47
Ткач В.И., Рассолов С.Г., Моисеева Т.Н., Попов В.В., Селяков Б.И. Экспериментальное исследование и аналитическое описание кинетики кристаллизации в аморфном сплаве $Fe_{85}B_{15}$ 4 16
Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Фононная дисперсия сжатых кристаллов инертных газов в ГЦК-фазе 2 7
Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 3. Фононные частоты сжатых кристаллов 3 7
Ушеренко С.М. (см. Соболев В.В.) 2 86
Ушеренко С.М. (см. Соболев В.В.) 3 41
Федоров С.А. (см. Румянцев В.В.) 2 12
Хейфец О.Л., Бабушкин А.Н., Шкерин С.Н. Влияние давления на свойства сложных оксидов иттрия 1 50
Хохлачев П.П. (см. Арсланов Р.К.) 2 56
Хохлов В.А. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Хохлов В.А. (см. Коссе А.И.) 3 131
Чабаненко В.В. (см. Матросов Н.И.) 1 95
Чабаненко В.В. (см. Троицкая Е.П.) 2 7
Чабаненко В.В. (см. Троицкая Е.П.) 3 7
Чащухина Т.И. (см. Дегтярев М.В.) 1 67
Чембарисова Р.Г. (см. Александров И.В.) 1 19
Черноморец М.П. (см. Коссе А.И.) 3 131
Чишко В.В. (см. Белошенко В.А.) 4 45
Чишко В.В. (см. Матросов Н.И.) 1 95
Чишко В.В. (см. Матросов Н.И.) 4 54
Чишко В.В. (см. Спусканюк В.З.) 1 133
Чой К.Й. (см. Соболев В.В.) 3 41
Шаталова Г.Е. (см. Константинова Т.Е.) 4 29

Шаталова Г.Е. (см. Коссе А.И.) 3 131
Шванский П.П. (см. Арсланов Р.К.) 2 56
Шевелев А.И., Варюхин В.Н., Сынков С.Г., Решетов А.В. Комбинированная деформационная обработка вторичных алюминиевых сплавов 1 139
Шевцова Т.Н. (см. Волошин В.А.) 1 38
Шевченко Б.А. (см. Белошенко В.А.) 4 45
Шевченко Б.А. (см. Дугадко А.Б.) 2 33
Шевченко Б.А. (см. Матросов Н.И.) 1 95
Шемченко Е.И. (см. Варюхин В.Н.) 3 100
Шемяков А.А. (см. Довгий В.Т.) 1 153
Шипило В.Б. (см. Боханов Б.Б.) 3 84
Шишмарин А.И. (см. Маслов В.В.) 2 105
Шкерин С.Н. (см. Хейфец О.Л.) 1 50
Эфрос Б.М. (см. Дерягин А.И.) 1 86
Эфрос Б.М., Прокофьева О.В., Гладковский С.В., Лоладзе Л.В., Бараз В.Р. Влияние напряженно-деформированного состояния на разуплотнение и механические свойства сталей с метастабильной структурой 1 55
Янушкевич К.И. (см. Боханов Б.Б.) 3 84
Ярош В.В. (см. Бритун В.Ф.) 3 71
Alexandrov I.V. (см. Nazarov A.A.) 1 31
Alyokhin V.P. (см. Nadtochiy V.A.) 1 44
Beyerlein I.J. (см. Nazarov A.A.) 1 31
Chaplain M.A.J. (см. Самолетов А.А.) 2 61
Enikeev N.A. (см. Nazarov A.A.) 1 31
Golodenko M.M. (см. Nadtochiy V.A.) 1 44
Nadtochiy V.A., Alyokhin V.P., Golodenko M.M. Microplasticity of subsurface layers of diamond-like semiconductors under microindentation 1 44
Nazarov A.A., Enikeev N.A., Romanov A.E., Orlova T.S., Alexandrov I.V., Beyerlein I.J. Modeling of grain subdivision during severe plastic deformation by VPSC method combined with disclination analysis.... 1 31
Orlova T.S. (см. Nazarov A.A.) 1 31
Podrezov Yu.M. Nanocrystalline structure formation under severe plastic deformation and its influence on mechanical properties..... 1 11
Romanov A.E. (см. Nazarov A.A.) 1 31

ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ» ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ НА 2006 ГОД

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

Тематика журнала

– Электронные и кинетические свойства твердых тел.
– Физика магнитных явлений.
– Фазовые переходы.
– Спектроскопия твердых тел.
– Физика прочности и пластичности.
– Физическое материаловедение.
– Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
– Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

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

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

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

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 7-й или 97-й версий шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А-4.

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

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

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

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

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

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

– классификационный индекс по системе PACS;

– инициалы и фамилии авторов;

– название статьи;

– полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

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

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятыми следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «exp», а не как «e» в степени.

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

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском и английском языках (на отдельных страницах).

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

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

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

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

V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

7. Подрисуночные подписи так же, как и аннотации, представляются на двух языках.

8. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

– полные имя, отчество и фамилия авторов;

– служебные и домашние адреса и телефоны авторов;

– E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Аннотации каждого выпуска ФТВД на русском и английском языках размещаются соответствующими фирмами в Internet, что делает журнал доступным для англоязычных специалистов.

ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2006 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:

– для физических лиц	на 3 месяца – 20
	на 6 месяцев – 40
	на 12 месяцев – 80
– для юридических лиц	на 3 месяца – 40
	на 6 месяцев – 80
	на 12 месяцев – 160

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

Адрес редакции журнала:

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (0622) 55–42–02.