

## АКУСТИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНАТОВ НАТРИЯ

*В.Н. Беломестных, д.ф.-м.н., проф., Э.Г. Соболева, к.ф.-м.н., доц.*

*Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского*

*Томского политехнического университета*

*652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451) 6-44-32*

*E-mail: sobolevaeno@mail.ru*

Изоморфные хлорат и бромат натрия обладают 100 % - й способностью растворяться друг в друге в твердом состоянии – то есть образовывать непрерывный ряд твердых растворов замещения. Изучение свойств таких смешанных кристаллов безусловно интересно, поскольку позволяет добиваться необходимого результата за счет изменения химического состава.

Дисперсия оптического вращения смешанного кристалла хлорат натрия - бромат натрия изучалась в [1]. Измерены кривые вращательной способности в области (2536 – 5790) Å чистых кристаллов NaClO<sub>3</sub> и NaBrO<sub>3</sub> и смешанного кристалла NaClO<sub>3</sub>/NaBrO<sub>3</sub> (81,7 % / 18,3 вес. %). Значения вращательной способности для NaClO<sub>3</sub> положительные и уменьшаются с ростом длины волны; для NaBrO<sub>3</sub> вращательные способности отрицательные и возрастают с ростом длины волны. Кривая вращательной способности смешанного кристалла аналогична соответствующей кривой для NaClO<sub>3</sub>, но менее интенсивна.

Рентгенографическое исследование влияния размерного фактора на кристаллический твердый раствор галогенатов натрия проведено в [2]. Изучался твердый раствор состава Na(ClO<sub>3</sub>)<sub>0,7</sub>(BrO<sub>3</sub>)<sub>0,3</sub>, полученный из водного раствора. Параметр кубической решетки: a = 6,330 Å, z = 4, формульная группа P<sub>2,3</sub>. Позиционные параметры галогена (Cl и Br заселяют одну позицию) заметно отличаются от рассчитанных по правилу Вегарда величин: позиционные параметры экспериментальные 0,4101, позиционные параметры вычисленные 0,4148. Позиционные параметры Na и O близки рассчитанным. Эллипсоиды термических колебаний Na и O в твердом растворе имеют большие объемы, чем для NaClO<sub>3</sub> и NaBrO<sub>3</sub>, что в значительной степени связано с различиями в размерах атомов Cl и Br. Величины искажений в твердом растворе галогенатов натрия менее заметны, чем в твердых растворах простых структур галогенидов натрия (NaCl - NaBr).

Внутренние оптические моды для смешанных кристаллов NaClO<sub>3</sub>/NaBrO<sub>3</sub> изучались в [3]. Исследована концентрационная зависимость спектров комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного отражения (ИК - отражения) при почти нормальном падении для кристаллов NaClO<sub>3</sub>/NaBrO<sub>3</sub>. Спектры КР изучались для монокристаллов и порошкообразных образцов, а ИК - спектры отражения – для монокристаллов. В спектрах КР монокристаллов проведены поляризационные измерения. Исследован характер изменения частот внутренних колебаний иона BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> в области колебаний ν<sub>1</sub> – ν<sub>3</sub> 790 – 830 см<sup>-1</sup>. При малом содержании BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> в матрице NaClO<sub>3</sub> имеет место совпадение колебаний ν<sub>1</sub> - ν<sub>3</sub>. Изучение концентрационной зависимости позволило разделить колебания ν<sub>1</sub> (LO), ν<sub>1</sub> (TO), ν<sub>3a</sub>, ν<sub>3b</sub>. Величина расщеплений для колебания ν<sub>1</sub> составляет ~ 1 см<sup>-1</sup>. На рис. 1 представлены концентрационные изменения одного из диапазонов частот спектра КР для монокристалла NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, полученных в этой работе.

Спектры КР галогенат - ионов, находящихся в твердых растворах в решетках хлората и бромата натрия, изучались в [4]. Были измерены спектры КР ионов XO<sub>3</sub><sup>-</sup> (X = Cl, Br, I) в решетках NaXO<sub>3</sub> при комнатной температуре и при 80 К, а также в водных растворах. Проведено отнесение наблюдаемых частот. Найдено, что во всех случаях, кроме IO<sub>3</sub><sup>-</sup> в NaClO<sub>3</sub>, линии в твердых растворах уже, чем в водных растворах, то есть наблюдается типичный спектр кристалла. IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, напротив, дает спектр, аналогичный спектру раствора с очень слабыми и широкими линиями. Сходство полученных спектров со спектрами водных растворов свидетельствует об образовании ионами XO<sub>3</sub><sup>-</sup> твердых растворов замещения в решетке NaXO<sub>3</sub>. Чужие ионы занимают положение симметрии C<sub>3</sub>. Результаты низкотемпературных измерений подтверждают отнесение спектров при комнатной температуре.

Оптическую активность кристаллов хлората и бромата натрия изучали Нидермайер и Шленк [5]. Кристаллы хлората и бромата натрия изоморфны, но каждая из солей кристаллизуется в энантиоморфной и оптически активной форме, которые дают кривые оптического вращения с противоположным знаком. Отмечается, что пересыщенные растворы хлората натрия в присутствии кристалла

одной из энантиоморфной форм бромата натрия вызывают рост кристаллов с противоположным знаком вращения. Измерена дисперсия оптического вращения смешанных кристаллов, содержащих до 14 мол. % бромата натрия в области 265 - 578 нм.

Колебательное взаимодействие в хлорате натрия и бромате натрия с использованием кристаллов со смешанными анионами изучали Стерзель и Кнолль [6]. Получены смешанные кристаллы  $\text{NaClO}_3 - \text{NaBrO}_3$  различного состава, дана их рентгенографическая характеристика и прослежено изменение постоянной решетки в зависимости от состава (рис. 2). Измерены ИК - спектры поглощения чистых и смешанных кристаллов при комнатной температуре и  $-196^\circ\text{C}$  в вазелиновом масле. Характеристические частоты имеют значения (в  $\text{cm}^{-1}$ , для  $-196^\circ\text{C}$ ):  $\text{ClO}_3^-$  в  $\text{NaClO}_3$   $\nu_1$  935,0 (929,0);  $\nu_2$  620,0;  $\nu_3$  988,0 и 973,0;  $\nu_4$  482,4;  $\text{ClO}_3^-$  в  $\text{NaBrO}_3$  (5 : 95 %)  $\nu_1$  936,4 и 927,6;  $\nu_2$  610,8;  $\nu_3$  966,0, 961,7, 953,4;  $\nu_4$  480,2;  $\text{BrO}_3^-$  в  $\text{NaBrO}_3$   $\nu_1$  822,8;  $\nu_2$  444,6;  $\nu_3$  810,6, 797,6, 793,0;  $\nu_4$  368,8;  $\text{BrO}_3^-$  в  $\text{NaClO}_3$   $\nu_1$  822,5;  $\nu_2$  454,4;  $\nu_3$  814,4 и 800,0;  $\nu_4$  366,8. Сравнение частот  $\text{ClO}_3^-$  в чистом  $\text{NaClO}_3$  и в  $\text{NaBrO}_3$  как в основном кристалле свидетельствует о наличии заметных межмолекулярных взаимодействий в  $\text{NaClO}_3$ .

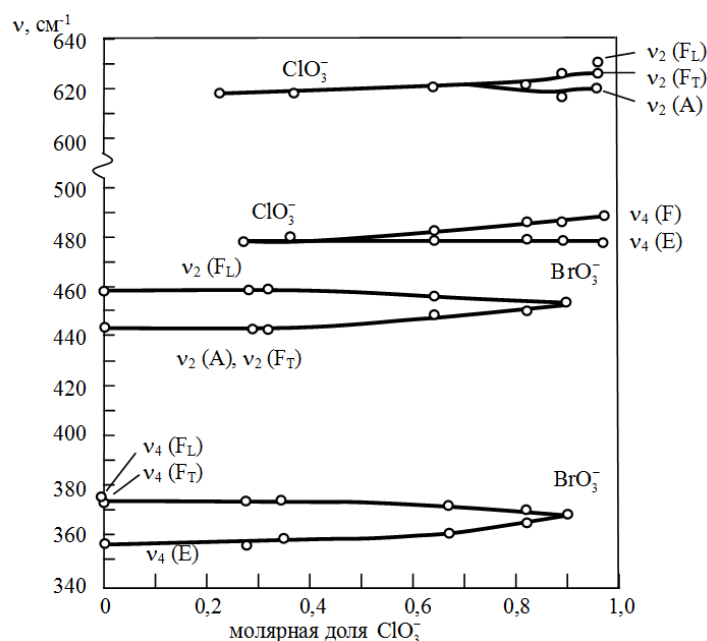


Рис. 1. Частоты комбинационного рассеяния  $\text{ClO}_3^-$   $\text{BrO}_3^-$   $\nu_2 - \nu_4$  диапазона как функции концентрации  $\text{ClO}_3^-$  для смешанных монокристаллов  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$  [3]

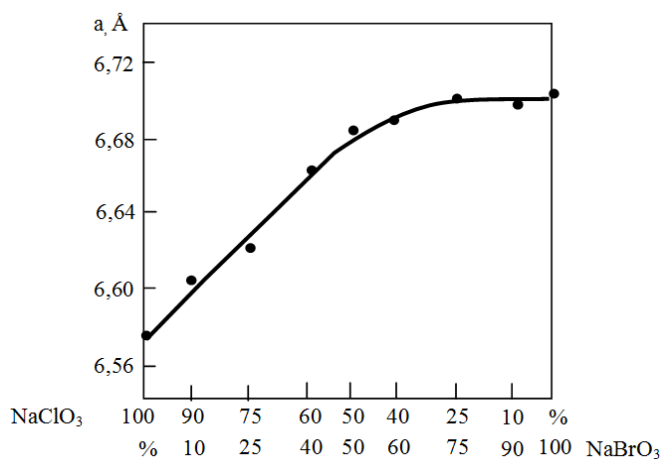


Рис. 2. Постоянная решетки кристаллов твердых растворов  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$  [6]

Сглаженные значения плотности, скоростей распространения упругих волн в трех кристаллографических направлениях, постоянные упругости  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  монокристаллов твердых растворов  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$  приведены в табл. 1. Здесь же указаны фактор упругой анизотропии  $A = 2c_{44} / c_{11} - c_{12}$  и соотношение Коши  $\Delta = c_{12} / c_{44}$  (в случае упругой изотропии  $A = 1$ , а при  $\Delta = 1$  все силы межионного взаимодействия в кристалле должны быть центральными). Как видим, в смешанных кристаллах хлората и бромата натрия  $v_{L[100]} > v_{L[110]} > v_{L[111]}$ ,  $v_{\tau[100]} < v_{\tau[111]} < v_{\tau[110]}$ , что при  $A < 1$  характерно для трехкомпонентных твердых растворов бинарных соединений со структурой решетки типа NaCl [7]. Для исследованных монокристаллов твердых растворов имеют место такие же соотношения между модулями Юнга и сдвига кристаллографических направлениях  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ , как и для чистых компонентов, а именно:  $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  и  $G_{100} < G_{111} < G_{110}$ . Постоянная упругости  $c_{11}$  и модуль Юнга  $E_{100}$  с изменением состава твердого раствора меняются по кривым с незначительной отрицательной неаддитивностью, тогда как  $c_{12}(x)$ ,  $c_{44}(x)$ ,  $G_{100}(x)$  – линейны. Величина наибольшего отклонения  $c_{11}$  и  $E_{100}$  от их аддитивного изменения с составом приходится приблизительно на эквимольный состав твердого раствора.

Таблица 1

Плотность, скорости звука, постоянные упругости, фактор упругой анизотропии и соотношение Коши монокристаллов твердых растворов  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$  [8]

x	$\rho$ $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	направление распространения						$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	A	$\Delta$
		$\langle 100 \rangle$		$\langle 110 \rangle$		$\langle 111 \rangle$						
		$v_L$	$v_t$	$v_L$	$v_t$	$v_L$	$v_t$					
		$10^3$ м/с						ГПа				
1,0	2,49	4,45	2,18	4,19	2,65	4,10	2,50	49,4	14,4	11,8	0,674	1,22
0,8	2,66	4,34	2,16	4,11	2,58	4,03	2,45	50,2	14,9	12,4	0,703	1,20
0,6	2,83	4,25	2,15	4,05	2,50	3,98	2,40	51,1	15,5	13,1	0,736	1,18
0,4	3,00	4,18	2,14	4,00	2,45	3,94	2,36	52,4	16,2	13,8	0,762	1,17
0,2	3,17	4,14	2,13	3,97	2,42	3,91	2,34	54,2	16,8	14,4	0,770	1,17
0,0	3,34	4,09	2,13	3,93	2,40	3,88	2,31	55,8	17,4	15,1	0,786	1,15

На рис. 3 представлены экспериментальные (точки) и теоретические (кривая) отклонения постоянной упругости  $c_{11}$  монокристаллов твердых растворов системы  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$  от ее аддитивных значений. Между теорией и экспериментом наблюдается вполне приемлемое согласие. Следовательно, теоретические подходы, развитые в [9] для трехкомпонентных твердых растворов в части их упругих свойств сохраняют свою значимость и для многокомпонентных смешанных систем.

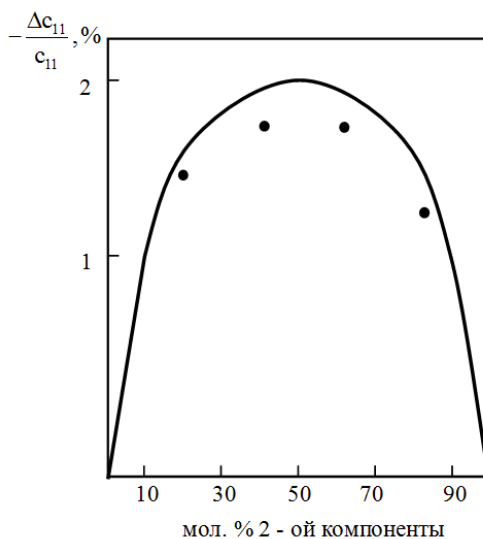


Рис. 3. Отклонение постоянной  $c_{11}$  от аддитивного значения в зависимости от состава твердого раствора  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$  [8]

Таким образом, акустические и упругие свойства смешанных кристаллов многокомпонентной системы  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$  с ионно-ковалентной химической связью в зависимости от состава сохраняют закономерности, установленные ранее для кристаллов твердых растворов галогенидов щелочных металлов с фактором упругой анизотропии  $A < 1$  и структурой решетки типа NaCl. Теория множественного рассеяния [9], развитая для кристаллов твердых растворов с чисто ионной связью, применима и для кристаллов твердых растворов соединений со смешанной химической связью.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-98014/14 p\_сибирь\_a на проведение фундаментальных научных исследований.**

Литература.

1. Chandrasekhar S., Madhava M. S. Optical rotatory dispersion of a mixed crystal of sodium chlorate – sodium bromate. // Mater. Res. Bull. 1969. V. 4. №8. P. 489 – 493.
2. Raja C. S., Mohanlal S. K., Chandrasekaran K. S. An X – ray diffraction study of the size effect on a crystalline solid solution of sodium halates. // Z. Kristallogr. 1984. V. 166. №1 – 2. P. 121 – 127.
3. Nichols H. F., Frech R. The internal optic modes of  $\text{NaClO}_3 / \text{NaBrO}_3$  mixed crystals. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. №2. P. 1016 – 1023.
4. Fornari B., Mattei G., Mattioli L., Pagannone M. Raman spectra of halate ions as solid solutions in sodium chlorate and sodium bromate lattices. // J. Raman Spectrosc. 1978. V. 7. №2. P. 67 – 70.
5. Niedermaier T., Schlenk W. Zur optischen Aktivität der Natriumchlorat - und Natriumbromat - Kristall. // Chem. Ber. 1972. V. 105. №10. S. 3470 – 3478.
6. Sterzel W., Knöll U. Untersuchung der Schwingungskopplung in Natriumchlorat und Natriumbromat mit Hilfe der Anionen – Mischkristalle. // Z. anorg. Und allg. Chem. 1973. V. 399. №1. S. 25 – 33.
7. Ramachandran G. N., Wooster W. A. Determination of elastic constants of crystals from diffuse reflexions of X - rays. II. Application to some cubic crystals. // Acta Crystallogr. 1951. V. 4. P. 431 – 440.
8. Беломестных В. Н., Соболева Э. Г., Теслева Е. П. Акустические и упругие свойства смешанных кристаллов системы  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$  // Фундаментальное и прикладное материаловедение: Труды международной школы – конференции, г. Барнаул: Изд. АлгТУ Проблемы современного материаловедения 19 – 22 сентября, 2007 г. Т. 3 - с. 119 – 123.
9. Hearmon R. F. S. The elastic constants of piezoelectric crystals. // British J. Appl. Phys. 1952. V. 3. P. 120 – 124.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ КРУПНЫХ ПОКОВОК ИЗ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МАРКИ ST52,3N ПРИ ОБРАБОТКЕ ДАВЛЕНИЕМ

*Д.В. Валуев, к.т.н., доцент*

*Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского  
Томского политехнического университета*

*652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451)-6-22-48*

*E-mail: valuevden@rambler.ru*

Главными факторами, определяющими конструктивную прочность изделий из сталей, являются: тип дефектной субструктуры, морфология основных фазовых составляющих, морфология и кристаллохимическая природа выделений вторичных фаз, величина внутренних дальнедействующих напряжений. Именно они во многом определяют склонность к растрескиванию заготовок и готовой продукции при горячей ковке [1].

В настоящей работе проводились сравнительные электронно-микроскопические исследования тонкой структуры стали St52,3N (германский аналог стали 17Г1С) из кондиционной (состояние I) и растрескавшейся после окончания технологических операций (состояние II), покровок на просвечивающем микроскопе УЭМВ-125К в светлом и темном поле. Определялись тип дислокационной субструктуры в ферритных зернах и ферритных прослойках перлита, строение перлитных колоний, форма, размеры, расположение и состав частиц вторичных фаз, уровень внутренних дальнедействующих напряжений.

Предварительный анализ механических свойств [2] показал, что, если прочностные показатели обоих состояний стали находятся на одинаковом уровне, то состояние II характеризуется пониженной пластичностью. На изломах, образующихся при испытании на ударную вязкость, в этом состоянии наблюдаются значительные участки хрупкого разрушения. Стандартные металлографические исследования позволили установить [2], что в обоих состояниях сталь является феррито-перлитным