


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



Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 20
3 2010

Содержание

<i>ЖУРАВЛЕВ А.В., КРЫГИН И.М.</i> Энергетические спектры линейных спиновых цепочек с магнитодипольным взаимодействием	7
<i>ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ЖИХАРЕВ И.В., ГОРБЕНКО Е.Е., КУЗОВОЙ Н.В.</i> Отклонения от соотношения Коши в легких кристаллах инертных газов при больших давлениях	19
<i>БУТЬКО В.Г.</i> Изменения электронной структуры VN-нанотрубки типа «зигзаг» (12, 0) при инкапсулировании ее калием	32
<i>БАШЕВ В.Ф., РЯБЦЕВ С.И., ДОЦЕНКО Ф.Ф., СЕРГЕЕВ Г.А., КУШНЕРЕВ А.И., ГУСЕВИК П.С.</i> Структура и магнитные свойства жидкозакаленных сплавов систем марганец–диамагнитный элемент	37
<i>ТОДРИС Б.М., ДВОРНИКОВ Е.А., ВАРЮХИН Д.В., ВАЛЬКОВ В.И.</i> Особенности намагничивания спиральной структуры в MnCoSi под давлением	49

<i>ТЯГУР Ю.И., ТЯГУР И.Ю.</i> Исследования зависимостей электрического сопротивления от давления вблизи фазового перехода в сегнетоэлектрических кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	56
<i>САЕНКО С.Ю.</i> Влияние характеристик передающей порошковой среды на процесс электроконсолидации	70
<i>КОСИНСКИЙ В.В.</i> Математическое обоснование способа повышения эффективности гидростатических установок в процессах обработки под высоким давлением различных материалов с применением суспензий и паст	82
<i>КУЛАГИН Р.Ю.</i> Особенности разработки технологии винтовой экструзии	93
<i>СТОЛЯРОВ В.В.</i> Трибологическое поведение наноструктурных и крупнозернистых металлических материалов	101
<i>БЕЛОШЕНКО В.А., ВАРЮХИН В.Н., ДМИТРЕНКО В.Ю., НЕПОЧАТЫХ Ю.И., ЧЕРКАСОВ А.Н.</i> Волокнистые Cu-Fe-композиты, полученные методом пакетной гидроэкструзии: структура, механические и резистивные свойства	110
<i>КРАЛЮК М.А., ПАШИНСКАЯ Е.Г., МЫШЛЯЕВ М.М., ТИЩЕНКО И.И.</i> Формирование физико-механических свойств меди в условиях деформации волочением, совмещенной с кручением, при изменении направления вращения на противоположное	120
<i>АЛЕКСЕЕВ А.Д., УЛЬЯНОВА Е.В., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., ИВАЩУК Л.И., ЗИМИНА С.В.</i> Применение методов комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения	126
<i>КАЛУГИНА Н.А.</i> Взаимное влияние диффузии и фильтрации в процессе истечения метана из угольного массива	140
<i>АЛЕКСЕЕВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ А.Н., ТРОИЦКИЙ Г.А., ДОНЧУК А.В.</i> Температурная зависимость диффузионных процессов в пористых средах: подвижность метана в углях	150
Академику Виктору Григорьевичу Баряхтару – 80 лет!	157

Contents

<i>ZHURAVLEV A.V., KRYGIN I.M.</i> Energy spectra of a linear spin chains with dipole-dipole interaction	7
<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., ZHIKHAREV I.V., GORBENKO Ie.Ie., KUZOVOY N.V.</i> Deviation from Cauchy relation in light inert-gas crystals under high pressures	19
<i>BOUTKO V.G.</i> The electronic structure modification of «zigzag» type (12, 0) boron nitride nanotube doped with potassium	32
<i>BASHEV V.F., RYABTSEV S.I., DOTSENKO F.F., SERGEEV G.A., KUSHNERYOV A.I., GUSEVIK P.S.</i> Structure and magnetic properties of manganese–diamagnetic elements alloy system quenched from liquid state	37
<i>TODRIS B.M., DVORNIKOV E.A., VARYUKHIN D.V., VALKOV V.I.</i> Peculiarities of MnCoSi spiral structure magnetization under pressure	49

<i>TYAGUR Yu.I., TYAGUR I.Yu.</i> Investigation of pressure dependences of electrical resistance near phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals	56
<i>SAYENKO S.Yu.</i> Influence of transmitting powder medium characteristics on electroconsolidation process	70
<i>KOSINSKY V.V.</i> Mathematical proof of the method of increasing the efficiency of hydrostatic plants during high-pressure processing of materials by using suspensions and pastes	82
<i>KULAGIN R.Yu.</i> Special features of the twist extrusion technology designing	93
<i>STOLYAROV V.V.</i> Tribological behavior of nanostructured and ultrafine-grained metallic materials	101
<i>BELOSHENKO V.A., VARYUKHIN V.N., DMITRENKO V.Yu., NEPOCHATYKH Yu.I., CHERKASOV A.N.</i> Fibrous Cu–Fe composites produced by packet hydroextrusion: structure, mechanical and resistive properties	110
<i>KRALYUK M.A., PASHINSKAYA E.G., MYSHLYAEV M.M., TISHCHENKO I.I.</i> Formation of physical and mechanical properties of copper under deformation by drawing combined with torsion with rotation direction change	120
<i>ALEXEEV A.D., ULYANOVA E.V., TRACHEVSKY V.V., IVASCHUK L.I., ZYMINA S.V.</i> Application of nuclear magnetic resonance and Raman scattering methods for studying genesis of natural carbon nanomaterials structure	126
<i>KALUGINA N.A.</i> Mutual effect of diffusion and filtering during methane emanation from coal mass	140
<i>ALEXEEV A.D., VASILENKO T.A., KIRILLOV A.K., MOLCHANOV A.N., TROITSKY G.A., DONCHUK A.V.</i> Temperature dependence of the diffusion processes in porous media: the mobility of methane of fossil coals	150
Victor Grigorievich Baryachtar celebrates his 80-ieth anniversary	157

Зміст

<i>ЖУРАВЛЬОВ О.В., КРИГІН І.М.</i> Енергетичні спектри лінійних спінових ланцюжків з магніtodипольною взаємодією	7
<i>ТРОЙЦЬКА О.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ЖИХАРЄВ І.В., ГОРБЕНКО Є.Є., КУЗОВИЙ М.В.</i> Відхилення від співвідношення Коші в легких кристалах інертних газів під впливом великих тисків	19
<i>БУТЬКО В.Г.</i> Змінення електронної структури BN-нанотрубки типу «зигзаг» (12, 0) при інкапсулюванні її калієм	32
<i>БАШЕВ В.Ф., РЯБЦЕВ С.І., ДОЦЕНКО Ф.Ф., СЕРГЕЄВ Г.О., КУШНЕРЬОВ О.І., ГУСЕВИК П.С.</i> Структура та магнітні властивості загартованих з рідкого стану сплавів систем марганець–діамагнітний елемент	37
<i>ТОДРИС Б.М., ДВОРНИКОВ Є.О., ВАРЮХІН Д.В., ВАЛЬКОВ В.І.</i> Особливості намагнічування спіральної структури у MnCoSi під тиском	49

<i>ТЯГУР Ю.І., ТЯГУР І.Ю.</i> Тискові дослідження електричного опору сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_6\text{S}_6$ біля фазового переходу	56
<i>САЄНКО С.Ю.</i> Вплив характеристик передавального порошкового середовища на процес електроконсолідації	70
<i>КОСІНСЬКИЙ В.В.</i> Математичне обґрунтування способу підвищення ефективності гідростатичних установок в процесах обробки під високим тиском різних матеріалів з використанням суспензій та паст	82
<i>КУЛАГІН Р.Ю.</i> Особливості розробки технології гвинтової екструзії	93
<i>СТОЛЯРОВ В.В.</i> Трибологічна поведінка наноструктурних та крупнозернистих металевих матеріалів	101
<i>БІЛОШЕНКО В.О., ВАРЮХІН В.М., ДМИТРЕНКО В.Ю., НЕПОЧАТИХ Ю.І., ЧЕРКАСОВ А.М.</i> Волокнисті Cu-Fe-композити, отримані методом пакетної гідроекструзії: структура, механічні та резистивні властивості	110
<i>КРАЛЮК М.О., ПАШИНСЬКА О.Г., МИШЛЯЄВ М.М., ТИЩЕНКО І.І.</i> Формування фізико-механічних властивостей міді в умовах деформації волочінням, суміщеної з крутінням, зі зміною напрямку обертання на протилежний	120
<i>АЛЕКСЄЄВ А.Д., УЛЬЯНОВА К.В., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., ІВАЩУК Л.І., ЗИМІНА С.В.</i> Застосування методів комбінаційного розсіяння та ядерного магнітного резонансу для дослідження генезису структури вуглецевих наноматеріалів природного походження ..	126
<i>КАЛУГІНА Н.О.</i> Взаємний вплив дифузії і фільтрації в процесі витікання метану з вугільного масиву	140
<i>АЛЕКСЄЄВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КІРІЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ О.М., ТРОЙЦЬКИЙ Г.А., ДОНЧУК А.В.</i> Температурна залежність дифузійних процесів у поруватих середовищах: рухливність метану у вугіллях	150
Академіку Віктору Григоровичу Бар'яхтару – 80 років!	157

PACS: 75.10.Jm, 75.30.Gw, 75.40.Mg

А.В. Журавлев, И.М. Крыгин

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ЛИНЕЙНЫХ СПИНОВЫХ ЦЕПОЧЕК С МАГНИТОДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: zhuravlev@kinetic.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 12 марта 2010 года

Исследовано влияние магнитного диполь-дипольного взаимодействия (МДДВ) на эволюцию системы энергетических уровней, имеющую общие особенности для всех основных типов анизотропии обменных взаимодействий: изотропной, планарной и предельно анизотропной (изинговской) линейных цепочек спинов $S = 1/2$. В планарном случае обнаружена высокая чувствительность к взаимодействиям следующих за ближайшими и более отдаленными соседями, в отличие от изотропной и изинговской систем. Получены критические значения коэффициента магнитодипольного взаимодействия, при которых происходит переход из состояния с нулевым в состояние с максимальным усредненным значением спинового момента (переход низкий спин–высокий спин) для каждого из исследованных типов анизотропии. Показано, что величина расщепления уровней линейно связана с напряженностью магнитного поля и не зависит ни от диполь-дипольного взаимодействия, ни от типа анизотропии спиновой цепочки.

Ключевые слова: $S = 1/2$ спиновая цепочка, основное состояние, анизотропия, точная диагонализация

1. Введение

Одномерные системы, которые исследуются более 70 лет [1], до сих пор позволяют обнаруживать новые фундаментальные свойства и эффекты. Радикальное отличие свойств цепочек с цело- и нецелочисленным спином установил Ф.Д.М. Халдейн [2,3]. Щель, разделяющая основное и возбужденные состояния (щель Халдейна), конечна для однородных бесконечных цепочек с целочисленным спином и отсутствует в случае нецелочисленного. Для последних реализуется специфическое состояние, когда в отсутствие дальнего порядка в бесконечной однородной одномерной $S = 1/2$ системе магнитная корреляционная длина оказывается бесконечной. Температура абсолютного нуля является изолированной критической точкой такой системы [4,5]. Для однородной цепи спинов $S = 1$ щель при основном состоянии пропорциональна константе обменного взаимодействия, а длина спин-спиновой корреляции оказывается око-

ло семи межспиновых расстояний. Халдейновская щель наблюдалась экспериментально в ряде металлоорганических и оксидных соединений с $S = 1$ [4,6–10]. Цепочки с целочисленным спином устойчивы к возмущениям (внешним воздействиям [11], примесям [4,12] и нарушениям однородности расположения магнитных ионов [13,14]), с нецелочисленным – неустойчивы.

Магнитное диполь-дипольное взаимодействие в теоретических исследованиях чаще всего не учитывается либо учитывается в виде поправок в обменном приближении. Тем не менее МДДВ в системах, находящихся вблизи индуцированного давлением перехода между состояниями с ферро- и антиферромагнитными порядками, может не только быть соизмеримым с обменным взаимодействием, но и превышать его [15,16]. Учет магнитодипольного взаимодействия актуален также для магнитных систем переменного состава [17,18], в которых наблюдается изменение знака обменного интеграла.

Точные численные методы исследования основного состояния и спектра возбуждений ограниченных спиновых цепочек до настоящего времени используются для подтверждения точности или надежности теоретических моделей [6,19–21]. Исследования с применением точной (прямой) диагонализации обладают универсальностью по отношению к виду учитываемых взаимодействий и соотношению их констант.

В предыдущей работе [22] показано, что под воздействием МДДВ энергетический спектр цепочки N ионов трансформируется для всех рассмотренных типов линейной спиновой цепочки (для изотропного, изинговского и двух промежуточных случаев). При этом полный интервал энергий спектра растет, а энергия уровня с максимальной усредненной проекцией спина на ось OZ уменьшается быстрее, чем для прочих уровней. При значениях соотношения констант обменного и диполь-дипольного взаимодействий, превышающих некоторую критическую величину, основное состояние цепочки реализуется на уровне с максимальной средней проекцией спина, т.е. происходит переход низкий спин–высокий спин. В узкой окрестности критического значения МДДВ наблюдаются чрезвычайно резкие изменения температурных зависимостей усредненной проекции спина цепочки: от двухэтапного падения выше критической точки до формирования максимума с резким ростом и плавным падением ниже нее [22].

Целью данной работы является исследование изменений энергетических спектров цепочки $S = 1/2$ под воздействием диполь-дипольного взаимодействия и магнитного поля. Изучены цепочки с четным числом ионов от 4 до 12 трех типов обменных спин-спиновых взаимодействий (ОССВ): изинговского, изотропного и планарного. Исследование проведено в рамках точной диагонализации спинового гамильтониана.

2. Энергетический спектр линейной цепочки с МДДВ

Возмущение, действующее на ионы цепочки с эффективным спином $1/2$, описывается гамильтонианом

$$\hat{H} = \sum_i^{N-r} \left(\sum_r^{r_{\text{fin}}} \hat{\mathbf{S}}^{(i)} \mathbf{J}^{(r)} \hat{\mathbf{S}}^{(i+r)} + \hat{\mathbf{H}}_{\text{MDDI}}^{(i)} + g\mu_B H \hat{\mathbf{S}}^{(i)} \right), \quad (1)$$

где первый член описывает обменное взаимодействие, второй – МДДВ, третий – взаимодействие с магнитным полем; N – число спинов (четное); $\hat{\mathbf{S}}$ – спиновый оператор; \mathbf{J} – тензор обменного взаимодействия, $J_{xx} = J_{yy} = J_{\perp}$, $J_{zz} = J_{\parallel}$; $J_{jk} = 0$ для $j \neq k$; g – фактор спектроскопического расщепления; μ_B – магнетон Бора; H – магнитное поле, направленное вдоль оси OZ . Суммирование проводится по ионам i цепи и по связям r данного иона i . Обменное взаимодействие $\mathbf{J}^{(r)}$ обрывается на ионе r_{fin} (в работе $r_{\text{fin}} = 1, 2$). Введем обозначение $J = J_{\parallel}$ для ОССВ ближайших соседей изотропной и изинговской систем и $J = J_{\perp}$ – для планарной. Гамильтониан магнитодипольного взаимодействия

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{MDDI}}^{(i)} = D \sum_l^{N-1} \frac{1}{l^3} \left(\hat{\mathbf{S}}^{(i)} \hat{\mathbf{S}}^{(i+l)} - 3 \left(\mathbf{e}_i \hat{\mathbf{S}}^{(i)} \right) \left(\mathbf{e}_{i+l} \hat{\mathbf{S}}^{(i+l)} \right) \right), \quad (2)$$

где \mathbf{e}_i , \mathbf{e}_{i+l} – единичные векторы направления диполь-дипольной связи; r_0 – расстояние между ближайшими ионами; суммирование по связям l иона i . Суммирование в (2) проводится по всем связям в цепочке. В линейной цепочке тензор магнитного диполь-дипольного взаимодействия сводится к скалярной постоянной. Константа МДДВ и приведенное магнитное поле

$$D = \frac{g^2 \mu_B^2}{r_0^3}, \quad h = g\mu_B H \quad (3)$$

рассматриваются в работе как параметры.

Исследуемое изменение соотношения констант обменного и диполь-дипольного взаимодействий подразумевает магнитную систему, находящуюся под воздействием гидростатического давления или изменяющейся концентрации примеси. С учетом более сильного изменения обменного интеграла следовало бы в качестве единицы масштабирования выбрать коэффициент МДДВ. При этом случай пренебрежимо малых диполь-дипольных взаимодействий соответствовал бы бесконечно большому отношению J/D , что неудобно для графического представления данных. Так, в работе все результаты приведены в виде, нормированном на константу ОССВ ближайших соседей J .

Расчет 2^N собственных значений матрицы возмущения E_{γ} (энергетический спектр) [22] и $2^N \times 2^N$ набора собственных векторов с компонентами $p_{\gamma k}$, квадраты которых $P_{\gamma k}$ описывают вероятность заполнения данного уровня γ спиновой конфигурацией k , проведен при учете ОССВ ближайших, следующих за ними (вторых) и третьих соседей. МДДВ учитывается по всей цепочке. По соотношению констант спин-спинового взаимодействия $J_{\perp}:J_{\parallel}$ изучены случаи 1:1 (изотропная система); 0:1 (предельно анизотропный, изинговский случай); 1:0 (планарная система). Константы обменного взаимодействия для первой, второй и третьей координационных сфер:

$J_{ii}^{(1)} : J_{ii}^{(2)} : J_{ii}^{(3)} = 1 : (-0.5) : 0.25$ ($i = x, y, z$). Знаки обменных интегралов $J_{ii}^{(2)}$ и $J_{ii}^{(3)}$ выбраны таким образом, чтобы усилить антиферромагнитный характер спин-спинового взаимодействия. Взаимодействие 2-й и 3-й координационных сфер выбрано заведомо большим, чтобы подчеркнуть эффекты влияния дальних соседей при их наличии. Плавное изменение характеристик одномерной магнитной системы при вариации коэффициентов всех взаимодействий позволяет получить полное представление о характере эволюции даже при грубых изменениях варьируемых констант. Диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов, расположенных вдоль одной линии, имеет ферромагнитный характер, из-за чего изучаемый в работе объект является системой с конкурирующими взаимодействиями, как, например, альтернированные цепочки с параметром альтернирования более единицы [23].

Смешанные волновые функции линейной цепочки являются в общем случае комбинацией некоторых из 2^N «чистых» волновых функций, соответствующих спиновым конфигурациям. Единственным исключением является состояние с максимальным значением модуля проекции спинового момента цепочки на ось OZ $\langle S_z \rangle$. Данному состоянию соответствуют 2 совпадающих собственных значения, каждому из которых соответствуют «чистые» волновые функции для последовательностей однонаправленных спинов ($\langle S_z \rangle = \pm N/2$ и максимально). В противоположность этому уровни с $0 \leq |\langle S_z \rangle| < N/2$ могут быть заполнены «чистыми» волновыми функциями только в изинговском случае. При появлении ОССВ в базисной плоскости каждая смешанная волновая функция является линейной комбинацией более чем двух «чистых». Так, для $N = 4$ и $\langle S_z \rangle = 0$ уровни заполняются 6 последовательностями спинов «+ - + -», «+ + - -», «+ - - +» и противоположного знака, с различным удельным их весом $P_{\gamma k}$ на разных уровнях. Состояние с максимальными коэффициентами вхождения «антиферромагнитных» конфигураций имеет минимальную энергию и соответствует основному состоянию системы. Уровни, на которых со значительным удельным весом $P_{\gamma k}$ представлены спиновые конфигурации типа «ферромагнитных доменов» (например, «+ + + - -», $N = 6$), обладают большей энергией, чем те, на которых преобладают «антиферромагнитные» последовательности. При учете ОССВ не только ближайших ($l = 1$), но и следующих соседей ($l = 2$), и далее верхний уровень с $\langle S_z \rangle = 0$ оказывается даже выше уровня с максимальным спином.

При изменении длины спиновой цепочки от 4 до 12 ионов без МДДВ происходит плавная эволюция ряда уровней энергии: нижнего с $\langle S_z \rangle = 0$ (E_0), первого возбужденного с $|\langle S_z \rangle| = 1$ (E_1), с максимальным $|\langle S_z \rangle|$ и других (рис. 1). Экстраполяция энергии нижнего и первого возбужденного уровней к $N \rightarrow \infty$ дает хорошо известный результат [3,24] – нулевую щель спектра для всех исследованных в работе типов обменной анизотропии. При увеличении числа

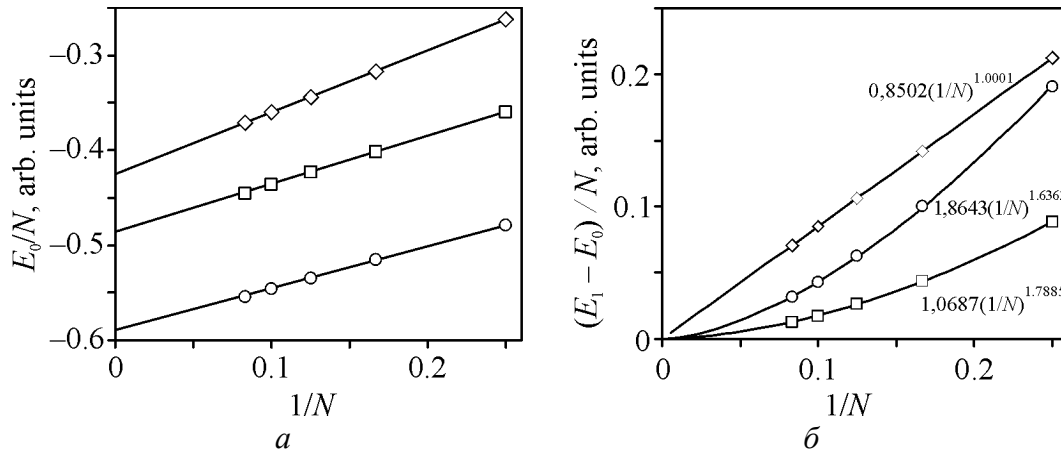


Рис. 1. Энергия нижнего уровня E_0 с $\langle S_z \rangle = 0$ (а) и величина энергетической щели между первым возбужденным E_1 и основным E_0 уровнями (б): \diamond – предельно анизотропная ($J_{\perp} = 0$), \circ – изотропная ($J_{\perp} = J_{\parallel}$) и \square – планарная ($J_{\parallel} = 0$) системы 4–12 спинов при учете взаимодействия вплоть до третьих соседей ($l = 3$)

ионов в цепи с изотропным ОССВ энергия уровней описывается в основном зависимостью $1/N$ с небольшой составляющей $\sim 1/N^2$ (см. работу [24] и цитируемую в ней литературу) (рис. 1). Зависимости рис. 1,а в реальном масштабе выглядят прямыми, однако точная подгонка показывает полиномиальную зависимость с быстрым падением коэффициентов ряда.

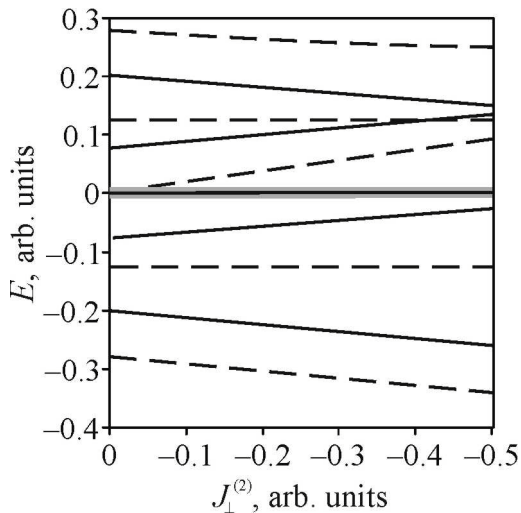


Рис. 2. Изменение энергетического спектра цепочки с планарным ОССВ при увеличении взаимодействия вторых соседей $J_{\perp}^{(2)}$ с $J_{\perp}^{(1)} = 1$, $J_{\parallel} = 0$, $l = 2$, $N = 4$. Широкая серая линия соответствует уровню с $\langle S_z \rangle = 2$, тонкие сплошные – уровню с $\langle S_z \rangle = 1$, штриховые – с $\langle S_z \rangle = 0$

Изменения энергетических спектров в одномерных системах с изотропным ($J_{\perp} = J_{\parallel}$) и предельно анизотропным ($J_{\perp} = 0$) ОССВ при учете не только ближайших, но и следующих ($l = 2$), и следующих за ними соседей ($l = 3$) незначительны. Напротив, в спиновой цепи с планарным ОССВ ($J_{\parallel} = 0$) учет второй и третьей координационных сфер ($l = 2$, $l = 3$) приводит к заметному и притом качественному изменению спектра. При взаимодействии только ближайших соседей уровни планарной системы расположены строго симметрично относительно $E = 0$ (рис. 2, $J_{\perp}^{(2)} = 0$). Влияние вторых соседей приводит к нарастанию асимметрии: с увеличением $J_{\perp}^{(2)}$ большая часть уровней с $\langle S_z \rangle = 0$ опускается вниз по шкале энергий (рис. 2).

МДДВ, имеющее ферромагнитный характер, понижает энергию уровней с $\langle S_z \rangle = \pm N/2$ быстрее, чем каких-либо других уровней (серые прямые на рис. 3, а–г). Энергия части уровней с нулевой средней проекцией спина может возрастать с увеличением коэффициента D , а части – убывать, из-за чего полный интервал значений энергетического спектра расширяется. Энергия уровней, на которых со значительным удельным весом $P_{\gamma k}$ представлены спиновые конфигурации типа «ферромагнитных доменов», с ростом МДДВ уменьшается. Подобным же образом эволюционируют и уровни с промежуточными ненулевыми проекциями спинов ($0 \leq |\langle S_z \rangle| < N/2$).

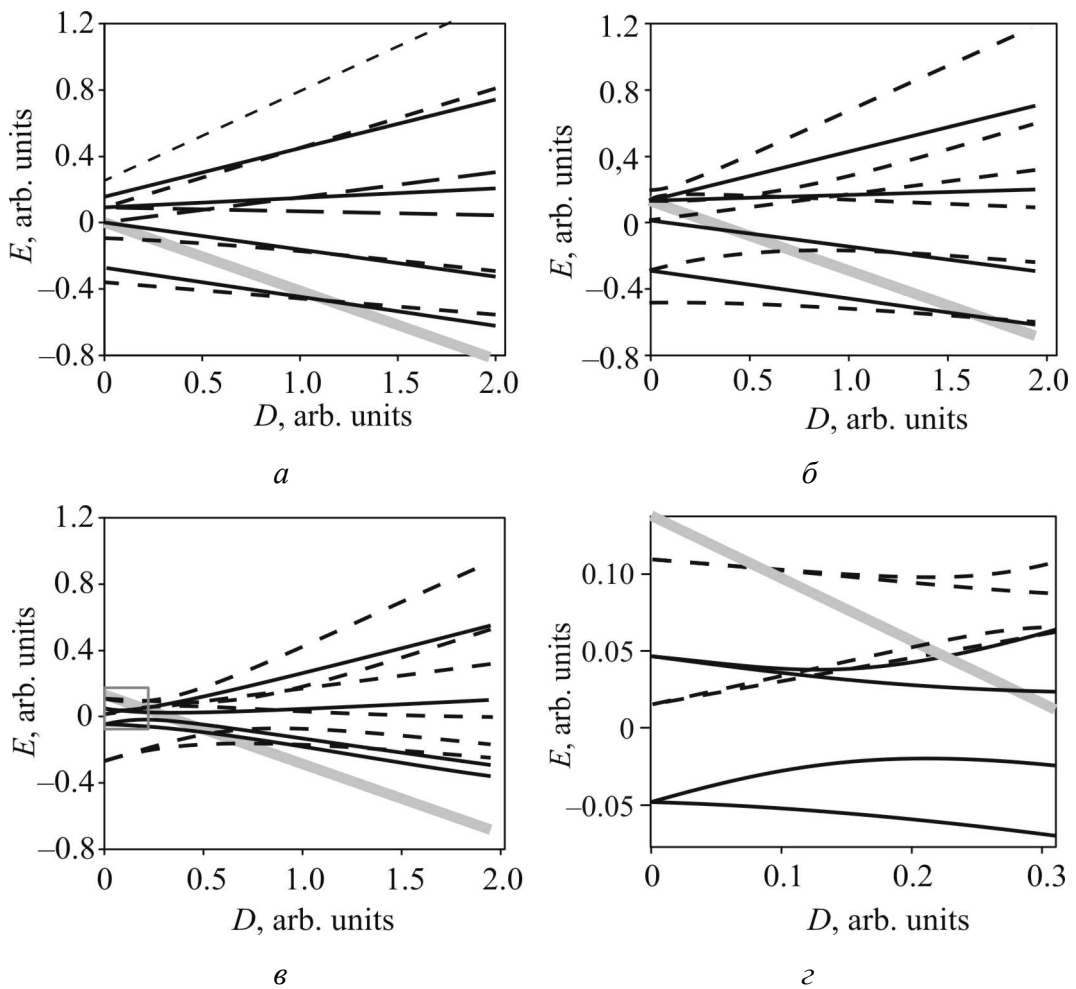


Рис. 3. Изменение энергетических спектров при увеличении отношения констант МДДВ и обменного взаимодействия для планарной ($J_{\parallel} = 0$) (а), изотропной ($J_{\perp} = J_{\parallel}$) (б) и изинговской ($J_{\perp} = 0$) (в, г – в подробном масштабе) цепочек с $N = 4$, $l = 3$. Широкая серая линия соответствует уровню энергии с максимальной проекцией усредненного спина, сплошные черные линии – $|\langle S_z \rangle| = 1$ и штриховые – $\langle S_z \rangle = 0$

В области энергий $0-0.3J$ в изинговской цепочке (рис. 3,2) наблюдается сложная картина пересечения и «расталкивания» уровней. «Расталкивание» наблюдается для уровней с одной и той же величиной $|\langle S_z \rangle|$ и сопровождается переносом удельного веса $P_{\gamma k}$ высокоэнергетических конфигураций на нижние соседние уровни.

Полученные в результате точных расчетов энергетические спектры при изменении знака энергии уровней E_γ точно совпадают со спектром системы с противоположными константами ОССВ ($J_{ii}^{(1)} : J_{ii}^{(2)} : J_{ii}^{(3)} = (-1):0.5:(-0.25)$) при нулевом МДДВ (магнитодипольное взаимодействие в линейной цепочке – ферромагнитное). Для такой магнитной системы уровень, занятый ферромагнитными состояниями, находится вблизи дна энергетического спектра. Следует отметить, что и в этом случае при $D = 0$ конечная линейная цепочка с параллельными ориентациями спинов соответствует основному состоянию системы при учете только ближайших соседей ($l = 1$).

Под воздействием МДДВ энергия дублета с максимальной проекцией усредненного спина быстро уменьшается [22]. При некоторой критической величине $D = D_{cr}$ он достигает дна энергетического спектра и совпадает с нижним уровнем с $\langle S_z \rangle = 0$ (рис. 3). При дальнейшем увеличении магнитодипольного взаимодействия основное состояние системы реализуется на конфигурациях с $|\langle S_z \rangle| = N/2$. Таким образом, при $D = D_{cr}$ происходит изменение основного состояния системы: синглетное низкоспиновое (немагнитное) состояние переходит в высокоспиновое (магнитное), т.е. D_{cr} является критической точкой линейной спиновой цепочки с МДДВ. Зависимость D_{cr} от обратной длины цепочки для рассмотренных в работе типов анизотропии, при учете обмена только ближайших соседей, является монотонно возрастающей функцией (рис. 4). Аналогичные зависимости для изотропного, предельно анизотропного и двух промежуточных случаев соотношений J_\perp и J_\parallel с $l = 3$ получены нами ранее в работе [22].

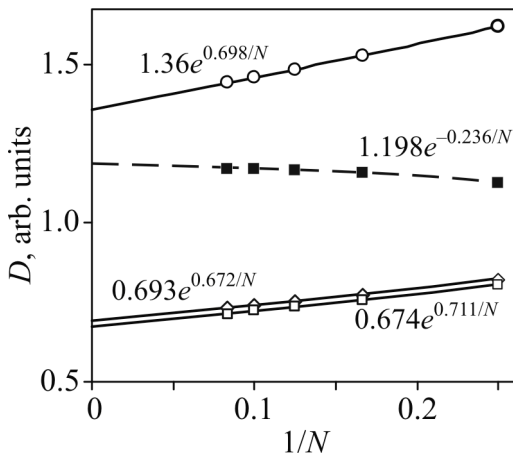


Рис. 4. Зависимость критических значений константы МДДВ от обратной длины цепочки: \diamond – изинговской ($J_\perp = 0$); \circ – изотропной ($J_\perp = J_\parallel$); \square , \blacksquare – планарной ($J_\parallel = 0$). Незачерненные значки – приближение ОССВ ближайших соседей, $l = 1$; зачерненные – планарное ОССВ, $l = 3$

Значения D_{cr} падают с ростом обменной анизотропии при ее изменении от изотропного ОССВ в сторону как изинговской, так и планарной систем. Учитывая, что воздействие на реальный магнитный объект гид-

ростатического сжатия порядка 1 GPa обычно приводит к весьма небольшому изменению спин-спиновых взаимодействий, влияние длины цепочки следует признать определяющим фактором.

Учет отдаленных ($l > 1$) соседей незначительно изменяет положение критических точек для изотропной [22] и предельно анизотропной систем. В цепочке с планарным ОССВ ($J_{\parallel} = 0$) учет соседей второй и третьей координационных сфер приводит к качественному изменению зависимости D_{cr} от длины цепочки из-за возникающей под воздействием ОССВ вторых и третьих соседей асимметрии спектра (рис. 4, штриховая линия).

3. Спиновая цепочка с МДДВ в магнитном поле

В отсутствие МДДВ магнитное поле расщепляет на синглеты вырожденные при $h = 0$ уровни спиновой цепочки $S = 1/2$ с одним и тем же модулем $\langle S_z \rangle$.

Смещение синглетов относительно положения при $h = 0$

$$\Delta E = g\mu_B H \langle S_z \rangle / 2 = h \langle S_z \rangle / 2 \quad (4)$$

линейно (рис. 5). Расщепленные уровни с $\langle S_z \rangle < 0$ и $\langle S_z \rangle > 0$ в поле смещаются симметрично (синглеты с $\langle S_z \rangle > 0$ на рис. 5 не показаны, чтобы не загромождать его). Линейные полевые зависимости рис. 5 свидетельствуют об отсутствии изменений соотношения между различными «чистыми» волновыми функциями уровней – так называемого «расталкивания» или «взаимодействия» уровней.

Воздействие МДДВ на изотропную линейную цепочку не изменяет величину расщепления (4), т.е. синглеты с $\langle S_z \rangle \neq 0$ смещаются одинаково (равноотстоящие линии на рис. 6, отмеченные стрелками). Причиной является отсутствие влияния магнитного поля на целочисленные значения $\langle S_z \rangle$ состояний системы. Так как линейный сдвиг уровней в магнитном поле имеет место для любых вариантов соотношения констант взаимодействий (4), нет необходимости в подробных исследованиях влияния анизотропии и величины диполь-дипольного взаимодействия на полевые зависимости энергетических спектров.

4. Выводы

Диполь-дипольное взаимодействие трансформирует систему уровней ограниченной линейной цепочки: часть уровней расщепляется, полный интервал энергий расширяется, а уровни с максимальной усредненной проекцией спинового момента $\langle S_z \rangle$ становятся энергетически более выгодными ввиду ферромагнитного характера МДДВ.

Вследствие конкуренции обменного и диполь-дипольного взаимодействий в некоторой критической точке наблюдается переход из немагнитного

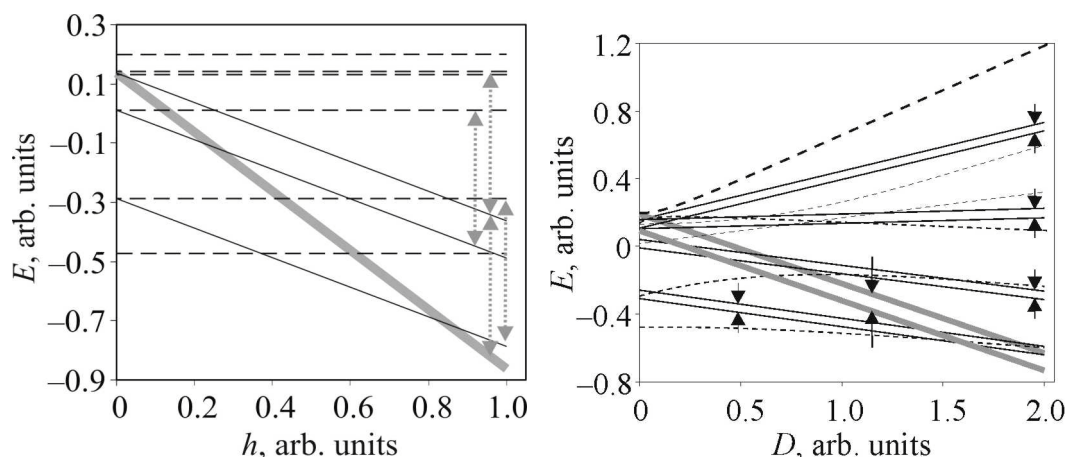


Рис. 5. Расщепление уровней спиновой цепочки с изотропным ОССВ в магнитном поле и разрешенные переходы между уровнями (серые стрелки), $D = 0$, $N = 4$, $l = 3$. Обозначение уровней соответствует рис. 2. (Уровни с положительными величинами средних проекций спина цепочки не показаны)

Рис. 6. Изменение энергетического спектра изотропной цепочки ($N = 4$, $l = 3$) с увеличением отношения констант МДДВ и обменного взаимодействия, приведенное магнитное поле $h = 0.05$. Величина расщепления показана стрелками. Обозначение уровней соответствует рис. 2

спин-щелевого состояния в магнитное с максимальным спиновым моментом (переход низкий спин–высокий спин). Значения константы МДДВ в критических точках растут с уменьшением обменной анизотропии, а также с уменьшением длины цепочки. Учет отдаленных соседей в цепи несколько повышает значения D_{cr} , а в планарной системе, чувствительной к взаимодействию отдаленных соседей, даже изменяет характер зависимости критических значений от длины цепочки.

Магнитное поле линейно расщепляет уровни одномерной спиновой системы с МДДВ (4). Анизотропия g -фактора, не учитываемая в данной работе, но практически всегда имеющая место в экспериментальных исследованиях, также вызывает линейное смещение уровней цепочки (4). Столь простой характер изменения энергетических спектров в магнитном поле свидетельствует о возможности теоретического анализа проявлений электронного спинового резонанса в линейных спиновых цепочках с МДДВ.

Исследования ЭПР в магниторазбавленных системах традиционно ограничиваются парными и, иногда, тройными взаимодействиями. Поэтому исследования электронного спинового резонанса в одномерных спиновых системах ограниченной длины могут представлять большой интерес для теоретиков и экспериментаторов, изучающих сложные магнитные комплексы. Собственно вопрос о спектрах спинового резонанса в линейных цепочках достаточно обширен и требует изложения в рамках отдельной работы.

1. *H. Bethe*, *Z. Physik*, **B71**, 205 (1931).
2. *F.D.M. Haldane*, *Phys. Lett.* **A93**, 464 (1983).
3. *J. Cloizeaux and J.J. Pearson*, *Phys. Rev.* **128**, 2131 (1962).
4. *А.И. Смирнов, В.Н. Глазков*, *ЖЭТФ* **132**, 984 (2007).
5. *J.C. Bonner and M.E. Fisher*, *Phys. Rev.* **A135**, 640 (1964).
6. *K. Katsumata, H. Hori, T. Takeuchi, M. Date, A Yamagishi, and J.P. Renard*, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 86 (1989).
7. *J.P. Renard, M. Verdaguer, L.P. Regnault, W.A.C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, J. Ribas, W.G. Stirling, and C. Vettier*, *J. Appl. Phys.* **63**, 3538 (1988).
8. *A. Zheludev, S.E. Nagler, S.M. Shapiro, L.K. Chou, D.R. Talham, and M.W. Meisel*, *Phys. Rev.* **B53**, 15004 (1996).
9. *J. Darriet and L.P. Regnault*, *Solid State Commun.* **86**, 409 (1993).
10. *A. Zheludev, T. Masuda, I. Tsukada, Y. Uchiyama, K. Uchinokura, P. Böni, and S.-H. Lee*, *Phys. Rev.* **B62**, 8921 (2000).
11. *A. Oosawa, M. Ishi, and H. Tanaka*, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 265 (1999).
12. *S. Miyashita and S. Yamamoto*, *Phys. Rev.* **B48**, 913 (1993).
13. *Л.Н. Булаевский*, *ЖЭТФ* **44**, 1008 (1963).
14. *J.C. Bonner and H.W.J. Blöte*, *Phys. Rev.* **B25**, 6959 (1982).
15. *А.Г. Андерс, В.С. Бондаренко, С.Б. Бордовский, А. Фегер, А. Орендачева*, *ФНТ* **23**, 1195 (1997).
16. *H.P. Kunkel, X.Z. Zhou, P.A. Stampe, J.A. Cowen, and G. Williams*, *Phys. Rev.* **B53**, 15099 (1996).
17. *В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.И. Каменев, В.К. Прокопенко, В.И. Михайлов, В.А. Хохлов, А.М. Кадомцева, Т.А. Линник, Н.В. Давидейко, Г.Г. Левченко*, *Письма в ЖТФ* **29**, 8 (2003).
18. *В.И. Вальков, Д.А. Варюхин, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис*, *ФНТ* **34**, 927 (2008).
19. *T. Sakai, M. Takahashi*, *Physica* **B246–247**, 375 (1998).
20. *О.А. Жикол, В.О. Черановский*, *ФНТ* **22**, 793 (1996).
21. *T. Toneyawa, T. Nishida, M. Kaburagi*, *Physica* **B246–247**, 368 (1998).
22. *А.В. Журавлев, И.М. Крыгин*, *ФНТ* **36**, 272 (2010).
23. *A.W. Garrett, S.E. Nagler, D.A. Tennant, B.C. Sales, and T. Barnes*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 745 (1997).
24. *Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин*, *Статистическая механика магнитоупорядоченных систем*, Наука, Москва (1987).

О.В. Журавльов, І.М. Кригін

ЕНЕРГЕТИЧНІ СПЕКТРИ ЛІНІЙНИХ СПІНОВИХ ЛАНЦЮЖКІВ З МАГНІТОДИПОЛЬНОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ

Досліджено вплив магнітної диполь-дипольної взаємодії (МДДВ) та магнітного поля на еволюцію системи енергетичних рівнів, що має загальні особливості для всіх основних типів анізотропії обмінних взаємодій: ізотропного, планарного і гранично анізотропного (ізінговського) лінійних ланцюжків спинів $S = 1/2$. У планарному випадку виявлена висока чутливість до взаємодій наступних за найближчими і більш

віддалених сусідів, на відміну від ізотропної і ізінгової систем. Отримано критичні значення коефіцієнта магнітодипольної взаємодії, при яких відбувається перехід із стану з нульовим у стан з максимальним усередненим значенням спінового моменту (перехід низький спін-високий спін) для кожного з досліджених типів анізотропії. Показано, що величина розщеплення рівнів лінійно зв'язана з напруженістю магнітного поля і не залежить ані від диполь-дипольної взаємодії, ні від типу анізотропії спінового ланцюжка.

Ключові слова: $S = 1/2$ спіновий ланцюжок, основний стан, анізотропія, точна діагоналізація

A.V. Zhuravlev, I.M. Krygin

ENERGY SPECTRA OF A LINEAR SPIN CHAINS WITH DIPOLE-DIPOLE INTERACTION

The influence of magnetic dipole-dipole interaction (MDDI) on evolution of the energy levels system with similar features for Heisenberg, Ising and planar $S = 1/2$ linear spin chains has been investigated. The XX0 chain is highly sensitive to n.n.n. and n.n.n.n. exchange interactions, in contrast to isotropic and Ising systems. Critical values of magnetodipole interaction coefficient have been determined with which the spin system undergoes a transition from zero-spin to the maximal-spin state (low-spin to high-spin transition) for every anisotropy type under study. The value of energy-level splitting is shown to be in linear dependence with magnetic field strength, no dependence on dipole-dipole interaction and anisotropy type is noted.

Keywords: $S = 1/2$ spin chain, ground state, anisotropy, exact diagonalization

Fig. 1. Low-lying level energy E_0 with $\langle S_z \rangle = 0$ (a) and value of energy gap between the first excited E_1 and ground E_0 levels (b): \diamond – Ising ($J_{\perp} = 0$), \circ – isotropic ($J_{\perp} = J_{\parallel}$) and \square – planar ($J_{\parallel} = 0$) systems of 4–12 spins in view of interaction up to third neighbors ($l = 3$)

Fig. 2. Changes in the energy spectrum of the planar exchange spin-spin interaction (ESSI) chain for stronger next-nearest neighbor interaction $J_{\perp}^{(2)}$ with $J_{\perp}^{(1)} = 1$, $J_{\parallel} = 0$, $l = 2$, $N = 4$. Broad grey line corresponds to the level with $|\langle S_z \rangle| = 2$, thin solid lines – to the level with $|\langle S_z \rangle| = 1$, dashes – with $|\langle S_z \rangle| = 0$

Fig. 3. Changes in energy spectra for increasing ratio of MDDI and exchange interaction for planar ($J_{\parallel} = 0$) (a), isotropic ($J_{\perp} = J_{\parallel}$) (b) and Ising ($J_{\perp} = 0$) (c, c – in detailed scale) chains with $N = 4$, $l = 3$. Broad grey line corresponds to energy level with the maximum projection of averaged spin, solid black lines – $|\langle S_z \rangle| = 1$ and dashed – $\langle S_z \rangle = 0$

Fig. 4. Dependence of MDDI constant critical values on inverse length of the chain: \diamond – Ising ($J_{\perp} = 0$); \circ – isotropic ($J_{\perp} = J_{\parallel}$); \square , \blacksquare – planar ($J_{\parallel} = 0$). Open symbols – approximation of nearest neighbor ESSI, $l = 1$; shaded – planar ESSI, $l = 3$

Fig. 5. Splitting of isotropic ESSI spin chain in magnetic field and allowed transitions between levels (grey arrows), $D = 0$, $N = 4$, $l = 3$. Designation of levels correspond to Fig. 2. (Levels with positive values of average projections of chain spin are not shown)

Fig. 6. Changes in the energy spectrum of isotropic chain ($N = 4$, $l = 3$) with the increase of MDDI and exchange interaction constants ratio, reduced magnetic field $h = 0.05$. The field splitting value is shown by arrows. Designation of levels corresponds to Fig. 2

PACS: 62.50.+p, 62.65.+k, 64.10.+h, 64.70.Kb

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, И.В. Жихарев^{1,2}, Е.Е. Горбенко²,
Н.В. Кузовой^{1,2}

ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОШИ В ЛЕГКИХ КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПРИ БОЛЬШИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

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

Статья поступила в редакцию 1 октября 2009 года

Исследуются короткодействующие многочастичные силы, обязанные перекрыванию электронных оболочек атомов, в рамках модели К.Б. Толпыго. Установлено, что учет трехчастичного взаимодействия в гармоническом приближении изменяет двухчастичное взаимодействие, делая его нецентральной, и обуславливает наличие в уравнениях колебаний кристалла «трехчастичных» слагаемых. Трехчастичные силы, возникающие из-за ортогонализации волновых функций, изменяют ход дисперсионных кривых при всех k , в частности нарушая соотношение Коши. Получено хорошее согласие теоретического и экспериментального отклонений от соотношения Коши для Ar в широком интервале давлений.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, многочастичное взаимодействие, высокое давление, энергия кристалла, короткодействующее отталкивание, соотношение Коши

1. Введение

В предыдущей работе [1] рассматривался кристалл, состоящий из нейтральных атомов, между которыми действуют силы борн-майерского короткодействующего отталкивания и силы притяжения Ван-дер-Ваальса [2,3]. Энергия короткодействующего отталкивания в приближении Хартри–Фока рассчитывается из первых принципов с учетом всего ряда по интегралам перекрытия атомных орбиталей на разных узлах кристалла.

В работе [4] было получено аналитическое выражение для парного и трехчастичного потенциалов отталкивания, оценены параметры парных потенциалов для Ne и Ar с помощью известных на то время функций. Как показали дальнейшие исследования, найденные потенциалы хорошо описывали упругие свойства кристаллов вблизи положения равновесия. Для расчета

атомных свойств при больших давлениях необходимо более точное исследование энергии короткодействующего отталкивания.

В работе [1] получено аналитическое выражение для энергии электронной подсистемы кристалла в базисе атомных орбиталей, точно ортогонализованных на разных узлах кристалла. Дан анализ поведения вкладов двух-, трех- и четырехатомных взаимодействий в энергию кристалла при его сжатии. Эти вклады выражаются через произведения элементов ортогонализирующей матрицы и двух-, трех- и четырехцентровые интегралы – матричные элементы от операторов гамильтониана кристалла, вычисленные на атомных орбиталях. В качестве малого параметра для оценки выбран наибольший интеграл перекрытия S волновых функций электронов соседних атомов. В несжатом кристалле $S \ll 1$; с уменьшением межатомного расстояния этот интеграл экспоненциально растет [5], оставаясь, однако, меньше единицы. Проведен *ab initio* расчет трехчастичного взаимодействия. В результате предложенный неэмпирический короткодействующий потенциал (двухчастичный плюс трехчастичный) хорошо согласуется с лучшими эмпирическими потенциалами.

Цель настоящей работы – на основе предложенного неэмпирического короткодействующего потенциала [1] рассмотреть первую и вторую производные межатомного потенциала в интервале сжатия 0.0–0.7, провести сравнение полученных результатов с современным экспериментом.

2. Определение различных модулей и деформаций напряженного кристалла

При изучении упругих свойств напряженного кристалла необходимо использовать теорию конечных деформаций [6,7]. При наличии напряжения различают три вида модулей упругости: коэффициенты разложения свободной энергии $C_{ikl...}$ (модули типа Браггера [8]), коэффициенты пропорциональности в законе Гука в напряженном кристалле $B_{ikl...}$ (модули Бирча [9]) и коэффициенты распространения звука в напряженном кристалле $A_{ikl...}$. Обычно при этом в качестве параметров разложения используется лагранжевый тензор дисторсии $u_{\alpha\beta}$. В качестве параметров деформации удобнее применять величины γ_i . Для одноатомного кристалла они приведены, например, в [10].

Мы рассматриваем только кубические кристаллы, поэтому для нас существует параметр γ_1 , описывающий изменения объема с изменением деформации. Остальные 5 параметров $\gamma_2, \dots, \gamma_6$ описывают сдвиговые деформации ячейки. Производная свободной энергии F по параметрам γ_1 – γ_6 определяет упругие модули типа Фукса [11], физически наглядные при больших деформациях.

Приведем связь между модулями Браггера C_{ik} , Фукса B_{ik} и Бирча B_{ik} в напряженном кристалле ($p \neq 0$).

$$C_{11} = B_{11} + \frac{4}{3}B_{33} + p, \quad (1)$$

$$C_{12} = B_{11} - \frac{2}{3}B_{33} - p, \quad (2)$$

$$C_{44} = B_{44} + p, \quad (3)$$

$$B_{11} = B_{44} + \frac{4}{3}B_{33} = C_{11} - p, \quad (4)$$

$$B_{12} = B_{11} - \frac{2}{3}B_{33} = C_{12} + p, \quad (5)$$

$$B_{44} = B_{44} = C_{44} - p. \quad (6)$$

Из этих формул следует, что при наличии давления измеряемые углы наклона дисперсионных кривых определяют не модули C_{ik} , а модули B_{ik} (что формально делается простой заменой C_{ik} на B_{ik}). Игнорирование этого обстоятельства приводит к путанице численных значений коэффициента упругости напряженных кристаллов, т.е. в работах часто приводят численные значения одних модулей вместо других, а именно модули Бирча B_{ik} иногда называют модулями Браггера C_{ik} .

3. Уравнение колебаний и модули упругости с учетом трехчастичных сил. Соотношение Коши

Для обсуждения экспериментальных данных по состоянию кристалла, подвергнутого большому сжатию, необходимо рассмотреть два аспекта проблемы. Прежде всего нужно, по возможности из первых принципов, построить теорию энергетической структуры при конечных деформациях решетки, а затем разработать общее уравнение состояния, связывающее конечные деформации кристалла с внешним напряжением. В основу теории зонной энергетической структуры необходимо положить хорошо идейно обоснованный подход – в настоящей работе использовался метод Хартри–Фока.

Выведем уравнение состояния $p(u)$ при $T = 0$ и выражение для модулей упругости, пригодные при больших гидростатических сжатиях. Выражение для энергии кристалла, полученное в модели Толпыго, имеет вид [12–14]:

$$E = \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2a} + \beta^l \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{l' \neq l} K(\mathbf{P}^l, \mathbf{P}^{l'}) + E^{(1)} + E^{(2)} \right\}. \quad (7)$$

В этом выражении \mathbf{P}^l – индуцированный движением ядер дипольный момент атома в узле l (высшими мультиполями пренебрегаем). Слагаемое $\beta^l \mathbf{P}^l$ – обменно-дипольное взаимодействие, третье слагаемое – диполь-дипольное взаимодействие. Первые три слагаемых своим происхождением обязаны флуктуационным деформациям электронных оболочек и описывают эффекты неадиабатичности – электронно-колебательное взаимодействие. Эти слагаемые не вносят вклада в упругие постоянные первого и второго порядков [10] и в данной работе рассматриваться не будут.

Последние два слагаемых имеют смысл энергии короткодействующего отталкивания атомов E_{sr} и дальнодействующего притяжения, обусловленного

многочастичными эффектами [2]. Требование ортогональности волновых функций Ψ_0^l соседних атомов кристалла приводит к появлению слагаемых в потенциальной энергии, зависящих от координат трех ближайших атомов l, l', l'' , тогда энергия короткодействия

$$E_{sr} = \bar{H}_{sr} [\Psi_0^l] = \bar{H} [\phi_\alpha^l] + W_2(\mathbf{r}^{ll'}) + W_3(\mathbf{r}^{ll'}, \mathbf{r}^{ll''}), \quad (8)$$

где ϕ_α^l – волновая функция электрона изолированного атома; слагаемое W_2 описывает парное взаимодействие и пропорционально квадрату интеграла перекрытия $S_{\alpha\beta}^{ll'}$ волновых функций ϕ_α^l и $\phi_\beta^{l'}$; W_3 – трехчастичное взаимодействие, имеющее в низшем приближении порядок $(S_{\alpha\beta}^{ll'})^3$. В работе [1] было получено следующее выражение для W_3 :

$$W_3 = - \sum_{ll''} \left(S(r^{ll''}) \right)^2 f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{l''} \right| \right), \quad f(|\mathbf{r}_2|) = \frac{S(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2|}, \quad (9)$$

где $S = S_{zz}^{ll''}$ – наибольший из интегралов перекрытия [1].

Следуя работе [15], мы должны теперь разложить выражение (9) по смещениям \mathbf{u}^l , $\mathbf{u}^{l'}$ и $\mathbf{u}^{l''}$, помня, что и f и S зависят только от модулей $\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{\mathbf{r}^l + \mathbf{r}^{l''}}{2} \right|$ и $|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|$:

$$S(r^{ll''}) = S_0 + S_1 \frac{(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''}) \mathbf{r}^{ll''}}{r^{ll''}} + S_2 (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''})^2 + S_3 \frac{[(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''}) \mathbf{r}^{ll''}]^2}{(r^{ll''})^2}, \quad (10)$$

$$f = f_0 + f_1 \frac{(2\mathbf{u}^{l'} - \mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''})(2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''})}{|2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|} + \\ + f_2 (2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''})^2 + f_3 \frac{[(2\mathbf{u}^{l'} - \mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''})(2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''})]^2}{|2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|^2}, \quad (11)$$

где $S_1, S_2, S_3, f_1, f_2, f_3$ выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S(r^{ll''})$ по модулю аргумента. Выражения для этих функций имеют следующий вид:

$$S_1(r) = \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr}, \quad S_2(r) = \frac{1}{2r} \frac{dS(r)}{dr}, \quad S_3(r) = \frac{1}{2r^2} \left[\frac{dS^2(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{dS(r)}{dr} \right) \right] \quad (12)$$

(для f_1, f_2, f_3 выражения аналогичны).

В табл. 1 представлены величины S_i, f_i для неона и аргона в зависимости от сжатия.

Таблица 1

Параметры трехчастичного взаимодействия f_i и S_i (а.е.) для Ne и Ar в зависимости от сжатия $\Delta V/V_0$

$\frac{\Delta V}{V_0}$	R	S	S_1	S_2	S_3	f	f_1	f_2	f_3
		$S(R)$	$\frac{a}{R} \frac{dS(R)}{dR}$	$\frac{1}{2R} \frac{dS(R)}{dR}$	$\frac{1}{2R^2} \left(\frac{d^2 S(R)}{dR^2} - \frac{1}{R} \frac{dS(R)}{dR} \right)$	$\frac{S(RR/2)}{RR/2}$	$\frac{a}{RR} \frac{df(RR/2)}{dRR}$	$\frac{1}{2RR} \frac{df(RR/2)}{dRR}$	$\frac{1}{2RR^2} \left(\frac{d^2 S(RR)}{dRR^2} - \frac{1}{RR} \frac{dS(RR)}{dRR} \right)$
Ne									
0	5.962300	-0.904168	0.654901	0.077669	-0.015070	-0.391969	0.094835	0.011247	-0.000746
0.1	5.756537	-1.115446	0.801926	0.098505	-0.019729	-0.484070	0.116929	0.014363	-0.000989
0.2	5.534909	-1.396027	0.995024	0.127118	-0.026368	-0.607365	0.146403	0.018704	-0.001344
0.3	5.293950	-1.777643	1.254059	0.167503	-0.036119	-0.776821	0.186710	0.024939	-0.001876
0.4	5.028799	-2.312151	1.610434	0.226445	-0.050986	-1.017446	0.243517	0.034241	-0.002714
0.5	4.732281	-3.089147	2.115884	0.316160	-0.074688	-1.373641	0.326618	0.048804	-0.004100
0.6	4.393060	-4.274885	2.859052	0.460193	-0.114460	-1.930762	0.454045	0.073083	-0.006572
0.7	3.991360	-6.208540	3.996001	0.707929	-0.185677	-2.871698	0.661447	0.117182	-0.011369
0.8	3.486774	-9.677615	5.776401	1.171436	-0.314573	-4.654929	1.023545	0.207572	-0.021714
Ar									
0	7.096800	-2.63922	1.505845	0.150039	-0.019538	-0.914933	0.175443	0.017481	-0.00076
0.1	6.851885	-3.21471	1.826223	0.188464	-0.025370	-1.115831	0.212279	0.021907	-0.00098
0.2	6.588086	-3.97021	2.235705	0.239961	-0.032862	-1.379027	0.259406	0.027842	-0.00127
0.3	6.301277	-4.98114	2.764097	0.310177	-0.043522	-1.730749	0.320478	0.035963	-0.00168
0.4	5.985670	-6.364089	3.451268	0.407710	-0.057798	-2.211769	0.409030	0.048320	-0.00271
0.5	5.632734	-8.30489	4.346335	0.545618	-0.077462	-2.889373	0.507075	0.063656	-0.00309
0.6	5.228967	-11.1096	5.493834	0.742924	-0.112605	-3.876759	0.648873	0.087746	-0.00428
0.7	4.750832	-15.3012	6.880192	1.024038	-0.13019	-5.378068	0.831885	0.123817	-0.00581
0.8	4.150234	-21.7188	8.032493	1.368557	-0.114714	-7.758604	1.016893	0.173256	-0.00578

Примечание. $R = a\sqrt{2}$, $RR = a\sqrt{6}$, все f_i и S_i даны как $A \times 10^2$.

Ввиду малости $S(r^{ll''})$ в сумме (9) будем сохранять только слагаемые, в которых l, l', l'' – ближайшие соседи (сохранение слагаемых, где l, l' – вторые соседи, не имеет смысла, так как в сравнении с двухчастичным взаимодействием вторых соседей мы получили бы слагаемое порядка $S^2(r^{ll''})$). Дифференцируя (9) по смещению \mathbf{u}^l , находим силу, а после подстановки $\mathbf{u}^l \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}^l}$ – ее фурье-компоненту. После суммирования по l', l'' получим слагаемые двух типов. Первые из них имеют ту же зависимость, что дают парные взаимодействия. Это приведет к некоторым добавкам δH и δG к параметрам H и G . (Если соответствующим образом их переопределить, то они уже не могут быть выражены через первую и вторую производные от функции расстояния.) Трехчастичные поправки δH и δG , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, имеют вид

$$\delta H = -64a^3 S(r_1) [2S_2(r_1)f(r_2) + 3S(r_1)f_2(r_2) - 2S_1(r_1)f_1(r_2)], \quad (13)$$

$$\delta G = -64a^3 [2S(r_1)S_3(r_1)f(r_2) + S_1^2(r_1)f(r_2) + 4S(r_1)S_1(r_1)f_1(r_2) + 9S^2(r_1)f_3(r_2)], \quad (14)$$

где $r_1 = R = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями, а $r_2 = a\sqrt{6}/2$.

Помимо этого, (9) приводит к появлению нового слагаемого с новой зависимостью от \mathbf{k} . Выражение (9), в котором сохраняются только нецентральные силы, будет иметь вид

$$V_{nc} = - \sum_{ll''} \left\{ \begin{aligned} & \left(S_{003}^{ll''} - S_{011}^{ll''} \right) \left[\left(\mathbf{r}^{ll'} \mathbf{u}^{ll''} \right)^2 + \left(\mathbf{r}^{ll'} \mathbf{u}^{ll''} \right) \left(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{u}^{ll'} \right) \right] \\ & + \left(S_{003}^{ll''} - S_{011}^{ll''} \right) \left(\mathbf{r}^{ll'} \mathbf{u}^{ll'} \right) \left(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{u}^{ll''} \right) + S_{002}^{ll''} \left(\mathbf{r}^{ll'} \mathbf{u}^{ll''} \right) \\ & + 2S_{003}^{ll''} \left[\left(\mathbf{r}^{ll'} \mathbf{u}^{ll'} \right) \left(\mathbf{r}^{ll'} \mathbf{u}^{ll''} \right) + \left(\mathbf{r}^{ll'} \mathbf{u}^{ll'} \right) \left(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{u}^{ll'} \right) \right] \end{aligned} \right\}, \quad (15)$$

где

$$S_{003}^{ll''} = \left[S_0(r^{ll''}) \right]^2 \frac{f_3(2\mathbf{r}^{ll'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{ll''})}{|2\mathbf{r}^{ll'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{ll''}|^2}, \quad (16)$$

$$S_{011}^{ll''} = \left[S_0(r^{ll''}) \right] \frac{S_1(r^{ll''})}{|\mathbf{r}^{ll''}|} \frac{f_1(2\mathbf{r}^{ll'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{ll''})}{|2\mathbf{r}^{ll'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{ll''}|}, \quad (17)$$

$$S_{002}^{ll''} = \left[S_0(r^{ll''}) \right]^2 f_2(2\mathbf{r}^{ll'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{ll''}); \quad (18)$$

S_i, f_i определены формулами (10), (11); $S_0 = S$.

После дифференцирования (15) по смещению u^l и суммирования по l, l' получим в компонентах Фурье нецентральную силу

$$F_x = \frac{e^2}{a^3} V_0 p_x (1 - \cos k_1 \cos k_2), \quad (19)$$

$$V_0 = 128 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right]_{r=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df\left(\frac{R}{2}\right)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (20)$$

Разлагая выражение (19) для малых $k \cos k_\alpha$ в ряд, видим, что в упругом модуле C_{11} оно новых членов не даст, а в C_{44} и C_{12} вклады от рассматриваемых трехчастичных сил будут равными по величине, но с противоположными знаками:

$$C_{12} = \frac{e^2}{2a^4} \left[-\frac{V_0}{2} - H + \frac{G}{2} - 2F - 0.86472B \right], \quad (21)$$

$$C_{44} = \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{V_0}{2} + H + \frac{G}{2} + 2F - 0.26247B \right]. \quad (22)$$

Если предположить, что атомы (ионы) решетки взаимодействуют друг с другом посредством парных центральных сил и каждый атом является центром симметрии, между модулями упругости кристалла существуют точные математические соотношения, называемые соотношениями Коши. Для кубических кристаллов они сводятся к одному (см., напр., [16] и ссылки там):

$$C_{12} - C_{44} = 0,$$

где C_{ik} – упругие модули типа Браггера. Подчеркнем, что данное соотношение справедливо при указанных предположениях также для кристаллов в напряженных состояниях.

Тогда соотношение Коши удобнее записать через упругие модули B_{ik} типа Бирча

$$B_{12} - B_{44} = 2p.$$

Данное выражение справедливо при любых значениях давления p .

Однако экспериментально установлено нарушение соотношения Коши для всех типов кристаллов: металлов, полупроводников и изоляторов.

В КИГ энергия связи определяется формулой

$$E_{\text{coh}} = -\frac{Be^2}{6a} 2.1672 + 6a(a\sqrt{2}) + 3a(2a) + U_t, \quad (23)$$

где

$$U_t = -24S^2(a\sqrt{2})f\left(\frac{\sqrt{6}}{2}a\right).$$

Из условия равновесия

$$H + 2F = -0.3612B - \delta H - 2\delta F + 2R_t, \quad R_t = \frac{a^2}{6e^2} \frac{dU_t(a)}{da} > 0 \quad (24)$$

следует, что отклонение от соотношения Коши

$$\delta = C_{12} - C_{44} = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H + 4\delta F - V_0 - 4R_t], \quad (25)$$

где δH определяется формулой (13).

4. Расчет и обсуждение уравнения состояния и соотношения Коши

В общем случае при конечной температуре T уравнение состояния можно представить в виде (см., напр., [10]):

$$p(T, V) = p_{\text{stat}}(V) + p_e^*(T, V) + p^*(T, V) + p_{zp}(V) + p_{na}(T, V). \quad (26)$$

Давление p_{stat} есть давление, создаваемое в покоящейся решетке:

$$p_{\text{stat}} = p_{sr} + p_{lr}, \quad (27)$$

где p_{stat} и p_{lr} – соответствующие производные (с обратным знаком) по объему от короткодействия E_{sr} и дальнодействия E_{lr}^2 . Давление p_e^* газа электронов проводимости мало в силу малости T по сравнению с фундаментальной щелью. Также мало термическое давление фононов $p^* \sim (T/\theta)^2$ ($\theta = \theta(p)$ – температура Дебая). Отношение T/θ всегда мало при больших давлениях, поскольку θ резко растет с повышением давления. По этой же причине малы вклады электрон-фононного и ангармонического взаимодействий, входящих в неадиабатическую часть давления p_{na} .

Таким образом, остаются не зависящие от T вклады нулевых колебаний от гармонической p_{zp} и ангармонической p_{na} ($T = 0$) частей энергии. Из определения следует (см., напр., [10]):

$$p_{zp} = -\frac{\partial}{\partial \Omega} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda} = \frac{\hbar}{2\Omega N} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \omega_{\mathbf{q}\lambda} \gamma_{\mathbf{q}\lambda}, \quad (28)$$

где $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ и $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$ – частота и микроскопический параметр Грюнайзена фонона с волновым вектором \mathbf{q} и поляризацией λ . Как показывают оценки (см. приближенную формулу для γ в [17]), параметр Грюнайзена мал (по сравнению с масштабами изменения давления) и изменяется с объемом как логарифм. Фононные частоты изменяются сильнее, чем $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$, но слабее, чем по линейному закону [10]. Поэтому давление нулевых колебаний незначительно по сравнению с p_{stat} и его относительный вклад уменьшается с ростом сжатия. Это хорошо заметно по сближению изотерм с повышением давления, наблюдаемому экспериментально во многих материалах (см., напр., [17]). Аналогичное поведение имеет давление p_{na} ($T = 0$), но оно еще меньше за счет наличия фононных частот в знаменателях интегралов [10].

Окончательно можно заключить, что при больших сжатиях определяющий вклад вносит статическая решетка при $T = 0$. Для кубического кристалла с учетом трехчастичного взаимодействия уравнение состояния примет вид

$$P = -\frac{dE}{dV} = -k(p)(H + 0.301123D + \delta H - 2R_t(a)), \quad (29)$$

где a – постоянная решетки сжатого кристалла, $H(a)$ – первая производная по постоянной решетки от потенциалов короткодействия V_{sr} , D – безразмерная постоянная Ван-дер-Ваальса. Коэффициент 0.301123 – величина медленно сходящейся решеточной суммы.

В табл. 2 даны параметры двух- и трехчастичного взаимодействий, а также отклонения от соотношения Коши δ для Ne в зависимости от сжатия, рассчитанные с учетом в V_{sr} всех порядков по S ($V_{sr} \sim S^n$) [18] и во втором порядке по S [4]. До сжатий $u \approx 0.3$ величина H примерно одинакова в обоих случаях. При $u \approx 0.7$ учет всех порядков по S уменьшает H на $\sim 30\%$.

Для Ne и остальных КИГ (Ar, Kr, Xe) были выполнены расчеты изотерм при больших сжатиях в работе [18] в двухчастичном приближении.

На рис. 1 приведено уравнение состояния Ne для давления от 100 до 200 ГПа, рассчитанное с параметрами из табл. 2, а также полученные недавно экспериментальные значения [19]. Видно, что при больших сжатиях лучшее согласие с экспериментом получается при учете трехчастичного взаимодействия. Если в уравнении состояния трехчастичное взаимодействие идет добавкой к двухчастичному, как это видно из (29), то воспроизвести экспериментальное отклонение от соотношения Коши, в принципе, невозможно на основе парного потенциала. В гармоническом приближении после разложения потенциала по степеням смещений каждое слагаемое может содержать произведение не более двух смещений атомов, однако результирующая зависимость гармонического потенциала от смещений отлична от полученной в модели парного взаимодействия. В частности, даже гармонические силы оказываются нецентральными, и теория объясняет отклонение от соотношения Коши.

На рис. 2 [20–22] приведены зависимости δ от давления для Ne (а) и Ar (б), рассчитанные нами по формуле (25) с параметрами трехчастичного взаимодействия из табл. 2 и 3.

Рис. 1. Уравнение состояния неона для высоких давлений: 1 – наш расчет на основе парного неэмпирического потенциала $V_{sr} \sim S^2$ с учетом первых и вторых соседей (модель М3); 2 – наш расчет с потенциалом $V_{sr} \sim S^n$ с учетом первых и вторых соседей (модель М5), а также трехчастичного взаимодействия W_3 ; 3 – экспериментальные значения из [19]

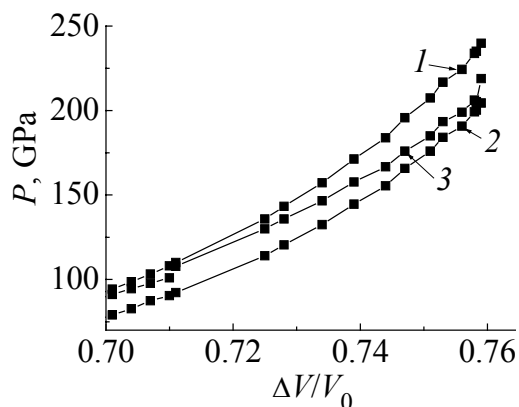


Таблица 2
Безразмерные параметры двух- и трехчастичного взаимодействий, а также δ Коши для Ne в зависимости от сжатия

$\Delta V/V_0$	H		D	G		δH	δG	V_0	R_t	δ , GPa
	$V_{sr}(S^2)$	$V_{sr}(S^h)$		$V_{sr}(S^2)$	$V_{sr}(S^h)$					
0	-1.28	-1.32	4.24	9.190	9.06	-0.0935	0.1961	-0.0539	0.0099	-0.804410
0.1	-1.86	-1.88	5.06	13.33	12.59	-0.1594	0.3289	-0.0903	0.0173	-0.1593957
0.2	-2.83	-2.74	6.16	20.10	17.94	-0.2807	0.569	-0.1561	0.0312	-0.3323223
0.3	-4.53	-4.15	7.69	31.73	26.47	-0.5141	1.0205	-0.2795	0.0587	-0.7367908
0.4	-7.72	-6.60	9.94	52.93	41.00	-0.9865	1.9096	-0.5219	0.1162	-1.7626025
0.5	-14.22	-11.22	13.47	94.47	68.42	-2.0023	3.7589	-1.0239	0.2446	-4.6453648
0.6	-28.98	-21.23	19.54	183.95	128.41	-4.3552	7.8562	-2.1292	0.5565	-13.9139996
0.7	-68.03	-48.20	31.57	403.93	291.26	-10.3038	17.5619	-4.7221	1.3954	-49.7709801
0.8	-199.20	-151.83	62.060	4608.07	897.45	-26.6944	41.3256	-0.9766	3.9294	—

Примечание. Безразмерные параметры H , D , G , δH , δG , V_0 и R_t даны как $A \times 10^2$.

Таблица 3
Отклонение от соотношения Коши δ и параметры двух- и трехчастичного взаимодействий Ar в зависимости от сжатия $\Delta V/V_0$

$\Delta V/V_0$	R	H	D	G	δH	δG	V_0	R_t	δ , GPa
0	7.096800	-3.544923	1.178000	29.081793	-2.009288	4.048482	-1.127829	0.2204	-0.875049
0.1	6.851885	-5.582374	1.404131	44.656547	-3.292772	6.535742	-1.814249	0.3696	-1.668455
0.1	6.851885	-5.582374	1.404131	44.656547	-3.292772	6.535742	-1.814249	0.3696	-1.668455
0.2	6.588086	-8.955458	1.708685	70.181788	-5.531474	10.768162	-2.979543	0.6380	-3.322016
0.3	6.301277	-4.744375	2.134594	113.696893	-9.539361	18.115477	-4.996096	1.1358	-6.951686
0.4	5.985673	-25.157670	2.759899	191.745943	-17.137941	28.476698	-8.719246	2.1047	-15.573965
0.5	5.632734	-45.106671	3.739917	341.464743	-30.718171	53.957790	-14.803079	3.9788	-36.561701
0.6	5.228967	-86.817052	5.424736	656.423865	-56.837191	93.778388	-25.623959	7.8033	-93.871110
0.7	4.750832	-185.990069	8.762134	1413.887871	-104.490585	154.932924	-42.497557	15.4983	-263.906825
0.8	4.150234	-476.027939	17.222464	3666.907840	-171.653747	205.976341	-57.391035	28.5657	-793.691351

Примечание. Безразмерные параметры H , D , G , δH , δG , V_0 и R_t даны как $A \times 10^2$.

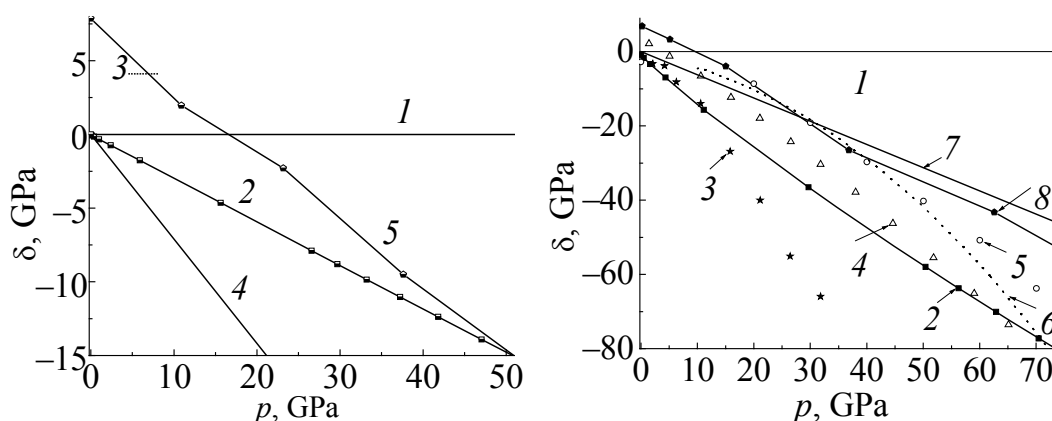


Рис. 2. Зависимости от давления отклонения от соотношения Коши δ для Ne (а) и Ar (б): 1 – теория с учетом парного центрального взаимодействия, 2 – настоящие расчеты с учетом трехчастичного взаимодействия; а: 3 – экспериментальные результаты [20], 4 – расчет методом EAM [21], 5 – *ab initio* расчет в теории функционала плотности [22]; б: 3 и 4 – экспериментальные результаты соответственно [23] и [24]; 5, 6, 7 и 8 – расчеты соответственно [25], [26], [21] и [22]

Провести сравнение теории с экспериментом для Ne затруднительно из-за ограниченности области исследования $5 < p < 7$ GPa, где $\delta \approx 5$ GPa [20]. Результаты *ab initio* расчета в теории функционала плотности [22] близки к нашим в отличие результатов расчета, выполненного методом встроенного атома (embedded atom method – EAM) на основе эмпирического потенциала Букенгэма [21], который дает более отрицательное значение δ .

Как видно из рис. 2,б, результаты нашего расчета δ для Ar достаточно хорошо согласуются с результатами эксперимента [23] и более позднего эксперимента [24] на всем интервале давлений p от 0 до 70 GPa. Расчеты [21,25,26] достаточно хорошо описывают эксперимент [24] и близки к *ab initio* расчетам в DFT [22]. Расчеты [22] лучше, чем наши, согласуются с экспериментальным δ для Ne, но, на наш взгляд, хуже в случае Ar.

Заключение

Представленное в работе исследование многочастичного взаимодействия касается только короткодействующей части адиабатического потенциала. Как уже указывалось ранее [15,27], следует учитывать также трехчастичное дальноедействие Аксильруда–Теллера, взаимное деформирующее действие электронных оболочек атомов в дипольном и квадрупольном приближениях и др. Учет квадрупольного взаимодействия приведет к дополнительному положительному вкладу в δ (см. [28] и ссылки там), который будет иметь существенное значение в тяжелых кристаллах инертных газов (Kr, Xe). В случае легких кристаллов, таких как Ne и Ar, достаточно проведенного рассмотрения короткодействующего отталкивания, о чем свидетельствует хорошее согласие экспериментального отклонения от соотношения Коши и рассчитанного нами для Ar в большом интервале давлений. Подчеркнем еще

раз, что величина δ определяется исключительно параметрами трехчастичного взаимодействия, что делает отклонение от соотношения Коши незаметным тестом для проверки *ab initio* расчетов многочастичного взаимодействия.

Таким образом, предложенная простая форма трехчастичного взаимодействия W_3 на основе *ab initio* расчетов короткодействующего отталкивания в рамках метода Хартри–Фока позволяет описывать упругие свойства кристаллов при высоких давлениях в хорошем согласии с экспериментом.

1. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
2. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **23**, 1581 (1981).
3. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФНТ **8**, 94 (1982).
4. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
5. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, ФТТ **40**, 1464 (1998).
6. F.D. Murnaghan, Finite Deformation of an Elastic Solid, Wiley, New York (1951).
7. D. Wallace, Solid State Phys. **25**, 301 (1970).
8. K. Brugger, Phys. Rev. **A113**, 6 (1964).
9. F. Birch, J. Geophys. Res. **57**, 227 (1952).
10. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).
11. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. **A153**, 622 (1936).
12. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
13. К.Б. Толпыго, ЖЭТФ **30**, 497 (1950).
14. К.Б. Толпыго, УФЖ **4**, 72 (1959).
15. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **16**, 795 (1974).
16. E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Horbenko, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
17. M. Taravillo, V.G. Baonza, J. Nunez, M. Caceres, Phys. Rev. **B54**, 7034 (1996).
18. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **43**, 1292 (2001).
19. A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Phys. Rev. **B77**, 094106 (2008).
20. H. Shimizu, H. Imaeta, T. Kume, S. Sasaki, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
21. E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
22. T. Tsuchiya, K. Kawamura, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
23. M. Grimsditch, P. Loubeyre, A. Polian, Phys. Rev. **B33**, 7192 (1986).
24. H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
25. T. Iitaka, T. Ebisuzaki, Phys. Rev. **B65**, 012103 (2001).
26. M. Aoki, T. Kurokawa, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 236228 (2007).
27. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, УФЖ **19**, 428 (1974).
28. Е.В. Зароченцев, В.И. Орехов, Е.П. Троицкая, ФТТ **16**, 2249 (1974).

О.П. Троїцька, В.В. Чабаненко, І.В. Жихарєв, Є.Є. Горбенко, М.В. Кузовий

ВІДХИЛЕННЯ ВІД СПІВВІДНОШЕННЯ КОШІ В ЛЕГКИХ КРИСТАЛАХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ ПІД ВПЛИВОМ ВЕЛИКИХ ТИСКІВ

Досліджуються короткодійні багаточасткові сили, що обумовлені перекриттям електронних оболонок атомів, у рамках моделі К.Б. Толпиго. Встановлено, що врахування трьохчасткової взаємодії в гармонійному наближенні змінює парну взаємодію, що робить її нецентральною, та обумовлює наявність в рівняннях коливання кристала «трьохчасткових» доданків. Трьохчасткові сили, що виникають внаслідок ортогоналізації хвильових функцій, змінюють хід дисперсійних кривих при всіх k , зокрема порушуючи співвідношення Коші. Отримано добре узгодження теоретичного та експериментального відхилення від співвідношення Коші для Ar в широкому інтервалі тисків.

Ключові слова: кристали інертних газів, багаточасткова взаємодія, високий тиск, енергія кристала, короткодійне відштовхування, співвідношення Коші

E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, Ye.Ye. Gorbenko, N.V. Kuzovoy

DEVIATION FROM CAUCHY RELATION IN LIGHT INERT-GAS CRYSTALS UNDER HIGH PRESSURES

The short-range many-body forces resulting from the overlapping of electron shells of atoms are investigated within the K.B. Tolpygo's model. The three-body interaction taken into account in harmonic approximation makes the two-body interaction noncentral and «three-body» summands appear in the equations of crystal vibration. The three-body forces, resulting from the wave-function orthogonalization, change the run of dispersion curves for every k , thus violating the Cauchy relations. Theoretical and experimental deviations from the Cauchy relation are in a good agreement for Ar in a broad temperature range.

Keywords: rare-gas crystals, many-body interaction, high pressure, crystal's energy, short-range repulsion, Cauchy relation

Fig. 1. The equation of state for neon at high pressures: 1 – our calculation using pairwise nonempiric potential $V_{sr} \sim S^2$ with first and second neighbours taken into account (model M3); 2 – our calculation with potential $V_{sr} \sim S^n$ with first and second neighbours taken into account (model M5), as well as in view of three-body interaction W_3 ; 3 – experimental values [19]

Fig. 2. Pressure dependences of deviation from Cauchy relations δ for Ne (a) and Ar (b): 1 – theory with paired central interaction taken into account, 2 – present calculations with three-body interaction taken into account; a: 3 – experimental results [20], 4 – calculation by EMA method [21], 5 – *ab initio* calculation in the density functional theory [22]; b: 3 and 4 – experimental results [23] and [24], respectively; 5, 6, 7 и 8 – calculations [25], [26], [21] and [22], respectively

PACS: 71.20.Tx, 73/22.-f

В.Г. Бутько

ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ BN-НАНОТРУБКИ ТИПА «ЗИГЗАГ» (12, 0) ПРИ ИНКАПСУЛИРОВАНИИ ЕЕ КАЛИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 22 февраля 2010 года

Методами теории функционала плотности выполнены расчеты зонной структуры нанотрубки (НТ) на основе гексагонального нитрида бора (12, 0) как идеальной, так и заполненной калием. Расчеты проведены с учетом оптимизации параметров нанотрубки. При этом смена характера проводимости допированной трубки с полупроводникового на металлический обусловлена сдвигом уровня Ферми.

Ключевые слова: электронная структура, нанотрубка, зонная структура, инкапсулирование калием, уровень Ферми

Открытие в 1991 г. углеродных НТ [1] вызвало большое число экспериментальных и теоретических исследований физико-химических свойств как этих структур, так и подобных им. Уже в 1994 г. было предсказано существование бор-азотных нанотрубок [2], которые всего через год были синтезированы [3]. Как хорошо известно, в зависимости от геометрии углеродные НТ могут быть металлическими или полупроводниковыми. Совершенно иная ситуация для НТ на основе гексагонального нитрида бора. Они проявляют стабильные диэлектрические свойства. Ширина запрещенной зоны почти не зависит от диаметра и хиральности BN-нанотрубки и составляет 4–5 eV. Особенности строения и углеродных, и бор-азотных НТ открывают возможность создания нового класса объектов, представляющих собой заполненные веществом НТ [4]. Пожалуй, наибольший интерес вызывает проблема заполнения НТ металлами [5,6], поскольку такие системы могут рассматриваться как миниатюрные соединительные элементы микроэлектроники. На данный момент инкапсулирование углеродных НТ щелочными металлами изучено довольно хорошо и всесторонне. Имеются убедительные лабораторные исследования [7,8] и согласующиеся с ними неэмпирические расчеты [9–11]. Несмотря на перспективность, о подобных работах с BN-нанотрубками пока известно значительно меньше [12].

Цель настоящей работы – изучить влияние допирования металлом на электронное строение бор-азотной НТ. Металл калий и нанотрубка (12, 0)

выбирались для примера из следующих соображений. Внедрение калия в НТ существенно меняет электронные характеристики объекта [7,13]. Как следует из работы [14], BN-нанотрубки типа «зигзаг» наиболее стабильны, а диаметр НТ при хиральных индексах (12, 0) достаточен для инкапсулирования металла.

В данной работе мы рассматриваем трехмерную модель. Вначале строится одна НТ заданной хиральности, а затем она транслируется с выбранным нами периодом по двумерной решетке. Такая совокупность трубок и составляет кристалл. Расстояние между трубками выбирается таким, чтобы взаимодействием между ними можно было пренебречь.

В элементарной ячейке бор-азотной НТ (12, 0) (48 атомов, из них 24 бора и столько же азота) содержится один атом калия. Из соображений симметрии он находится в центре ячейки. Расстояние между ближайшими атомами калия равно постоянной решетки вдоль оси НТ 4.34 Å. Электронную структуру НТ рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) – пакет WIEN2k [15]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzerhof [16]. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбиралось равным 39, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 20.3 Ry. В результате проведения самосогласованных расчетов найдены оптимизированные позиции всех атомов и полная энергия системы, а затем рассчитаны зонная структура соединения, плотность электронных состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимается за точку отсчета.

Предварительно в такой же схеме мы рассчитали равновесное расстояние между атомами К в линейной цепочке и получили его равным 4.23 Å, т.е. очень близким к постоянной решетки вдоль оси НТ 4.34 Å. При этом разница в полной энергии для линейной цепочки калия с постоянными решетки 4.23 и 4.34 Å ничтожна – около 0.003 eV. Отдельная линейная цепочка калия оказывается проводящей. Зона 4s-состояний калия пересекает уровень Ферми. Заметим, что в кристаллическом К (объемно-центрированная решетка) при подобном расчете равновесное расстояние равно 4.54 Å.

Если свернуть бор-азотную плоскость в НТ типа «зигзаг» (12, 0), структурные параметры будут следующие: $R_B = R_N = 4.782$ Å. Сравнивая эти значения с данными, приведенными в таблице, видим, что при оптимизации атомы бора смещаются незначительно, а расстояния от оси НТ до атомов азота увеличиваются существенно. Нанотрубка как бы разделяется на две – из атомов бора и атомов азота. Аналогичные результаты получены в работе [17], где авторы с помощью неэмпирических расчетов исследовали однослойные BN-нанотрубки малых радиусов. Допирование калием приводит к незначительному сжатию обеих трубок, что является достаточно неожиданным результатом.

Таблица

Оптимизированные параметры неэмпирического расчета

(m, n)	R_B	R_N	$F, \text{eV/\AA}$
	\AA		
(12, 0)	4.813	4.862	0.028
(12, 0) + K	4.805	4.854	0.034

Примечание. R_B, R_N – средние расстояния от оси НТ до атомов соответственно бора и азота; F – максимальная сила, действующая на атом в одном из направлений.

Казалось бы, диаметр НТ должен увеличиться, как в подобной ситуации у углеродных НТ [11]. Полная энергия, в расчете на элементарную ячейку, бор-азотной НТ (12, 0), заполненной калием на 0.185 eV ниже суммы энергий отдельно НТ и атомов калия. То есть мы имеем, безусловно, связанное состояние, но взаимодействие между НТ и металлом довольно слабое.

Согласно рис. 1,а идеальная бор-азотная НТ типа «зигзаг» (12, 0) представляет собой типичный полупроводник с прямой запрещенной щелью, равной 4.2 eV. Потолок валентной зоны, как и дно зоны проводимости, расположен в точке Г. Наличие всего одного атома калия в элементарной ячейке приводит к существенным изменениям в зонной диаграмме и полной плотности состояний (рис. 1,б). Энергетические зоны, как валентные, так и проводимости, опустились примерно на 3.1 eV. Объект становится металлом с плотностью электронных состояний на уровне Ферми 0.90 states/eV. Сдвиг энергетических зон хорошо виден и на графиках полной электронной плотности состояний (рис. 1). Фактически эти изменения связаны в основном с увеличением уровня Ферми на 3.39 eV за счет добавления основных и валентных электронов калия. Проводимость обеспечивается именно 4s-состояниями К, зона которых и пересекает уровень Ферми. Электроны бора и азота в проводимости не участвуют. Рис. 2,б это наглядно демонстрирует.

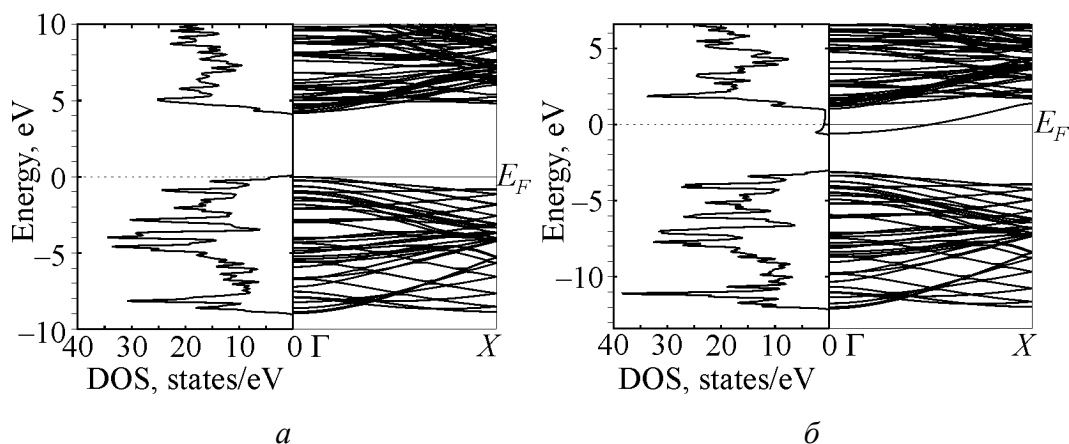


Рис. 1. Плотность электронных состояний и зонная структура бор-азотной НТ типа «зигзаг» (12, 0): *а* – идеальной, *б* – заполненной калием

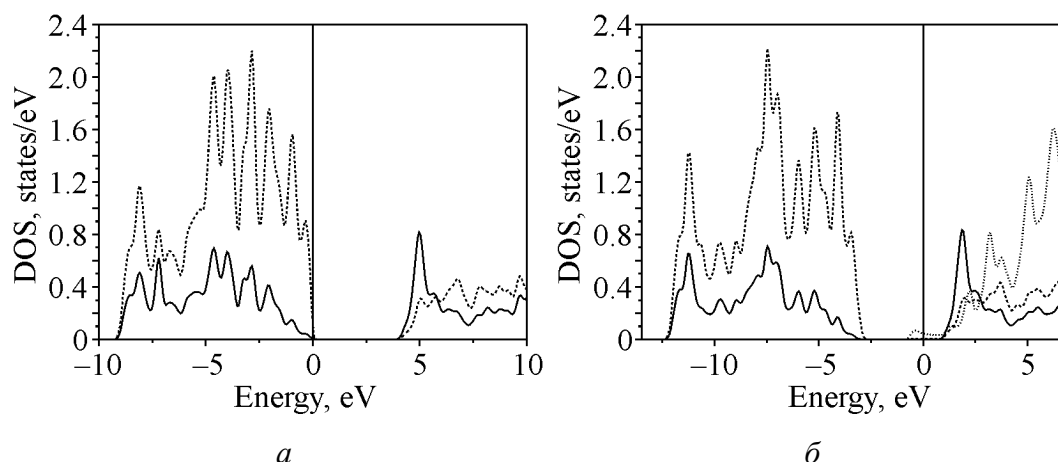


Рис. 2. Парциальная плотность электронных состояний (— — В, - - - - N, ··· — К) в бор-азотной НТ типа «зигзаг» (12, 0): *а* — идеальной, *б* — заполненной калием

Из вышеприведенного можно сделать следующие выводы:

1. Неэмпирические расчеты показывают, что идеальная бор-азотная НТ (12, 0) типа «зигзаг» является полупроводником с прямой запрещенной щелью, равной 4.2 eV.
2. При оптимизации структуры происходит существенное увеличение диаметра азотной составляющей трубки, атомы бора при этом почти не смещаются.
3. Допирование бор-азотной НТ (12, 0) линейной цепочкой калия вызывает ее переход в металлическое состояние. При этом основным изменением в электронной структуре оказывается сдвиг энергетических зон, обусловленный повышением уровня Ферми.

1. *S. Iijima*, Nature (London) **354**, 56 (1991).
2. *A. Rubio, J. Corkill, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B49**, 5081 (1994).
3. *N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherry et al.*, Science **269**, 966 (1995).
4. *А.В. Елецкий*, УФН **170**, 113 (2000).
5. *A. Loiseau*, Fullerene Sci. Technol. **4**, 1263 (1996).
6. *C. Guerret-Piecourt*, Nature **372**, 761 (1994).
7. *S. Suzuki, F. Maeda, Y. Watanabe, T. Odino*, Phys. Rev. **B67**, 115418 (2003).
8. *J.T. Ye, Z.M. Li, Z.K. Tang*, Phys. Rev. **B67**, 113404 (2003).
9. *Y. Miamoto, A. Rubio, X. Blase, L.M. Cohen, S. Louie*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2993 (1995).
10. *T. Miyake, S. Saito*, Phys. Rev. **B65**, 165419 (2002).
11. *В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич*, ФНТ **35**, 183 (2009).
12. *D. Golberg, F.F. Xu, Y. Bando*, Appl. Phys. **A76**, 479 (2003).
13. *A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bando, A. Thess, R.E. Smalley*, Nature **388**, 257 (1997).
14. *H.J. Xiang, J. Yang, J.G. Hou, Q. Zhu*, New J. Phys. **7**, 39 (2005).
15. *P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey*, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
16. *J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
17. *H.J. Xiang, J. Yang, J.G. Hou, Q. Zhu*, Phys. Rev. **B68**, 035427 (2004).

В.Г. Бутько

ЗМІНЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ВН-НАНОТРУБКИ ТИПУ «ЗИГЗАГ» (12, 0) ПРИ ІНКАПСУЛЮВАННІ ЇЇ КАЛІЄМ

Методами теорії функціонала щільності виконано розрахунки зонної структури нанотрубки на підставі гексагонального нитриду бору (12, 0) як ідеальної, так і заповненої калієм. Розрахунки проведено з урахуванням оптимізації параметрів структури. При цьому зміна характеру провідності допійованої трубки з напівпровідникового на металевий зумовлена зсувом рівня Фермі.

Ключові слова: електронна структура, нанотрубка, зонна структура, інкапсулювання калієм, рівень Фермі

V.G. Boutko

THE ELECTRONIC STRUCTURE MODIFICATION OF «ZIGZAG» TYPE (12, 0) BORON NITRIDE NANOTUBE DOPED WITH POTASSIUM

The band structure calculations of pure and potassium doped «zigzag» type (12, 0) boron nitride nanotubes have been performed by the density functional theory approach. The calculations have been carried out with taking into account the optimization of nanotubes parameters. And the change of conductivity type from semiconducting to metallic one for doped tubes is mainly caused by a Fermi level shift.

Keywords: electronic structure, nanotube, band structure, encapsulating of potassium, Fermi level

Fig. 1. The electron state density and band structure of «zigzag» type boron nitride nanotubes: *a* – pure, *b* – potassium doped

Fig. 2. The separate electron state density of «zigzag» type boron nitride nanotubes: *a* – pure, *b* – potassium doped

PACS: 64.70.dg, 81.30.Bx, 64.60.My, 75.70.Ak

В.Ф. Башев, С.И. Рябцев, Ф.Ф. Доценко, Г.А. Сергеев, А.И. Кушнерев,
П.С. Гусевик

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ МАРГАНЕЦ–ДИАМАГНИТНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара
проспект Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49010, Украина
E-mail: siryabts@mail.ru

Статья поступила в редакцию 11 марта 2009 года

В рамках модернизированной модели субрегулярных растворов рассчитаны границы областей несмешиваемости расплавов систем Ag–Mn и Bi–Mn и экспериментально исследован фазовый состав сплавов после закалки из жидкого состояния (ЗЖС). Установлено, что закалка расплавов Ag–Mn приводит к формированию пересыщенных твердых растворов на основе серебра и γ -модификации марганца с относительно крупнозернистой структурой в концентрационном интервале несмешиваемости. Показано, что перегрев расплава Mn–52 at.% Bi перед закалкой на ~ 750 К приводит к формированию фазы α -MnBi с наномасштабными (9–11 нм) размерами кристаллов, вследствие чего коэрцитивная сила быстроохлажденных образцов заметно возрастает.

Ключевые слова: сплавы с несмешиваемостью, закалка из жидкого состояния, пересыщенные твердые растворы, коэрцитивная сила

Введение

Повышающиеся требования к современным наукоемким технологиям обусловили поиск и разработку для их реализации новых материалов с улучшенными и особыми физическими свойствами. К числу таких материалов относятся двойные и тройные сплавы систем с несмешивающимися в жидком состоянии компонентами, которые характеризуются высокими положительными энергиями смешения. Перспективность указанных сплавов заключается, в частности, в получении у них улучшенных структур и эксплуатационных свойств для применения в качестве эффективных антифрикционных материалов (Al–Pb, Fe–Pb), магнито жестких систем переходный металл–диамагнетик и т.д. [1]. Для формирования сплавов с равномерным распределением фаз в структуре систем с высокими положительными энергиями смешения нужно создать особые условия получения, связанные с быстрым фиксированием в твердом виде из расплавленного состояния харак-

терной для него структуры либо с неравновесным осаждением из паровой фазы распыленных из нескольких источников элементов. Помимо практического интереса использование методик, позволяющих получать в подобных системах неравновесные состояния, включающие нанокристаллическую или аморфную фазы, дает новую информацию, необходимую для дальнейшего развития теории неравновесных фазовых превращений.

К особенностям исследованных в работе «несмешивающихся» систем (Mn–Ag и Mn–Bi) относятся широкие области расслоения компонентов в жидком состоянии [2] и высокие значения положительной теплоты смешения (соответственно 42 и 75 kJ/mol [3]), что существенно затрудняет получение в них однородных структур. Кроме этого, диаграммы состояния Ag–Mn и Mn–Bi содержат ряд фазовых превращений, обусловленных наличием у Mn четырех полиморфных модификаций. Перечисленные особенности обусловили интерес к пленкам системы Mn–Bi, перспективным с точки зрения магнито жестких свойств. В частности, в работах [4,5] сообщается о получении пленок Mn–Bi с высокими магнито жесткими и магнитооптическими свойствами методом послойного термического напыления с последующим отжигом. Было также установлено [6], что магнитные свойства ЗЖС-фольг Mn–Bi зависят от температуры закалки, однако температурный диапазон закалки (1150–1200 K) не превышал температуру плавления Mn. Что касается сплавов системы Mn–Ag, то каких-либо данных по влиянию ЗЖС на их фазовый состав, структуру и свойства в литературе обнаружено не было.

Цель настоящей работы – установление влияния состава, больших скоростей охлаждения и температуры закалки расплава на особенности фазообразования и магнитные свойства сплавов несмешивающихся систем Mn–Bi и Mn–Ag.

Методика эксперимента

Исследовали фольги сплавов, at. %: Ag–(30, 40, 56, 60, 65, 70, 78, 85, 88, 96, 97, 100) Mn и Mn–(25, 41, 52, 61) Bi, полученные методом выстрела капли расплава, находившегося в печи сопротивления Таммана при температурах от 1700 до 2100 K в зависимости от состава сплава, на внутреннюю поверхность быстровращающегося медного цилиндра радиусом 135 mm с частотой вращения ~ 7500 rev/min [7]. Перед закалкой температуру расплава в печи Таммана контролировали с помощью W–Re-термопары. Скорости охлаждения расплава в процессе ЗЖС оценивали по толщине получаемых фольг согласно методике, описанной в работах [7,8]. Для исследований отбирали фольги толщиной 5–20 μm , что соответствует скоростям охлаждения расплава от 10^6 до $5 \cdot 10^7$ K/s.

О фазовом составе ЗЖС-фольг в исходном состоянии судили по дифрактограммам и рентгенограммам образцов, которые снимали соответственно на дифрактометре ДРОН-2.0 в медном монохроматизированном излучении и в рентгеновской камере Дебая в кобальтовом излучении без вращения образца. Точность определения периодов решеток фаз составляла ± 0.0002 nm.

Магнитные свойства ЗЖС-сплавов исследовали стандартным методом вибрационной магнитометрии в максимальном намагничивающем поле 1 Т, приложенном как параллельно, так и перпендикулярно поверхности фольги.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При получении материалов методом ЗЖС очень важно, чтобы при температуре заковки расплав был по составу гомогенным, т.е. заковка должна осуществляться от температуры выше температурного интервала расслоения жидкости. Для исследованных систем Mn–Ag и Mn–Bi экспериментальные данные о положении областей расслоения в жидкой фазе получены только для температур, близких к температуре монотектического превращения [2], т.е. область расслоения в этих расплавах практически не построена. Поэтому, чтобы определить температуры нагрева в область однофазной жидкости, необходимо рассчитать линии расслоения расплавов в системах Mn–Ag и Mn–Bi и оценить координаты купола расслоения.

Методика проведения расчетов заключалась в следующем. Полная энергия Гиббса системы в общем случае имеет вид [9]:

$$g = RT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + g^E, \quad (1)$$

где g^E – избыточная энергия смешения компонентов сплава, которая в рамках субрегулярной модели выражается следующим образом [10,11]:

$$g^E = x(1-x)(w_0 - w_1x). \quad (2)$$

Параметры взаимодействия компонентов в жидком состоянии w_0 и w_1 в рамках субрегулярной модели не зависят от температуры, в рамках же усовершенствованной модели они линейно зависят от температуры [12]:

$$w_0 = a - bT, \quad w_1 = c - dT. \quad (3)$$

Из работы [10] следует:

$$\begin{aligned} \mu_1^E &= RT \ln \gamma_1 = g^E - x_2 \left(\frac{dg^E}{dx_2} \right)_{T,P}, \\ \mu_2^E &= RT \ln \gamma_2 = g^E - x_1 \left(\frac{dg^E}{dx_1} \right)_{T,P}, \end{aligned} \quad (4)$$

где μ^E – химический потенциал; γ – коэффициент активности, x – концентрация соответствующих компонентов, $\varphi = x\gamma$ – активность компонента. Для двойной системы, компоненты которой не смешиваются в жидком состоянии, активности обоих компонентов (цифровые индексы) в двух жидких фазах (буквенные индексы) будут одинаковы:

$$\ln \varphi_{1,A} = \ln \varphi_{1,B}, \quad \ln \varphi_{2,A} = \ln \varphi_{2,B}; \quad (5)$$

$$\ln \gamma_{1,A} + \ln x_{1,A} = \ln \gamma_{1,B} + \ln x_{1,B}, \quad \ln \gamma_{2,A} + \ln x_{2,A} = \ln \gamma_{2,B} + \ln x_{2,B}, \quad (6)$$

а с учетом (2) и (4)

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2 (w_0 + w_1 - 2x_2 w_1), \quad RT \ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 (w_0 - 2x_2 w_1). \quad (7)$$

После подстановки (7) в (6) получаются выражения [10]:

$$\ln x_{1,A} + x_{2,A}^2 \frac{(w_0 + w_1 - 2x_{2,A} w_1)}{RT} = \ln x_{1,B} + x_{2,B}^2 \frac{(w_0 + w_1 - 2x_{2,B} w_1)}{RT}, \quad (8)$$

$$\ln x_{2,A} + x_{1,A}^2 \frac{(w_0 - 2x_{2,A} w_1)}{RT} = \ln x_{2,B} + x_{1,B}^2 \frac{(w_0 - 2x_{2,B} w_1)}{RT}.$$

Для определения значений w_0 и w_1 из уравнений (8) концентрации $x_{1,A}$, $x_{2,A}$, $x_{1,B}$, $x_{2,B}$ брали из диаграмм состояния систем в ближайших к монотектической горизонтали экспериментально построенных точках. По оцененным таким образом значениям w_0 и w_1 для нескольких температур из уравнения (3) определили параметры a , b , c и d .

Затем, используя полученные зависимости w_0 и w_1 от температуры и приближение для свободной энергии, записанное в виде

$$g(x) = x(1-x)[w_0 + xw_1] + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (9)$$

из условий $d^2 g/dx^2 = 0$ и $d^3 g/dx^3 = 0$ [10] определяли координаты критических точек T_c и x_c области расслоения.

Используя такой подход, для систем Mn–Bi и Mn–Ag определили параметры взаимодействия w_0 и w_1 , температуры и концентрации вершин областей несмешиваемости (критические точки T_c и x_c) и построили границы этих областей (рис. 1). Так, для системы Ag–Mn рассчитанные в этой работе параметры взаимодействия имеют вид $w_0 = (-36880 + 12097T)$ J/mol и $w_1 = (-76140 + 16452T)$ J/mol, а критическая точка располагается при $T_c = 1910$ K

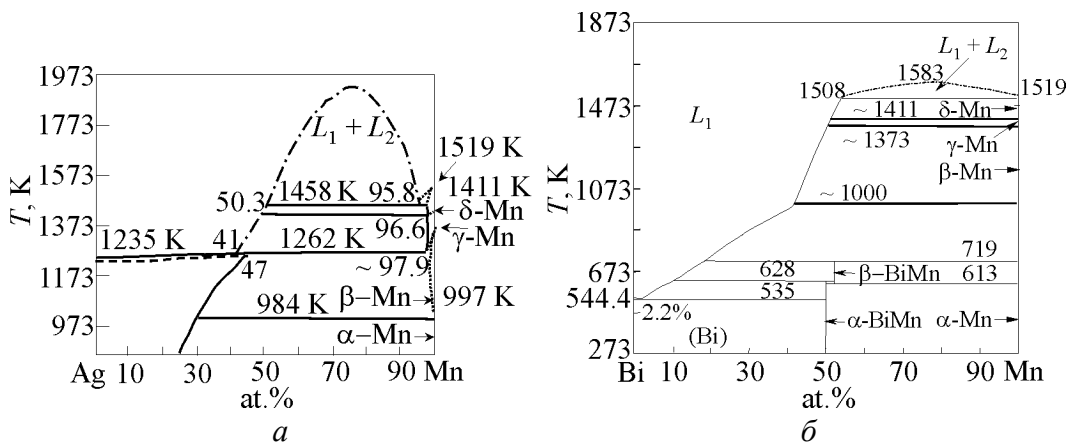


Рис. 1. Диаграммы состояния сплавов Ag–Mn (а) и Bi–Mn (б) [2]. Штрихпунктирной линией показана рассчитанная граница области расслоения жидкой фазы

и $x_c = 76.8 \text{ at.\% Mn}$. Аналогично для системы Bi–Mn рассчитанные в этой работе параметры взаимодействия имеют вид $w_0 = (-4.351 \cdot 10^6 + 2.767 \cdot 10^3 T) \text{ J/mol}$, $w_1 = (-4.343 \cdot 10^6 + 2.747 \cdot 10^3 T) \text{ J/mol}$, а координаты критической точки составляют $T_c = 1583 \text{ K}$ и $x_c = 78.4 \text{ at.\% Mn}$.

Система Ag–Mn. Результаты исследований фазового состава быстроохлажденных фольг Ag–Mn приведены в таблице. Из анализа этих результатов следует, что: 1) при скоростях охлаждения расплава ($\sim 10^6$ – $5 \cdot 10^7 \text{ K/s}$) в сплавах серебро–марганец во всех исследованных составах не зафиксировано образования новых метастабильных промежуточных фаз; 2) при скоростях охлаждения расплава $\geq 10^7 \text{ K/s}$ (толщина фольг 5–7 μm) в интервале составов от 60 до 78 at.% марганца (т.е. в области расслоения жидких Ag и Mn, рис. 1,а) насыщенность твердых растворов вторым компонентом в процессе ЗЖС не изменяется (см. таблицу и рис. 2); 3) образование однофазных твердых растворов на основе серебра наблюдается в интервале до 60 at.% Mn, а на основе γ -марганца – в интервале до $\sim 4 \text{ at.\% Ag}$, о чем свидетельствует монотонное изменение периодов решеток на основе Ag и Mn в указанных процентных интервалах. Снижение темпа насыщения твердого раствора в сплавах с содержанием серебра от 4 до 12 at.%, вероятно, связано с формированием в структуре сплавов небольшого количества второй фазы Ag, которое рентгенографически не регистрируется. Появление при меньшей скорости охлаждения линий второй фазы и снижение периодов решеток свидетельствуют

Таблица

Фазовый состав закаленных из жидкого состояния фольг

Сплав, at.% Mn	Фазовый состав фольг Ag–Mn после закалки из расплава	
	$V = 5 \cdot 10^7 \text{ K/s}$	$V = 10^6 \text{ K/s}$
30	(Ag), $a = 0.4082 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4082 \text{ nm}$
40	(Ag), $a = 0.4078 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4078 \text{ nm}$
56	(Ag), $a = 0.4062 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4077 \text{ nm}$
60	(Ag), $a = 0.4057 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4076 \text{ nm}$
65	(Ag), $a = 0.4056 \text{ nm}$ + следы (γ -Mn), $a = 0.3759 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4073 \text{ nm}$ + (γ -Mn), $a = 0.3764 \text{ nm}$
70	(Ag), $a = 0.4055 \text{ nm}$ + (γ -Mn), $a = 0.3759 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4068 \text{ nm}$ + (γ -Mn), $a = 0.3764 \text{ nm}$
78	(Ag), $a = 0.4054 \text{ nm}$ + (γ -Mn), $a = 0.3759 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4065 \text{ nm}$ + (γ -Mn), $a = 0.3764 \text{ nm}$
85	(γ -Mn), $a = 0.3766 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4063 \text{ nm}$ + (γ -Mn), $a = 0.3763 \text{ nm}$
88	(γ -Mn), $a = 0.3765 \text{ nm}$	(γ -Mn), $a = 0.3762 \text{ nm}$ + следы (Ag)
96	(γ -Mn), $a = 0.3763 \text{ nm}$	(γ -Mn), $a = 0.3760 \text{ nm}$ + следы (Ag)
97	(γ -Mn), $a = 0.3759 \text{ nm}$	(γ -Mn), $a = 0.3759 \text{ nm}$
100	(γ -Mn), $a = 0.3706 \text{ nm}$	α -Mn + γ -Mn

Примечание. (Ag), (γ -Mn) – твердые растворы на основе серебра и ГЦК-модификации марганца.

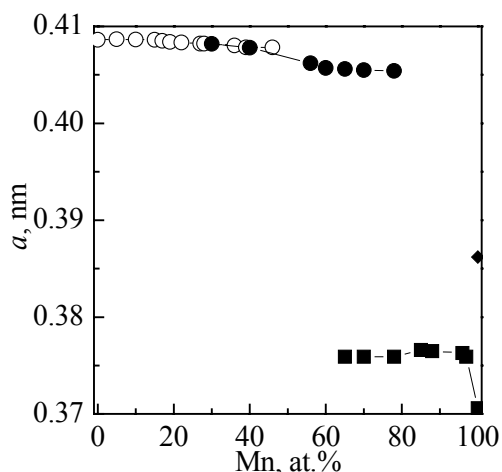


Рис. 2. Концентрационные зависимости периодов решетки твердых растворов в сплавах Ag–Mn: \circ , \bullet – Mn в Ag соответственно равновесный [13] и в быстрозакаленных фольгах; \blacksquare – Ag в γ -Mn в быстрозакаленных фольгах; \blacklozenge – равновесный γ -Mn [14]

о существовании критической скорости охлаждения, необходимой для образования однородных фазовых состояний. Согласно диаграмме состояния Ag–Mn (рис. 1,а) максимальная растворимость α -Mn в серебре при комнатной температуре составляет 25 at.%, а Ag в γ -Mn – около 3 at.% при температуре 1458 К. Полученные зависимости периодов решеток твердых растворов при ЗЖС свидетельствуют о существенном пересыщении твердых растворов выше равновесных значений.

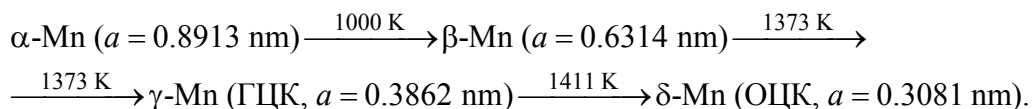
Дифракционные линии фаз на рентгенограммах сплавов Ag–(65–88) at.% Mn имеют очень четкий и «точечный» характер по сравнению с линиями фаз, расположенными по обе стороны от отмеченного выше концентрационного интервала. Такой характер ли-

ний свидетельствует об относительно крупнозернистом характере структуры твердых растворов, закристаллизованных из микрогетерогенных расплавов. Наиболее вероятным механизмом формирования крупнозернистых структур в сильнопереохлажденных расплавах является бездиффузионная кристаллизация [15], происходящая без перераспределения компонентов на границе раздела кристаллической и жидкой фаз. Состав, образующийся в процессе бездиффузионной кристаллизации кристаллов, соответствует составу материнской (жидкой) фазы, что и определяет высокую скорость роста кристаллов. С точки зрения термодинамики реализация механизма бездиффузионной кристаллизации возможна при достижении переохлаждения, при котором свободная энергия твердого раствора с некоторой концентрацией C_0 будет ниже свободной энергии расплава того же состава [15]. Очевидно, что в двухфазном (расслоенном) расплаве Ag–Mn кристаллы твердых растворов на основе каждого из компонентов зарождаются и растут независимо, что и обеспечивает их сравнительно крупные размеры и соответственно «точечный» характер рефлексов Ag и Mn на рентгенограммах.

Вне области расслоения (в гомогенных расплавах) рост возникающих кристаллов каждого из твердых растворов происходит с перераспределением компонентов на границе (выталкивание избыточных атомов второго компонента в расплав). Скорость такого диффузионно-контролируемого (параболического) роста относительно низка и снижается со временем и при понижении температуры [16]. Напротив, скорость зарождения при повышении степени переохлаждения возрастает, вследствие чего в расплавах вне купола

расслоения формируются мелкозернистые структуры, рефлексy которых на рентгенограммах имеют уже не «точечный», а сплошной вид.

При атмосферном давлении марганец имеет 4 полиморфные модификации, существующие в следующих температурных интервалах [2,14]:



Низкотемпературные модификации α - и β -Mn имеют сложные кубические решетки [14].

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при скоростях охлаждения $> 10^7 \text{ K/s}$ в структуре ЗЖС-образцов марганца при комнатной температуре фиксируется только метастабильный для данных температурных условий высокотемпературный ГЦК- γ -Mn ($a = 0.3706 \text{ nm}$), который, сформировавшись при высоких температурах, не успевает в этих условиях превратиться в низкотемпературную модификацию. Уменьшенный по сравнению с табличным значением ($a = 0.3862 \text{ nm}$) [14] период его кристаллической решетки можно объяснить как образованием в процессе ЗЖС закалочных вакансий [17], так и тем, что оценка периода решетки полученной в настоящей работе γ -фазы проводилась не при температуре ее равновесного существования (1373 K), а при комнатной температуре. В таком случае температурный коэффициент расширения γ -Mn составляет $\sim 39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что сравнимо со значениями температурного коэффициента расширения α -Mn ($\sim 29.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [13]. Отметим, что полученные в настоящей работе результаты по структуре быстроохлажденных фольг чистого Mn несколько отличаются от данных работы [18], в которой сообщалось о формировании при ЗЖС фазы не с ГЦК-, а с ГЦ-тетрагональной структурой. Отмеченное разногласие, вероятнее всего, связано с различиями термического режима процесса ЗЖС, в частности с использованием в настоящей работе более высоких температур перегрева расплава перед закалкой.

Уменьшение скорости охлаждения расплава марганца до 10^6 K/s приводит к образованию в его структуре смеси из низкотемпературной модификации α -Mn ($a = 0.8896 \text{ nm}$) и γ -Mn. Уменьшенный по сравнению с табличным значением ($a = 0.8913 \text{ nm}$) период кристаллической решетки α -Mn можно также объяснить образованием в процессе ЗЖС закалочных вакансий [17]. Одновременное существование обеих модификаций в ЗЖС-фольге Mn связано с тем, что ее контактная и свободная поверхности охлаждались с разной скоростью из-за различия коэффициентов теплоотдачи этих поверхностей. Гистерезис на кривых размагничивания ЗЖС-фольг Ag-Mn практически не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в быстроохлажденных фольгах Ag-Mn ферромагнитных свойств.

Система Mn-Bi. Рентгеноструктурный анализ показал, что в структуре литых образцов с концентрацией висмута 25 и 52 at.%, охлажденных со ско-

ростью ~ 100 K/s, фиксируется смесь фаз: Bi + пересыщенный висмутом твердый раствор α' -Mn, причем линии α' -Mn имеют очень малую интенсивность, что связано с низким фактором повторяемости у сложной кубической решетки марганца. Зафиксированный фазовый состав является следствием подавления перитектической реакции, в результате которой формируется эквиатомная фаза α -MnBi (рис. 1,б).

Однако при кристаллизации с более высокими скоростями охлаждения картина фазообразования в этой системе существенно усложняется. В частности, во всех полученных ЗЖС-пленках наблюдалось формирование перитектической фазы α -MnBi: в сплавах с содержанием 25 и 40 at.% Bi наряду с γ -Mn, а в сплаве Mn–61 at.% Bi – вместе с чистым Bi. Наиболее сложный фазовый состав имела пленка сплава Mn–52 at.% Bi, в которой, как показали рентгенографические исследования (рис. 3), наряду с фазой α -MnBi присутствуют кристаллы γ -марганца и висмута.

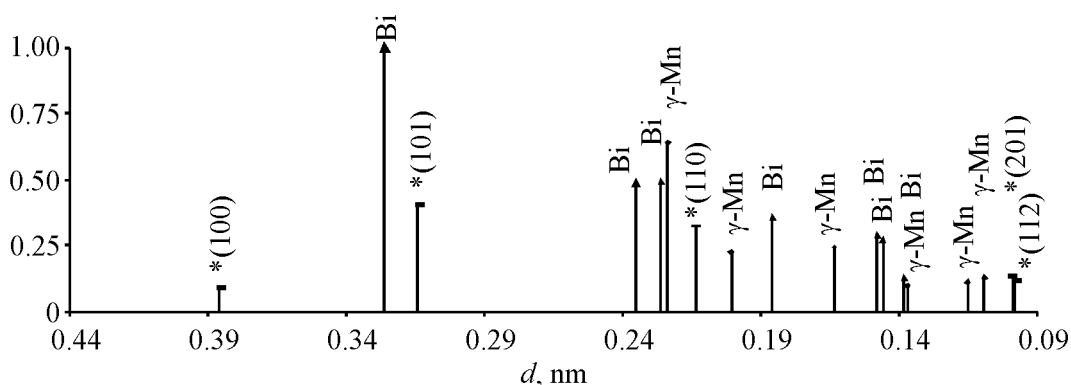


Рис. 3. Штрихрентгенограмма ЗЖС-фольги Mn–52 at.% Bi: * – фаза α -MnBi, ♦ – γ -Mn, ▲ – Bi

Вероятной причиной формирования перитектической фазы α -MnBi в условиях ЗЖС является характерное для этого процесса глубокое начальное переохлаждение расплава, которое при скоростях охлаждения порядка 10^6 K/s может достигать 550 K [7]. Исследованные в настоящей работе пленки были получены при более высоких ($\sim 10^7$ K/s) скоростях охлаждения, и, по всей видимости, переохлаждения расплава, достигаемые в этих экспериментах, были достаточными для начала кристаллизации в температурном диапазоне существования фазы MnBi (≤ 719 K, рис. 1,б).

Анализ дифракционных картин пленок Mn–Bi показал, что образующаяся при ЗЖС фаза α -MnBi имеет решетку типа NiAs с периодами $a = 0.450$ nm и $c = 0.581$ nm. Оценки областей когерентного рассеяния L кристаллов этой фазы, оцененные по формуле Селякова–Шерера [14] ($L = 0.94\lambda/(\beta\cos\theta)$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – интегральная ширина максимума в радианах, θ – угол отражения максимума), составили 9–10 nm.

Полученные в настоящей работе периоды кристаллической решетки фазы α -MnBi отличаются от результатов работ [6,19]. Так, в [19] говорится, что

при закалке из твердого состояния сплава Mn–50 at.% Bi от температуры 673 К происходит изменение периодов решетки фазы α -MnBi: увеличение по оси a от 0.426 до 0.433 nm и уменьшение по оси c от 0.608 до 0.584 nm по сравнению с равновесными значениями для α -MnBi. Увеличение скорости охлаждения расплава до 10^7 K/s сопровождается более значительным изменением периодов кристаллической решетки α -MnBi по сравнению с равновесными значениями и составляет, как указывалось выше, $a = 0.450$ nm, $c = 0.581$ nm. Возможной причиной этого является более высокая температура расплава перед ЗЖС, по сравнению с температурой 1150–200 К, от которой были получены пленки, исследованные в работе [6].

В настоящей работе температуру расплавов системы Mn–Bi поддерживали на уровне ~ 1923 К. Указанная температура существенно превышает температуру T_c , что способствует уменьшению размеров кластеров всех фаз, существующих в расплаве. Последнее обстоятельство позволило получать в исследованных в работе ЗЖС-фольгах более дисперсную структуру в виде смеси γ -Mn, Bi и наноразмерной фазы α -MnBi.

Известно, что среди чистых элементов Bi является наиболее ярко выраженным диамагнетиком, а ферромагнитная фаза α -MnBi рассматривается в технике магнитных носителей информации в качестве очень перспективного магнитомягкого материала [20]. Если коэрцитивная сила H_c для массивных образцов с содержанием элементов $\sim 50:50$ составляет 88–270 kA/m [20], то для ЗЖС-образцов, полученных в настоящей работе закалкой расплава от 1923 К, она изменяется от 10 до 400 kA/m в зависимости от содержания Bi, достигая максимума в фольгах Mn–52 at.% Bi (рис. 4). Наименьшие значения коэрцитивной силы (10 kA/m) зарегистрированы для фольг с содержанием Bi 25 и 61 at.%. Полученная величина H_c в фольгах Mn–52 at.% Bi значительно выше коэрцитивной силы (250 kA/m) близких по составу образцов, полученных в работе [6], в которой при ЗЖС от температуры 1175 К формировались кристаллы фазы α -MnBi с размерами 5–10 μm . Можно предположить, что полученный нами результат связан с образованием в ЗЖС-пленках

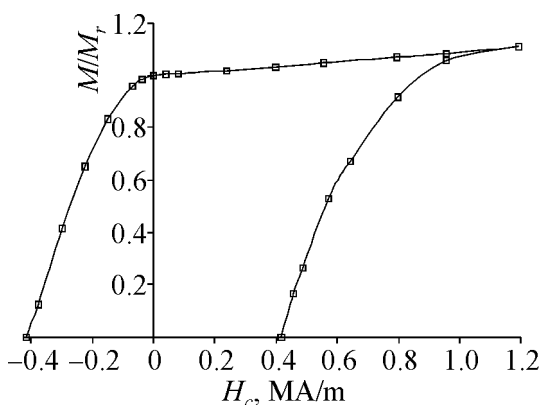


Рис. 4. Петля гистерезиса ЗЖС-фольги Mn–52 at.% Bi

Mn–52 at.% Bi фазовой смеси: наночастиц α -MnBi и окружающих их прослоек из диамагнитного Bi. Зафиксированная микроструктура (наночастицы ферромагнитной фазы + окружающая диамагнитная прослойка) способствует достижению высоких магнитотвердых характеристик, которые обусловлены существенным затруднением в полученной свежезакаленной структуре процессов перемагничивания ферромагнитных доменов α -MnBi.

Выводы

В рамках модернизированной субрегулярной модели проведены теоретические расчеты положений максимумов областей несмешиваемости в жидких сплавах Ag–Mn и Bi–Mn, на основании которых были выбраны температуры для закалки расплавов из однофазной области. Установлено, что ЗЖС сплавов Ag–Mn приводит к образованию пересыщенных твердых растворов на основе Ag с содержанием до 60 at.% Mn и γ -Mn с содержанием до 4 at.% Ag с относительно крупнокристаллической структурой в концентрационном интервале существования двухфазного расплава. В структуре ЗЖС чистого марганца зафиксирована высокотемпературная γ -фаза с ГЦК-структурой. Показано, что формирование наномасштабных (9–10 nm) кристаллов фазы α -MnBi в пленке сплава Mn–52 at.% Bi, полученной закалкой расплава от температуры 1923 K, приводит к увеличению коэрцитивной силы на 60% по сравнению с H_c пленок, закаленных от температуры 1175 K, размеры ферромагнитных включений в которых составляли 5–10 μ m.

1. Ю.С. Аврамов, А.Д. Шляпин, Машиностроение и инженерное образование Вып. 1, 38 (2004).
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник, Н.П. Лякишев (ред.), Машиностроение, Москва (1995), т. 1.
3. A.R. Miedema, P.F. de Chatel, F.R. de Boer, Physica **B100**, 1 (1980).
4. W.K. Unger, E. Wolfgang, H. Harms, H. Haudek, J. Appl. Phys. **43**, 2875 (1972).
5. T. Chen, J. Appl. Phys. **45**, 2358 (1974).
6. В.В. Власов, С.В. Гусакова, С.В. Сухвало, В.Г. Шепелевич, Изв. РАН. Неорганические материалы **31**, 1426 (1995).
7. И.С. Мирошниченко, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
8. А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец, ФТВД **14**, № 1, 44 (2004).
9. К. Люпис, Химическая термодинамика материалов, Металлургия, Москва (1989).
10. H.K. Hardy, Acta Met. **1**, 272 (1953).
11. В.М. Глазов, Л.М. Павлова, Фазовые равновесия гетерогенных систем. Теория растворов в приложении к анализу фазовых равновесий, Московский институт электронной техники, Москва (1975), ч. 2.
12. Z. Zhaochun, Calphad **22**, 313 (1988).
13. W. Pearson, A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London (1958).
14. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Распоргуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (1994).
15. И.П. Аптекарь, Д.С. Каменецкая, в сб.: Проблемы металловедения и физики металлов, Металлургия, Москва (1964), вып. 6, с. 205.
16. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978), ч. 1.
17. A. Kirin, A. Tonejc, A. Bonefacic, Scripta Met. **3**, 943 (1969).
18. А.А. Якунин, В.И. Ткач, Рост и дефекты металлических кристаллов, Наукова думка, Киев (1972).

19. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, Металлургия, Москва (1962).
20. А.Е. Вол, Строение и свойства двойных металлических систем, Гос. изд-во физ.-мат. лит., Москва (1962), т. 2.

В.Ф. Башев, С.І. Рябцев, Ф.Ф. Доценко, Г.О. Сергеев, О.І. Кушнерьов, П.С. Гусевик

СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАГАРТОВАНИХ З РІДКОГО СТАНУ СПЛАВІВ СИСТЕМ МАРГАНЕЦЬ–ДІАМАГНІТНИЙ ЕЛЕМЕНТ

В рамках модернізованої моделі субрегулярних розчинів розраховано границі областей незмішувачості розплавів систем Ag–Mn та Bi–Mn і експериментально досліджено фазовий склад сплавів після гартування з рідкого стану. Встановлено, що гартування розплавів Ag–Mn призводить до формування пересичених твердих розчинів на основі срібла і γ -модифікації марганцю з відносно грубозернистою структурою в концентраційному інтервалі незмішувачості. Показано, що перегрів розплаву Mn–52 at.% Bi перед гартуванням на ~ 750 K призводить до формування фази α -MnBi з наномасштабними (9–11 nm) розмірами кристалів, унаслідок чого коерцитивна сила швидкоохолоджених зразків помітно зростає.

Ключові слова: сплави, які не змішуються, гартування з рідкого стану, пересичені тверді розчини, коерцитивна сила

V.F. Bashev, S.I. Ryabtsev, F.F. Dotsenko, G.A. Sergeev, A.I. Kushneryov, P.S. Gusevik

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF MANGANESE–DIAMAGNETIC ELEMENTS ALLOY SYSTEM QUENCHED FROM LIQUID STATE

The boundaries of the liquid immiscibility gap in Ag–Mn and Bi–Mn systems were calculated within the framework of the subregular solution approach and the phase composition of the alloys obtained by quenching from liquid state have been calculated. It was established that the Ag–Mn melt quenching resulted in formation of Ag- and γ -Mn-based supersaturated solid solutions with the relative coarse-grained structure in the compositional range of immiscibility. It was shown that the superheat before quenching of the Mn–52 at.% Bi melt led to formation of the α -MnBi phase with nanoscale (9–11 nm) size of crystals resulting in the appreciable enhancement of the coercive force of the rapidly quenched foils.

Keywords: immiscible alloys, melt quenching, supersaturated solid solutions, coercive force

Fig. 1. Phase diagrams of Ag–Mn (a) and Bi–Mn (б) alloys [2]. The dash-dot line represents the calculated boundary of the liquid immiscibility gap

Fig. 2. Concentration dependences of lattice spacing of solid solutions in Ag–Mn alloys: \circ , \bullet – Mn in Ag (equilibrium) [13] and in rapidly quenched foils; \blacksquare – Ag in γ -Mn and in rapidly quenched foils; \blacklozenge – equilibrium γ -Mn [14]

Fig. 3. X-ray diffraction pattern (schematic diagram) of the Mn–52 at.% Bi rapidly quenched foil: * – the MnBi phase; ♦ – γ -Mn; ▲ – Bi

Fig.4. Hysteresis loop of the Mn–52 at. % Bi rapidly quenched foil

PACS: 71.20.Be, 75.50.Ee, 75.50.Gg, 75.10.Lp, 75.30.Kz

Б.М. Тодрис, Е.А. Дворников, Д.В. Варюхин, В.И. Вальков

ОСОБЕННОСТИ НАМАГНИЧИВАНИЯ СПИРАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ В MnCoSi ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: valkov@dpms.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 27 июля 2010 года

Исследовано влияние давления, температуры и сильного импульсного магнитного поля на устойчивость низкотемпературной спиральной фазы (SS) и особенности индуцированного магнитным полем превращения между спиральным и ферромагнитным (Fm) состояниями в магнитокалорическом сплаве MnCoSi. Рассчитаны из первых принципов электронные структуры и магнитные характеристики этого сплава. На базе полученных результатов предложен механизм переходов порядок–порядок SS–SS_I и SS–Fm в рассматриваемом силициде.

Ключевые слова: индуцированные фазовые переходы, магнитные фазовые превращения под давлением, плотность электронных состояний

Введение

Исследование процессов намагничивания системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}$ при различных внешних воздействиях не только полезно с точки зрения оптимизации технических характеристик рабочего тела в магнитокалорических устройствах [1], но и актуально для физики сильнокоррелированных систем [2], допускающих коллективизацию носителей магнетизма на фоне проявления существенной индивидуальности локальных магнитных характеристик $3d$ -ионов системы. В таких системах можно ожидать противоположные тенденции в барическом изменении магнитных свойств, обусловленных локализованными корреляциями электронов на атомных центрах (создающих индивидуальные магнитные моменты Mn и Co [2]) и пространственной коллективизацией этих электронов (приводящей к сосуществующим типам магнитного порядка в системе [3]).

Экспериментальные методики и основные результаты

Полевые зависимости намагниченности MnCoSi измеряли с помощью индукционного магнитометра, аналогичного описанному в [4]. Образец с

микросоленоидом находился внутри контейнера высокого давления, заполненного газообразным гелием, сжатие которого до 2 kbar осуществлялось газовым компрессором. Понижение температуры контейнера от 300 до 17 К происходило в выносной ячейке гелиевого детандера. Максимальное значение напряженности магнитного поля в данной работе увеличено до 250 kOe по сравнению с аналогичными исследованиями систем $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) и $\text{MnCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ ($0 \leq y \leq 0.2$) в [4]. Это позволило наблюдать индуцированные магнитным полем переходы порядок–порядок при существенно более низких температурах и значительно уменьшить влияние температурных флуктуаций параметров магнитного порядка на процессы барического изменения намагниченности насыщения индуцированных состояний.

Прежде чем перейти к основным результатам, полученным в настоящей работе, напомним, что низкотемпературное антиферромагнитное состояние в MnCoSi с орторомбической кристаллической структурой Co_2P (P_{nma}) является длиннопериодической спиральной структурой типа SS с вектором распространения вдоль оси c [5]. Температура T , давление P и магнитное поле H стимулируют переход первого рода из антиферромагнитного спирального состояния SS в состояние с ферромагнитной компонентой магнитного момента Fm [3]. При изменении температуры переход порядок–порядок в MnCoSi наблюдается при достижении критического значения T_k . В области стабильности антиферромагнитного состояния ($T < T_k$) воздействие сильного импульсного магнитного поля вызывает индуцированные переходы первого рода $\text{AF} \rightarrow \text{Fm}$ при $H = H_{c1}$, что проявляется как резкое возрастание намагниченности M в относительно узком диапазоне напряженности магнитных полей ΔH на фоне плавного нарастания ее в антиферромагнитном состоянии при $H < H_{c1}$ (рис. 1). Последующее уположивание полевой зависимости $M(H)$ в области напряженности магнитных полей, превышающих критические значения ($H > H_{c1}(T, P) > H_{c2}(T, P)$), соответствует стабилизации новой фазы, индуцированной H . При этом, как видно из рисунка, T и P по-разному влияют на намагниченность насыщения M_S этой фазы. Возрастание температуры

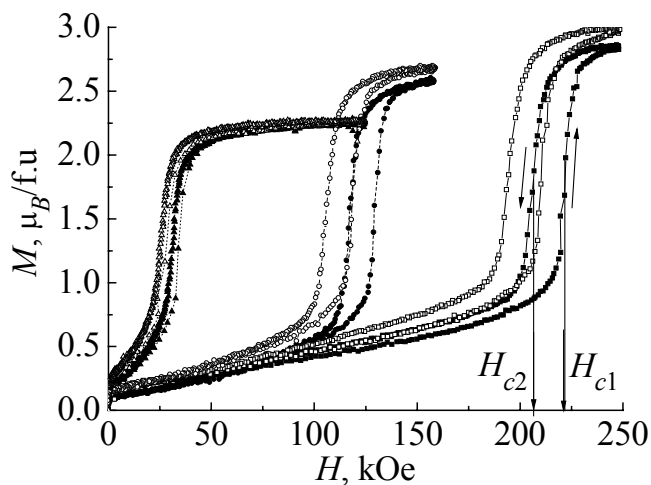


Рис. 1. Обратимые индуцированные магнитным полем переходы порядок–порядок в MnCoSi при различных начальных температурах, К: \square , \blacksquare – 20; \circ , \bullet – 150; \triangle , \blacktriangle – 270. Зачерненные символы соответствуют атмосферному давлению, незачерненные – давлению в 1.9 kbar; $\mu_F = 3.25\mu_B$ соответствует рассчитанному из первых принципов значению момента чистой Fm-фазы [4]

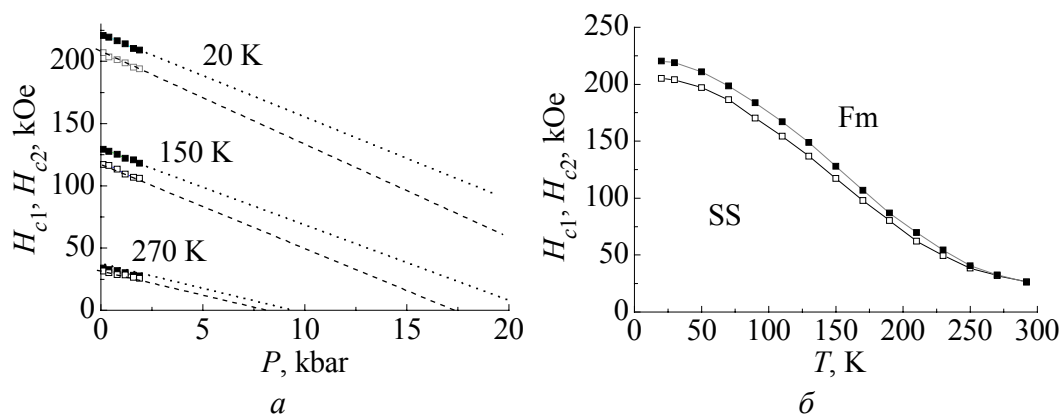


Рис. 2. Зависимости критических полей обратимых индуцированных магнитным полем переходов от давления (*a*) и температуры (*б*). Зачерненные символы – критические поля H_{c1} перехода в фазу Fm; незачерненные – поля H_{c2} возвращения в спиральную фазу

уменьшает не только значение первого H_{c1} и второго $H_{c2} < H_{c1}$ критических полей, но и намагниченности насыщения индуцированной фазы (рис. 1 и 2). Напротив, увеличение давления наряду со снижением H_{c1} и H_{c2} сопровождается ростом M_S (рис. 1 и 3).

Как уже отмечалось в [4], индуцированная магнитным полем фаза может не обладать традиционной ферромагнитной структурой, а содержать антиферромагнитные компоненты. Примером таких структур могут быть модулированные структуры типа ферромагнитной (FS) или веерной ($\tilde{S}\tilde{S}$) спирали [6]. Спонтанное существование и стабилизация в магнитном поле одной из таких структур (FS) применительно к MnCoSi рассмотрено нами в [7] в рамках однозонной модели, учитывающей локальное обменное взаимодействие коллективизированных d -электронов на магнитоактивном центре. Модельный подход [7], использующий плотность состояний со структурой, подобной структуре плотности электронных состояний немагнитной фазы, рассчитанной из первых принципов для MnCoSi, позволил показать, что в системе коллективизированных d -электронов может возникать неколлинеарная магнитная структура типа FS. При этом ее барические свойства согласуются со свойствами индуцированной фазы MnCoSi. Такой однозонный подход предполагает, что учет особенностей магнитной структуры реального многозонного магнетика может быть смоделирован путем использования модельной плотности электронных состояний немагнитной фазы с множеством структурных вкладов, характерных для многозонной системы d -электронов. Это приводит к качественно верному описанию поведения общей намагниченности при магнитокалорических индуцированных переходах SS–FS.

Однако более тонкие эффекты, как следует из результатов настоящей работы, в однозонном описании не могут быть интерпретированы даже на качественном уровне. Один из этих эффектов обнаружен вдали от основного перехода SS–FS ($H \approx h_c < H_c$) в полях порядка 50–75 kOe. Здесь наблюдались

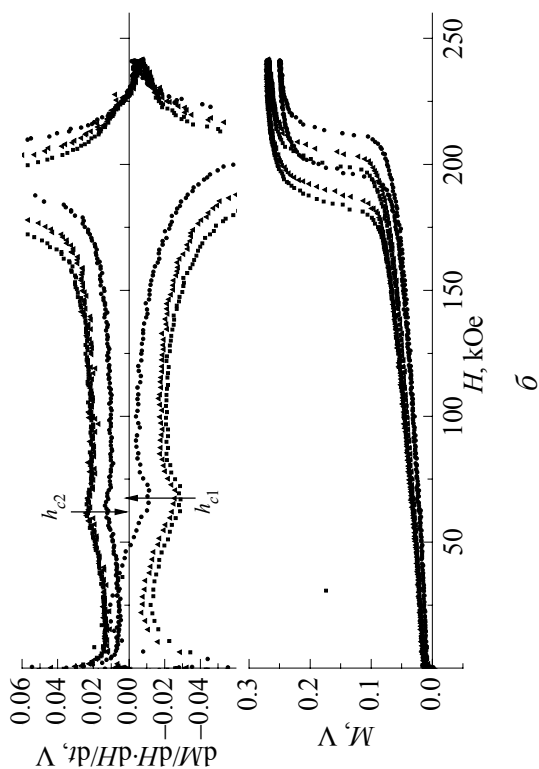
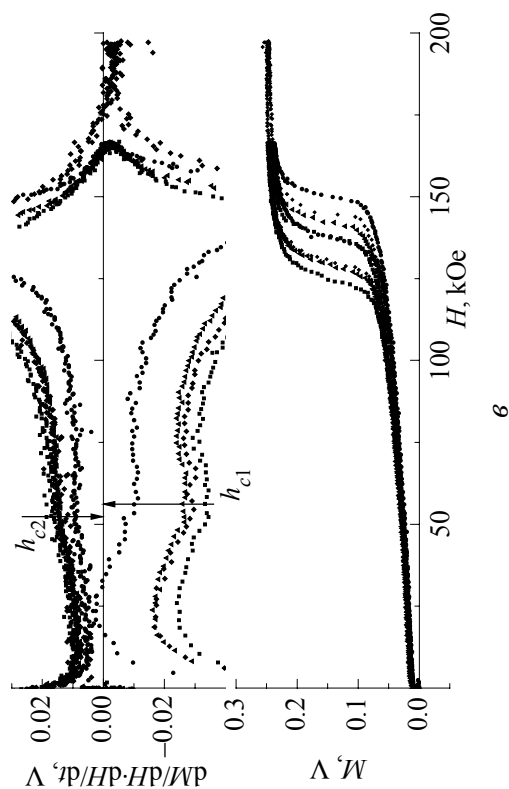
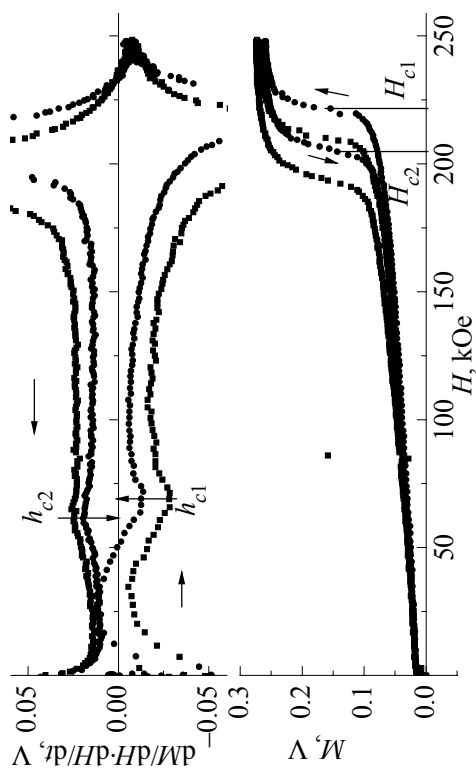


Рис. 3. Последовательность индуцированных переходов SS-SS₁ и SS-FS при температурах 20 (a), 50 (б) и 130 К (в) и различных давлениях P , kbar: ■ – 1.9, ● – 0.1, ▲ – 1.2, ◆ – 0.8. Слабые пики на изобарических полевых зависимостях производной (вверху) фиксируют переходы SS-SS₁



аномалии полевых зависимостей, связанные с намагничиванием спиральной фазы. Такие относительно слабые аномальные изменения удалось зафиксировать только при измерениях производной намагниченности по полю dM/dH при температурах $T \leq 250$ К (рис. 3). При более высоких температурах эти слабые аномалии сливаются с мощными скачками намагниченности, характерными для переходов SS–FS, поскольку $H_c \leq h_c$ при $T \geq 250$ К. Наличие полевого гистерезиса Δh_c может свидетельствовать, что наблюдаемые пики на полевой зависимости dM/dH сопутствуют фазовому переходу, стимулированному магнитным полем. Данный переход отражает относительную индивидуальность спиралей, образованных магнитными моментами марганца и кобальта. Устойчивость этого перехода по отношению к давлению и температуре может свидетельствовать об устойчивом различии индивидуальных зонных характеристик Mn и Co, несмотря на вырождение по энергии парциальных плотностей электронных состояний (рис. 4). Модельный учет подобной индивидуальности в поведении спирального состояния возможен только в двухзонной модели.

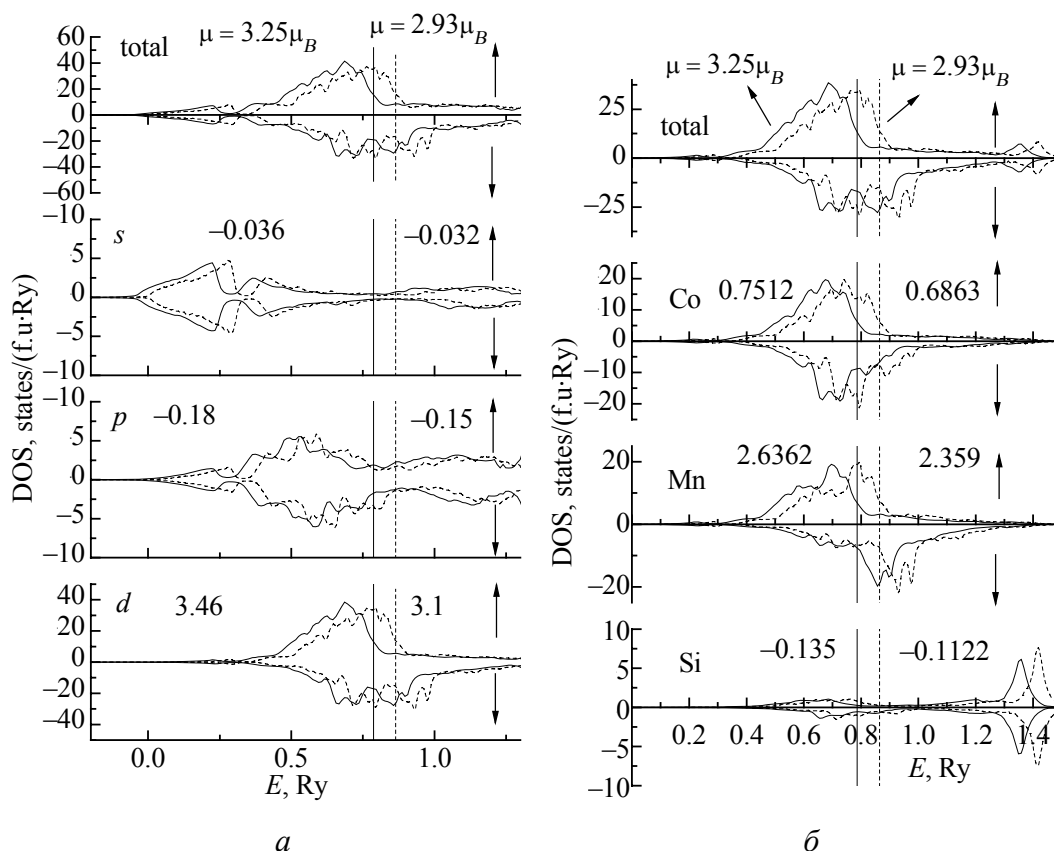


Рис. 4. Изменение парциальных плотностей состояний (DOS) при всестороннем сжатии MnCoSi. Числами обозначены парциальные вклады в магнитный момент на формульную единицу для нормальной (сплошные линии) и сжатой ($\Delta V/V = 0.08$, штриховые) ячеек. Уровни Ферми обозначены вертикальными линиями [4]

Заключение

В процессе измерений MnCoSi в импульсных магнитных полях до 250 kOe в диапазоне гидростатических давлений $0 \leq P \leq 2$ kbar было обнаружено два участка с особенностями изменения намагниченности от поля и ее производной по полю.

1. Первую – низкополевую особенность ($H \approx h_c < H_c$) можно рассматривать как индуцированный переход порядок–порядок, не изменяющий спиральный характер основного состояния MnCoSi.

2. Вторая особенность в полях $H \approx H_c$ связана с индуцированным переходом, результатом которого является появление ферромагнитной компоненты в спиральном состоянии.

3. Наличие низкополевой особенности косвенно подтверждает относительную индивидуальность спиралей, образованных магнитными моментами марганца и кобальта.

4. Возникновение вырожденных по энергии d -зон марганца и кобальта в результате коллективизации d -электронных состояний не приводит к исчезновению индивидуальных проявлений их локальных магнитных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ Украины, проект № 29.1/016

1. N.T. Trung, V. Biharie, L. Zhang et al., Appl. Phys. Lett. **96**, 162507 (2010).
2. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев, УФН **178**, 25 (2008).
3. M. Isoda, J. Magn. Magn. Mater. **27**, 236 (1982).
4. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Е.А. Дворников, А.П. Сиваченко, Б.М. Тодрис, А.В. Головчан, В.И. Митюк, ФТВД **19**, № 3, 36 (2009).
5. S. Nizol, H. Binczycka, A. Szytula, J. Todorovic, R. Fruchart, J.P. Senateur, D. Fruchart, Phys. Status Solidi **A45**, 591 (1978).
6. Ю.А. Изюмов, Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах, Энергоиздат, Москва (1987).
7. В.И. Вальков, А.В. Головчан, Е.А. Дворников, Б.М. Тодрис, ФНТ (2010) в печати.

Б.М. Тодрис, Є.О. Дворніков, Д.В. Варюхін, В.І. Вальков

ОСОБЛИВОСТІ НАМАГНІЧУВАННЯ СПІРАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ У MnCoSi ПІД ТИСКОМ

Досліджено вплив тиску, температури і сильного імпульсного магнітного поля на стійкість низькотемпературної спіральної фази (SS) та особливості індукованого магнітним полем перетворення між спіральним і ферромагнітним (Fm) станами у магнітокалоричному сплаві MnCoSi. Розраховано з перших принципів електронні структури і магнітні характеристики цього сплаву. На базі отриманих результатів

запропоновано механізм переходів порядок–порядок SS–SS₁ і SS–Fm у розглянутому силіциді.

Ключові слова: індукційовані фазові переходи, магнітні фазові перетворення під тиском, щільність електронних станів

B.M. Todris, E.A. Dvornikov, D.V. Varyukhin, V.I. Valkov

PECULIARITIES OF MnCoSi SPIRAL STRUCTURE MAGNETIZATION UNDER PRESSURE

The impact of pressure, temperature and high pulsed magnetic field on low-temperature spiral phase stability and peculiarities of magnetic-field induced transformation between spiral (SS) and ferromagnetic (Fm) states in magnetocaloric MnCoSi alloy are investigated. *Ab initio* calculation of electronic structure and magnetic characteristics of this alloy is made. Based on obtained results, the mechanism of order–order SS–SS₁ and SS–Fm transitions in the examined silicide is proposed.

Keywords: induced phase transformations, magnetic phase transformation under pressure, density of electronic states

Fig. 1. Reversible magnetic-field induced order-order transitions in MnCoSi with different initial temperatures, K: □, ■ – 20; ○, ● – 150; △, ▲ – 270. Solid symbols correspond to atmospheric pressure, open – to a pressure of 1.9 kbar; $\mu_F = 3.25\mu_B$ corresponds to *ab initio* calculated moment of net FM phase [4]

Fig. 2. Dependence of critical fields of reversible magnetic-field induced transitions on pressure (*a*) and temperature (*b*). Solid symbols – critical fields H_{c1} of transition to Fm phase; open – fields H_{c2} of return to spiral phase

Fig. 3. Sequence of transitions SS–SS₁ and SS–FS with temperatures 20 (*a*), 50 (*b*) и 130 K (*c*) and different pressures *P*, kbar: ■ – 1.9, ● – 0.1, ▲ – 1.2, ◆ – 0.8. Weak peaks on isobaric field dependences of derivative (on the top) fix the SS–SS₁ transitions

Fig. 4. Changes in partial densities of states (DOS) with uniform compression of MnCoSi. The partial contributions to the magnetic moments per formula unit for normal (solid lines) and compressed ($\Delta V/V = 0.08$, dotted lines) cells are signed by numbers. The Fermi levels are denoted by vertical lines [4]

PACS: 62.50.+p, 74.62.Fj, 77.84.-s

Ю.И. Тягур¹, И.Ю. Тягур²

ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

¹Ужгородский национальный университет
ул. Пидгирна, 46, г. Ужгород, 88000, Украина

²International Center for Piezoelectric Research, Technical University of Liberec
6 Halkova str., CZ-461 17 Liberec 1, Czech Republic
E-mail: irena.tjagur@centrum.cz

Статья поступила в редакцию 9 ноября 2009 года

Исследованы зависимости электрического сопротивления R от давления p для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при фиксированных температурах вблизи давления фазового перехода $p \approx 0.2$ GPa. Установлено, что в сегнето- и параэлектрической фазах зависимость $R(p)$ уменьшается с увеличением давления и описывается степенными уравнениями $R(p)/R_{01} = (1 - p/p_{01})^{N_1}$ и $R(p)/R_{02} = (1 - p/p_{02})^{N_2}$ соответственно. Из экспериментальных результатов методом аппроксимации найдены параметры уравнений. Получены зависимости относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления α_T от давления в сегнетоэлектрической фазе при трех различных фиксированных температурах для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (314, 291 и 268 K) и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (171, 145 и 120 K). Проведена оценка зависимости $\mu(p)$.

Ключевые слова: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – сегнетоэлектрик-полупроводник, электрическое сопротивление, давление, температура, фазовый переход

Введение

Кристаллы тиогиподифосфата олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются фотосегнетоэлектрическими полупроводниковыми кристаллами группы $A_2^{\text{IV}}B_2^{\text{V}}C_6^{\text{VI}}$ [1–10]. Спонтанная поляризация образцов вблизи направления [100] составляет 0.16 C/m^2 [11]. В сегнетоэлектрической фазе образцы кристаллов принадлежат к моноклинной сингонии P_C . При температуре $T_0 = 339 \pm 3 \text{ K}$ и атмосферном давлении в кристаллах происходит сегнетоэлектрический фазовый переход (СЭФП) второго рода, близкий к трикритической точке (ТСР) [11–14]. При фазовом переходе происходит изменение симметрии $P_C \leftrightarrow P_{21/C}$ [1–4]. При увеличении высокого гидростатического давления p , приложенного к образ-

цу кристалла, температура СЭФП уменьшается [12–14]. Нами получено уравнение [13], которое хорошо описывает зависимость температуры СЭФП от давления в режиме охлаждения образца:

$$T_{0C}(p) = T_0 \left(1 - \frac{p}{p_0} \right)^n, \quad (1)$$

где $T_0 = (336.80 \pm 0.61)$ К – температура СЭФП при атмосферном давлении; $p_0 = (1.35 \pm 0.15)$ GPa – давление СЭФП при температуре, близкой к нулю Кельвина; $n = (0.91 \pm 0.12)$ – показатель степени уравнения (1). На p – T -диаграмме кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вблизи давления $p \approx 0.2$ GPa происходит изменение рода фазового перехода со второго на первый, и наблюдается расщепление линии СЭФП [12–14].

На сегодня известен ряд публикаций по исследованию физических свойств и p – T -диаграмм сегнетоэлектриков $\text{A}_2^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{V}}\text{C}_6^{\text{VI}}$ [1–10]. Однако все еще остаются мало изученными вопросы зависимости электрического сопротивления R и относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления α_T кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ от давления вблизи фазового перехода. Изучение этих вопросов необходимо для разработки сенсоров и пороговых датчиков высоких давлений на основе сегнетоэлектрических материалов.

Теоретическая часть

Известно [15,16], что зависимость электрического сопротивления R от давления p при фиксированной температуре T для элемента образца определяется соотношением вида

$$R(p) = \frac{l}{S} \rho(p) = \frac{l}{S} \frac{1}{\sigma(p)} = \frac{l}{S} \frac{1}{en(p)\mu(p)}, \quad (2)$$

где l – длина, S – площадь, ρ – удельное электрическое сопротивление, σ – удельная электрическая проводимость, e – заряд электрона, n – концентрация, μ – подвижность свободных носителей заряда. Зависимости $n(p)$ и $\mu(p)$ описываются уравнениями

$$n(p) = n_0 e^{-\frac{E(T,p)}{2kT}}, \quad (3)$$

$$\mu(p) = \frac{v(p)}{E} = \frac{e\tau(p)}{m^*(p)}. \quad (4)$$

С учетом изложенного уравнение (2) преобразуем к виду

$$R(p) = \frac{lm_0^*}{Se^2 n_0 \tau_0} \frac{e^{\frac{\Delta E_g(T,p)}{2kT}} (1 + \delta p)}{(1 + \xi p)} = R_0 \frac{e^{\frac{\Delta E_g(T,p)}{2kT}} (1 + \delta p)}{(1 + \xi p)}, \quad (5)$$

где $E(T, p)$ – зависимость энергии залегания примесных уровней E_i или энергии ширины запрещенной зоны E_g от давления в сегнетоэлектрической (параэлектрической) фазе кристалла при фиксированной температуре; v – скорость свободных носителей заряда в приложенном электрическом поле E (скорость дрейфа); τ – среднее время свободного пробега носителей заряда (время релаксации); m^* – эффективная масса носителей заряда; $\Delta E_g(T, p) = E_g(T, p) - E_g(T, 0)$ – прирост ширины запрещенной зоны с ростом давления при фиксированной температуре ($E_g(T, p)$ – зависимость ширины запрещенной зоны от давления при фиксированной температуре, $E_g(T, 0)$ – температурная зависимость ширины запрещенной зоны при давлении, равном 0.0001 GPa); δ – относительный давленческий коэффициент эффективной массы; ξ – относительный давленческий коэффициент времени релаксации. Предполагалось (4), что в сегнето- и параэлектрической фазах вдали от фазового перехода эффективная масса m^* и время τ с изменением давления изменяются линейно: $m^*(p) = m_0^*(1 + \delta p)$, $\tau(p) = \tau_0(1 + \xi p)$ [10,15,16]. Также предполагается, что изменения $1/S$ (5) будут незначительны в сравнении с изменениями полупроводниковых свойств в пределах применяемых давлений.

Из зависимости (5) получаем энергетическую функцию $E_{gR}(T, p)$, которая имеет вид

$$E_{gR}(T, p) = 2kT \ln \left(\frac{R(p)}{R_0} \right) + E_g(T, 0) = E_g(T, p) + 2kT \ln(1 + \delta p) - 2kT \ln(1 + \xi p). \quad (6)$$

Она характеризует совокупное изменение ширины запрещенной зоны, эффективной массы и времени релаксации с изменением давления. При условии, что эффективная масса и время релаксации с изменением давления не изменяются ($\delta = 0$, $\xi = 0$), функция $E_{gR}(T, p)$ описывает изменение ширины запрещенной зоны с изменением давления, т.е. $E_g(T, p)$.

Определим коэффициенты δ и ξ . Для этого линейный член под логарифмом в уравнении (6) разложим в ряд и возьмем 2 первых члена ряда. В этом случае согласно теории величина δp должна удовлетворять условию: $-1 < \delta p \leq 1$. Это условие выполняется, так как $\delta < 1$ и величина внешнего приложенного к образцу давления в эксперименте и расчетах берется в гигапаскалях. Полученное уравнение имеет вид

$$E_{gR}(T, p) = E_{g00} + (-E_{g00}\beta + 2kT\delta - 2kT\xi)p + (-kT\delta^2 - kT\xi^2)p^2 = A_0 + A_1p + A_2p^2, \quad (7)$$

где E_{g00} – ширина запрещенной зоны при $p = 0.0001$ GPa, β – относительный давленческий коэффициент ширины запрещенной зоны и соответственно фиксированной температуры.

Из уравнения (7) через коэффициенты A_0 , A_1 , A_2 , dE_g/dp находим соотношение, связывающее δ и ξ :

$$\frac{(\delta - \xi)}{(\delta^2 + \xi^2)} = \frac{-(A_1 + E_{g00}\beta)}{2A_2} = \frac{-(A_1 + dE_g / dp)}{2A_2}. \quad (7a)$$

Видно, что знак в правой части уравнения определяют параметры A_1 , A_2 , dE_g/dp . Для сегнетоэлектрической фазы коэффициенты A_1 , A_2 находим из уравнений (6), (8):

$$E_{gR}(T, p) = 2kT \ln \left(\frac{R(p)}{R_{01}} \right) + E_g(T, 0) = 2kTN_1 \ln \left(1 - \frac{p}{p_{01}} \right) + E_g(T, 0)$$

(член под логарифмом в уравнении разложим в ряд). После вычислений соотношение (7a) приведем к виду

$$\frac{(\delta - \xi)}{(\delta^2 + \xi^2)} = \frac{p_{01}^2 (dE_g / dp)}{2kTN_1} - p_{01}.$$

Значения величин p_{01} , N_1 приведены в таблице. При температуре 300 К для сегнетоэлектрической фазы $dE_g/dp \approx -0.60$ eV/GPa [5,13]. Тогда уравнение, связывающее δ и ξ , в сегнетоэлектрической фазе для монокристаллического образца имеет вид: $\frac{(\delta - \xi)}{(\delta^2 + \xi^2)} \approx -4.1$. На компьютере рассчитана функция

$\delta(\xi) \approx [-0.24 \pm \sqrt{(0.24)^2 - 4(\xi^2 - 0.24\xi)}] / 2$ и найдены координаты экстремумов. Из зависимости $\delta(\xi)$ следует, что в сегнетоэлектрической фазе, когда правая часть уравнения (7a) имеет знак «минус» (-4.1), коэффициент ξ имеет знак «плюс» ($\xi \approx +0.12$ GPa $^{-1}$), а δ_1 – знак «минус» ($\delta_1 \approx -0.29$ GPa $^{-1}$) или «плюс» ($\delta_2 \approx +0.05$ GPa $^{-1}$). Это, по-видимому, будет означать, что время τ увеличивается, а эффективная масса m^* уменьшается (или слабо увеличивается) с ростом давления. В этом случае подвижность μ (4) будет повышаться, а электрическое сопротивление R (2) – уменьшаться с увеличением давления.

Таблица

**Физические параметры аппроксимации зависимости $R(p)$
в соответствии с уравнениями (8) и (9)**

	R_{01}	p_{01} , GPa	N_1	R_{02}	p_{02} , GPa	N_2
1	$(267.52 \pm 0.55) \cdot 10^6 \Omega \cdot m$	0.196	0.026	$(265.04 \pm 0.75) \cdot 10^6 \Omega \cdot m$	0.203	-0.068
2	$(1015.5 \pm 2.8) \cdot 10^7 \Omega$	0.230	0.072	$(242.8 \pm 7.1) \cdot 10^7 \Omega$	0.194	-0.940
3	$(11.75 \pm 0.19) \cdot 10^9 \Omega$	0.220	0.150	$(16.91 \pm 0.27) \cdot 10^9 \Omega$	0.220	+0.560

В данной работе приведены экспериментальные исследования зависимостей $R(p)$ вблизи фазового перехода, вблизи трикритической точки $p = 0.20 \pm \pm 0.03$ GPa при фиксированных температурах. Показано, что для сегнетоэлектрической фазы при $0 \leq p \leq p_0$ зависимость $R(p)$ хорошо описывается степенным уравнением вида

$$R(p)_{\text{fe}} = R_{01} \left(1 - \frac{p}{p_{01}} \right)^{N_1}, \quad (8)$$

где давление p_{01} равно или немного больше величины давления фазового перехода при фиксированной температуре, R_{01} – электрическое сопротивление сегнетоэлектрической фазы при $p = 0.0001$ ГПа ($p \approx 0$), N_1 – показатель степени уравнения в сегнетоэлектрической фазе.

Для параэлектрической фазы при $p_0 \leq p$ зависимость $R(p)$ представлена уравнением

$$R(p)_{\text{pa}} = R_{02} \left(\frac{p}{p_{02}} - 1 \right)^{N_2}, \quad (9)$$

где давление p_{02} равно или немного меньше величины давления фазового перехода при фиксированной температуре, R_{02} – электрическое сопротивление, N_2 – показатель степени уравнения в сегнетоэлектрической фазе.

Безразмерный показатель степени N_1 в соотношении (8) при $p = 0$ связан с относительным давленческим коэффициентом электрического сопротивления α_T уравнением вида

$$N_1 = -\alpha_T p_{01}. \quad (10)$$

Зависимость величины относительного значения электрического сопротивления R/R_{01} от высокого давления определяется уравнением

$$\frac{R(p)}{R_{01}} = \left(1 - \frac{p}{p_{01}} \right)^{N_1}. \quad (11)$$

Функция логарифма натурального от уравнения (11) имеет вид

$$\ln \left(\frac{R(p)}{R_{01}} \right) = N_1 \ln \left(1 - \frac{p}{p_{01}} \right). \quad (12)$$

Зависимость относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления α_T от давления описывается соотношением

$$\alpha_T(p) = \frac{d}{dp} \left[\ln \left(\frac{R(p)}{R_{01}} \right) \right] = \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp} = \frac{\left(-\frac{N_1}{p_{01}} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_{01}} \right)}. \quad (13)$$

Из уравнения (13) видно, что обратная зависимость относительного давленческого коэффициента $(\alpha_T(p))^{-1}$ имеет линейную зависимость вида

$$(\alpha_T(p))^{-1} = \frac{R(p)}{dR(p)/dp} = -\frac{p_{01}}{N_1} + \frac{1}{N_1} p = -a_1 + b_1 p. \quad (14)$$

Зависимость энергетических характеристик, которые характеризуют изменение электрического сопротивления от давления при фиксированной температуре, определяется приведенными ниже уравнениями.

Зависимость прироста энергетической величины $\Delta E_{gR}(T, p)$ с повышением давления определяется уравнением

$$\Delta E_{gR}(T, p) = 2kT \ln \left(\frac{R(p)}{R_{01}} \right) = 2kTN_1 \ln \left(1 - \frac{p}{p_{01}} \right). \quad (15)$$

Величина $\Delta E_{gR}(T, p)$ связана с изменением прироста ширины запрещенной зоны $\Delta E_g(T, p)$ с повышением давления. Она равна изменению прироста запрещенной зоны $\Delta E_g(T, p)$ в том случае, когда подвижность носителей заряда не зависит от давления или этой зависимостью можно пренебречь.

Зависимость энергетической функции $E_{gR}(T, p)$ от давления выражается уравнением

$$E_{gR}(T, p) = 2kT \ln \left(\frac{R(p)}{R_{01}} \right) + E_g(T, 0) = 2kTN_1 \ln \left(1 - \frac{p}{p_{01}} \right) + E_g(T, 0), \quad (16)$$

где $E_g(T, 0)$ – значение ширины запрещенной зоны кристалла при $p = 0$ и фиксированной температуре эксперимента. Значение $E_g(T, 0)$ находят путем оптических исследований зависимости ширины запрещенной зоны от температуры при атмосферном давлении.

Давленческий коэффициент функции $E_{gR}(T, p)$ при фиксированной температуре выражается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} &= \frac{d}{dp} \left[2kT \ln \left(\frac{R(p)}{R_{01}} \right) + E_g(T, 0) \right] = \\ &= \frac{d}{dp} \left[2kTN_1 \ln \left(1 - \frac{p}{p_{01}} \right) \right] = \frac{2kT \left(-\frac{N_1}{p_{01}} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_{01}} \right)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Из уравнений (13) и (17) вытекает соотношение

$$\frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} = 2kT \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp}. \quad (18)$$

Обратная функция зависимости $\frac{dE_{gR}(T, p)}{dp}$ (17) является линейным уравнением

$$\begin{aligned} \frac{1}{dE_{gR}/dp} &= \frac{1}{2kT} (\alpha_T(p))^{-1} = \\ &= \frac{1}{2kT} \left(-\frac{p_{01}}{N_1} + \frac{1}{N_1} p \right) = \frac{1}{2kT} (-a_1 + b_1 p) = -a_2 + b_2 p. \end{aligned} \quad (19)$$

Относительный давленческий коэффициент $G(T, p)$ энергетической функции $E_{gR}(T, p)$ определяется уравнением вида

$$G(T, p) = \frac{1}{E_{gR}(T, p)} \frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} = \frac{1}{2kTN_1 \ln\left(1 - \frac{p}{p_{01}}\right) + E_g(T, 0)} \frac{2kT\left(-\frac{N_1}{p_{01}}\right)}{1 - \frac{p}{p_{01}}}. \quad (20)$$

Зависимость $G(T, p)$ аналогична зависимости относительного давленческого коэффициента ширины запрещенной зоны от давления при условии, что подвижность носителей заряда не зависит от давления. В случае зависимости подвижности от давления функция $G(T, p)$ является относительной эффективной энергетической характеристикой зависимости $R(p)$.

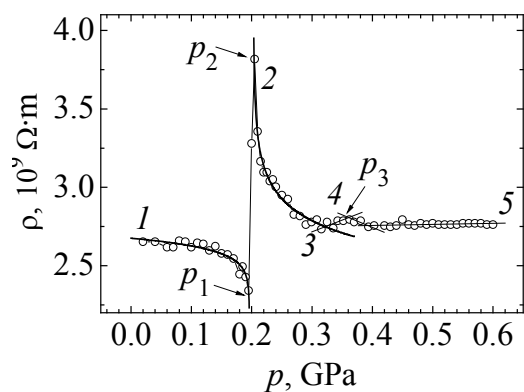
2. Экспериментальная часть и обсуждение

Исследования зависимостей электрического сопротивления кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ представлены на рис. 1. Подготовка образцов кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ описана в работах [5,12,19]. Получение полидоменного, униполярного, монодоменного состояний образца осуществляется при помощи специальной технологической процедуры с применением влияния электрического поля, освещения и температурных циклов в окрестности фазового перехода.

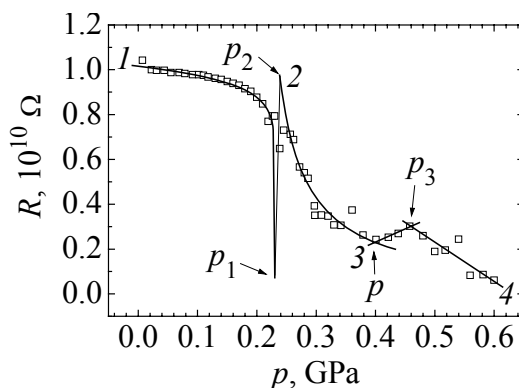
На рис. 1,а представлена зависимость удельного электрического сопротивления ρ от давления для униполярного образца № 1 при фиксированной температуре измерения $T = 292.0$ К. Видно, что зависимость $\rho(p)$ следует анализировать в четырех давленческих интервалах. Первый участок – сегнетоэлектрическая фаза (кривая 1), второй – область фазового перехода (от $p_1 = 0.196$ ГПа до $p_2 = 0.206$ ГПа), третий – параэлектрическая фаза вблизи давления фазового перехода p_0 (ра1), четвертый – далекая параэлектрическая фаза (ра2). Возможно, параэлектрическая фаза вблизи давления p_0 является несоразмерной [6,9,13].

В сегнетоэлектрической фазе удельное электрическое сопротивление ρ (рис. 1,а, кривая 1), электрическое сопротивление R (рис. 1,б,в, кривые 1) образцов резко уменьшаются при увеличении давления, включительно до точки фазового перехода. Такое изменение электрического сопротивления с ростом давления удачно описывается степенной зависимостью (8). Для сегнетоэлектрической фазы параметры аппроксимации R_{01}, p_{01}, N_1 для исследованных образцов приведены в таблице. Анализ результатов исследований параметров R_{01}, p_{01}, N_1 показывает, что для естественных униполярных образцов значение критического коэффициента N_1 примерно в 6 раз меньше его значения для монодоменного образца.

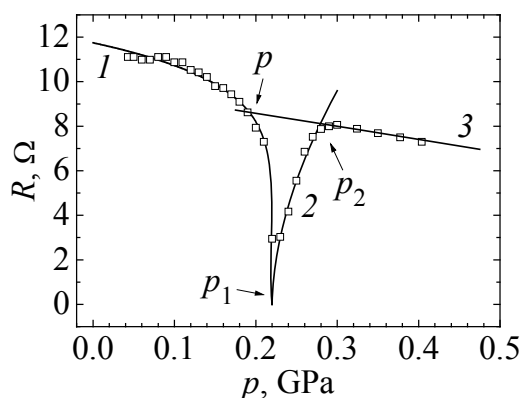
При наличии параметров R_{01}, p_{01}, N_1 из уравнений (10)–(20) легко рассчитать ряд аналоговых зависимостей, которые дополнительно характеризуют поведение $R(p)$. Расчет и анализ этих зависимостей показывают, что они хорошо описывают экспериментальные результаты (рис. 2 и 3).



а

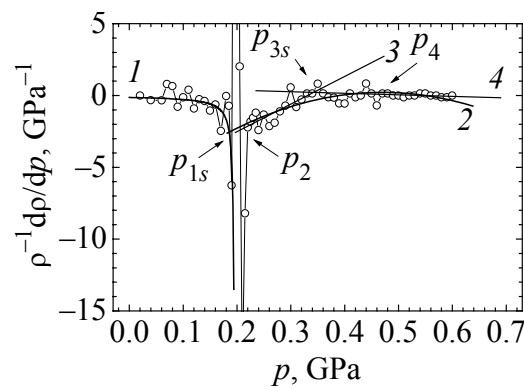


б

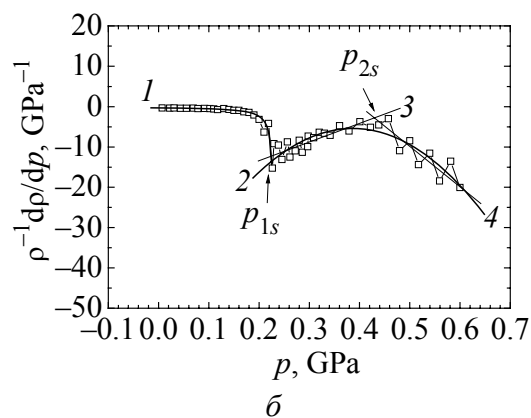


в

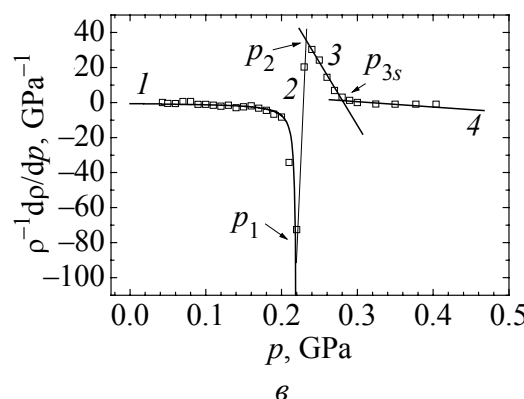
Рис. 1. Зависимости электрического сопротивления от давления для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: а – $\rho(p)$, образец № 1, униполярный, $T = 292.0$ К; б – $R(p)$, образец № 2, униполярный, $T = 284.2$ К; в – $R(p)$, образец № 2, монокристаллический, $T = 286.5$ К



а



б



в

Рис. 2. Зависимости относительного давления коэффициента электрического сопротивления от давления для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: а – $\rho^{-1}(p)[d\rho(p)/dp]$, образец № 1, униполярный, $T = 292.0$ К; б – $R^{-1}(p)[dR(p)/dp]$, образец № 2, униполярный, $T = 284.2$ К; в – $R^{-1}(p)[dR(p)/dp]$, образец № 2, монокристаллический, $T = 286.5$ К

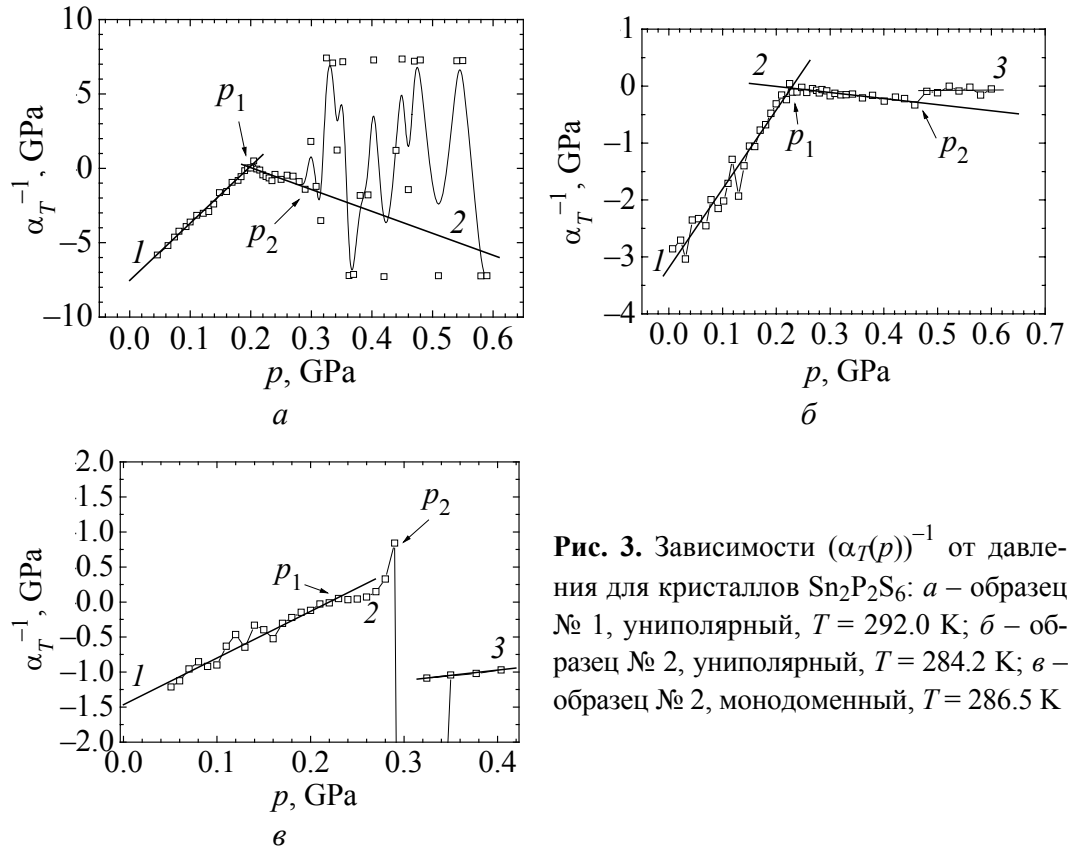


Рис. 3. Зависимости $(\alpha_T(p))^{-1}$ от давления для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: *a* – образец № 1, униполярный, $T = 292.0$ К; *б* – образец № 2, униполярный, $T = 284.2$ К; *в* – образец № 2, монодоменный, $T = 286.5$ К

Для атмосферного давления для кривых *1* на рис. *1a, б* и *в* определены относительные коэффициенты $\alpha_T(p=0) = -N_1 / p_{01}$ (13) соответственно -0.133 , -0.313 , -0.682 GPa^{-1} .

Найдена зависимость давленческого коэффициента $dE_{gR}(T, p)/dp$ энергетической функции $E_{gR}(T, p)$ от давления:

$$\frac{dE_{gR}(T, p)}{dp} = 2kT \frac{1}{R(p)} \frac{dR(p)}{dp} = 2kT \alpha_T(p) = 1.7234 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{eV}}{\text{K}} \right) T \alpha_T(p). \quad (21)$$

Для образцов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ рассчитаны коэффициенты $dE_{gR}(T, p)/dp$ для температур 292, 284.2 и 286.5 К при атмосферном давлении: соответственно -0.007 , -0.015 и -0.034 eV/GPa (рис. 1).

Из приведенного результата следует, что параметры N_1 , коэффициенты $\alpha_T(p=0)$, $dE_{gR}(T, p)/dp$ увеличиваются от униполярного образца к монодоменному. Различные значения приведенных параметров, коэффициентов исследуемых образцов могут быть связаны с доменами и дефектами. Таким образом, коэффициент оптической ширины запрещенной зоны, который для сегнетоэлектрической фазы примерно равен: $dE_g(T, p)/dp = -0.60 \text{ eV/GPa}$ [5, 13], является по абсолютной величине больше найденных из зависимости $R(p)$ коэффициентов $dE_{gR}(T, p)/dp$. Это может свидетельствовать о том, что в зависимость $R(p)$ свой вклад вносит зависимость подвижности от давления.

В параэлектрической фазе ра1 вблизи давления фазового перехода для униполярных образцов (рис. 1,а, кривая 3 и рис. 1,б, кривая 2) зависимости $\rho(p)$ и $R(p)$ резко уменьшаются с ростом давления. В этой фазе вблизи давления фазового перехода для монокристаллического образца (рис. 1,в, кривая 2) зависимость $R(p)$ резко увеличивается с ростом давления и вблизи $p = 0.279$ ГПа испытывает излом, приводящий к ее уменьшению. Методом аппроксимации экспериментальных зависимостей $\rho(p)$ и $R(p)$ в параэлектрической фазе ра1 было установлено, что они хорошо описываются уравнением (9). Для кривых 2 рис. 1 найдены параметры R_{02} , p_{02} , N_2 , которые приведены в таблице.

В параэлектрической фазе в экспериментальных зависимостях $\rho(p)$ (рис. 1,а) и $R(p)$ (рис. 1,б) наблюдался незначительный пик при давлениях соответственно 0.36 и 0.46 ГПа. По аналогии с x - T -диаграммой кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [6,9] допустим, что этот пик связан с проявлением структурного фазового перехода на p - T -диаграмме кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при координатах (p_i, T_i) . Далее с увеличением давления для $p > p_3$ зависимости $\rho(p)$ и $R(p)$ могут быть описаны линейными уравнениями.

На рис. 2 представлены зависимости относительного давленческого коэффициента электрического сопротивления α_T от высокого давления для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. В сегнетоэлектрической фазе зависимость $\alpha_T(p)$ хорошо описывается уравнением (13). Полученные кривые 1 приведены на рис. 2.

В параэлектрической фазе ра1 с ростом давления зависимость $\alpha_T(p)$ незначительно увеличивается для униполярных образцов (рис. 2,а,б, кривые 3). В параэлектрической фазе ра2 с ростом давления зависимость $\alpha_T(p)$ уменьшается (рис. 2,а,б, кривые 4). Пересечение линий 3 и 4 образует незначительный пик (рис. 2,а,б).

Для монокристаллического образца в параэлектрической фазе с ростом давления зависимость $\alpha_T(p)$ линейно уменьшается и при давлении $p = 0.28$ ГПа в ней обнаружен излом (рис. 2,в, кривые 3, 4).

Таким образом, для униполярных или монокристаллических образцов в параэлектрической фазе на участках ра1 и ра2 зависимость $\alpha_T(p)$ может быть описана линейной функцией вида: $\alpha_T(p) = D_1 + 2D_2p$ (рис. 2, кривые 3, 4).

В целом для всей параэлектрической фазы для применяемых давлений $p > p_0$ зависимость $\alpha_T(p)$ хорошо усредняется квадратичной функцией вида: $\alpha_T(p) = D_1 + 2D_2p + 3D_3p^2$ (рис. 2,а,б, кривые 2). Линейное и квадратичное уравнения $\alpha_T(p)$ свидетельствуют о том, что на участке парафазы зависимости $\rho(p)$ и $R(p)$ описываются экспоненциальным уравнением [17,18]. Для униполярного образца найдены параметры: $D_1^{\text{pa}} = (-0.7 + -0.5)$, $D_2^{\text{pa}} = 15.6$, $D_3^{\text{pa}} = 11.3$ для давлений $0.22 \leq p \leq 0.61$ ГПа (рис. 2,а, кривая 2). Зависимость $\alpha_T(p)$ выявляет незначительный максимум при давлении $p_{\text{max}} = 0.47$ ГПа.

Для того чтобы дополнительно убедиться, какими функциями следует описывать зависимость $R(p)$ в сегнето- и параэлектрической фазах, были построены зависимости функции $(\alpha_T(p))^{-1}$ от давления (рис. 3). Из уравнения

(14) следует, если экспериментальная зависимость $(\alpha_T(p))^{-1}$ является линейной функцией, то зависимость $R(p)$ хорошо описывается степенным соотношением (8). Из рис. 3 видно, что в сегнетоэлектрической фазе для униполярного и моноклоновного образцов зависимость $(\alpha_T(p))^{-1}$ является линейной, а значит, зависимости $\rho(p)$ и $R(p)$ хорошо описываются степенной функцией (8) (рис. 1, кривая 1). Для униполярных образцов (рис. 3, а, б, кривые 2) в параэлектрической фазе зависимость $(\alpha_T(p))^{-1}$ является линейной вблизи давления фазового перехода (p_{a1}). Для моноклоновного образца в параэлектрической фазе зависимость $(\alpha_T(p))^{-1}$ нелинейно увеличивается и при давлении 0.29 ГПа выявляет скачок, затем продолжает слабо расти с повышением давления (рис. 3, в, кривые 2, 3).

Исследования зависимостей $R(p)$ моноклоновных образцов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показали, что при атмосферном давлении коэффициент $(\alpha_T(p))^{-1} = -1.47 \text{ ГПа}$. Этот коэффициент является аналогом модуля упругости K . Для униполярных образцов его значения намного меньше (рис. 3). Допустим, что мерой коэффициента $(\alpha_T(p))^{-1}$ является относительный барический коэффициент температуры сегнетоэлектрического фазового перехода $\frac{1}{T(p)} \frac{dT(p)}{dp}$

(уравнение (1)). Нами установлено [12,13], что для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ этот коэффициент равен -0.68 ГПа^{-1} , а для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ — $(-1.25) \text{ ГПа}^{-1}$.

На основании изложенных результатов рассчитаны зависимости относительного коэффициента α_T (13) от давления в сегнетоэлектрической фазе для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при различных температурах (рис. 4). Значения коэффициентов зависимости $\alpha_T(p)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ больше значений этих коэффициентов для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в интервале всей сегнетофазы.

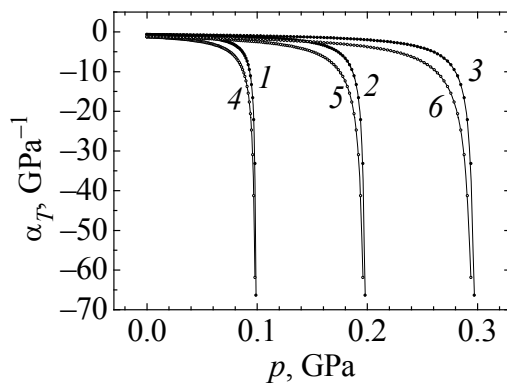


Рис. 4. Зависимости относительного температурного коэффициента электрического сопротивления α_T от давления p для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (кривая 1 — $T = 314 \text{ К}$, кривая 2 — $T = 291 \text{ К}$, кривая 3 — $T = 268 \text{ К}$) и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (кривая 4 — $T = 171 \text{ К}$, кривая 5 — $T = 145 \text{ К}$, кривая 6 — $T = 120 \text{ К}$)

Выводы

Исследованы зависимости $\rho(p)$, $R(p)$, $\alpha_T(p)$, $(\alpha_T(p))^{-1}$ для униполярных и моноклоновных образцов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Установлено, что в сегнето- и параэлектрической фазах вблизи давления фазового перехода зависимость $R(p)$ хорошо описывается степенными уравнениями (8), (9). В широкой параэлектрической фазе

для униполярных, полидоменных образцов зависимость $\alpha_T(p)$ удовлетворительно описывается квадратичным уравнением. Найдены параметры уравнений. В монодоменном образце в параэлектрической фазе зависимость $\alpha_T(p)$ проявляет аномалию. В зависимостях $R(p)$, $\alpha_T(p)$ и других (уравнения (15)–(20)) наблюдаются четкие аномалии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. В параэлектрической фазе на зависимости $R(p)$ выявлен незначительный пик. Найдены зависимости относительных барических коэффициентов α_T от давления и установлены параметры уравнений (13) для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Значения $(\alpha_T(p))^{-1}$ монодоменного образца являются большими, чем для униполярного образца. Образец является монодоменным, если значение коэффициента α_T примерно равно коэффициенту $\frac{1}{T(p)} \frac{dT(p)}{dp}$ вблизи атмосферного давления.

1. R. Nitsche, P. Wild, Mat. Res. Bull. **5**, 419 (1970).
2. C.D. Carpentier, R. Nitsche, Mat. Res. Bull. **9**, 401 (1974).
3. C.D. Carpentier, R. Nitsche, Mat. Res. Bull. **9**, 1097 (1974).
4. G. Dittmar, H. Schaffer, Z. Naturforsch. **B29**, 312 (1974).
5. Ю.И. Тягур, Ю.Ю. Фирцак, Л.В. Лада, Реферативно-информационный обзор по материалам $\text{A}_2^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{V}}\text{C}_6^{\text{VI}}$ (1957 – 1991 гг.), Изд-во ППП «Патент», Ужгород (1992).
6. Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка, Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица, Закарпаття, Львов (1994).
7. Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак, Фото-термо-структурні перетворення халькогенідів, Закарпаття, Ужгород (1999).
8. В.М. Різак, І.М. Різак, Д.Г. Семак, Функціональні халькогенідні напівпровідники, Закарпаття, Ужгород (2001).
9. Yu. Vysochanskii, T. Yanssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas, V. Samulionis, Phase transitions in phosphorus chalcogenide crystals, Vilnius University Publishing House, Vilnius (2006).
10. О.І. Герзанич, Сегнетоелектрики групи $\text{A}_2^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{V}}\text{C}_6^{\text{VI}}$ під впливом високого тиску, Видавець Т.Б. Сорока, Львів (2008).
11. Y.I. Tyagur, Ferroelectrics **345**, 91 (2006).
12. Ю.И. Тягур, Е.И. Герзанич, Кристаллография **29**, 957 (1984).
13. Y.I. Tyagur, J. Jun, Ferroelectrics **192**, 187 (1997).
14. Y.I. Tyagur, Ferroelectrics **211**, 299 (1998).
15. В.М. Фридкин, Сегнетоэлектрики–полупроводники, Наука, Москва (1976).
16. К.В. Шалимова, Физика полупроводников, Энергия, Москва (1976).
17. Ю.И. Тягур, Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика № 23, 141 (2008).
18. Y. Tyagur, I. Tyagur, Int. J. High Pressure Research **28**, № 4, 179 (2008).
19. Y. Tyagur, I. Tyagur, A. Kopal, L. Burianova, P. Hana, Ferroelectrics **320**, 35 (2005).

Ю.І. Тягур, І.Ю. Тягур

ТИСКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ БІЛЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ

Досліджено залежності електричного опору R від тиску p кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ біля точки фазового переходу $p \approx 0.2$ ГПа при фіксованих температурах. Встановлено, що в сегнето- і параелектричній фазах залежності $R(p)$ зменшуються з ростом тиску і можуть бути описані рівняннями $R(p)/R_{01} = (1 - p/p_{01})^{N_1}$ та $R(p)/R_{02} = (1 - p/p_{02})^{N_2}$ відповідно. Визначено параметри рівнянь. Отримано залежності відносного тискового коефіцієнту електричного опору α_T від тиску в сегнетоелектричній фазі для трьох різних фіксованих температур для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (314, 291 та 268 К) і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (171, 145 та 120 К). Оцінено залежність $\mu(p)$.

Ключові слова: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – сегнетоелектрик-напівпровідник, електричний опір, тиск, температура, фазовий перехід

Yu.I. Tyagur, I.Yu. Tyagur

INVESTIGATION OF PRESSURE DEPENDENCES OF ELECTRICAL RESISTANCE NEAR PHASE TRANSITION IN $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ FERROELECTRIC CRYSTALS

Dependences of the electrical resistance R on pressure p have been investigated for crystals of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ under fixed temperatures near the phase transition pressure $p \approx 0.2$ GPa. It has been determined that in ferro- and paraelectric phases the $R(p)$ dependence decreases with pressure increase and is described by exponential equations $R(p)/R_{01} = (1 - p/p_{01})^{N_1}$ and $R(p)/R_{02} = (1 - p/p_{02})^{N_2}$, respectively. Parameters of equations have been determined from the experimental results by the approximation method. Dependences of the relative pressure coefficient of electrical resistance α_T on pressure have been obtained for the ferroelectric phase at three different temperatures for crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (314, 291 and 268 K) and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (171, 145 and 120 K). The $\mu(p)$ dependence has been estimated.

Keywords: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric semiconductor, electrical resistance, pressure, temperature, phase transition

Fig. 1. Pressure dependences of electrical resistance for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals: $a - \rho(p)$, sample № 1, unipolar, $T = 292.0$ K; $b - R(p)$, sample № 2, unipolar, $T = 284.2$ K; $c - R(p)$, sample № 2, monodomain, $T = 286.5$ K

Fig. 2. Dependences of relative pressure coefficient of electrical resistance on pressure for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals: $a - \rho^{-1}(p)[d\rho(p)/dp]$, sample № 1, unipolar, $T = 292.0$ K; $b - R^{-1}(p)[dR(p)/dp]$, sample № 2, unipolar, $T = 284.2$ K; $c - R^{-1}(p)[dR(p)/dp]$, sample № 2, monodomain, $T = 286.5$ K

Fig. 3. Dependences $(\alpha_T(p))^{-1}$ for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals: *a* – sample № 1, unipolar, $T = 292.0$ K; *b* – sample № 2, unipolar, $T = 284.2$ K; *c* – sample № 2, monodomain, $T = 286.5$ K

Fig. 4. Dependences of relative pressure coefficient of electrical resistance α_T on pressure p for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (curve 1 – $T = 314$ K, curve 2 – $T = 291$ K, 3 – $T = 268$ K) and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (curve 4 – $T = 171$ K, curve 5 – $T = 145$ K, curve 6 – $T = 120$ K)

PACS: 81.20.Lb

С.Ю. Саенко

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕДАЮЩЕЙ ПОРОШКОВОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОКОНСОЛИДАЦИИ

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

Статья поступила в редакцию 9 июля 2010 года

Проанализированы характеристики различных порошков передающей среды в соответствии с ее функциональным назначением – передавать давление, создаваемое в пресс-форме, на керамические преформы и обеспечивать их нагрев за счет тепла, выделяемого при прохождении электрического тока. Проведены эксперименты по изучению уплотнения различных порошков в процессе электроконсолидации керамических преформ. Установлено влияние геометрической формы, характеристики поверхности и физико-механических свойств частиц порошковой среды на процессы макродеформации и консолидации преформ. Определены коэффициенты передачи бокового давления рассмотренных порошков и выявлена качественная корреляция их значений с неоднородностью деформации спеченных изделий.

Ключевые слова: прессование, электроконсолидация, преформа, порошок, частица, геометрическая форма, уплотнение, коэффициент передачи давления

Введение

В современном порошковом материаловедении термин «консолидация» обозначает совокупность процессов, направленных на получение из дисперсного материала изделий с заданными свойствами. Основные технологии консолидации – прессование при низких температурах (холодное, с приложением давления) и спекание при высоких температурах, в котором различают спекание без приложения давления (за счет лапласовых сил) и спекание под давлением, или горячее прессование.

В последнее время интенсивно идет разработка методов активированного спекания, принципиальным отличием которых от традиционных технологий является создание условий для концентрации высокой плотности выделяемой энергии на контактах между частицами порошка. Преимущество новых технологий определяется возможностью снижения температуры и продолжительности процесса спекания, а также достижением более высокой скорости деформации, что способствует повышению плотности и замедляет рост зерна материала. Особый интерес среди методов активированного спекания представляет использова-

ние скоростного нагрева, что позволяет оптимизировать сочетание процессов уплотнения и роста зерен материала. К новым методам относятся такие, как спекание с контролируемой скоростью уплотнения (Rate-Controlled Sintering), активированное спекание под воздействием внешнего поля (FAST – Field Assisted Sintering Techniques), скоростное горячее изостатическое прессование (QHIP – Quick Hot Isostatic Pressing), микроволновое спекание (Microwave Sintering) [1–3].

Среди FAST-методов получения керамических материалов одним из перспективных является процесс электроконсолидации. Этот процесс позволяет осуществлять квазиизостатическое горячее прессование порошковых композиций за минимально короткие промежутки времени изотермической выдержки, что приводит к достижению высоких физико-механических характеристик получаемых изделий. Суть процесса заключается в том, что нагрев предварительно сформованных заготовок (преформ) осуществляется прямым пропусканием электрического тока через упругосжимаемую среду, в которую помещены одна или несколько преформ [4]. Назначение этой среды – передача давления, создаваемого пуансонами, и обеспечение нагрева преформ за счет джоулева тепла, выделяющегося при прохождении тока.

В НИЦ ХФТИ совместно с Арагонской Национальной лабораторией и фирмой «Superior Graphite» (США) разработана, изготовлена и запущена в эксплуатацию пилотная установка для реализации процесса электроконсолидации (рис. 1) [5]. Данная установка обеспечивает возможность реализовать технологический процесс консолидации порошковых преформ керамик различного состава как в защитной среде инертных газов, так и в вакууме (≥ 1.0 Pa).

Процесс электроконсолидации осуществляется непосредственно в пресс-форме, изготовленной из графита и углерод-углеродного композитного материала (УУКМ), имеющей внутренний диаметр 140 mm и высоту 240 mm (рис. 2).

Так как для получения многих функциональных керамик требуются высокие (более 2000°C) температуры, то для контроля температуры в пилотной установке применен рентгенографический метод с использованием термодатчиков плавления, размещенных в порошковой засыпке. Дополнительно использован метод косвенного слежения за температурой с помощью термопары, установленной с внешней стороны пресс-формы. Термодатчики изготовлены из материалов с последовательно возрастающей температурой плавления (медь, никель, железо, титан, цирконий, бор, гафний), момент расплавления фиксируется на мониторе компьютера, куда изображение внутреннего пространства пресс-формы выводится из приемника рентгеновского излучения.

Особенности технологии электроконсолидации обуславливают необходимость решать новую, по сравнению с другими способами, задачу – выбор материала передающей среды, обеспечивающей реализацию параметров спекания. Поэтому вопросы, связанные со свойствами порошка, имеют актуальное значение для осуществления процесса электроконсолидации. Цель настоящей работы – анализ физико-механических, тепловых и структурных характеристик порошков с точки зрения соответствия требованиям, предъявляемым к сыпучей передающей среде для осуществления процесса электроконсолидации.

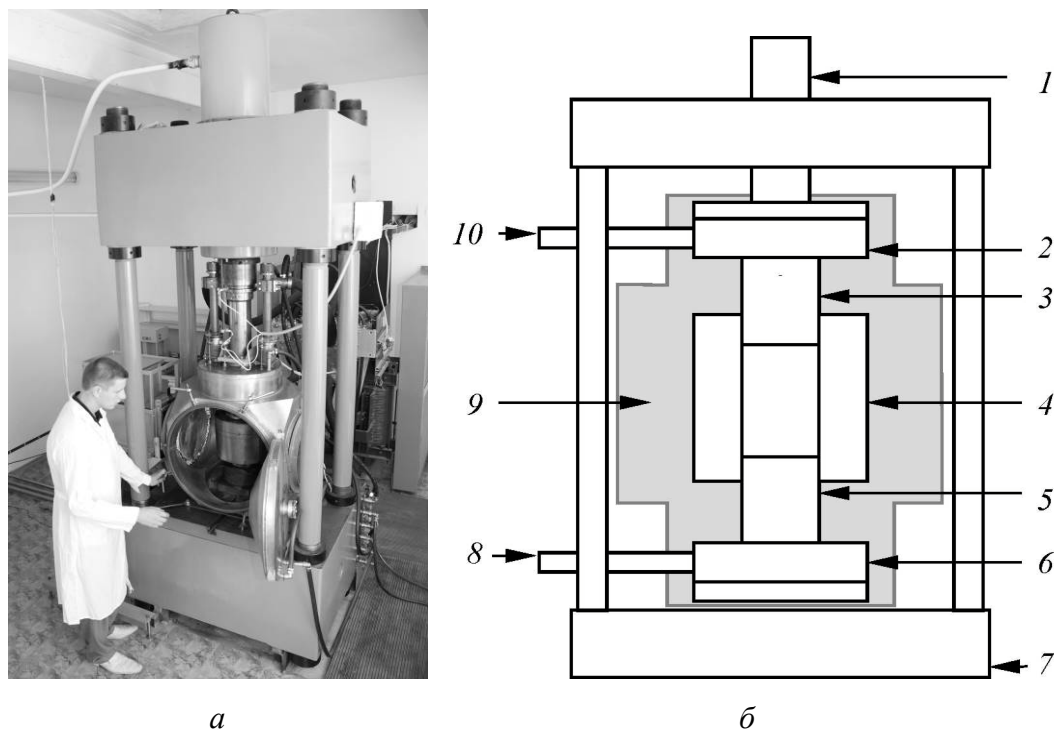


Рис. 1. Внешний вид (а) и схема (б) пилотной установки электроконсолидации : 1 – гидроцилиндр; 2, 6 – верхний и нижний водоохлаждаемые токовводы; 3, 5 – верхний и нижний пуансоны; 4 – пресс-форма; 7 – станина пресса; 8, 10 – кабель электропитания; 9 – вакуумная камера

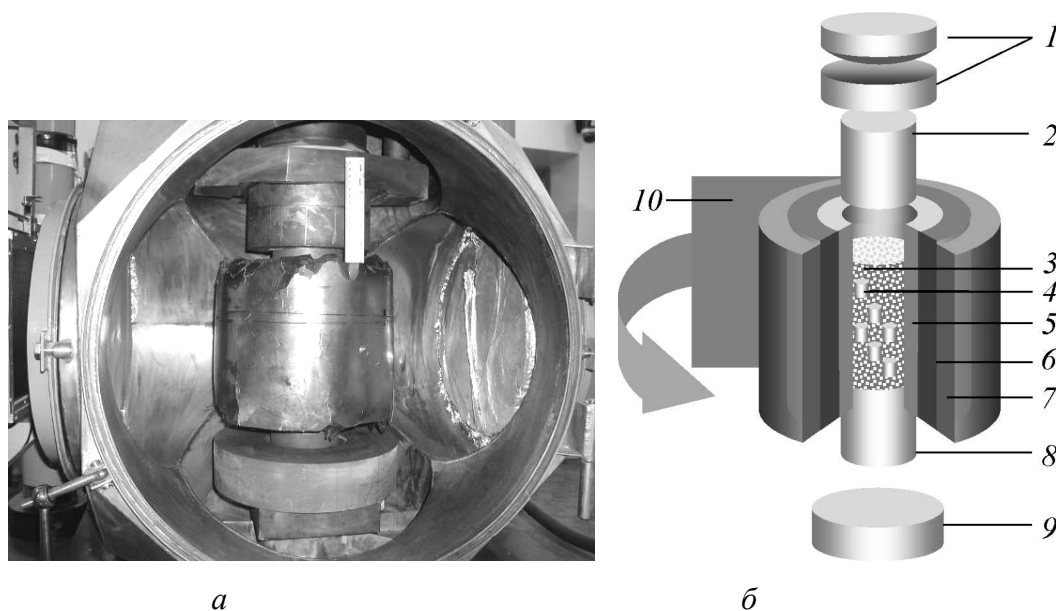


Рис. 2. Внешний вид (а) и конструкция (б) пресс-формы: 1 – сферическая пара; 2, 8 – верхний и нижний пуансоны; 3 – порошковая передающая среда; 4 – преформы; 5 – графитовый цилиндр пресс-формы; 6 – УУКМ силовой цилиндр для упрочнения пресс-формы; 7 – графитовый войлок (теплоизоляция); 9 – нижняя опора; 10 – графитовая фольга

Обоснование выбора характеристик порошков передающей среды

Функциональное назначение передающей среды определяет требования к ее характеристикам, основными из которых являются сохранение в процессе уплотнения однородности по отношению к транспортным свойствам (электро- и теплопроводности), а также способность обеспечить распределение давления на обрабатываемую преформу, близкое к изостатическому. Неоднородность передающей среды приведет не только к неоднородности давления в пределах полости пресс-формы, но и к градиентам температуры, что может негативно отразиться на качестве получаемых изделий.

Чем больше способность частиц порошка перераспределяться под давлением неразрывно и заполнять пустоты, тем однороднее температурное поле и тем ближе к изостатическому распределение давления. Необходимым условием также является достаточное электросопротивление сыпучей среды в процессе уплотнения для обеспечения необходимой температуры спекания порошкового конгломерата преформы.

К основным факторам, определяющим качество порошка как передающей среды, относятся геометрическая форма частиц, характеристика их поверхности (степень скольжения частиц друг относительно друга), а также физико-механические свойства материала порошка. Сферическая форма и гладкая поверхность частиц позволяют минимизировать внутреннее (частиц между собой) и внешнее (о стенки пресс-формы) трение порошковой среды, что способствует более свободному перемещению частиц при уплотнении.

Внешнее трение является одним из факторов, влияющих на распределение приложенного осевого давления по высоте пресс-формы. Из уравнения баланса вертикальных сил у боковой поверхности пресс-формы [6] следует зависимость осевого давления на любом уровне P_z от давления у поверхности подвижного пуансона P_0 :

$$P_z = P_0 \exp\left(-\frac{4k\alpha z}{D}\right), \quad (1)$$

где k – коэффициент трения, α – коэффициент передачи бокового давления (Janssen constant), z – расстояние от поверхности пуансона до данного уровня, D – внутренний диаметр пресс-формы.

Из зависимости (1) следует, что осевое давление с уменьшением z снижается по экспоненциальному закону, причем уменьшение коэффициента трения k (например, за счет нанесения на внутреннюю поверхность пресс-формы смазывающего покрытия) ведет к снижению неоднородности по высоте, а увеличение значения коэффициента бокового давления α – к ее повышению. В то же время, как будет показано ниже, рост значения коэффициента α передающей среды положительно влияет на степень равномерности деформации спекаемой преформы. Из выражения (1) также очевидно, что распределение давления по высоте пресс-формы будет тем однороднее, чем меньше отношение ее высоты к диаметру. При реальных значениях коэффициентов ($k = 0.05\text{--}0.1$; $\alpha = 0.2\text{--}0.4$) и геометрических параметров пресс-

формы максимальное снижение осевого давления по высоте из-за внешнего трения составит, в зависимости от значения коэффициентов, от 5 до 17%.

В реальных порошках частицы имеют форму, отличающуюся от сферической. В работе [7] методом численного моделирования проанализировано влияние геометрической формы частиц на плотность упаковки. Рассмотрены характеристики монофазных упаковок частиц сложной формы, называемых сферополиэдрами.

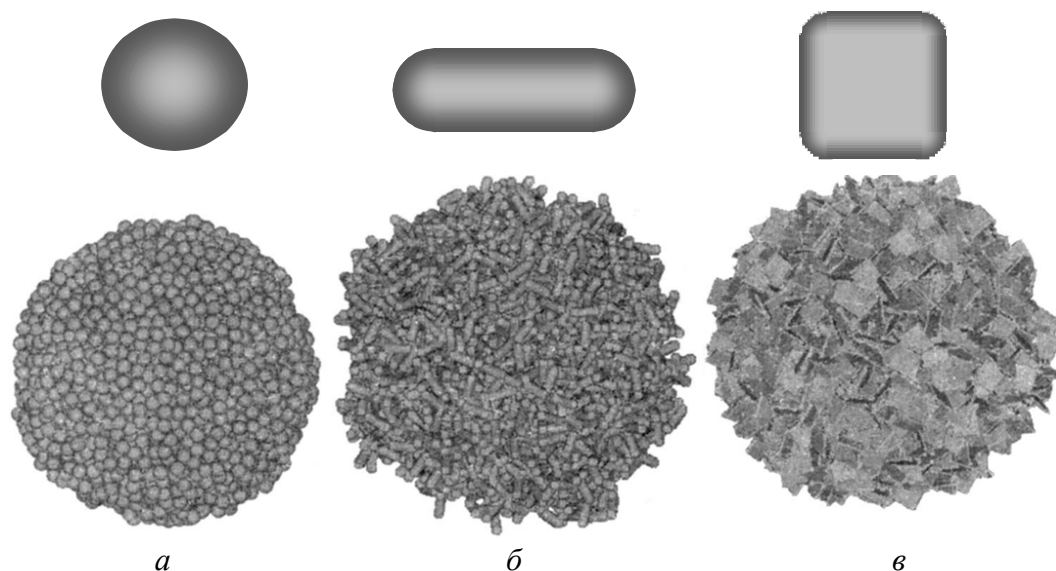


Рис. 3. Упаковки сферических (а), цилиндрических (б) и пластинчатых (в) частиц

Для описания несферичности частиц предложен коэффициент F_L , который характеризует степень вытянутости формы:

$$F_L = \frac{D}{D + L}, \quad (2)$$

где D – диаметр образующей сферы частицы, L – длина образующей сферополиэдра.

Для рассматриваемых форм значение $F_L = 1$ соответствует сфере и квадрату, значение $F_L = 0$ – бесконечно длинному сфероцилиндру. Расчет показал, что для упаковок несферических частиц (объем всех частиц принимался равным объему сферы единичного радиуса) характерно снижение плотности упаковки с уменьшением значения коэффициента F_L . Наименьшую плотность имеет упаковка сфероцилиндров.

Физические и прочностные свойства материала порошка должны обеспечить упругое сжатие передающей среды – в процессе электроконсолидации частицы должны выдерживать давление без разрушения и не подвергаться спеканию при рабочих параметрах по температуре и давлению. Поскольку технология предназначена для создания изделий из порошковых композиций тугоплавких материалов, а активное спекание начинается при температурах выше ~ 0.7 от температуры плавления, это ограничивает выбор мате-

риалов передающей среды. В основном используют различные углеграфитовые материалы, которые обладают достаточной прочностью на сжатие ($\sigma_s \geq 100$ МПа) и сохраняют свои свойства до высоких ($\geq 2200^\circ\text{C}$) температур.

Выбор оптимальных размеров частиц передающей среды не является однозначным, хотя, на первый взгляд, кажется – чем больше дисперсность порошка, тем выше его способность перераспределяться и заполнять пустоты в процессе уплотнения. Ниже приведены некоторые факторы, ограничивающие нижний предел размеров частиц передающей среды.

При интерпретации экспериментальных результатов широкое распространение получили континуальные представления о деформации порошковых тел, согласно которым рассматривается квазисплошная вязкосжимаемая пористая среда, а не совокупность контактирующих частиц [8]. Согласно этой теории при сжатии порошка в цилиндрической обойме пресс-формы осевым давлением P скорость уплотнения без спекания описывается выражением

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{3P\theta}{4\eta_0(1-\theta)}, \quad (3)$$

где θ – пористость среды, η_0 – коэффициент сдвиговой вязкости соответствующего беспористого материала, t – время.

Из уравнения (3) следует, что скорость уплотнения не зависит от размера частиц в процессе уплотнения без спекания. Скорость же спекания определяется дисперсностью порошка, поскольку с уменьшением размера частиц возрастает его удельная поверхность, а следовательно, и удельная поверхностная энергия, что активизирует процесс спекания. Математически это описывается уравнением скорости уплотнения за счет только капиллярных сил:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{9\sigma\theta}{2r_0\eta_0}, \quad (4)$$

где σ – поверхностное натяжение, r_0 – радиус частиц.

Для порошка передающей среды важно, чтобы в процессе электроконсолидации скорость уплотнения превосходила скорость спекания. Влияние размерного эффекта на технологические свойства порошков особенно сильно сказывается при переходе к частицам микроскопического уровня (≤ 100 nm – по классификации Г. Гляйтера [9]). Однако нанопорошки (≤ 0.1 μm) не являются достаточно хорошей передающей средой, поскольку проявляют резкую размерную зависимость многих характеристик материала, в том числе существенное снижение температуры спекания и тенденцию к формированию агломератов уже в процессе подготовки порошков. Это явление носит типично размерный характер и не свойственно частицам с размерами в десятки и сотни микрон [10]. По литературным данным, предпочтительные размеры частиц графитового порошка передающей среды находятся в пределах 80–500 μm [11]. Возможно, в случае консолидации преформ сложной формы верхнюю границу размеров частиц передающей среды следует снизить.

Экспериментальные исследования и обсуждение результатов

Влияние характеристик порошка передающей среды на процесс электроконсолидации исследовали при получении образцов керамических материалов титаната диспрозия и гафната диспрозия, предлагаемых в качестве поглощающих элементов ядерных реакторов. Преформами служили цилиндрические образцы, изготовленные из порошковых композиций двух составов: 1) $\text{Dy}_2\text{O}_3 + 55.9 \text{ mol.}\% \text{ TiO}_2$ и 2) $\text{Dy}_2\text{O}_3 + 48 \text{ mol.}\% \text{ HfO}_2 + 4 \text{ mol.}\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$. Преформы готовили по схеме: дозирование и смешивание порошков → введение связующего, формование заготовок в стальной пресс-форме заданных геометрических размеров холодным прессованием → отгонка связующего нагревом при температуре 120°C → предварительное спекание на воздухе при температуре 700°C . Окончательное спекание преформ проводили по технологии электроконсолидации.

На начальном этапе после запуска пилотной установки в качестве передающей среды использовали порошок, изготовленный на основе пиролитического графита марки ГЭ (графит электролитический). С целью уменьшения внешнего трения частиц на стенках пресс-формы перед засыпкой порошка на ее внутренние стенки наносили покрытие из порошка нитрида бора (BN), смешанного с раствором спирта в дистиллированной воде. В указанной передающей среде были спрессованы преформы при параметрах: давление – 30 МПа, температура – 1450°C , время прессования – 20 min.

Частицы порошка передающей среды имели неправильную геометрическую форму, размер частиц в диапазоне 330–400 μm (рис. 4,а). Передающая способность такой среды не была удовлетворительной, что показали результаты исследования физико-механических свойств полученных изделий. Имела место значительная степень неоднородности передачи давления, что привело к неравномерной деформации изделий. Деформация в направлении приложения усилия прессования значительно превышала поперечную деформацию. Сравнение геометрических параметров образцов до и после прессования показало, что их радиальная усадка составляет всего 21% от осевой (образцы № 1, 2 в табл. 1).

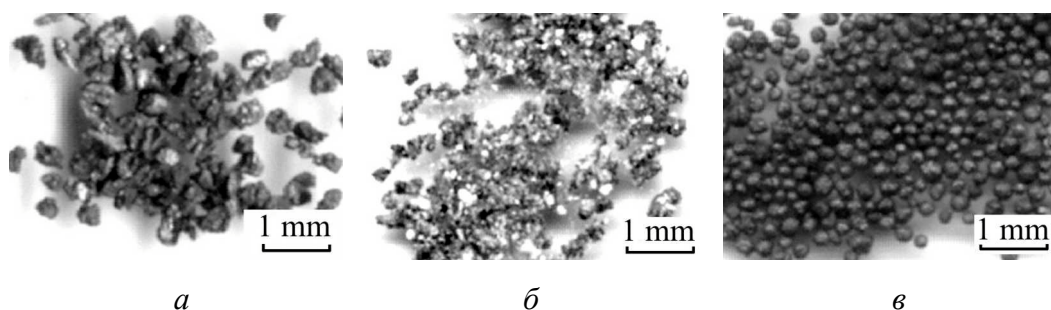


Рис. 4. Вид частиц порошков передающей среды: а – порошок графита марки ГЭ; б – смесь порошков состава (60% ГЭ + 40% BN); в – порошок графита марки 9400

Таблица 1

Изменение геометрических размеров (диаметра D и высоты H) образцов составов 1 ($Dy_2O_3 + 55.9 \text{ mol.}\% TiO_2$) и 2 ($Dy_2O_3 + 48 \text{ mol.}\% HfO_2 + 4 \text{ mol.}\% Nb_2O_5$) в результате обработки методом электроконсолидации

№ образца	Среда прессования	Исходные размеры, mm		Режимы прессования		Конечные размеры, mm		δD	δH	$\delta D/\delta H$
		D	H	$T, ^\circ\text{C}$	P, MPa	D_1	H_1	%		
Состав 1										
1	ГЭ 60% ГЭ + + 40% BN	9.15	16.60	1450	30	8.20	8.52	10.4	48.7	0.21
2						8.24	8.33	9.9	47.9	0.21
3						7.72	11.30	15.4	42.9	0.36
4						7.82	11.10	14.7	38.8	0.39
Состав 2										
5	Графит марки 9400	8.54	11.36	1600	20	7.40	9.08	13.3	20.1	0.66
6			10.16			7.42	8.20	13.1	19.3	0.68
7			11.03		40	7.30	8.11	14.5	26.5	0.55
8			9.94			7.20	7.52	15.7	24.3	0.65

С целью более плотного заполнения пустот передающей среды в порошок электролитического графита добавили мелкодисперсный порошок BN (до 40 wt.%) (рис. 4,б). При осуществлении процесса электроконсолидации образцов состава 1 в такой среде проявился низкий уровень технологичности этого порошка: при температурах выше $\sim 1400^\circ C$ начиналось спекание частиц, передающая среда превращалась в монолит, и после окончания процесса возникали большие трудности при очистке внутренней полости пресс-формы, извлечении изделия и механической обработке его поверхности. В то же время несколько повысились однородность передачи давления и соответственно равномерность деформации обрабатываемого изделия. По сравнению с прессованием идентичных образцов в среде электролитического графита диаметральная усадка в смеси порошков возросла в среднем до 37% от осевой деформации (образцы № 3, 4 в табл. 1).

Значительного прогресса в результатах эксплуатации пилотной установки электроконсолидации удалось достичь после появления возможности использовать в качестве передающей среды графитовый порошок марки 9400 фирмы Superior Graphite (США). Частицы порошка имеют форму, близкую к сферической, и гладкую поверхность (рис. 4,в). Они упруго деформируются, выдерживают давление прессования без разрушения, устойчивы к повышению температуры до $2200^\circ C$, размер частиц около 200 μm . Частицы обладают способностью обеспечивать неразрывное перераспределение под давлением и заполнение пустот, а также не склонны к образованию агломератов. К положительным свойствам порошка марки 9400 как передающей среды относится возможность многократно применять одну и ту же засыпку, а также способность порошка после окончания процесса свободно «стекать» со стенок пресс-формы и изделия.

Использование графита 9400 в качестве передающей среды позволило наиболее успешно реализовать ряд разработанных технологических процессов для изготовления партий изделий состава 2. Сформованные по вышеописанной схеме преформы помещали в пресс-форму установки электроконсолидации, после чего ее заполняли графитовым порошком марки 9400. Прессование выполняли в вакууме при температуре 1600°C, при двух значениях осевого давления – 20 и 40 МПа. Время выдержки при указанных параметрах 20 min.

Сравнение геометрических параметров образцов до и после процесса электроконсолидации в порошке графита марки 9400 (образцы № 5–8 в табл. 1) показало, что неравномерность деформации изделия зависит от давления прессования – при более высоком давлении неравномерность выше. При давлении прессования 20 МПа радиальная усадка образцов составляет в среднем 67%, а при давлении 40 МПа – 59% от осевой. При этом по сравнению с образцами № 1–4 равномерность деформации образцов, спрессованных в графите марки 9400, повысилась примерно в 2–3 раза.

Для дальнейших исследований влияния характеристик порошка передающей среды на процесс электроконсолидации на основе расчетов и экспериментальных данных был определен коэффициент передачи бокового давления для разных порошков. С этой целью выполнены прочностные испытания трубчатых образцов из УУКМ. Для нагружения образца использовали гидравлические прессы с усилием до 20 и 50 т [12].

Для выполнения расчета прочности создаваемой конструкции необходима достоверная информация о прочностных характеристиках материала. В то же время УУКМ – это материал, свойства которого существенно зависят от типа углеродных волокон ткани, способов намотки и процессов пиролитического уплотнения. В связи с этим испытания проводили в два этапа. На первом образцы заполняли вкладышами из резины, создавая условия для практически изостатического распределения давления, и повышали прессовую нагрузку до разрушения образца. На втором этапе испытывали идентичные образцы, но с засыпкой порошков. Были выполнены испытания на трех сериях образцов с засыпкой порошка: 1) графита марки ГЭ, 2) смеси порошков (60% ГЭ + 40% BN) и 3) порошка графита марки 9400. Коэффициент передачи бокового давления для каждого порошка определяли по формуле

$$\alpha_i = \frac{Q_{0i}}{Q_i}, \quad (4)$$

где индекс $i = \{1, 2, 3\}$ – номер порошка соответственно графита ГЭ, смеси порошков и графита 9400; α_i – коэффициент передачи бокового давления i -го порошка; Q_{0i} – разрушающая нагрузка для образца из серии i с вкладышами из резины; Q_i – разрушающая нагрузка для образца с засыпкой соответствующего порошка.

Результаты экспериментов (по средним значениям для каждой серии) приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Разрушающая нагрузка и коэффициенты передачи бокового давления
для порошковых сред**

№ серии	Порошковая среда	Диаметр образца, mm		Разрушающая сила, t		Коэффициент α_i
		наружный	внутренний	Q_{0i}	Q_i	
1	Графит ГЭ	75.7	65.0	3.1	17.0	0.18
2	60% ГЭ + 40% BN	75.7	65.0	3.1	10.0	0.31
3	Графит 9400	80.4	57.0	8.5	19.7	0.43

Хотя на неоднородность деформации образцов в процессе электроконсолидации оказывают влияние и другие факторы, например параметры прессования, все же можно отметить четкую качественную корреляцию полученных значений коэффициента бокового давления и неоднородности деформации, которые имели место при электроконсолидации керамических изделий из порошковых композиций составов 1 и 2 с использованием разных порошков передающей среды.

Выводы

Рассмотрена роль одного из определяющих элементов технологии электроконсолидации – порошковой среды, передающей давление и теплоту помещенным в нее преформам. Проанализировано влияние основных характеристик частиц порошка передающей среды (формы, размера, состояния поверхности, физико-механических свойств) на функциональную способность порошковой среды. Проведены эксперименты по изучению уплотнения различных порошков на основе графита в процессе электроконсолидации керамических преформ и выполнено расчетно-экспериментальное определение коэффициентов передачи бокового давления. Выявлена качественная корреляция значений этого коэффициента со степенью неоднородности деформации спеченных изделий. Показано, что наиболее близкое к изостатическому распределение давления на преформу обеспечивает графитовый порошок с формой частиц, наиболее близкой к сферической, и размером $\leq 200 \mu\text{m}$.

1. В.В. Скороход, Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя, Наукова думка, Київ (1998).
2. A.V. Ragulya, V.V. Skorokhod, 14th Plansee Seminar **2**, 735 (1997).
3. W.H. Sutton, Ceramic Bulletin **68**, 376 (1989).
4. W.M. Goldberger, B.D. Merkle, and D. Boss, Metal Powder Industries Federation **6**, 91 (1994).
5. С.Ю. Саенко, С.И. Грибов, А.В. Пилипенко, Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных повреждений и радиационному материаловедению (2008), с. 342.

6. F.C. Chang, R.R. Fessler, B.D. Merkle, J.M. Borton, W.M. Goldberger, Particulate Science and Technology **22**, 35 (2004).
7. М.С. Петров, В.В. Гайдуков, Р.М. Кадушиников, Д.М. Алиевский, И.В. Антонов, Е.Ю. Нурканов, Порошковая металлургия № 7/8, 5 (2004).
8. В.В. Скороход, Порошковая металлургия № 12, 18 (1968).
9. H. Gleiter, Acta Mater. **48**, № 1, 1 (2000).
10. В.В. Скороход, А.В. Рагуля, Прогресивні матеріали і технології, Академперіодика, Київ (2003), т. 2, с. 7.
11. W.P. Lichti, A.F. Hofstatter, Patent 4640711 USA (1987).
12. С.Ю. Саєнко, Ж.С. Ажажа, С.И. Грибов, Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных повреждений и радиационному материаловедению (2008), с 337.

С.Ю. Саєнко

ВПЛИВ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕДАВАЛЬНОГО ПОРОШКОВОГО СЕРЕДОВИЩА НА ПРОЦЕС ЕЛЕКТРОКОНСОЛІДАЦІЇ

Проаналізовано характеристики різних порошків передавального середовища відповідно до його функціонального призначення – передавати тиск, створюваний в прес-формі, на керамічні преформи і забезпечувати їх нагрівання за рахунок тепла, що виділяється при проходженні електричного струму. Проведено експерименти по вивченню ущільнення різних порошків у процесі електроконсолідації керамічних преформ. Установлено вплив геометричної форми, характеристики поверхні та фізико-механічних властивостей часток порошкового середовища на процеси макродеформації і консолідації преформ. Визначено коефіцієнти передачі бічного тиску розглянутих порошків і виявлено якісну кореляцію їх значень із неоднорідністю деформації спечених виробів.

Ключові слова: пресування, електроконсолідація, преформа, порошок, частка, геометрична форма, ущільнення, коефіцієнт передачі тиску

S.Yu. Sayenko

INFLUENCE OF TRANSMITTING POWDER MEDIUM CHARACTERISTICS ON ELECTROCONSOLIDATION PROCESS

Characteristics of different powders of transmitting medium are analysed in accordance with its functional purpose to transmit pressure created in the press-die to preforms and to provide their heating due to electric current flow. Experiments on studying the compression of different powders in the process of electroconsolidation of ceramic preforms are executed. Influence of geometric shape, surface characteristics and physical/mechanical properties of powder-like medium particles on character of preform deformation is determined. Janssen coefficients of the considered powders are determined and qualitative correlation of their values with inhomogeneity of deformation of the sintered products is revealed.

Keywords: pressing, electroconsolidation, preform, powder, particle, geometric shape, condensation, coefficient of pressure transmitting

Fig. 1. View (*a*) and schematic diagram (*б*) of the pilot electroconsolidation facility: 1 – hydraulic cylinder; 2, 6 – upper and lower water-cooled current lead; 3, 5 – upper and lower rams; 4 – press-die; 7 – support; 8, 10 – electrical lead; 9 – vacuum chamber

Fig. 2. View (*a*) and structure (*б*) of the press-die: 1 – spherical pair; 2, 8 – upper and lower rams; 3 – powder pressure-transmitting medium; 4 – preforms; 5 – graphite cylinder; 6 – carbon composite cylinder for press-die strengthening; 7 – carbon felting (heat insulation); 9 – lower support; 10 – carbon foil

Fig. 3. Packings of spherical (*a*), cylindrical (*б*) and square (*в*) particles

Fig. 4. View of powder-like particles of pressure-transmitting medium: *a* – graphite powder; *б* – powder composition (60% graphite + 40% BN); *в* – 9400 graphite powder

PACS: 62.10.+s

В.В. Косинский

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СПОСОБА ПОВЫШЕНИЯ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК
В ПРОЦЕССАХ ОБРАБОТКИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ
РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СУСПЕНЗИЙ И ПАСТ

Запорожская государственная инженерная академия
г. Запорожье, Украина
E-mail: kosinskiy_zp@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13 апреля 2009 года

Проведен математический анализ энергетических параметров жидкостей и твердых тел при гидростатическом сжатии. Предложен способ уменьшения энергетических затрат в технологиях гидростатической обработки различных материалов под высоким давлением путем использования суспензий в качестве передающей давление «жидкой среды». Даны рекомендации по составлению суспензий как по фракционному составу твердой фазы с учетом физических характеристик материала порошков, так и подбору жидкостей с учетом давлений до 1.5 GPa.

Ключевые слова: гидростатическая обработка, модуль объемного сжатия жидкости, потенциальная энергия сжимаемой жидкости, суспензия, седиментация, микроро порошки

Введение

Выполненные Бриджменом системные исследования поведения твердых тел под высоким гидростатическим давлением способствовали началу интенсивного изучения и практического использования новых технологических процессов: компактирования изделий из порошковых металлов, металлокерамики и керамики; экструзии профилей из различных материалов; получения новых композиционных материалов, а также технологий, связанных с их упрочнением.

В технологиях гидростатической обработки нередки случаи, когда получаемые или обрабатываемые изделия при своих значительных габаритах имеют и сложную геометрическую форму. Для их обработки требуются и камеры высокого давления (КВД) соответствующих габаритов. Чем больше габариты КВД, тем больше энергии требуется затрачивать на обработку или получение изделий.

В данной работе на основе математического анализа энергетических составляющих «жидкости» и «твердого тела», а также экспериментальных данных предложен и обоснован способ уменьшения энергетических затрат в технологиях гидростатической обработки различных материалов под высоким давлением за счет использования суспензий в качестве передающей давление «жидкой среды».

1. Состояние изучаемой проблемы

Данных по изучению энергетических составляющих жидкостей под высоким давлением весьма мало [1]. Сведения об изменении под высоким давлением энергетических характеристик суспензий и коллоидных систем и вообще отсутствуют. В ряде работ дается анализ оценки изменения вязкости суспензий в зависимости от количества твердой фазы [2]. В некоторых исследовательских работах по гидроэкструзии приводятся данные о том, что с добавлением в солидол графита (до 50%) необходимое технологическое давление (по сравнению с аналогичной технологией, но без добавок графита) значительно снижается [3].

При разработке насосного и прессового оборудования энергетические характеристики жидкостей определяют по формуле $E = mP/\rho$, где m – масса рассчитываемой жидкости, kg; ρ – плотность, kg/m³; P – расчетное давление, МПа. При максимальных расчетных давлениях $P \sim 32$ МПа сжимаемость жидкости можно не учитывать. В нефте- и горнодобывающей промышленности при перегонке шламовых суспензий и дробленых горных пород в расчет берется только зависимость их динамической вязкости от количественного состава твердой фазы без учета энергоемкости потоков [4].

2. Постановка задачи

В процессах гидростатической обработки (прессование порошковых изделий, экструзия, упрочнение изделий) технологическое давление установки передается на изделие посредством сжимаемой жидкости. Энергия сжимаемой жидкости зависит: от величины создаваемого давления; от модуля объемного сжатия жидкости и от ее состава (присутствия в ней твердой фазы).

Известно [5], что под давлением в той или иной степени сжимаются все вещества. Модуль упругости твердых тел на несколько порядков выше, чем модуль объемного сжатия жидкостей. То есть для решения ряда прикладных задач твердые тела по сравнению с жидкостями можно считать несжимаемыми. Это наводит на мысль об использовании в гидропрессовании в качестве рабочей среды не чистой жидкости, а суспензии, несжимаемые частицы которой позволят снизить энергозатраты на сжатие рабочей жидкости.

Основная задача данной работы состоит в определении и сравнении энергосиловых параметров «чистых» жидкостей и их смесей с порошками твердых тел (металлов, карбидов, нитридов, оксидов) в процессах гидростатики, в выявлении жидкостей, наиболее подходящих для создания суспензий с оп-

тимальными параметрами, и порошков (по размеру фракции, физическим и прочностным свойствам).

3. Методы решения поставленной задачи

Определение энергетических характеристик жидкостей и твердых тел предлагается рассматривать на основе процессов изостатического сжатия. Так как в природе все без исключения вещества с повышением давления сжимаются, увеличивая свою плотность и потенциальную энергию [5], в работе анализировали, в какой мере изменение объема влияет на изменение потенциальной энергии различных жидкостей и твердых тел в зависимости от величины гидростатического давления.

Полную энергию жидкости определяют по величине работы, затраченной на ее сжатие в КВД. Полагаем, что сжатие жидкости выполняется линейно, т.е. прикладываемое усилие повышается (например, до 1 МН) линейно. Тогда величина работы A , затраченной на сжатие жидкости (погрешность на энергию деформации КВД составляет $\sim 0.4\%$ при давлении $P = 500$ МПа, и ею можно пренебречь), будет определяться из выражения

$$A = U_0 = \frac{F}{2} \Delta H, \quad (1)$$

где U_0 – внутренняя энергия сжимаемой жидкости, Дж; F – усилие, прикладываемое к жидкости, МН; ΔH – изменение высоты жидкости в КВД от приложенной силы F , м.

Изменение высоты сжимаемой жидкости ΔH под действием силы F будет соответствовать изменению ее объема ΔV в зависимости от давления P (диаметр КВД не изменяется). Тогда формула (1) может быть записана в виде

$$A = \frac{P}{2} \Delta V. \quad (2)$$

Сжимаемость любых сред χ есть величина, обратная их модулю объемного сжатия E_L : $\chi = 1/E_L$, и определяется [6] по формуле

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta P}. \quad (3)$$

Тогда изменение модуля объемного сжатия будет определяться как

$$E_L = V \frac{\Delta P}{\Delta V}$$

и, следовательно,

$$\Delta V = \Delta P \frac{V}{E_L}. \quad (4)$$

Подставляя в выражение (2) значение ΔV из (4) и учитывая, что ΔP в процессах гидростатики принимает конкретное значение прикладываемого дав-

ления P , работу, а следовательно, и внутреннюю энергию, затраченную на сжатие жидкости объемом V с учетом изменения ее физических свойств (модуля объемного сжатия E_L), будем находить из выражения

$$A = U_0^L = \frac{\Delta P^2}{2E_L} V \quad \text{или} \quad A = \frac{P^2}{2E_L} V. \quad (5)$$

Исходя из двухпараметрического уравнения Тэйта [7], описывающего закон изменения объема жидкости от величины давления,

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = a \ln \frac{b + P}{b}, \quad \frac{V}{V_0} = 1 - a \ln \frac{b + P}{b}. \quad (6)$$

Тогда согласно (3)

$$\chi = \frac{1}{1 - a \ln \frac{b + P}{b}} \frac{d \left(a \ln \frac{b + P}{b} \right)}{dP} \quad \text{или} \quad \chi = \frac{1}{1 - a \ln \frac{b + P}{b}} \frac{a}{(b + P)}. \quad (7)$$

Используя определение $\chi = 1/E_L$, находим формулу модуля объемного сжатия жидкости с использованием коэффициентов Тэйта, которые для многих жидкостей определены и являются справочными данными [8]:

$$E_L = \frac{(b + P) \left(1 - a \ln \frac{b + P}{b} \right)}{a}, \quad (8)$$

где a и b – коэффициенты сжимаемости жидкости (Тэйта).

Изменение модуля объемного сжатия в зависимости от величины гидростатического давления ряда различных по физическим свойствам жидкостей представлены на рисунке.

Величина потенциальной энергии U_P , получаемой жидкостью при ее сжатии давлением P , определится согласно зависимостям (5) и (8) как

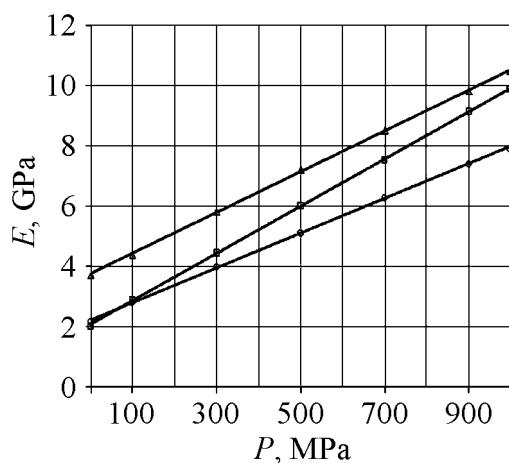


Рис. Зависимости модуля объемного сжатия E жидкостей от величины давления P при их гидростатическом сжатии: 1 – глицерин, 2 – трансформаторное масло, 3 – вода

$$U_P = \frac{P^2 a V}{2(b + P) \left(1 - a \ln \frac{b + P}{b} \right)}. \quad (9)$$

Полную энергию сжимаемой жидкости в процессах гидростатики с незначительными погрешностями можно приравнять к потенциальной ($U_0 = U_P$).

Данные по изменению энергетических параметров жидкости (глицерина) и металла (железа) в зависимости от величины гидростатического давления объемом $V = 1 \text{ м}^3$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Энергетические характеристики жидкости и металла при различных давлениях гидростатического обжатия

Гидростатическое давление, МПа	Жидкость (глицерин)		Металл (железо)		Суммарная потенциальная энергия $U_0, 10^{-6} \text{ Дж/м}^3$
	относительное изменение объема $V, \%$	удельная энергия сжатия $U_L, 10^{-6} \text{ Дж/м}^3$	относительное изменение объема $V, 10^2 \%$	удельная энергия сжатия $U_T, 10^{-1} \text{ Дж/м}^3$	
100	2.47	1.14	7.16	0.34	1.14
200	4.51	3.92	14.3	2.73	3.92
300	6.25	7.75	21.5	9.22	7.75
400	7.76	12.3	28.6	21.7	12.3
500	9.1	17.4	36.0	42.5	17.4

Физические характеристики глицерина [9]: начальная вязкость $\mu_0 = 1.48 \text{ Па}\cdot\text{с}$; коэффициенты сжимаемости (по Тэйту) $a = 0.117$ и $b = 425 \text{ МПа}$; пьезокоэффициент вязкости $C = 0.58 \cdot 10^{-2} \text{ МПа}^{-1}$; модуль упругости при $T = 20^\circ\text{C}$ $E_0 = 4.15 \text{ ГПа}$; удельный вес $\gamma = 1.262 \text{ г/см}^3$.

Физические характеристики железа [10]: коэффициенты сжимаемости (по Бриджмену) $c = 5.83 \cdot 10^{-7} \text{ МПа}^{-1}$ и $d = 0.8 \cdot 10^{-12} \text{ МПа}^{-2}$; модуль упругости $E_0 = 2 \cdot 10^2 \text{ ГПа}$; коэффициент Пуассона $\nu = 0.3$.

При создании суспензий будем полагать, что при давлениях $\sim 1.5 \text{ ГПа}$ используемая в них твердая фаза (порошки различных металлов и неметаллов) не сжимаема, а следовательно, энергию не накапливает, т.е. при сжатии суспензий вся энергия аккумулируется только в жидкой фазе.

Суспензии – это микрогетерогенные системы, в которых дисперсная фаза твердая (совокупность частиц, химически не взаимодействующих с окружающей их жидкой средой), а дисперсная среда – жидкость. Принципы их существования: 1) агрегативная устойчивость (полное покрытие частиц молекулами дисперсной среды) и 2) возможная седиментация (осаждение) частиц под действием силы тяжести за длительный промежуток времени [11].

В соответствии с первым принципом при высоких давлениях жидкость способна обволакивать частицы и проникать в микропоры с нанометровыми габаритами.

Второй принцип существования суспензий более проблематичный и будет рассмотрен ниже.

При использовании суспензий необходимо выбрать материал и габариты частиц, а также определиться, какими свойствами должна обладать используемая жидкая среда.

Основным фактором при рассмотрении устойчивости суспензий является получение минимально возможной скорости седиментации частичек выбранного материала.

Способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по всему объему принято называть седиментационной, или кинетической, устойчивостью системы. О такой устойчивости можно говорить только при рассмотрении свободнодисперсных систем, когда каждая частица свободна и находится в тепловом движении. С использованием порошков фракции 0.1 μm и менее суспензии считаются устойчивыми [12].

Скорость оседания частичек металлических порошков определяется согласно зависимости [13]:

$$U = \frac{2}{9} \frac{r^2(\gamma_S - \gamma_L)g}{\eta}, \quad (10)$$

где U – скорость оседания частичек, cm/s ; r – средний радиус частичек, cm ; $(\gamma_S - \gamma_L)$ – разность удельных весов материала частиц и жидкости, g/cm^3 ; g – ускорение свободного падения, cm/s^2 ; η – динамическая вязкость жидкости, $\text{g/cm}\cdot\text{s}$.

Согласно формуле (10) седиментационная устойчивость суспензий определяется: разностью удельных весов $(\gamma_S - \gamma_L)$ частичек порошка и жидкости – чем меньше эта разность, тем более устойчива дисперсная система; динамической вязкостью жидкости η – чем больше исходная вязкость жидкой фазы суспензии, тем медленнее процесс седиментации; габаритами (фракцией) используемых частиц r .

При изготовлении суспензии в качестве жидкости наиболее приемлемы глицерин или технические масла как наиболее доступные, дешевые и не вредные в производстве.

В качестве порошков твердых тел применяются карбид кремния, оксид алюминия (корунд или глинозем марки ГК), пластинчатый или кубический графит. Все эти порошки безвредны, химически стойки к различным средам, недефицитны, выпускаются в Украине. Основные их достоинства (в отличие от металлических порошков) – сравнительно небольшой удельный вес ($\gamma = 3.2 \text{ g/cm}^3$ – SiC и $\gamma = 19.3 \text{ g/cm}^3$ – W), невысокая цена и большой выбор выпускаемого фракционного состава (начиная с 1–2 μm).

На протяжении ряда лет автором проводились работы по созданию тиглей, предназначенных для процессов получения лопаток направленной кристаллизации, с использованием гидростата диаметром 20 cm и давлением до 200 МПа. Тигли изготавливали из порошков, содержащих до 70% белого ко-

рунда фракции 200 μm , методом сухого гидростатического прессования в полиуретановых оболочках. При этом ни на контейнере, ни на пуансоне не было обнаружено заметных следов истирания от абразива. На пуансоне перед вторым латунным кольцом размещали кольцо из полиуретана толщиной 0.8 cm и высотой 1.5 cm.

При использовании гидростатов давлением до 1.5 GPa с внутренним диаметром контейнера 5.5 cm и менее можно порекомендовать применять в суспензиях в качестве твердых добавок материалы с чешуйчатой структурой – дисилицид молибдена, нитрид бора, графит.

Как правило, седиментация микропорошков неметаллов осуществляется в воде. Данные по свободной (без применения ультразвука) седиментации неметаллических микропорошков в вязких ($\eta \geq 1.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) средах отсутствуют, поэтому экспериментальная часть включала в себя определение степени устойчивости суспензий по времени, жидкая фаза которых – вязкая ($\eta \geq 1.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) жидкость, а твердая – микропорошки материалов, удельный вес которых $\gamma_s \leq 4 \text{ g/cm}^3$.

Экспериментальную часть по седиментации проводили с использованием глицерина (свойства даны выше) и микропорошков карбида кремния и корунда при комнатной температуре. Пробирку объемом 200 mm^3 заполняли глицерином (150 g) с тщательно размешанным микропорошком (фракции 7 μm) SiC (30 g), ставили в темную комнату ($T \sim 20^\circ\text{C}$) и каждые 30 min на просвет 100-ваттной лампы отслеживали степень осаждения. Заметное начало осаждения фиксировали после 60 min отстаивания. Через 3 h процесс осаждения проявлялся более явно; через 48 h на дне пробирки образовалась вязкая масса – паста (концентрированная суспензия) с объемной долей твердой фазы в ней $\sim 45\text{--}47\%$.

При аналогичной проверке времени седиментации микропорошка корунда (Al_2O_3) фракции 10 μm результаты были следующими: заметное начало осаждения $\sim 40 \text{ min}$; через 24 h на дне пробирки образовалась вязкая масса с объемной долей твердой фазы в ней $\sim 51\text{--}53\%$.

Рекомендуемое время работы с предложенными суспензиями (процентный состав твердой фазы 10–30%) должно составлять не более 1 h, далее их желательно перемешивать.

Скорость осаждения частиц микропорошков, определенная по формуле (11), для SiC составляла $U = 0.37 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$, для Al_2O_3 $U = 1.01 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$.

Практически при вышеприведенных скоростях осаждения микропорошков корунда и карбида кремния в глицерине можно рекомендовать в виде жидкой фазы суспензий использовать и менее вязкие среды (например, технические масла, вязкость которых ниже, чем у глицерина). При использовании в суспензиях порошков металлов в качестве инертной жидкости подходит технический вазелин, вязкость которого при $T = 20^\circ\text{C}$ $\eta = 20\text{--}32 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Исследования по энергетическим составляющим суспензий проводили на гидравлическом прессе усилием 4 MN с использованием камеры высокого

давления производства ВНИИМетМаш им. А.И. Целикова ($P = 1500$ МПа) с габаритами: внутренний диаметр $D_{\text{inn}} = 5.5$ см, длина $L = 35$ см. Длина рабочей зоны КВД составляла ~ 23 см, объем $V = 550$ см³.

Под этот объем готовили 3 различных вида суспензий по концентрации микропорошка Al_2O_3 фракции 10 мкм с объемной концентрацией твердой фазы в жидкой: $1/9$, $1/4$, $3/7$.

Все составы тщательно перемешивались и по очереди заливались в КВД для проведения замеров степени их сжатия. Общий объем каждой суспензии составлял 500 см³, высота заполнения $H_1 \sim 21$ см.

Сжатие суспензий и глицерина без порошка в КВД проводили под давлением 300 , 500 и 700 МПа, с фиксацией изменения объемов суспензий (ΔV_{susp}) и глицерина (ΔV_{gl}). По разнице изменений объемов $\Delta V_{\text{gl}} - \Delta V_{\text{susp}}$ рассчитывали количество удельной энергии $U_{\text{gl-susp}}$, «сэкономленной» на использовании суспензий с различной концентрацией микропорошка Al_2O_3 , в отличие от «чистого» глицерина, при одинаковых давлениях нагружения. Данные по сжатию и результаты расчетов заносили в табл. 2.

Как видно из экспериментальных данных, изменение объема сжатых суспензий при одинаковом давлении будет меньше, чем сжатие «чистых» жидкостей, а следовательно, и общие энергозатраты установок также снизятся. Изменение объема суспензии под давлением соответствует изменению объема содержащейся в ней жидкой фазы, т.е. в суспензиях сжимается только жидкость, и чем меньше (в % отношении) жидкости в суспензии, тем меньше потребуются энергозатрат в процессах гидростатической обработки. С увеличением габаритов КВД предложенный способ может значительно влиять на экономию энергозатрат.

При создании суспензий необходимо сохранение их текучести за счет правильного подбора их концентрации. Максимально концентрированными считаются суспензии (или пасты) с содержанием в жидкости твердой фазы ~ 59 – 65% в зависимости от формы частиц [12]. При использовании концентрированных суспензий в процессах гидростатической обработки необходимо учитывать, что жидкости сжимаемы ($P = 0.5$ ГПа, $\Delta V = 8$ – 10% ; $P = 1$ ГПа, $\Delta V = 16$ – 18% ; $P = 1.5$ ГПа, $\Delta V = 20$ – 22%). С учетом вышеприведенных данных можно рекомендовать: в процессе гидростатической обработки при $P < 0.5$ ГПа содержание жидкой фазы в суспензии не менее 50% ; при $P \leq 1$ ГПа – не менее 58% ; при $P \leq 1.5$ ГПа содержание жидкой фазы не менее 62% .

Заключение

1. На основе седиментационного анализа и экспериментальных данных для создания суспензий были предложены и обоснованы условия их стабильности: использование жидкости с динамической вязкостью $\eta \geq 1.5$ Па·с для порошков с удельным весом $\gamma_S \leq 4$ г/см³ и габаритами частиц $\varnothing \leq 10$ мкм и жидкости с динамической вязкостью $\eta \geq 10$ Па·с для порошков с удельным весом $\gamma_S > 4$ г/см³ и габаритами частиц $\varnothing > 10$ мкм.

Таблица 2
Изменение объемов суспензий, различных по концентрации в них микропорошка Al_2O_3 , и чистого глицерина при различных давлениях и разнице в затраченной удельной энергии на их сжатие

Гидростатическое давление P , МПа	Изменение объема чистого глицерина ΔV_{gl} , cm^3	Изменение объема суспензий ΔV_{susp} , cm^3			Удельная энергия сжатия чистого глицерина U_{gl} , 10^{-6} J/m^3	Удельная энергия сжатия суспензий U_{susp} , 10^{-6} J/m^3			Разница в изменении объема чистого глицерина и суспензий $\Delta V = \Delta V_{\text{gl}} - \Delta V_{\text{susp}}$, cm^3			Разница в удельной энергии сжатия чистого глицерина и суспензий $U_{\text{gl-susp}}$, 10^{-6} J/m^3			
		объемная концентрация, %													
		10	20	30		10	20	30	10	20	30	10	20	30	
0	0	0	0	0	—	—	—	—	0	0	0	—	—	—	—
300	31	28	25	22	7.75	7	6.2	5.4	3	6	9	0.75	1.55	2.35	2.35
500	45	41	36	32	17.4	15.7	13.9	12.8	4	9	13	1.7	3.5	4.6	4.6
700	57	51	46	40	28.7	25.8	23	20.1	6	11	17	2.9	5.7	8.6	8.6

2. В соответствии с расчетами для уменьшения энергосиловых параметров гидростатической обработки различных материалов под давлением ~ 1.5 GPa было предложено и обосновано использование суспензий на основе глицерина с добавками карбида кремния SiC или корунда Al_2O_3 .

3. Основываясь на степени сжимаемости жидкостей от величины давления при гидростатическом сжатии, обосновано процентное содержание жидкой фазы в общем объеме используемых суспензий для сохранения их свойства текучести.

1. *Процессы изостатического прессования*, П.Дж. Джеймс (ред.), Металлургия, Москва (1990).
2. *А.А. Шершавина*, Физическая и коллоидная химия. Методы физико-химического анализа, Химия, Москва (1981).
3. *Механические свойства металлов под высоким давлением*, Х.Л. Пью (ред.), Мир, Москва (1973).
4. *К.С. Босниев, Н.М. Дмитриев, Г.Д. Розенберг*, Нефтегазовая гидромеханика, Институт компьютерных исследований, Москва–Ижевск (2005).
5. *П.В. Бриджмен*, Новейшие работы в области физики высоких давлений, Изд-во иностр. лит., Москва (1948).
6. *Х. Кухлинг*, Справочник по физике, Е.М. Лейкин (ред.), Мир, Москва (1983).
7. *Д.С. Циклис*, Техника физико-химических исследований при высоких и сверх-высоких давлениях, Химия, Москва (1976).
8. *Исследования в области высоких давлений*, Е.В. Золотых (ред.), Изд-во стандартов, Москва (1987).
9. *В.В. Косинский*, Металлургия. Сборник трудов Запорожской государственной инженерной академии (2003), вып. 8, с. 75–79.
10. *Н.Н. Малинин*, Прикладная теория пластичности и ползучести, Машиностроение, Москва (1968).
11. *Э.М. Натансон*, Коллоидные металлы, Металлургия, Москва (1988).
12. *Ю.Г. Фролов*, Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы, Химия, Москва (1989).
13. *Методы седиментационного анализа*, Межгосударственный стандарт ГОСТ 22662–77.

В.В. Косінський

МАТЕМАТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ СПОСОБУ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ГІДРОСТАТИЧНИХ УСТАНОВОК В ПРОЦЕСАХ ОБРОБКИ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ РІЗНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СУСПЕНЗІЙ ТА ПАСТ

Проведено математичний аналіз енергетичних параметрів рідин й твердих тіл при гідростатичному стиску. На підставі цих даних запропоновано метод зменшення енергетичних втрат у технологіях гідростатичної обробки різних матеріалів під ви-

соким тиском шляхом використання суспензій у якості «рідкого середовища», що передає тиск. Надано рекомендації до складання суспензій як за фракційним складом твердої фази з урахуванням фізичних характеристик матеріалу порошків, так і підбору рідин з урахуванням тиску до 1.5 GPa.

Ключові слова: гідростатична обробка, модуль об'ємного стиску рідини, потенційна енергія стискуючої рідини, суспензія, седиментація, мікропорошки

V.V. Kosinsky

MATHEMATICAL PROOF OF THE METHOD OF INCREASING THE EFFICIENCY OF HYDROSTATIC PLANTS DURING HIGH-PRESSURE PROCESSING OF MATERIALS BY USING SUSPENSIONS AND PASTES

A mathematical analysis of energy parameters of liquids and solids under the hydrostatic compression is performed. A method of decreasing the expenditure of energy in hydrostatic technology of different materials processing at high pressure by usage of suspensions as pressure-transmitting «liquid medium» is proposed. The recommendations on suspensions compounding by both fraction composition of solid phase in view of physical characteristics of powder material and for liquids selection subject to pressure up to 1.5 GPa are given.

Keywords: hydrostatic processing, modulus of liquid three-dimensional compression, potential energy of compressible liquid, suspension, sedimentation, micropowders

Fig. Dependences of the modulus of dilatation E of liquids on pressure value P under hydrostatic compression: 1 – glycerine, 2 – transformer oil, 3 – water

PACS: 62.20.Fe

Р.Ю. Кулагин

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

Статья поступила в редакцию 12 июля 2010 года

Предложен новый подход к разработке технологии винтовой экструзии (ВЭ), учитывающий специфику процесса. Подход базируется на расчете критериев – основных характеристик процесса. Показано, что критериями ВЭ являются минимальная накопленная деформация за один проход, распределение накопленной деформации по поперечному сечению заготовки и давление экструзии. Для них в работе получены инженерные соотношения. Эффективность подхода подтверждена стабильной работой оснастки в опытно-промышленных условиях.

Ключевые слова: винтовая экструзия, накопленная деформация, давление, простой сдвиг, фрагментация

1. Введение

Винтовая экструзия является методом обработки металлов давлением, предназначенным для преобразования структуры материалов [1,2]. Разработка технологии ВЭ, в отличие от подготовки производства методом прямой экструзии, имеет целый ряд особенностей, обусловленных следующими тремя причинами. Во-первых, эти два вида экструзии отличаются задачами, которые ставятся перед ними. Если основная цель прямой экструзии состоит в получении заданного профиля, то ВЭ предназначена для формирования субмикроструктурных структур и гомогенизации сплавов. Во-вторых, при ВЭ схема деформации близка к простому сдвигу, а при прямой экструзии – к одноосному удлинению. В настоящее время показано, что деформация по схеме простого сдвига имеет ряд особенностей, вплоть до изменения механизма деформации [3,4]. Изменения структуры и свойств металлов при ВЭ пока изучены слабо, что обуславливает необходимость дополнительных экспериментов при разработке ее технологии. В-третьих, при ВЭ, в отличие от прямой экструзии, возникают мощные силовые моменты, замыкающиеся в оснастке, учет которых необходим при расчете инструмента на прочность.

Цель настоящей работы – вскрыть особенности этапа проектирования ВЭ и разработать новый подход, повышающий эффективность работы технолога на данном этапе.

1. Задачи разработки технологии и предлагаемый подход к проектированию ВЭ

Важнейшие задачи разработки технологии ВЭ – расчет калибровки штамповой оснастки и энергосиловых параметров экструзии, определение накопленной деформации и температурно-скоростного режима деформирования, обеспечивающих формирование заданных структур и свойств металла.

Указанные параметры определяются на основе удовлетворения основных целей, поставленных перед обработкой методом ВЭ, – обеспечения необходимого уровня и равномерности распределения механических свойств, надежной и стабильной работы штамповой оснастки и т.д. Задачи проектирования изменяются в соответствии с поставленными целями и ограничениями, поэтому мы используем подход многокритериальной оптимизации Соболя–Статникова [5] для назначения технологических параметров ВЭ. В основе подхода лежит расчет критериев оптимизации – важнейших переменных, характеризующих процесс. По нашему мнению, для ВЭ такими критериями являются основные характеристики процесса: минимальная деформация, накапливаемая заготовкой за один проход e_{\min} , неравномерность распределения накопленной деформации по поперечному сечению заготовки k_e и максимальное давление экструзии p_{\max} . Обоснуем это утверждение.

В работе [6] показано, что существенное влияние на фрагментацию зерен деформируемого материала оказывает цикличность деформации. При амплитуде деформации, меньшей некоторой величины, фрагментация не происходит. Поэтому важным критерием является минимальная деформация, накапливаемая заготовкой за один проход.

При обработке методом ВЭ накапливаемая металлом деформация неоднородна по поперечному сечению заготовки. В большинстве случаев заказчику необходимо равномерное распределение механических свойств по объему заготовки. Для характеристики равномерности распределения накопленной деформации предлагается использовать критерий, предложенный в [7]:

$$k_e = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (e_i - e_{\text{mean}})^2}{n-1}}}{e_{\text{mean}}}, \quad (1)$$

где e_{mean} – средняя накопленная деформация по поперечному сечению заготовки.

Величина давления важна при выборе прессы, а также при расчете инструмента на прочность. Для оценки давления использовали величину средней деформации e_{mean} , которую принимали в качестве критерия оптимизации.

2. Результаты исследований, составляющие научную основу разработки технологии ВЭ

Исследования показали, что деформированное состояние металла при ВЭ, в отличие от прямой экструзии, существенно зависит от его реологии и условий трения. Это обстоятельство требует корректировки деформированного состояния, полученного на модельных материалах, при использовании его в расчетах ВЭ. По этой же причине при расчете ВЭ нельзя применять кривые упрочнения, полученные в стандартных механических испытаниях. Таким образом, при разработке технологии ВЭ необходимо проводить предварительные исследования с реальным материалом.

Объем этих исследований может быть существенно сокращен путем использования RVA модели [6], описывающей поведение материала в схемах, близких к простому сдвигу. Нами разработаны методы идентификации модели в специальных экспериментах.

В ходе исследований установлено, что применение модели идеального жесткопластического тела при расчетах критериев ВЭ позволяет найти оценки величин неравномерности деформации, силовых параметров, а также минимальной деформации, накопленной заготовкой. На этой основе получены инженерные формулы для расчета важнейших показателей ВЭ.

Расчет инструмента для прямой экструзии, как правило, базируется на формулах Лямэ, предназначенных для расчета толстостенных цилиндров [8]. Из-за наличия мощных силовых моментов этот подход не применим для расчета инструмента ВЭ. Нами получены соотношения для распределения контактных давлений (учитывающие силовые моменты), которые являются исходными данными для расчета инструмента на прочность в пакетах метода конечных элементов.

3. Влияние реологии на кинематику течения при ВЭ

Изучение влияния реологии на деформированное состояние металла при ВЭ выполнено с помощью метода конечных элементов в пакете Deform-3D. Отметим, что под реологией в данной работе подразумевается кривая напряжение–деформация, которая аппроксимируется линейной зависимостью

$$\sigma = \sigma_0 (1 + Ae), \quad (2)$$

где σ_0 – предел текучести материала; A – коэффициент деформационного упрочнения, $A = 0$ и 1.0 .

Закон пластического трения был принят в виде $\tau = \mu\sigma$, где μ – коэффициент трения. Согласно работе [9] $\mu = 0.27$. Канал винтовой матрицы имел размеры поперечного сечения 18×28 mm, шаг винтовой линии – 64 mm, длина винтового участка – 16 mm.

На рис. 1 показано распределение накопленных деформаций по поперечному сечению заготовки из идеального жесткопластического материала ($A = 0$) и деформационно-упрочняемого ($A = 1.0$). Значения основных деформационных критериев ВЭ представлены в табл. 1.

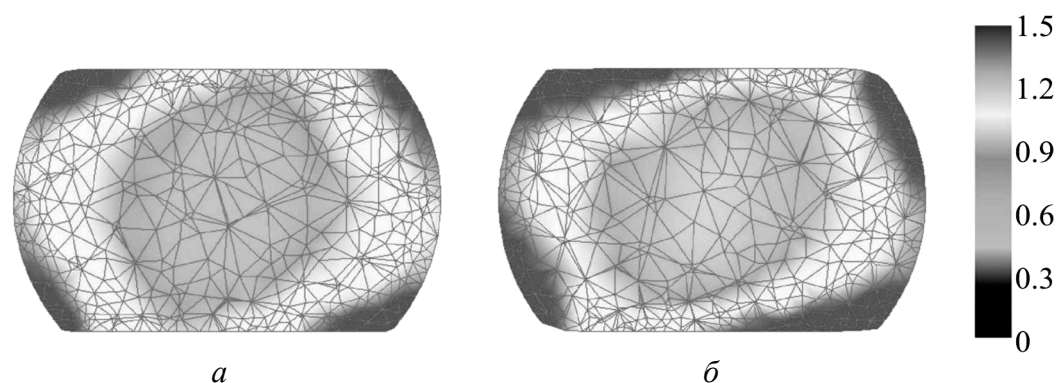


Рис. 1. Распределение накопленных деформаций по поперечному сечению заготовки при разных значениях коэффициента деформационного упрочнения A : $a - 0$, $b - 1.0$

Таблица 1

Значения основных деформационных критериев ВЭ (расчет)

Коэффициент A	ϵ_{\min}	k_e	ϵ_{mean}
0	0.61	0.30	1.08
1.0	0.67	0.24	1.00

Из рис. 1 следует, что коэффициент деформационного упрочнения достаточно сильно влияет на деформированное состояние заготовки. Материал с упрочнением дает большую деформацию в центральной области в отличие от материала с реологией идеального жесткопластического тела. Для некоторых точек поперечного сечения различие в величине накопленной деформации достигает почти 50%.

Данные табл. 1 свидетельствуют, что величины минимальной и средней деформации гораздо меньше (не более 10%) зависят от коэффициента упрочнения, а коэффициент однородности более чувствителен к изменению реологии. Расчет на основе соотношений для идеального жесткопластического материала позволяет по поперечному сечению заготовки получить инженерные оценки минимальной деформации, неравномерности распределения деформации и средней деформации, накапливаемой за один проход ВЭ.

Экспериментальное исследование влияния реологии на кинематику течения металла при деформации ВЭ выполнено экспериментально-расчетным методом (ЭРМ) [10]. Для исследований были выбраны титан BT1-0, медь М1 и алюминиевый сплав системы Al-Mg-Sc. Выбор материалов обусловлен перспективностью их применения. Согласно ЭРМ заготовки с метками были продеформированы в винтовой матрице при следующих условиях. Температура деформации титана составляла 400°C, алюминия и меди – 300°C. В эксперименте использовали винтовую матрицу с теми же размерами, что и при численном моделировании. В качестве смазки для титановой заготовки применяли смесь на основе стекла, для медной и алюминиевой – тефлон.

В табл. 2, 3 представлены результаты экспериментального исследования влияния реологии и условий трения на деформационные характеристики ВЭ, которые подтверждают выводы, сделанные выше на основе численного эксперимента.

Таблица 2

Положение меток в поперечном сечении заготовок до и после деформации ВЭ

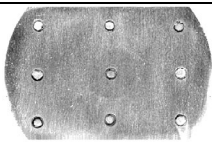
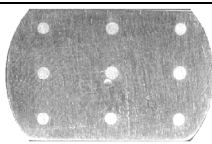
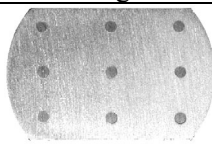
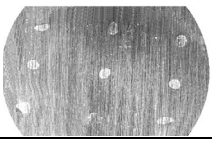
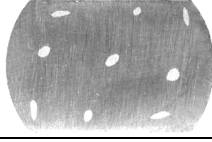
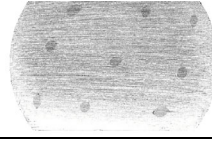
Положение меток	BT1-0	M1	Al-Mg-Sc
До деформации			
После деформации			

Таблица 3

Значения основных деформационных критериев ВЭ (эксперимент)

Материал	e_{\min}	k_e	e_{mean}
BT1-0	0.65	0.33	1.12
M1	0.61	0.31	1.04
Al-Mg-Sc	0.58	0.28	1.00

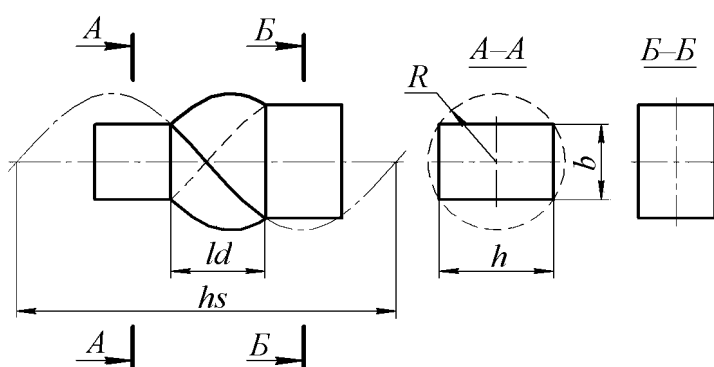


Рис. 2. Схема очага деформации ВЭ

4. Соотношения для важнейших показателей ВЭ

С целью получения соотношений для расчета критериев e_{\min} , k_e , e_{mean} был выполнен планируемый численный эксперимент с помощью пакета Deform-3D с использованием модели идеального жесткопластического тела. В качестве варьируемых факторов выбраны: $x_1 = hs/R$, $x_2 = ld/hs$, $x_3 = h/b$, где hs , R , ld , h , b – параметры очага деформации (рис. 2).

План эксперимента, составленный по методу латинских квадратов [11], и результаты расчета основных деформационных критериев ВЭ приведены в табл. 4.

В результате регрессионного анализа для расчета основных критериев ВЭ получены следующие зависимости:

$$e_{\min} = 3.08 \left(\frac{hs}{R} \right)^{-0.65} \left(\frac{ld}{hs} \right)^{0.87} \left(\frac{h}{b} \right)^{-1.15}, \quad R^2 = 0.97, \quad (3)$$

где R^2 – коэффициент корреляции;

Таблица 4

План численного эксперимента и значения
основных деформационных критериев ВЭ

№ п/п	hs/R	ld/hs	h/b	e_{\min}	k_e	e_{mean}
1	3.0	0.10	1.00	0.12	0.67	0.46
2	3.0	0.18	0.75	0.49	0.35	0.88
3	3.0	0.25	0.50	1.01	0.23	1.43
4	7.0	0.10	0.50	0.26	0.41	0.63
5	7.0	0.18	1.00	0.23	0.49	0.64
6	7.0	0.25	0.75	0.38	0.34	0.72
7	11.0	0.10	0.75	0.15	0.41	0.40
8	11.0	0.18	0.50	0.29	0.29	0.49
9	11.0	0.25	1.00	0.20	0.42	0.47

$$k_e = 0.28 \left(\frac{hs}{R} \right)^{-0.06} \left(\frac{ld}{hs} \right)^{-0.39} \left(\frac{h}{b} \right)^{0.76}, \quad R^2 = 0.87; \quad (4)$$

$$e_{\text{mean}} = 3.46 \left(\frac{hs}{R} \right)^{-0.47} \left(\frac{ld}{hs} \right)^{0.55} \left(\frac{h}{b} \right)^{-0.56}, \quad R^2 = 0.93. \quad (5)$$

Давление ВЭ рассчитывается по формуле [1]:

$$p_{\max} = \sigma e_{\text{mean}} + \mu \sigma \frac{2(h+b)l}{hb} + p_{bp}, \quad (6)$$

где e_{mean} вычисляется по формуле (4), l – длина заготовки, p_{bp} – противодействие.

5. Распределение контактных давлений

Для расчета инструмента на прочность с учетом силовых моментов, возникающих при деформационной обработке металла ВЭ, разработана программа, позволяющая найти распределение контактных давлений по поверхности винтовой матрицы (рис. 3). Исходными данными для расчета являются параметры очага деформации, полученные при оптимизации, и давление экструзии, рассчитанное по формуле (6).

Из рис. 3 видно, что в очаге деформации силовой момент связан непосредственно с деформацией заготовки, а на участках до и после очага деформации он обусловлен реакцией стенок матрицы.

Заключение

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что модель идеального жесткопластического материала при расчете критериев ВЭ позволяет получить по поперечному сечению заготовки инженерные оценки величин минимальной деформации, неравномерности распределения деформации, а также средней деформации.

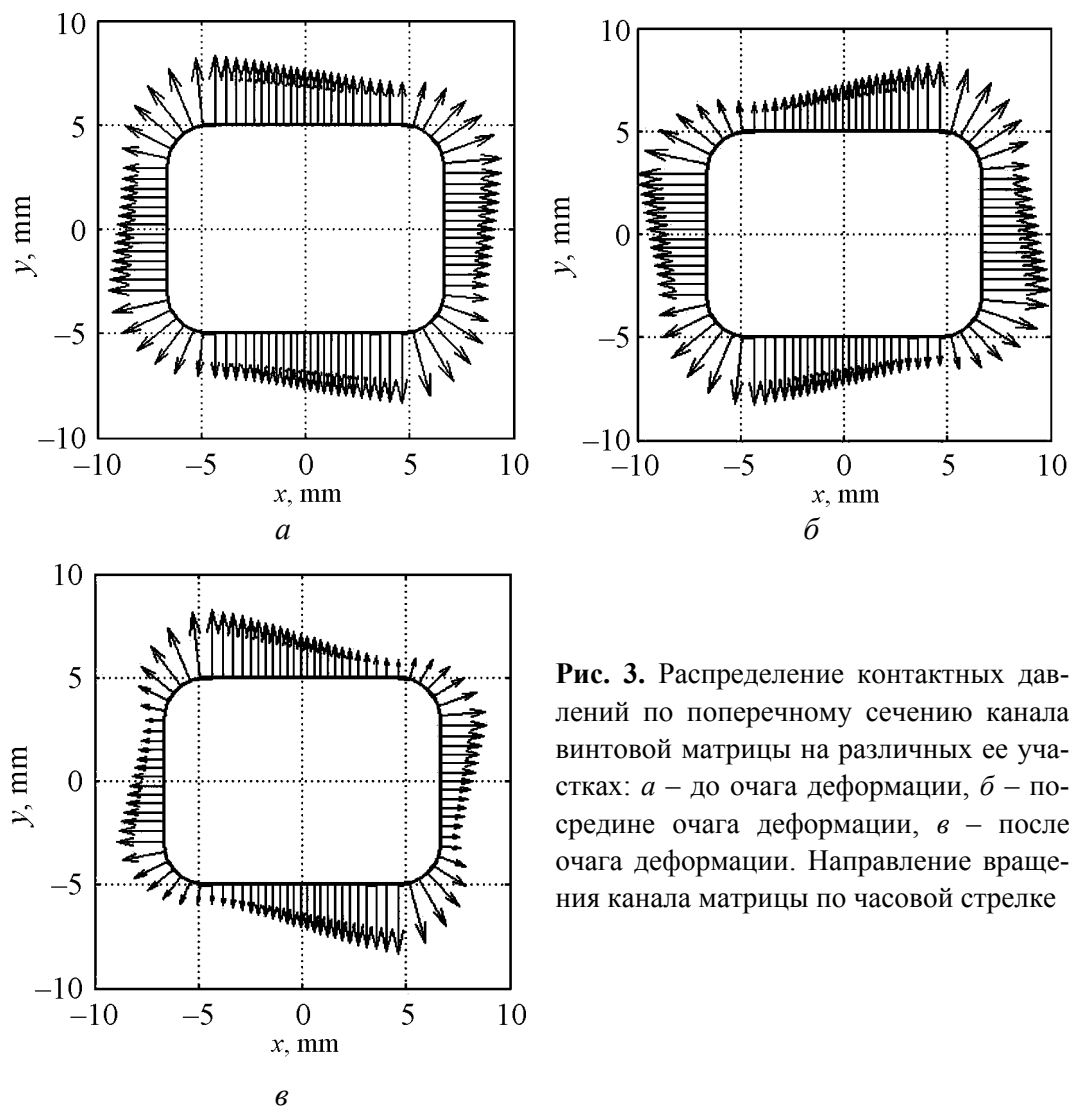


Рис. 3. Распределение контактных давлений по поперечному сечению канала винтовой матрицы на различных ее участках: *а* – до очага деформации, *б* – по середине очага деформации, *в* – после очага деформации. Направление вращения канала матрицы по часовой стрелке

Предложенный подход позволил разработать совместно с ОАО «Мотор Сич» технологии получения наноструктурного титана для лопаток турбин и гомогенизированной титановой проволоки для ремонта моноколес. Основы разработки технологии ВЭ использовались также в ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины при проектировании опытно-промышленной установки ВЭ, созданной в 2008 г. в рамках инновационного проекта НАН Украины.

1. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
2. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov, Mater. Sci. Eng. **A503**, 14 (2009).
3. Я.Е. Бейгельзимер, ФТВД **18**, № 4, 77 (2008).
4. Я.Е. Бейгельзимер, ФТВД **20**, № 1, 26 (2010).
5. И.М. Соболев, Р.Б. Статников, Выбор оптимальных параметров в задачах со многими критериями, Наука, Москва (1981).
6. Y. Beygelzimer, Mech. Mater. **37**, 753 (2005).

7. *V. Patil Basavaraj, Uday Chakkingal, T.S. Prasanna Kumar*, Materials Processing Technology **209**, 89 (2009).
8. *Г.А. Навроцкий*, Справочник, Т. 3. Холодная объемная штамповка, Машиностроение, Москва (1987).
9. *Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, А.В. Решетов*, Металл и литье Украины № 11–12, 57 (2005).
10. *О.В. Прокофьева, Я.Е. Бейгельзимер, Р.Ю. Кулагин*, Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні: Тематич. зб. наук. пр., Краматорськ (2008), с. 131.
11. *М.М. Протодяконов, Р.И. Тедер*, Методика рационального планирования экспериментов, Наука, Москва (1970).

Р.Ю. Кулагин

ОСОБЛИВОСТІ РОЗРОБКИ ТЕХНОЛОГІЇ ГВИНТОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ

Запропоновано новий підхід до розробки технології гвинтовий екструзії (ГЕ), що враховує специфіку процесу. Підхід базується на розрахунку критеріїв – основних характеристик процесу. Показано, що критеріями ГЕ є мінімальна накопичена деформація за один прохід, розподіл накопиченої деформації по поперечному перерізу заготовки і тиск екструзії. Для них у роботі отримано інженерні співвідношення. Ефективність підходу підтверджена стабільною роботою оснащення в дослідно-промислових умовах.

Ключові слова: гвинтова екструзія, накопичена деформація, тиск, простий зсув, фрагментація

R.Yu. Kulagin

SPECIAL FEATURES OF THE TWIST EXTRUSION TECHNOLOGY DESIGNING

A new approach to the development of the twist extrusion (TE) technology is proposed. It takes into account the specifics of the process and is based on calculation of the criteria – the main characteristics of TE. It is shown that the criteria are the minimum accumulated strain after one pass of TE, the distribution of the accumulated strain on the cross-section billets and the extrusion pressure. Engineering relationships have been obtained for them. The effectiveness of the approach is confirmed by a stable work of installations in experimental-industrial conditions.

Keywords: twist extrusion, accumulated strain, pressure, simple shear, fragmentation

Fig. 1. Distribution of the accumulated strain on the cross-section billet at different values of the strain hardening coefficient A : $a - 0$, $b - 1.0$

Fig. 2. Schematic showing of the TE deformation zone

Fig. 3. Contact pressure distribution over the cross section of the twist channel on its various parts: a – before the deformation zone, b – within the deformation zone, c – after deformation zone. The channel matrix rotates clockwise

PACS: 81.40.-z, 85.42.+m

В.В. Столяров

ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ И КРУПНОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН
Малый Харитоньевский пер. 4, г. Москва, 101990, Россия
E-mail: vlstol@mail.ru

Статья поступила в редакцию 26 мая 2010 года

Представлены литературные данные по сравнительному поведению трибологических характеристик чистых металлов в крупнозернистом (КЗ) и наноструктурном (НС) состояниях, полученных деформационными и электрохимическими методами. Показано снижение коэффициента трения и величины износа для НС-состояния по сравнению с КЗ-аналогами. Рассматриваются аналитические методы и подходы к моделированию контакта твердых тел с учетом атомной структуры поверхности.

Ключевые слова: наноструктура, медь, никель, титан, деформационное поведение, трение, адгезия

Введение

Наноструктурные материалы (НСМ) в результате значительного уменьшения размера зерен и существенного увеличения объемной доли их границ [1] проявляют необычные механические, физические и электрохимические свойства по сравнению с обычными поликристаллами. Высокие прочность и твердость НСМ являются основой для перспективных конструктивных применений и потому стимулируют разработку и исследование новых металлов, сплавов и соединений [2]. Существует значительное число работ, посвященных исследованиям механического поведения НСМ при стандартных испытаниях на твердость, сжатие или растяжение. Однако механизмы трения и изнашивания в НСМ изучены слабо, возможно, ввиду трудности создания массивных образцов, достаточных для исследования трения и износа. Большинство работ по изучению изнашивания поверхностного слоя или покрытий было выполнено на металлических сплавах, которые показали повышенную износостойкость НСМ по сравнению с их КЗ-аналогами [3–5]. Вместе с тем значительную ценность представляют систематические исследования изнашивания в модельных чистых НСМ, в которых эффект не свя-

зан с фазовыми превращениями. Они до последнего времени были малочисленны из-за трудностей в синтезе макроскопических образцов, подходящих для испытаний. Ниже представлены собственные и литературные данные для чистых металлов (меди [6], никеля [7], титана [8]), полученных разными методами (электроосаждением, деформационными методами).

Материалы и методы исследования

В *чистой меди* НС-состояние было получено электроосаждением исходной крупнозернистой (50–100 μm) меди чистотой 99.99%. Средний размер кристаллов в НС-меди составил 20 nm. Испытания обоих состояний на износ в условиях сухого трения были выполнены при комнатной температуре по схеме шарик–диск, где шарик из сплава WC–Co диаметром 10 mm скользил по медному диску размером $\varnothing 7 \times 2$ mm при амплитудной нагрузке от 5 до 40 N с частотой 5 Hz.

Наноструктурный никель был также получен электроосаждением, методика процесса подробно описана в [7]. Размер кристаллитов в НС-никеле оценивался рентгеновским методом и находился в интервале от 8 до 28 nm, средний размер кристаллов составил 20 nm. Трибологические испытания выполнены без смазки по схеме стальной шарик–диск на поверхностях, очищенных ультразвуком, при нагрузке 1 N, частоте 8 Hz, тангенциальной амплитуде перемещения 100 μm и числе циклов 10000. Крупнокристаллический никель, используемый как элемент сравнения, получен холодной прокаткой и отжигом до формирования структуры со средним размером зерен 61 μm . Микротвердость измеряли при нагрузке 1 N, чтобы глубина внедрения составляла менее 10% от толщины осажденного слоя.

Титан для исследований выбран в виде горячекатаного прутка $\varnothing 50$ mm BT1-0. Содержание примесей, %: 0.07 C, 0.18 Fe, 0.10 Si, 0.12 O, 0.04 N и 0.01 H. Средний размер зерен составлял 15 μm . После обточки до $\varnothing 40$ mm прутки длиной 100 mm подвергали тепловому равноканальному угловому прессованию (РКУП), процесс которого подробно описан в [8]. Часть РКУП-образцов деформировали холодной прокаткой (ХП) на 75%, чтобы дополнительно измельчить структуру. В результате получили микроструктуру с размером зерен 0.3 μm (после РКУП) и 0.1 μm (после РКУП + ХП). Типичная микроструктура титана после РКУП и холодной прокатки показана на рис. 1.

Известно [9], что тенденция к схватыванию и налипанию (характерная для титана) зависит от сопротивления материала к адгезии в условиях сдвиговых напряжений, которые могут быть оценены отношением касательных τ_{nn} и нормальных P_{rn} напряжений на контакте твердых тел: $\mu_a = \tau_{nn}/P_{rn}$. Это соотношение известно как адгезионная компонента коэффициента трения. Чем меньше эта величина, тем слабее схватывание и налипание. Измерение μ_a было выполнено по методике [10] на установке, имитирующей условия трения между полусферическим индентором из сплава ВК-8 ($\varnothing 2.5 \times 25$ mm) и диском из титана ($\varnothing 12 \times 6$ mm) при различных температурах контакта.

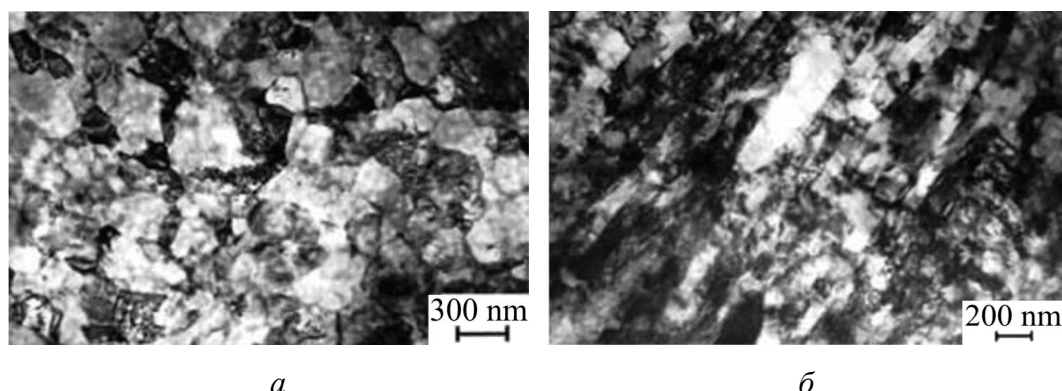


Рис. 1. Микроструктура титана после равноканального углового прессования и холодной прокатки в поперечном (а) и продольном (б) сечениях

Титан исследовали в трех состояниях: исходном крупнозернистом, РКУП и РКУП + ХП. Скорость вращения диска была 36 grad/s. Нагрев области контакта до температур 150, 350, 550 и 800°C выполняли пропусканием электрического тока, длительность которого была менее 1 min.

Результаты исследования

Медь. На рис. 2,а показана зависимость коэффициента трения от расстояния при нагрузке 5 N для КЗ- и НС-меди. Каждая кривая характеризуется двумя режимами трения. Сначала коэффициент трения повышается резко, а затем достигает стадии насыщения. Переход к устойчивой стадии в НС-образцах происходит за большее время, чем для крупнозернистых. Хотя с увеличением нагрузки до 10 N ситуация меняется наоборот, коэффициент трения на стадии насыщения для НС-меди всегда меньше, чем для КЗ-меди.

Изменение величины износа от нагрузки для КЗ- и НС-меди показано на рис. 2,б. Износ увеличивается с повышением нагрузки, но скорость износа для НС-меди была меньше, чем для крупнозернистой.

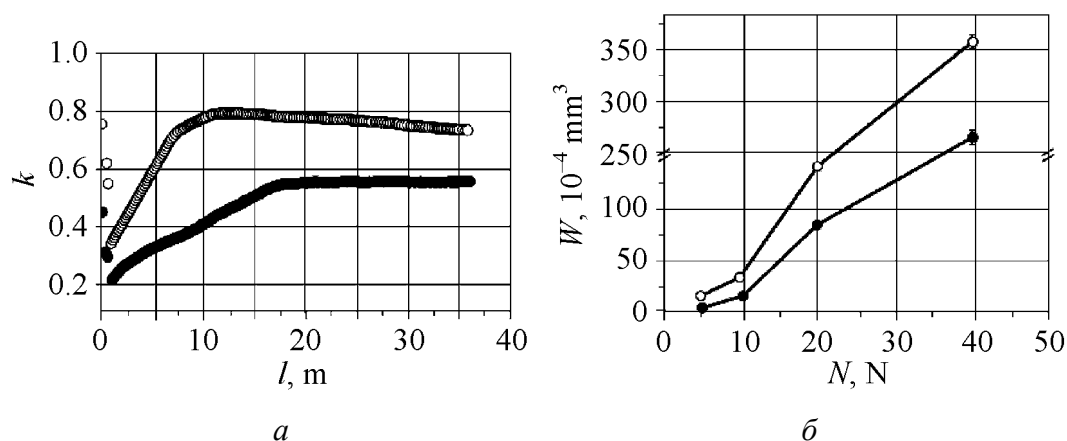


Рис. 2. Коэффициент трения k при нагрузке 5 N (а) и износ W (б) [6]: ○ – крупнозернистая медь, ● – наноструктурная

Измерение микротвердости показало, что она для НС-меди (1.05 GPa) в два раза выше, чем для КЗ-меди (0.5 GPa). Таким образом, меньшие значения коэффициента трения и величины износа в НС-меди, по сравнению с крупнозернистой, связаны с повышенной микротвердостью, что, в свою очередь, обусловлено меньшим размером зерен. Предполагается, что другими причинами могут быть особенности, связанные с измельчением структуры, – повышенное окисление при трении и более слабое деформационное упрочнение.

Никель. В таблице даны размер зерен, микротвердость и коэффициент трения. Размер зерен варьировался от 8 до 28 nm. Значения микротвердости никеля с размером зерен 8 и 10 nm были близки, что необычно для общей зависимости от размера зерен. Ранее было показано, что в этой области размеров происходит отклонение от закона Холла–Петча не только в количественном отношении, но и по знаку. Это может быть связано с изменением механизма деформации от чисто дислокационного в поликристаллическом никеле к межзеренному проскальзыванию в нанокристаллическом образце.

Размер зерен, микротвердость и коэффициент трения электроосажденного никеля

Размер зерен, nm	Микротвердость, HV	Коэффициент трения
61000	269	0.62
28	572	0.55
10	724	0.29
8	689	0.16

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента трения от числа циклов для различных размеров зерен. Во всех случаях эта величина повышается в первый период (до 500 циклов)

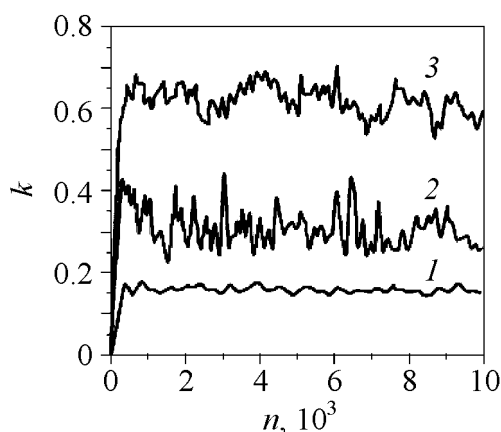


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от числа оборотов диска для никеля с разным размером зерен [7]: 1 – 8 nm, 2 – 22 nm, 3 – 61 nm

циклирования, а затем достигает устойчивой стадии насыщения (см. таблицу). Экстремально низкий (0.16) коэффициент трения был получен для никеля с размером зерен 8 nm. Напротив, никель с наибольшим размером зерна 61 nm показал максимальное значение коэффициента трения.

Таким образом, изучение нанокристаллического никеля показало, что более высокая микротвердость электроосажденного образца, связанная с наименьшим размером зерен, является основной причиной снижения коэффициента трения.

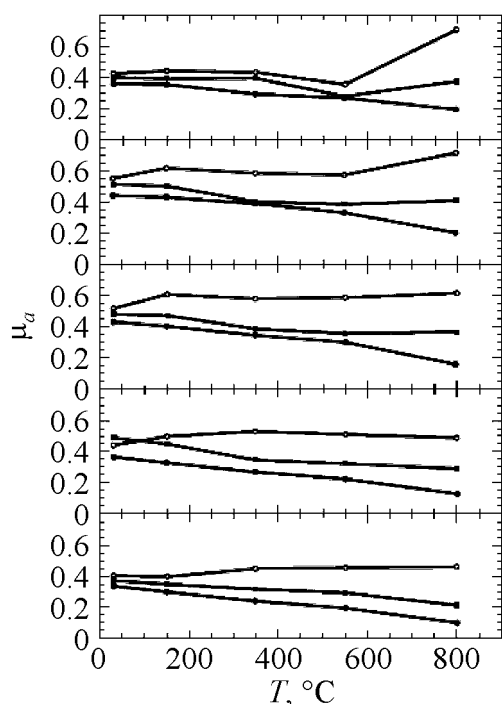


Рис. 4. Температурные зависимости адгезионной составляющей коэффициента трения μ_a в титане при разных нагрузках N , N : a – 480, b – 960, c – 1440, d – 1920, e – 2400; \circ – КЗ-титан, \bullet – УМЗ-титан (РКУП), \blacksquare – УМЗ-титан (РКУП + ХП)

снижения трения и величины износа при измельчении структуры до нанометрового диапазона наблюдался в титановых сплавах ВТ6 и никелиде титана [11,12].

Модели трения и износа: от континуальных моделей к микроскопике

Для расчета сил адгезии и трения, действующих между соприкасающимися поверхностями твердых тел, используют методы континуальной контактной механики, основанные на линейной теории упругости. Поверхности при этом предполагаются гладкими и ровными; их атомное строение не учитывается. Например, сила, необходимая для отрыва поверхности с радиусом кривизны R от плоской подложки (рис. 5) [13], находится по простой формуле $F = 3pRg$, где g – поверхностная энергия. Это выражение может быть обобщено и на другие геометрии путем замены R на соответствующую характеристическую длину. В некоторых случаях континуальная теория дает на удивление точные результаты, а иногда расходится с экспериментом в десятки раз. Причина этого заключается в том, что поверхности реальных твердых тел в большинстве случаев сильно отличаются от своих идеализированных математических образов. Их неровность существенно влияет на силу адгезии.

Титан. На рис. 4 показаны температурные зависимости μ_a титана в трех состояниях при различных нагрузках. При всех температурах выше комнатной КЗ-титан имеет более высокий коэффициент трения, чем УМЗ-титан. Кроме того, с ростом температуры коэффициент увеличивается для КЗ-титана и, как правило, уменьшается для УМЗ-титана (кроме состояний РКУП + ХП при 480 N и РКУП при 960 N).

Таким образом, формирование УМЗ-структур в титане уменьшает адгезионную компоненту трения μ_a и склонность титана к налипанию и схватыванию. Важно также, что происходит уменьшение характеристики μ_a с повышением температуры и уменьшением размера зерен. Как показали дальнейшие исследования механического поведения, данный эффект связан с многократным упрочнением титана в результате измельчения структуры. Аналогичный эффект

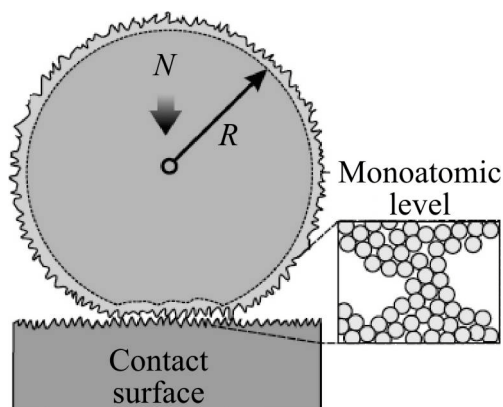


Рис. 5. Механический контакт двух твердых тел. Континуальная (пунктирная линия) и реальная формы поверхности [13]

для проверки пределов применимости макроскопического описания контактирующих поверхностей. Они изучили контакты между плоской (001) подложкой из ГЦК-кристалла и тремя различными типами цилиндрических поверхностей, имеющих одинаковый радиус кривизны (рис. 6). В случаях (б) и (в) шероховатость поверхности не превышала одного эффективного диаметра атома (одного среднего межатомного расстояния). Сначала были рассчитаны зависимости смещения d , контактного радиуса a и статической силы трения F от величины прижимающей силы N , направленной по нормали к подложке. Оказалось, что для всех типов поверхностей расчетные зависимости $d(N)$ прекрасно согласуются с предсказаниями континуальной модели. Для зависимостей $a(N)$ качественное соответствие численных и аналитических результатов сохраняется, но количественное расхождение достигает 100%. Прежде всего это касается «ступенчатой» поверхности, для которой a увеличивается с ростом N не монотонно, а «скачками». Континуальное приближение может давать значительно заниженную площадь контакта, особенно при малых N . Если для гладкой и «ступенчатой» кристаллических поверхностей величина силы трения F в пределах 10–20% совпадает со своим ожидаемым из макроскопики значением, то для аморфного образца она оказалась в ~ 5 раз меньше.

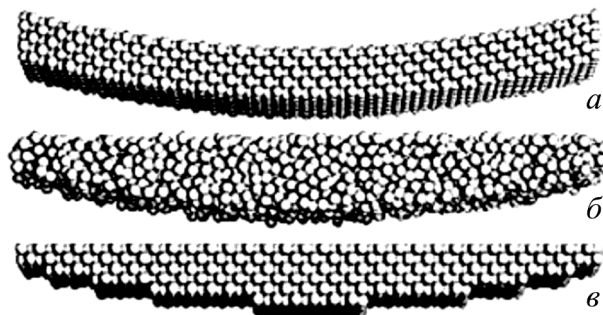


Рис. 6. Поверхности одинакового радиуса с различной структурой на атомарном уровне [14]: а – изогнутая кристаллическая решетка с атомарно гладкой поверхностью; б – поверхность образца, вырезанного из аморфного твердого тела; в – «ступенчатая» поверхность образца, вырезанного из кристалла

Кроме того, в последнее время наблюдается всплеск интереса к микро- и даже наноразмерным электромеханическим устройствам. Они часто оказываются неработоспособными из-за нежелательной адгезии. А континуальные модели в принципе не годятся для расчета их характеристик. Все это говорит о необходимости разработки новой, микроскопической теории контактных механических явлений.

Шаг в этом направлении сделан в работе [14], авторы которой из Johns Hopkins University (США) использовали метод молекулярной динамики

Распределение давления по области контакта также очень чувствительно к структуре поверхности на атомном уровне и в ряде случаев качественно различается даже при одинаковой шероховатости, количественно определяемой в терминах среднеквадратичного отклонения атомов от идеально гладкой поверхности. Таким образом, шероховатость является усредненной величиной, не позволяющей однозначно предсказать механические характеристики контакта без детализации конкретного вида атомного беспорядка, создающего эту самую шероховатость.

Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и практическое значение. Они не только дают возможность лучше понять физическую природу контактных явлений, но и прокладывают путь к «поверхностной инженерии», которая позволит изготавливать контакты с требуемыми макроскопическими свойствами путем надлежащей микрообработки контактирующих поверхностей.

Пока недостаточно изучен лишь предельный случай малых деформаций, что отвечает контактам металлов или керамик. Кроме того, описание взаимодействия «реальных поверхностей» в режиме «реального времени» требует обязательного учета нестационарных явлений. Эти и многие другие нерешенные пока вопросы – тема дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Выводы

Трибологическое поведение чистых металлов меди, никеля, титана в наноструктурном (нанокристаллическом) и традиционном крупнозернистом состояниях значительно отличается. Коэффициент трения и величина износа в НС-металлах минимальны и обусловлены максимальной величиной микротвердости, которая, в свою очередь, зависит от степени структурного измельчения. Переход к НС-поверхностям контакта может быть осуществлен в рамках моделей, основой которых является рельеф поверхности на атомарном уровне.

Автор выражает благодарность своим соавторам по совместным статьям и РФФИ за финансовую поддержку, гранты № 08-08-00497-а, 07-08-12132-офи.

1. H. Gleiter, Phase Transit. **24**, 15 (1990).
2. J.R. Weertman, D. Farkas, K. Hemker, H. Kung, M. Mayo, R. Mitra, H. Van Swygenhoven, MRS Bulletin, Feb., 44 (1999).
3. C.A. Schuh, T.G. Nieh, T. Yamasaki, Scripta Mater. **46**, 735 (2002).
4. Y.S. Zhang, Z. Han, K. Wang, K. Lu, Wear **260**, 942 (2006).
5. X.Y. Wang, D.Y. Li, Wear **255**, 836 (2003).
6. Z. Han, L. Lu, K. Lu, Tribology Lett. **21**, No. 1, 47 (2006).
7. R. Mishra, B. Basu, R. Balasubramaniam, Mater. Sci. Eng. **A373**, 370 (2004).
8. V.V. Stolyarov, L.Sh. Shuster, M.Sh. Migranov, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Mater. Sci. Eng. **A371**, 313 (2004).

9. Л.Ш. Шустер, Адгезионное взаимодействие режущего инструмента с обрабатываемым материалом, Машиностроение, Москва (1988).
10. G.S. Fox-Rabinovich, A.J. Kovalev, L.Sh. Shuster, Yu.F. Boki, G.K. Dosbaeva, D.L. Wainshtein, V.P. Mishina, Wear **206**, 214 (1997).
11. С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер, В.В. Столяров, Трение и износ **26**, 80 (2005).
12. С.В. Чертовских, Автореф. ... канд. дисс., Москва (2008).
13. J.N. Israelachvili, Nature **435**, 893 (2005).
14. B. Luan, M.O. Robbins, Nature **435**, 929 (2005).

В.В. Столяров

Трибологічна поведінка наноструктурних та крупнозернистих металевих матеріалів

Представлено літературні дані зі зрівняльної поведінки трибологічних характеристик чистих металів у крупнозернистому (КЗ) і наноструктурному (НС) станах, отриманих деформаційними і електрохімічними методами. Показано зниження коефіцієнта тертя і величини зносу для НС-стану в порівнянні з КЗ-аналогами. Розглядаються аналітичні методи і підходи до моделювання контакту твердих тіл з урахуванням атомної структури поверхні.

Ключові слова: наноструктура, мідь, нікель, титан, деформаційна поведінка, тертя, адгезія

V.V. Stolyarov

TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED AND ULTRAFINE-GRAINED METALLIC MATERIALS

Comparison of tribological behavior for pure metals in coarse-grained and nanostructured state processed by electrochemical and deformation methods is presented. It was demonstrated that friction coefficient and wear decrease in nanostructured state in comparison with conventional counterparts. Analytical methods and approaches to the modeling of solid state contact taking into account atomic surface structure is considered.

Keywords: nanostructure, copper, nickel, titanium, deformation behavior, friction, adhesion

Fig. 1. Microstructure of titanium after equal-channel angular pressing and cold rolling in transverse (a) and longitudinal (b) sections

Fig. 2. Friction coefficient k at a 5 N load (a) and wear W (b) [6]: \circ – coarse-grained copper, \bullet – nanostructured

Fig. 3. Friction coefficient as a function of disc rotation number for nickel of different grain size [7]: 1 – 8 nm, 2 – 22 nm, 3 – 61 μm

Fig. 4. Temperature dependences of friction coefficient adhesion component μ_a in titanium under loading N , N: a – 480, b – 960, c – 1440, d – 1920, e – 2400; \circ – CG-titanium, \bullet – UFG-titanium (ECAP), \blacksquare – UFG-titanium (ECAP + CP)

Fig. 5. Two solids in mechanical contact. Continual (dotted line) and real forms of the surface [13]

Fig. 6. Surfaces of equal radius with different structure at monatomic level [14]: a – bent crystal lattice with monatomically smooth surface; b – surface of sample cut from amorphous solid; c – «staggered» surface of sample cut from crystal

PACS: 62.25.-g, 62.20.F

В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.Ю. Дмитренко, Ю.И. Непочатых,
А.Н. Черкасов

ВОЛОКНИСТЫЕ Cu–Fe-КОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПАКЕТНОЙ ГИДРОЭКСТРУЗИИ: СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА

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

Статья поступила в редакцию 26 июня 2010 года

Исследованы структура, механические и резистивные свойства волокнистых Cu–Fe-компози́тов, в которых диаметр железных волокон d варьировался в широких пределах, включая субмикронную область $d \sim 10$ нм. Показано, что зависимости предела прочности и твердости компози́тов от величины d удовлетворительно описываются соотношениями Холла–Петча (ХП). Обнаружено отклонение от правила смесей для удельного электрического сопротивления компози́тов в наноразмерной области значений d .

Ключевые слова: волокнистый компози́т, наноструктура, механические свойства, резистивные свойства

Введение

В настоящее время актуальна проблема получения нанокристаллических материалов, обладающих уникальными свойствами. Спектр их применения в различных областях техники очень широк [1–3]. Для формирования наноструктуры используются различные технологии, из которых можно выделить четыре основных [1,2,4]: компактирование нанопорошков, осаждение на подложку, кристаллизация из аморфной фазы, интенсивная пластическая деформация (ИПД). Методы ИПД, к которым относится и используемая в данной работе пакетная гидроэкструзия [5,6], позволяют получать массивные нанокристаллические образцы с практически беспористой структурой.

Эволюция микроструктуры и свойства чистых металлов, подвергнутых ИПД, изучены достаточно хорошо. В меньшей степени это касается многофазных систем, в частности компози́тов, хотя именно они имеют наибольший потенциал практического применения. Ранее нами показано, что метод пакетной гидроэкструзии может быть успешно использован для получения ферромагнитных Cu–Fe-компози́тов с регулярной структурой магнитной подсисте-

мы, и изучены их магнитные свойства при варьировании размера железных волокон в области $3 \text{ nm} \leq d \leq 2 \text{ nm}$ [7]. Целью настоящей работы является исследование структуры, резистивных и механических свойств волокнистых Cu–Fe-композитов в зависимости от размера железных волокон.

Эксперимент

Технология получения волокнистых Cu–Fe-композитов подробно изложена в работе [8]. Методом последовательной сборки изготовлены композиты с числом волокон $n = 1$ (биметалл), 211 , 211^2 , 211^3 , $85 \cdot 211^3$. На каждом этапе их изготовления исходная заготовка или соответствующая сборка из стренд подвергались четырехкратной гидроэкструзии с последующим многократным волочением до различных конечных диаметров композитных проволок D . Полученные образцы имели различное число волокон, диаметр которых варьировался в широких пределах и рассчитывался с использованием выражения

$$d = D(K/n)^{1/2}, \quad (1)$$

где K – коэффициент объемного содержания железа.

Исследовали образцы, находящиеся как в деформированном, так и отожженном состояниях. Отжиг проводили в вакууме при температуре 550°C в течение 1 h.

Металлографические и рентгеновские исследования выполняли с помощью микроскопа Neophot-2 и дифрактометра ДРОН–3М. Испытание на твердость проводили методом Виккерса при нагрузке 200 g; относительная ошибка измерений – не более 5%. Предел прочности при растяжении образцов диаметром 0.21 mm и длиной 200 mm определяли с использованием разрывной машины ZM-20.

Удельное электрическое сопротивление композитов измеряли по стандартной четырехзондовой методике. Расстояние между токовыми контактами существенно превышало расстояние между потенциальными контактами. В этом случае обеспечивалось условие, при котором эквипотенциальные поверхности в области потенциальных контактов были практически плоскими и перпендикулярными оси образцов.

Экспериментальные результаты

Структура композитов

1. Структура композита в поперечном сечении образца диаметром $D = 3 \text{ mm}$ с числом волокон $n = 211$ представлена на рис. 1,а. Волокна железа упорядоченно расположены в медной матрице. Поскольку гидроэкструзии подвергалась сборка из плотноупакованных биметаллических заготовок, железные сердечники в которых имели круглое поперечное сечение, можно было ожидать, что после процессов деформации они примут форму шестиугольников. Однако, как следует из рис. 1,а,б, форма сечений волокон не является

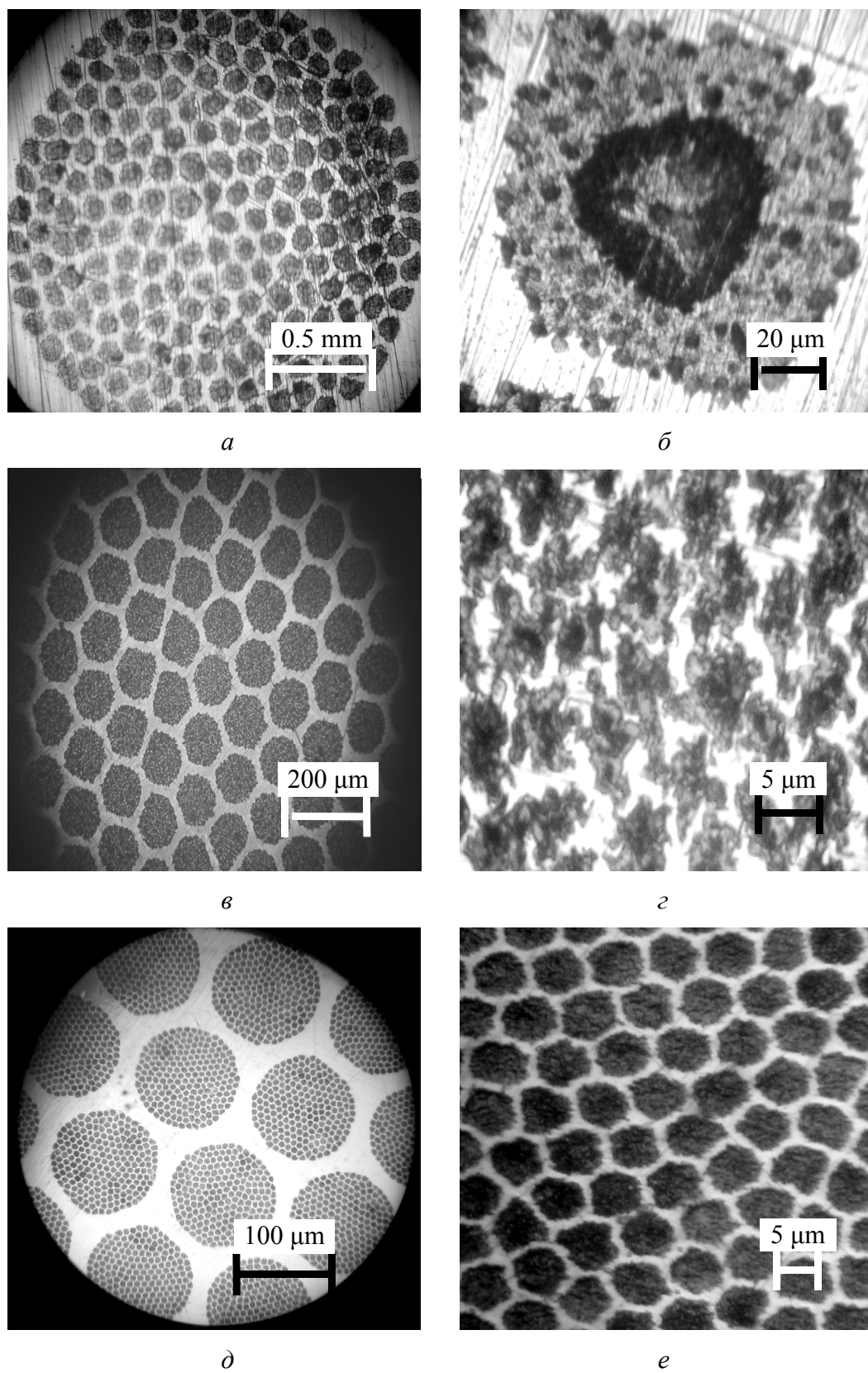


Рис. 1. Структура Cu-Fe-компози́тов с различным числом волокон: $a, б - n = 211$; $в, г - 211^2$; $д, е - 211^3$

ни круглой, ни шестиугольной. Обусловлено это значительным различием модулей сдвига меди и железа: $G_{Cu} \approx 48$ GPa, $G_{Fe} \approx 85$ GPa, а также наличием воздушных промежутков между биметаллическими заготовками в исходной сборке.

Из рис. 1,б видно, что волокна существенно неоднородны – имеются три четко выраженные зоны. Ранее [8] нами было установлено, что они различаются величиной микротвердости H_u и, возможно, размером зерен.

2. На каждом последующем этапе гидроэкструзии структура композитов становится более сложной. В поперечном сечении композита с $n = 211^2$ (его фрагмент приведен на рис. 1,в) наблюдаются 211 структурных элементов (стренд), каждый из которых содержит 211 волокон. Как и на рис. 1,а, стренды упорядоченно расположены в медной матрице, однако содержат волокна, форма поперечного сечения которых существенно изменилась (рис. 1,з). Она очень далека от «правильной», а расположение волокон заметно отличается от регулярного. Причины этого заложены еще на предыдущем этапе изготовления композитов. Во-первых, при $n = 211$ (рис. 1,б) волокна не обладают правильной цилиндрической формой. Поэтому при последующей гидроэкструзии набора 211 стренд неоднородности внешней оболочки волокон приводят к их разрушению. Немалую роль при этом играет и различие модулей сдвига меди и железа. Во-вторых, волокна неоднородны и отличаются по величине микротвердости в различных радиальных зонах [8], что также способствует их разрушению. Следовательно, говорить о волокнах при $n \geq 211^2$ можно лишь условно.

3. На рис. 1,д приведен фрагмент сечения композита с числом волокон $n = 211^3$. Каждая из структурных единиц, наблюдаемых на рисунке, содержит 211^2 стренд (рис. 1,е). Структура этих стренд, содержащих 211^2 волокон, не может быть исследована методом оптической микроскопии. Обусловлено это тем, что в отличие от стренд, изображенных на рис. 1,з, при $n = 211^3$ и $D = 3$ mm расчетный диаметр волокон становится сравним с длиной волны света (таблица). Тем не менее следует ожидать, что при переходе в субмикронную область значений d происходят разрыв волокон и их фрагментация [9].

Таблица

Параметры исследуемых композитов

Количество волокон	1	211	211^2	211^3	$85 \cdot 211^3$
Объемное содержание железа	0.58	0.39	0.27	0.18	0.13
Диаметр образца, mm	Расчетный диаметр волокон				
3	2.28 mm	130 μ m	7.4 μ m	0.42 μ m	38 nm
0.21	160 μ m	9 μ m	0.52 μ m	29 nm	2.7 nm

4. Как показали рентгеноструктурные исследования, в процессе гидроэкструзии и волочения в железной компоненте композитов формируется аксиальная текстура $\langle 110 \rangle$, сохраняющаяся при искажении формы волокон и их фрагментация

ции. Ось второго порядка железа становится параллельной оси проволоки. Подобная текстура характерна для железных и стальных проволок, полученных волочением [10]. В процессе изготовления композитов в медной матрице также возникает текстура, имеющая преимущественное направление $\langle 111 \rangle$.

Механические свойства композитов

1. Проблема прочности материалов – одна из важнейших в физике твердого тела. Большое число работ было посвящено выяснению применимости эмпирических соотношений ХП (см. обзоры [11–13]), связывающих предел текучести σ_y и твердость H для поликристаллических материалов с величиной зерна d_g :

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d_g^{-1/2}, \quad H = H_0 + K_{HP} d_g^{-1/2}, \quad (2)$$

где K_y и K_{HP} – коэффициенты ХП; σ_0 и H_0 – константы, ассоциирующиеся с величинами соответственно σ_y и H для монокристалла.

Расчет [12], выполненный для мелкозернистых однофазных структур, показал, что существует критическое значение d_g , лежащее в субмикронной области, при котором потеря пластической устойчивости и разрушение материала наступают уже на пределе текучести, т.е. когда предел прочности $\sigma_b \approx \sigma_y$. В обзоре [11] приведены зависимости $H(d_g)$ для железа и меди. Установлено, что в случае железа в интервале $6 \text{ nm} \leq d_g \leq 200 \text{ nm}$ эта зависимость хорошо описывается вторым соотношением в (2), а при $d_g \leq 6 \text{ nm}$ наблюдается незначительное разупрочнение. В меди с уменьшением d_g замечен слабый рост величины H до значений $d_g \approx 7 \text{ nm}$, а с дальнейшим уменьшением d_g происходит снижение твердости. Зависимость $\sigma_y(d_g)$ носит аналогичный характер. В интервале $35 \text{ nm} \leq d_g \leq 160 \text{ nm}$ она хорошо описывается законом ХП, при $d_g \approx 25 \text{ nm}$ величина σ_y достигает максимума, а затем наблюдается разупрочнение [12]. Естественно предположить, что, как и в чистых металлах, прочность исследуемых композитов в субмикронной области d_g и d можно описать соотношением ХП.

2. На рис. 2 приведены зависимости $\sigma_b(K)$, где K – объемное содержание железа. Измерения проводили на образцах диаметром 0.21 mm с различным числом (диаметром) волокон (таблица). Эти зависимости носят немонотонный характер. С уменьшением величин K и d можно выделить три характерных области: $d \geq 10 \text{ }\mu\text{m}$, в которой величина σ_b значительно падает; $d \approx 30\text{--}520 \text{ nm}$, где предел прочности возрастает; $d \leq 30 \text{ nm}$, в которой вновь наблюдается разупрочнение композита.

В области микронных значений d полученные зависимости хорошо описываются в соответствии с правилом смесей при условии равных деформаций. С уменьшением d (величина $K \leq 0.4$) правило смесей нарушается – предел прочности композитов существенно возрастает. Можно предположить, что наблюдаемое отклонение от правила смесей обусловлено действием механизмов упрочнения композитов, которые описываются уравнением ХП.

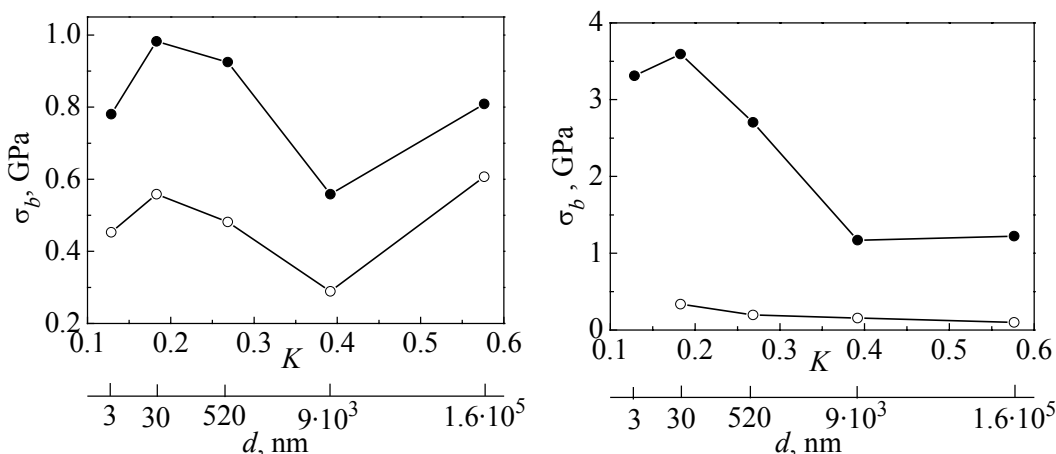


Рис. 2. Зависимости предела прочности деформированных (●) и отожженных (○) образцов композитов от объемного содержания железа и размера волокон

Рис. 3. Зависимости предела прочности медной $\overline{\sigma_b^{\text{Cu}}}$ (○) и железной σ_b^{Fe} (●) компонент от объемного содержания железа и размера волокон (расчет)

Поскольку осуществить непосредственные механические испытания структурных составляющих нанометрических размеров невозможно, информацию о свойствах компонентов волокнистых композиционных материалов извлекали из результатов механических испытаний нанокомпозита в целом с привлечением правила смеси [6]. В предположении, что прочность нанокристаллической меди описывается соотношением ХП, используя ее значения, взятые из работы [14], и анализируя структуру образцов, можно получить зависимость расчетной прочности медной матрицы от размерного фактора Δ_i :

$$\sigma_{b_i} = 220 + 2051 \Delta_i^{1/2}, \quad (3)$$

где Δ_i – толщина медной прослойки в композите. Усредненная прочность матрицы рассчитывалась по формуле

$$\overline{\sigma_b^{\text{Cu}}} = \sum_{i=1}^m K_i \sigma_{b_i}, \quad (4)$$

где K_i – объемная доля меди в i -й прослойке, σ_{b_i} определяется соотношением (3).

Зависимости предела прочности армирующих волокон и медной матрицы от размерного фактора приведены на рис. 3. Расчет основан на использовании модифицированного правила смеси [6]:

$$\sigma_b = \sigma_b^{\text{Fe}} K + \overline{\sigma_b^{\text{Cu}}} (1 - K), \quad (5)$$

где σ_b^{Fe} – предел прочности волокон железа.

Проанализируем характер полученных зависимостей. В первую очередь следует выделить участки, соответствующие $d \approx 9\text{--}160 \text{ }\mu\text{m}$, где величины σ_b^{Fe} , $\overline{\sigma_b^{\text{Cu}}}$ практически не меняются. Как известно, прочностные характери-

стики объемных материалов во многом определяются размерами зерен. Вследствие особенностей технологии изготовления композитов при достаточно больших d величина зерен железа и меди изменялась незначительно. Как следствие, так же изменяются и значения σ_b^{Fe} и $\overline{\sigma_b^{\text{Cu}}}$.

В интервале значений d от 9 μm до 30 nm предел прочности железной компоненты композитов возрастает в соответствии с соотношением ХП. В этой области d величина σ_b^{Fe} во много раз превышает предел прочности крупнозернистого железа.

При $d \leq 30$ nm наблюдается падение σ_b^{Fe} . Отклонение от закона ХП обусловлено процессами, протекающими в границах зерен, и механизмом зернограницного проскальзывания, отличными от таковых в макро- и микро-размерных состояниях [3,11,12].

В отличие от зависимости $\sigma_b^{\text{Fe}}(d)$ величина $\overline{\sigma_b^{\text{Cu}}}$ с уменьшением K и d является монотонно возрастающей. Обусловлено это тем, что по мере роста числа волокон увеличивается и число медных прослоек со все меньшими значениями их толщины ($\Delta_i = 30$ nm–200 μm), что приводит к росту величины $\overline{\sigma_b^{\text{Cu}}}$ в соответствии с (3) и (4). При этом согласно расчетам в исследуемых композитах размер зерен меди превышает критический (7–20 nm), при котором наблюдается нарушение закона ХП [11].

3. На рис. 4 приведены зависимости твердости по Виккерсу H_V композитов от K и d . Видно, что они качественно подобны зависимостям предела прочности, приведенным на рис. 2. Вместе с тем прирост H_V при переходе в субмикронную область d заметно меньше, чем для σ_b . Обусловлено это следующим. Величина H_V при $d \approx 160$ μm (биметалл) определяется в основном твердостью железа. При меньших размерах волокон (других типоразмерах композита) размер отпечатка индентора существенно превышает d , и H_V является уже некоторой средней интегральной величиной, определяемой железными волокнами и медной матрицей. Поэтому рост величины H_V с уменьшением d относительно невелик вследствие увеличения вклада более мягкой медной компоненты композита.

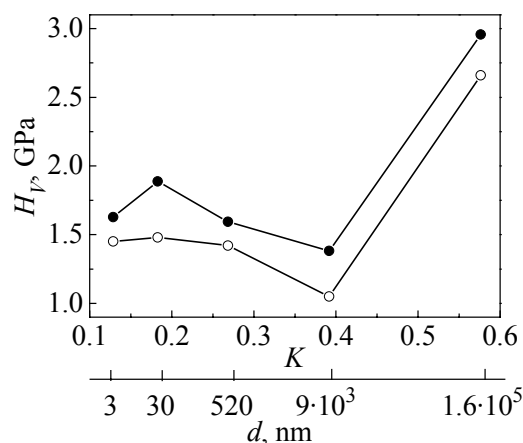


Рис. 4. Зависимости твердости деформированных (●) и отожженных (○) образцов композитов от объемного содержания железа и размера волокон ($D = 0.21$ mm, поперечное сечение)

Отжиг приводит к уменьшению значений σ_b и H_V , не изменяя характер зависимостей (рис. 2, 4). Это обусловлено ростом величины зерен меди и железа, так как температура отжига выше температуры рекристаллизации компонент композита.

Отжиг приводит к уменьшению значений σ_b и H_V , не изменяя характер зависимостей (рис. 2, 4). Это обусловлено ростом величины зерен меди и железа, так как температура отжига выше температуры рекристаллизации компонент композита.

Резистивные свойства композитов

Известно, что в мелкозернистых материалах, в особенности при переходе в область наноразмеров, существенно возрастает роль рассеяния свободных носителей на дефектах решетки и межзеренных границах [1–3]. Это приводит к повышению удельного электрического сопротивления.

На рис. 5 показана зависимость удельного электросопротивления Cu–Fe-композитов от объемного содержания железа. Измерения проводили на образцах диаметром 3 mm с различным числом волокон (см. таблицу). Экспериментальные точки хорошо согласуются с зависимостью, полученной в соответствии с правилом смесей при параллельном соединении медной и железной компонент композита:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{Fe}}\rho_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Fe}}(1-K) + \rho_{\text{Cu}}K}, \quad (6)$$

где ρ , ρ_{Fe} , ρ_{Cu} – удельное электрическое сопротивление соответственно композита, железа и меди. При дальнейшем уменьшении величины d наблюдается отклонение от правила смесей, и удельное электрическое сопротивление композитов заметно возрастает по сравнению с расчетным (рис. 6).

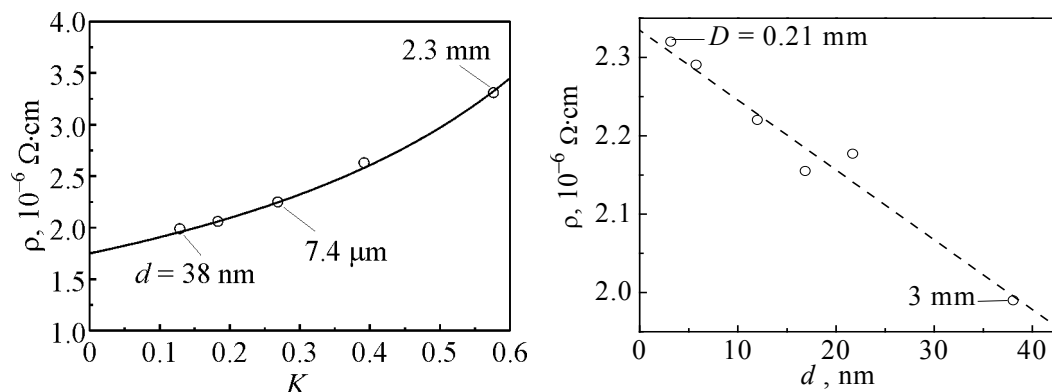


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления композитов ($D = 3\text{ mm}$) от объемного содержания железа: \circ – эксперимент, — – расчет

Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления композита с $n = 85 \cdot 211^3$ от диаметра волокон ($K = 0.13$)

В наноструктурной меди при $d_g \approx 7\text{ nm}$ ρ повышается на порядок в сравнении с крупнозернистой и составляет $10\text{--}30\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [2,3]. Рост электрического сопротивления исследуемых композитов при переходе в область нанометровых значений d (рис. 6) определяется уменьшением структурных элементов. При изготовлении композитов проводили неоднократные технологические отжиги, поэтому размер зерен меди определяется величиной деформации на последнем этапе волочения. Так как эта величина мала ($e = 1.7$), то не столь значительным будет и уменьшение размеров зерен меди, а следовательно, и рост электрического сопротивления медной матрицы. В железных волокнах

увеличение размера зерен ограничено их диаметром. Поскольку сопротивление железных волокон в композите шунтируется медной матрицей, наблюдаемый рост величины ρ композитов относительно невелик.

Выводы

Установлено, что в субмикронной области значений зерен твердость и предел прочности Cu–Fe-композитов удовлетворительно описываются в рамках закона ХП, если в качестве характеристического размера взять диаметр железных волокон.

Полученные волокнистые Cu–Fe-композиты характеризуются удельным электрическим сопротивлением, близким к сопротивлению чистой меди, и повышенными прочностными характеристиками.

1. С.В. Шевченко, Н.Н. Стеценко, Успехи физики металлов **5**, 219 (2004).
2. А.И. Гусев, УФН **168**, 55 (1998).
3. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **88**, № 1, 50 (2000); **89**, № 1, 91 (2000).
4. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы, Москва, ИКЦ Академкнига (2007).
5. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Теория и практика гидроэкструзии, Наукова думка, Киев (2007).
6. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов, Э.А. Медведская, Гидропрессование волокнистых композиционных материалов, Наукова думка, Киев (2009).
7. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.Ю. Дмитренко, Ю.И. Непочатых, В.З. Спусканюк, А.Н. Черкасов, Б.А. Шевченко, ЖТФ **79**, № 12, 68 (2009).
8. А.Н. Черкасов, В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, В.Ю. Дмитренко, Б.А. Шевченко, ФММ **104**, 144 (2007).
9. X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige, Acta Met. **53**, 2127 (2005).
10. Н.Ю. Золотаревский, Е.В. Нестерова, В.В. Рыбкин, Ю.Ф. Титовец, ФММ **99**, № 1, 80 (2005).
11. В.А. Поздняков, ФММ **96**, № 1, 114 (2003).
12. Г.А. Малыгин, ФТТ **49**, 961 (2007).
13. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, УФН **179**, 337 (2009).
14. Н.И. Носкова, А.В. Корзников, С.Р. Идрисова, ФММ **89**, № 4, 103 (2000).

В.О. Білошенко, В.М. Варюхін, В.Ю. Дмитренко, Ю.І. Непочатих, А.М. Черкасов

ВОЛОКНИСТІ Cu-Fe-КОМПОЗИТИ, ОТРИМАНІ МЕТОДОМ ПАКЕТНОЇ ГІДРОЕКСТРУЗІЇ: СТРУКТУРА, МЕХАНІЧНІ ТА РЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ

Досліджено структуру, механічні та резистивні властивості волокнистих Cu–Fe-композитів, у яких діаметр залізних волокон d варіювався в широких межах, включаючи субмікронну область $d \sim 10$ nm. Показано, що залежності межі міцності й твердості композитів від величини d задовільно описуються співвідношеннями

Хола–Петча (ХП). Виявлено відхилення від правила сумішей для питомого електричного опору композитів у нанорозмірній області значень d .

Ключові слова: волокнистий композит, наноструктура, механічні властивості, резистивні властивості

V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, V.Yu. Dmitrenko, Yu.I. Nepochatykh, A.N. Cherkasov

FIBROUS Cu–Fe COMPOSITES PRODUCED BY PACKET HYDROEXTRUSION: STRUCTURE, MECHANICAL AND RESISTIVE PROPERTIES

Structure, mechanical and resistive properties of fibrous Cu–Fe composites with iron fibre diameter d varied in a wide range, the submicron range of $d \sim 10$ nm inclusive, have been investigated. It is shown that the dependences of ultimate strength and hardness on d are satisfactorily described by Hall–Petch relationships. It has been found that the electrical resistivity of composites for d values in the nanodimensional range deviates from the mixing rule.

Keywords: fibrous composite, nanostructure, mechanical properties, resistive properties

Fig. 1. Structure of Cu–Fe composites with different quantity of fibres: $a, b - n = 211$; $c, d - 211^2$; $e - 211^3$

Fig. 2. Dependences of the ultimate strength of deformed (●) and annealed (○) samples of composites on iron content by volume and fibre size

Fig. 3. Dependences of the ultimate strength of copper $\overline{\sigma}_b^{\text{Cu}}$ (○) and iron σ_b^{Fe} (●) components on iron content by volume and fibre size (calculation)

Fig. 4. Dependences of hardness of deformed (●) and annealed (○) samples of composites on iron content by volume and fibre size ($D = 0.21$ mm in cross-section)

Fig. 5. Dependence of composite's resistivity ($D = 3$ mm) on iron content by volume: ○ – experiment, — – calculation

Fig. 6. Dependence of composite's resistivity with $n = 85 \cdot 211^3$ on fibre diameter ($K = 0.13$)

PACS: 61.72.Ff

М.О. Кралюк¹, О.Г. Пашинська², М.М. Мишляєв³, І.І. Тищенко²

ФОРМУВАННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МІДІ
В УМОВАХ ДЕФОРМАЦІЇ ВОЛОЧІННЯМ, СУМІЩЕНОЇ З КРУТІННЯМ,
ЗІ ЗМІНОЮ НАПРЯМКУ ОБЕРТАННЯ НА ПРОТИЛЕЖНИЙ

¹Донецький науково-дослідницький інститут Міністерства юстиції України
вул. Дубравна, 16, м. Донецьк, 83102, Україна

²Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України
вул. Р. Люксембург, 72, м. Донецьк, 83114, Україна

³Інститут металургії та матеріалознавства ім. О.О. Байкова РАН
Ленінський проспект, 49, м. Москва, 119991, Росія

Стаття надійшла до редакції 26 січня 2010 року

Розглянуто вплив структуроутворення на формування фізико-механічних властивостей мідної заготовки під час холодної комбінованої пластичної деформації зі зсувом (КПДЗ), яка полягає у волочінні з крутінням зі зміною напрямку обертання на протилежний. Показано нелінійні зміни фізичних і механічних властивостей внаслідок конкурентного розвитку фрагментації і рекристалізації.

Ключові слова: мідь, волочіння, крутіння, структура, властивості, комбінована деформація

На сучасній стадії розвитку науки і техніки дослідники пропонують використовувати КПДЗ як один з найефективніших способів отримання ультрадрібнозернистих напівфабрикатів. Цей спосіб полягає у волочінні зі зсувом за рахунок прикладення сили, що тягне дріт через дві послідовно розташовані конічні волокни з одночасним обертанням однієї з них [1]. Додаткове прикладення навантаження, що крутить, дозволяє реалізувати жорсткішу схему деформації в порівнянні з простим розтягуванням. Це сприяє формуванню структури із зерном меншого розміру і досягненню більш високих показників характеристик міцності. Проте в умовах одночасної дії навантажень, які розтягують і крутять, в матеріалі разом з підвищенням міцності відбувається зниження електропровідності та зростання пластичних властивостей [2].

Виконані останнім часом дослідження звертають увагу на комбіновану обробку матеріалів, під час якої напрямок прикладення навантаження змінюють на протилежний. Такий вид деформації супровод-

жується зміною кристалографічної текстури та ефектом, подібним до ефекта Баушингера [3,4].

У роботі [5] показано, що зі зміною напрямку прикладення деформуючого навантаження відбувається протікання в структурі металів і сплавів таких релаксаційних процесів, як повернення, полігонізація та рекристалізація, які зумовлюють нелінійне змінення їх фізико-механічних властивостей. Процеси повернення, динамічної полігонізації і навіть рекристалізації *in situ* відзначалися різними вченими у ході дослідження еволюції структури матеріалів під час холодної пластичної деформації зі зміною напрямку деформуючого навантаження [6–9]. Протікання повернення у процесі холодної деформації скручуванням зі зміною напрямку обертання на протилежний автори роботи [10] пояснюють зростанням температури до 90°C. Дане значення температури оцінюється як середнє за зразком, тобто у локальному місці зразка очікуватиметься більш високе її значення.

У напрямку розвитку методів КПДЗ з'явилося багато робіт, які доповнюють і узагальнюють одна одну [11–13]. Проте пропонувані на даний час способи КПДЗ не можуть бути використаними для поточного виробництва, оскільки накопичений матеріал щодо впливу КПДЗ на процеси структуроутворення вимагає узагальнення і створення теорії для цілеспрямованого управління комплексом властивостей.

Метою даної роботи є експериментальне дослідження впливу структурної зміни на формування фізико-механічних властивостей матеріалу під час використання КПДЗ на прикладі експерименту з волочінням, суміщеним з розтягуванням, зі зміною напрямку обертання на протилежний. Аналіз результатів такого дослідження дозволяє розробити підхід до оптимізації схеми деформації, що сприятиме отриманню нового комплексу фізико-механічних властивостей.

Матеріал і методика експерименту

Круглий дрiт з міді марки М1 діаметром 6.5 mm протягували через чотири послідовно розташовані конічні волокни з сумарним обтисненням 60%. Маршрут традиційного волочіння наступний: 6.5 → 6.0 → 5.1 → 4.55 → 3.8 → 3.2 → 2.75 → 2.54. Швидкість волочіння – 1 m/s. Потім проводили волочіння за маршрутом 2.54 → 2.44 → 2.2 → 1.96 в умовах обертання в протилежних напрямках волок (на Ø2.44 і 1.96 mm), а волокни на Ø2.54 і 2.2 mm залишалися нерухомими.

Після деформації на зразках вимірювали електроопір 4-зондовим методом. Механічні випробування проводили із записом діаграми розтягування на універсальній дослідницькій машині УТС-10 з системою мікрокомп'ютерного керування і максимальним навантаженням 10000 N. Робоча довжина зразків складала 100 mm. За допомогою діаграм розтягування визначали такі властивості міцності міді, як границя міцності та границя текучості. Для точнішого визначення пластичності матеріалу розраховували відносне звуження ψ за формулою [14]:

$$\psi = \frac{F_0 - F_{\min}}{F_0} 100\%,$$

де F_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка, F_{\min} – мінімальна площа поперечного перерізу зразка після розриву.

За результатами вимірювань робили зрівняльний аналіз змінення характеристик міцності та пластичності в залежності від ступеня деформації.

Для визначення розміру зерен і границь між зернами виготовляли шліфи, які підлягали поліровці і травленню. Протравлювач містить наступні компоненти: 50% HNO_3 , 25% H_3PO_4 та 25% CH_3COOH . Металографічний аналіз зразків з міді марки М1 проводили на мікроскопі «Neophot-32», фотографували елементи структури за допомогою фотокамери «Nikon Coolpix 2000».

Результати експерименту та їх обговорення

У ході обробки мідної заготовки волочінням з крутінням в умовах зростання ступеня деформації за рахунок збільшення кількості обертів під час зміни напрямку обертання волок на протилежний відбувається неоднозначне формування механічних властивостей. А саме, лише така характеристика, як границя міцності, прямопропорційно залежить від ступеня деформації, чого неможна сказати про границю текучості і відносне звуження (рис. 1).

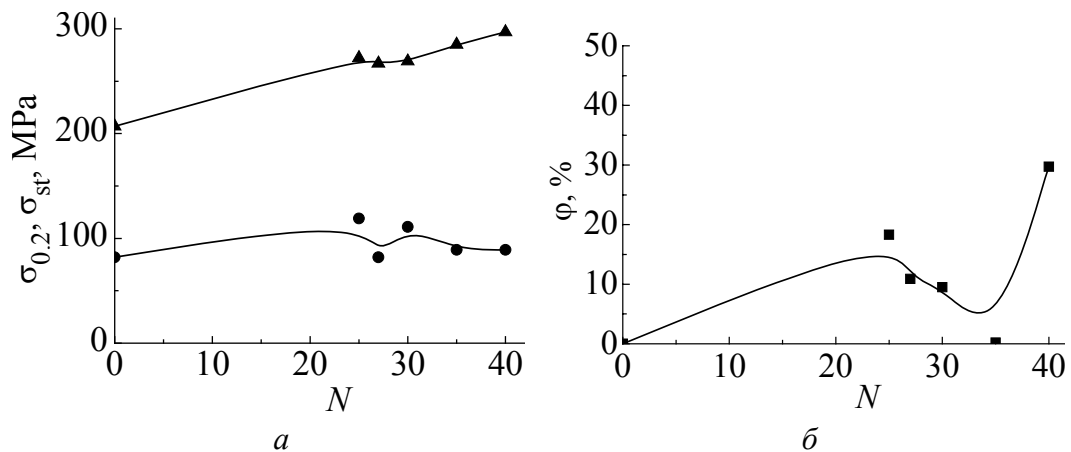


Рис. 1. Залежність границі текучості $\sigma_{0.2}$, границі міцності σ_{st} (а) та відносного звуження ψ (б) міді марки М1 від кількості обертів під час волочіння з крутінням:

● – $\sigma_{0.2}$, ▲ – σ_{st}

У процесі крутіння в одному напрямку $N_1/N_2 = 25/0$ границя текучості зростає, але під час зміни напрямку крутіння різко падає до вихідного недеформованого рівня. Як показав металографічний аналіз, це пов'язано з протіканням в об'ємі матеріалу процесів динамічної полігонізації та рекристалізації. Збільшення кількості обертів у ході зміни напрямку обертання волок на протилежний призводить до перетворення фрагментованої структури на структуру змішаного типу з фрагментованими та рекристалізованими

зернами (50% і 50% площі шліфу відповідно). Зерна повернуті відносно одне одного по поверхні границь зерен, що може свідчити про наявність міжзеренної деформації. Зафіксовано двійники і субграниці в об'ємі зерен. Подальше зростання ступеня деформації за рахунок збільшення кількості обертів під час відмотки супроводжується змінням рекристалізованої структури на фрагментовано-рекристалізовану, тому доля площі, зайнятої фрагментованою структурою, зростає до 70%.

Дуже складна картина мікроструктури спостерігається між смугами ковзання, сформованими під кутом 45° до вісі деформації. В них утворюються скупчення великих рекристалізованих зерен (рис. 2), середній розмір яких складає $20\text{ }\mu\text{m}$, що може підтвердити протікання рекристалізації *in situ*.

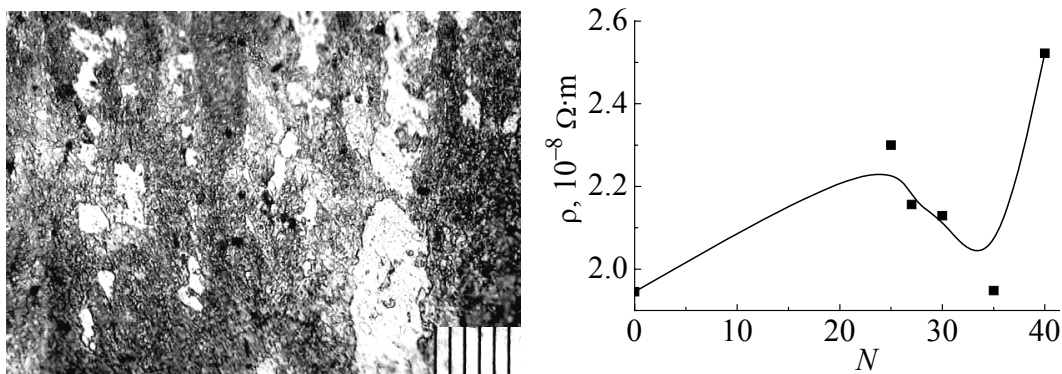


Рис. 2. Мікроструктура міді марки М1 під час волочіння з крутінням ($N = 75\text{ rev}$), ціна поділки $10\text{ }\mu\text{m}$

Рис. 3. Зміна відносного електроопору міді марки М1 від кількості обертів під час волочіння з крутінням

В результаті дослідження поведінки електроопору після реалізації волочіння зі зміною напрямку обертання на протилежний встановлено, що така зміна зумовлює падіння значень електроопору (рис. 3) до рівня вихідного недеформованого стану ($N = 35$). Як відомо [15], рекристалізація супроводжується зниженням електроопору до значень даного показника у вихідному недеформованому стані. Але відновлення деформації призводить до зростання електроопору внаслідок формування значної кількості дефектів ґратки [5,9].

Висновки

Таким чином, деформування волочінням з крутінням в умовах введення додаткового змінення напрямку обертання на протилежний дозволяє отримати разом з підвищеними показниками міцності високі показники пластичності та електропровідності. Формування такого комплексу властивостей пояснюється розвитком процесу активної рекристалізації, яка приходить на зміну фрагментації. Тобто, зростання кількості обертів під час зміни знаку крутіння дозволяє обирати необхідні значення електроопору та пластичності в умовах збереження високих показників міцності.

Роботу виконано за фінансової підтримки конкурсного проекту Державного фонду фундаментальних досліджень України (ДФФД) і Російського фонду фундаментальних досліджень (РФФД) № Ф 28/443-2009 р. «Структурний стан і механічна поведінка наноструктурних металів і сплавів».

1. Деклараційний патент України UA 15030, МПК В21С1/02, В21F7/00, О.Г. Пашинська, В.М. Варюхін, І.І. Тищенко, Заявл. 28.11.05; Опубл. 15.06.06, Бюл. № 6.
2. О.Г. Пашинська, В.В. Пашинський, А.С. Домарева, І.І. Тищенко, МОМ № 4, 44 (2003).
3. Е.Г. Пашинская, В.Н. Варюхин, И.В. Лейрих, М.А. Антонова, И.И. Тищенко, В.М. Ткаченко, ФТВД **14**, № 4, 76 (2004).
4. Mirosław Wrobel, Stanisław Dymek, Marek Blicharski, Tomasz Moskaliewicz, Met. i odlew. **26**, № 3, 153 (2000).
5. Е.Г. Пашинская, Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации, Вебер, Донецк (2009).
6. В.М. Фарбер, О.В. Селиванова, Металлы № 3, 45 (2003).
7. E.G. Pashinskaya, M.M. Myshlyaev, S.Yu. Mironov, V.N. Varyukhin, The Physics of Metals and Metallography **105**, № 1, 79 (2008).
8. G. Monnet, B. Bacroix, J.-L. Lebrun, T. Ungar, Met. Mater. Trans. **A33**, 591 (2002).
9. C.D. Liu, M.N. Bassim, Metall. Trans. **A24**, 361 (1993).
10. Catherine Cordier-Robert, Benoit Forfert, Bernard Bolle, Jean-Jacques Fundenberger, Albert Tidu, J. Mater. Sci. Full Set. 10.1007/s10853-007-2272-8 (2007).
11. Р.З. Валиев, Р.К. Исламгалиев, Н.Ф. Юнусова, Митом № 2, 21 (2006).
12. А.Н. Тюменцев, М.В. Третьяк, Ю.П. Пинжсин, А.Д. Коротаев, Р.З. Валиев, Р.К. Исламгалиев, А.В. Корзников, ФММ **90**, № 5, 44 (2000).
13. А. Хензель, Т. Шпиттель, Расчет энергосиловых параметров в процессе обработки металлов давлением: Справочник, Металлургия, Москва (1982).
14. И.В. Лейрих, С.И. Марчук, С.В. Петрущак, Методические указания к лабораторным работам по курсу «Механические свойства и конструктивная прочность материалов», ДонНТУ, Донецк (2001), ч. 1.
15. Б.Г. Лившиц, Металлография, Металлургия, Москва (1990).

М.А. Крлюк, Е.Г. Пашинская, М.М. Мышляев, И.И. Тищенко

ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДИ В УСЛОВИЯХ ДЕФОРМАЦИИ ВОЛОЧЕНИЕМ, СОВМЕЩЕННОЙ С КРУЧЕНИЕМ, ПРИ ИЗМЕНЕНИИ НАПРАВЛЕНИЯ ВРАЩЕНИЯ НА ПРОТИВОПОЛОЖНОЕ

Рассмотрено влияние структурообразования на формирование физико-механических свойств медной заготовки при холодной комбинированной пластической деформации со сдвигом (КПДС), которая заключается в волочении с кручением при изменении направления вращения на противоположное. Показаны нелинейные изменения физических и механических свойств вследствие конкурентного развития фрагментации и рекристаллизации.

Ключевые слова: медь, волочение, кручение, структура, свойства, комбинированная деформация

M.A. Kralyuk, E.G. Pashinskaya, M.M. Myshlyaev, I.I. Tishchenko

FORMATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COPPER UNDER DEFORMATION BY DRAWING COMBINED WITH TORSION WITH ROTATION DIRECTION CHANGE

Structurization effect on the formation of physical and mechanical properties of copper billet under a cold combined plastic deformation with shear (CPDS) consisting in drawing with torsion with the rotation direction change. Nonlinear changes of physical and mechanical properties are due to competing development of grain subdivision and recrystallization.

Keywords: copper, drawing, torsion, structure, properties, combined deformation

Fig. 1. Dependence of yield strength $\sigma_{0.2}$ and ultimate strength σ_{st} (a) as well as of relative necking ψ (δ) on the number of turns during drawing with torsion for copper of M1 quality: \bullet – $\sigma_{0.2}$, \blacktriangle – σ_{st}

Fig. 2. Microstructure of the M1-quality copper under drawing with torsion ($N = 75$ rev), scale factor $10\ \mu\text{m}$

Fig. 3. Changes in resistivity of the M1-quality copper as a function of the number of turns under drawing with torsion

PACS: 61.46.Bc, 33.25.-j, 33.20.Fp

А.Д. Алексеев¹, Е.В. Ульянова¹, В.В. Трачевский², Л.И. Иващук²,
С.В. Зимина³

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕНЕЗИСА СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

¹Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
б. Акад. Вернадского, 36, г. Киев-142, ГСП, 03680, Украина

³Технический центр НАН Украины
ул. Покровская, 13, г. Киев, 04070, Украина

Статья поступила в редакцию 11 мая 2010 года

Методами комбинационного рассеяния (КР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{13}C в матрицах ряда углей (от бурого до антрацита) идентифицированы трех-, двух- и одномерные полимерные компоненты. Описаны особенности структурно-функциональных преобразований углеводородных композиций, сопряженные с возрастанием степени метаморфизма. Особого внимания заслуживают данные, позволяющие по соотношению фрагментов $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ объяснить эволюцию реакционной способности углей. Установлено, что размер упорядоченных кластеров в структуре антрацитов и суперантрацитов (содержащих максимальное количество углерода) наименьший в генетическом ряду углей.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс на ^{13}C , спектроскопия комбинационного рассеяния, наноструктура ископаемых углей, sp^2 -, sp^3 -гибридизация атомных орбиталей

1. Введение

Аморфный углерод привлекает интерес благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, которые обусловлены способностью атома углерода образовывать гибридные орбитали sp^n , где n -степень гибридизации. Благодаря этому атом углерода способен формировать прочные ковалентные связи как в кристаллических структурах типа алмаза и графита, так и в сложных цепочках органических соединений. И хотя структура искусственно синтезированного аморфного углерода хорошо изучена во многих рабо-

тах, вопрос о структуре угля не решен до сих пор ввиду сложности и неоднородности его вещества. Существует большое количество моделей угольной структуры, которая характеризуется как полимерная, содержащая ароматические, гетероциклические и алифатические фрагменты, однако отсутствует единая точка зрения на ее пространственную организацию.

Предполагаемые модели во многом носят противоречивый характер. Связано это с тем, что наибольшее количество моделей угольной структуры было создано по результатам химического [1–4] и рентгеноструктурного анализа (РСА) [5–26]. Однако химические методы не могут быть источником однозначной информации о природе наблюдаемого многообразия свойств углей, поскольку основаны на разрушающих технологиях и велика вероятность образования вторичных структур в процессах пробоподготовки.

В РСА основные трудности состоят в интерпретации полученных дифрактограмм, так как угли являются типичными представителями аморфных материалов. И в этом случае теория рассеяния рентгеновского излучения кристаллическими объектами не применима.

2. Состояние вопроса: обзор известных и наиболее цитируемых моделей

До настоящего времени придерживаются взгляда на уголь как на двухкомпонентную систему [14–26], состоящую из упорядоченной макромолекулярной графитоподобной сетки и сложной смеси молекул нерегулярного строения. Считается, что макромолекулярная сетка в начальной стадии метаморфизма построена из случайно распределенных углеродных решеток. С увеличением степени метаморфизма их ориентация становится упорядоченной, формирующаяся конструкция может содержать 2–4 ароматических слоя. Совокупности ароматических плоскостей (кластеров) соединены с множеством разнообразных алифатических и гидроксоароматических фрагментов, которые сшиты в макромолекулы нерегулярного строения различными мостиками. Однако взгляды разных авторов расходятся в оценке расстояний между ароматическими плоскостями графитоподобных кластеров, размеров самих кластеров и вида связи фрагментов алифатической области [9–26].

Такое многообразие точек зрения на угольную структуру связано еще и с тем, что существующие физические методы эффективны при диагностике высокоупорядоченных структур, для которых в спектрах и дифрактограммах характерны четкие пики. Для неупорядоченных веществ, таких как ископаемый уголь, наблюдаются менее информативные широкие дифракционные или спектральные линии. Поэтому главной проблемой диагностики разупорядоченных материалов остается корректная интерпретация получаемых результатов.

Учитывая сложность угля, более глубокое понимание его структуры может быть достигнуто при комплексном, разностороннем исследовании вещества угля. Использование данных одного метода может дать неожидан-

ные результаты. Так, по данным ИК-спектроскопии предложена модель структуры и реакционной способности углей [27], в которой автор отказывается от взгляда на уголь как на преимущественно ароматическое вещество, а за основу его структуры предлагает взять полисопряженную цепочечную систему. При этом автор считает, что у высокометаморфизованных углей наиболее развитая цепочечная система полисопряжения.

Однако наличие в угле структуры с упаковкой атомов по типу графитовой сомнения не вызывает. В работе [28] методом рентгеноструктурного анализа по специально разработанной методике были рассчитаны структурные факторы и функции радиального распределения атомов углей различных марок, которые позволили установить, что их основной структурной составляющей являются кластеры с графитоподобной упаковкой атомов. Преимущественный размер этих кластеров (рассчитанный по малоугловым пикам при 5° в единицах 2θ в $\text{Co } K_\alpha$ -излучении) для углей с содержанием углерода от 83 до 95% находится в пределах 2–3 нм. С повышением степени метаморфизма рост и взаимная ориентация обнаруживаемых кластеров приводят к увеличению областей упорядочения. Исключением являются угли марки Д, на дифрактограммах которых в малоугловой области не обнаружено соответствующих максимумов. В работе [28] было высказано предположение, что в этих углях могут существовать структуры с другим типом упаковки атомов.

В представляемой работе предложена новая модель угольной структуры, развиваемая с привлечением результатов использования методик ЯМР- и КР-спектроскопии.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования углей с использованием метода ЯМР-спектроскопии ^{13}C . Благодаря совершенствованию и расширению диапазона информационных возможностей (созданию техники кросс-поляризации и вращения под магическим углом) все большее распространение при исследовании ископаемых видов топлива получает метод ЯМР ^{13}C . Важным информационным ресурсом этого метода является возможность идентификации состояний атомов углерода с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией электронных оболочек.

Практически все известные по ЯМР ^{13}C работы используют модели, основанные на выводах РСА [29–39], в которых упорядоченная часть угольной структуры представлена конденсированными ароматическими фрагментами, а остальная часть атомов углерода, водорода, кислорода, азота, серы и других гетероатомов образует боковые связи. Поэтому выполненные работы в основном посвящены определению такого параметра, как фактор ароматичности f_a , с использованием которого оценены размеры ароматических кластеров и относительное содержание алифатических, феноксильных, карбоксильных и алкоксидных групп [37–39].

Атомы углерода угольной матрицы, находясь в sp^3 - и sp^2 -состоянии, и обуславливают сигналы ЯМР-спектров в области значений химических сдвигов* 0–50 ppm (линейные и циклические насыщенные связи) и 100–150 ppm (ароматические и сопряженные цепочечные фрагменты). Поэтому не корректно отождествлять сигналы в области 100–150 ppm только с наличием ароматических фрагментов без учета вклада от полисопряженных цепочек, как это делают авторы работ с применением метода ЯМР ^{13}C .

Мы провели исследования углей всего ряда метаморфизма (табл. 1) с использованием многоцелевого спектрометра AVANCE-400 (Bruker, Германия). В ходе работы спектры ЯМР ^{13}C снимали с применением двух методик: 1) методики вращения образцов под магическим углом ЯМР/MAS ^{13}C с целью сужения сигнала; 2) техники кросс-поляризации ЯМР CP/MAS ^{13}C для выявления водородсодержащих фрагментов в матрице углей.

Таблица 1

Результаты химического анализа исследованных углей

Характеристика	Марки углей							
	Б	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А, СА
Выход летучих веществ V , %	58.7	42.9	35.6	33.1	23.7	21.4	11.2	≥ 7
Содержание, %								
углерода	69.0	81.9	85.0	86,1	89.1	90.5	92.0	9498
водорода	7.2	5.6	5.5	54	5.1	4.9	4.5	≥ 3.2

Примечание. Б – бурый, Д – длиннопламенный, Г – газовый, Ж – жирный, К – коксовый, ОС – отощенный спекающийся, Т – тощий, А – антрацит, СА – суперантрацит.

В процессе эксперимента отработана методика получения первичного спектра, неискаженного в процессе обработки временного спектра (спада свободной индукции, FID), так как спектры ^{13}C ЯМР образцов, снятые в разных режимах, обычно не поддаются прямому сопоставлению. Опытным путем установлено, что изменение скорости вращения ротора определяет положение сателлитов на ЯМР-спектре и оптимальной является скорость 14 kHz. При такой скорости вращения ротора сателлиты в спектре выходят за пределы области полезных сигналов, так как при меньшей, чем 14 kHz, скорости наблюдалась суперпозиция информативных сигналов и сателлитов. Спектры ЯМР ^{13}C демонстрируют влияние функциональных групп окружения углерода на величину химического сдвига при изменении степени метаморфизма. Согласно полученным спектроскопическим данным и с использованием корреляций, известных по справочным данным, идентифицировались атомы углерода различной функциональной принадлежности в углях по всей степени метаморфизма (рис. 1).

* Химические сдвиги определены относительно сигнала тетраметилсилана и выражены в миллионных долях (ppm – parts per million).

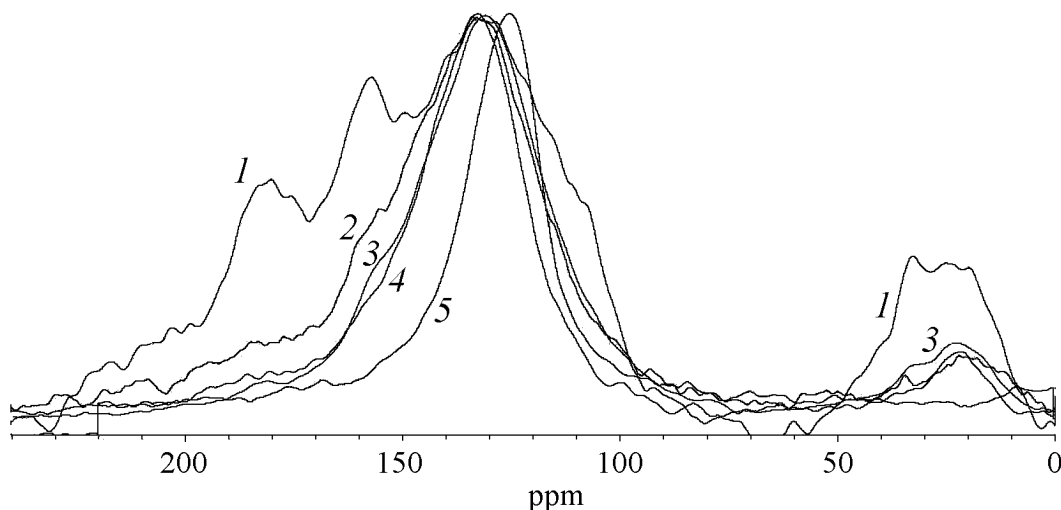


Рис. 1. Спектры ^{13}C ЯМР/MAS углей разных марок: 1 – Б, 2 – Д, 3 – Г, 4 – Ж, 5 – А

Спектры ЯМР ^{13}C образцов всех марок угля содержат линии с $\delta = 150, 135, 120$ (sp^2 -гибридизация атомных орбиталей), 40 и 21 (sp^3 -гибридизация) ppm. Для угля марок Б и Д наблюдаются интенсивные сигналы в области 150–200 ppm от атомов углерода карбонильных ($=\text{C}=\text{O}$), карбоксильных ($-\text{COO}-$) и феноксильных ($\equiv\text{C}-\text{OH}$) групп.

С ростом степени метаморфизма интегральная интенсивность сигналов атомов углерода указанных групп, а также атомов углерода в sp^3 -состоянии уменьшается. Для антрацитов сигналы в этой области практически не наблюдаются, а сравнительная интенсивность сигналов атомов углерода с sp^2 -гибридизацией (область $\delta = 100\text{--}140$ ppm) в генетическом ряду углей возрастает.

Для количественной оценки содержания углеводородных фрагментов ($\equiv\text{C}-\text{H}$) различной природы по спектрам использовали методики как интегрирования по точкам перегиба на огибающей линии суперпозиции, так и расщепления линий функционально отличающихся углеводородных составляющих. Эти методики после нескольких итераций с удовлетворительной точностью передают реальное распределение атомов углерода в составе угольных матриц между различными состояниями (табл. 2).

Для обеспечения рациональной продолжительности эксперимента, а также получения дополнительной информации была применена методика кросс-поляризации (CP/MAS). Селективность взаимодействия углерода с окружающими его атомами водорода расширяет информацию о фрагментах CH_3 , CH_2 , CH , а также о четвертичных атомах углерода. Как видно из рис. 2, при использовании CP/MAS значительно (в 2 раза) возрастает интегральная интенсивность сигналов спектров ЯМР ^{13}C от атомов углерода с sp^2 -гибридизацией (120, 125, 135, 150 ppm), и почти на порядок – от углерода в sp^3 -гибридизации (21, 32, 37 ppm).

Явление, как известно, обусловлено наличием в вещественной композиции угля связей $\text{C}-\text{H}$, отличающихся при дефиците водорода (соотношение

Таблица 2

Распределение функциональных структур по химическим сдвигам

Значение химического сдвига δ , ppm	Распределение атомов углерода по функциональным группам (%) для различных марок углей				
	Б $V^{\text{daf}} = 58.7\%$	Д $V^{\text{daf}} = 42.9\%$	Г $V^{\text{daf}} = 37.6\%$	Ж $V^{\text{daf}} = 31.0\%$	А $V^{\text{daf}} = 7.0\%$
200	8.58	2.08	—	—	—
180	10.38	7.0	3.3	—	1.8
157	15.11	17.9	9.3	19.5	2.5
144	1.0	10.8	—	3.6	4.6
135	8.03	15.9	16.3	22.5	4.0
130	12.65	5.08	39.87	22.9	37.0
120	3.4	18.8	16.6	18.3	50.2
110	12.78	11.74	3.93	—	—
100	2.8	3.2	—	4.4	—
39	7.04	0.2	—	0.6	—
32	6.86	4.0	3.3	4.7	—
22	5.4	2.6	3.4	2.1	—
17	3.4	—	2.0	—	—

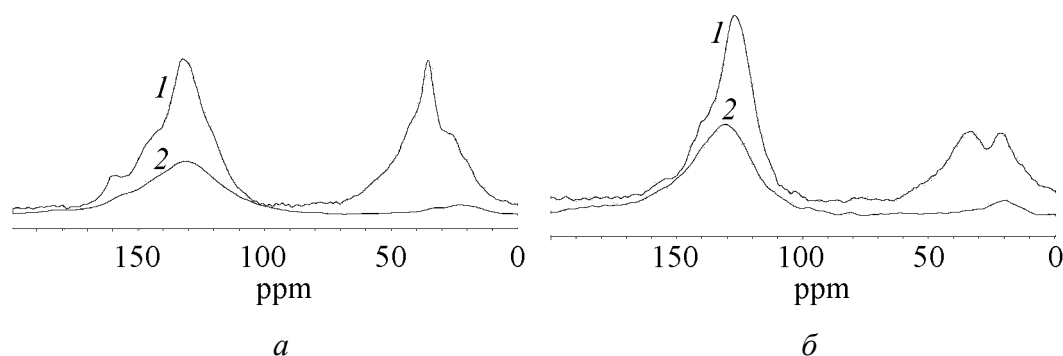


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C MAS (1) и CP/MAS (2) для углей марок Г (а) и Ж (б)

$\text{C}/\text{H} = 0.7\text{--}0.8$) высокой лабильностью. Это возможно при наличии структурных ситуаций с одновременной принадлежностью атомов водорода как минимум двум полисопряженным цепочкам. Такая структурная делокализация протонов объясняет малую интенсивность соответствующих линий в спектрах ЯМР/MAS и усиление сигнала поглощения в случае переноса поляризации протонов на атомы углерода, попадающие в зону их влияния.

Сравнение ЯМР-спектров ^{13}C CP/MAS углей марок Б, Д и Г (рис. 3) выявило интересную особенность: при одинаковых экспериментальных условиях спектры углей марок Д (летучие 42.9%) и Г (летучие 35.6%) в области с sp^2 -гибридизацией (100–150 ppm) имеют близкую интенсивность, а в области с sp^3 -гибридизацией (0–50 ppm) интенсивность спектров углей марки Г больше (рис. 3, кривые 2 и 3), чем у спектров углей марки Д, что не соответствует уменьшению содержания летучих.

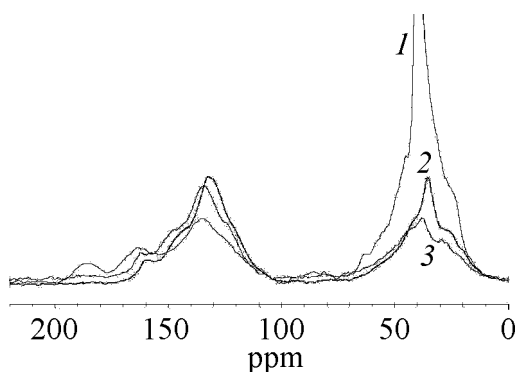


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS углей разных марок: 1 – Б, 2 – Д, 3 – Г

Для углей всех трех марок интенсивность сигнала в интервале 40–42 ppm обусловлена вкладом атомов углерода групп $-\text{CH}_2-$ и четвертичного углерода, вклад от групп $-\text{CH}_3$ (интервал 0–30 ppm) невелик. При переходе к углям марки Ж с $V^{\text{daf}} = 33.1\%$ происходит скачкообразное перераспределение интенсивностей между группами с четвертичным углеродом, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$, поскольку спектры в этой области четко разделяются на две компоненты (рис. 2,б). Такая форма линий в области, характерной для атомов углерода с sp^3 -гибридизацией, сохраняется в спектрах остальных марок (при постепенном уменьшении интенсивности этой формы) вплоть до антрацитов, где указанные линии практически не обнаруживаются.

На рис. 4 показана эволюция соотношения атомов углерода в состояниях с sp^2 -, sp^3 -гибридизацией при метаморфизме. Из диаграммы видно, что на фоне последовательного роста содержания атомов углерода в sp^2 -состоянии для углей марки Д (начало метаморфизма углей) наблюдается аномальное возрастание этого показателя. При обсуждении полученных результатов предположено, что вклад в интенсивность линии sp^2 -гибридизированных атомов углерода, кроме ароматической составляющей, вносят сопряженные цепочечные фрагменты.

Исследования углей с использованием метода КР-спектроскопии. Для подтверждения и детализации данных, полученных с помощью ЯМР-спектроскопии, был применен метод КР-спектроскопии. Как известно, этот метод широко применяется для изучения аморфных углеродных материалов. Основным его преимуществом является то, что исследуемые образцы не требуют специальной подготовки, а сами КР-спектры аллотропных модификаций углерода существенно различаются. Это весьма важно для установления структуры вещества и причин ее преобразования под влиянием внешних воздействий.

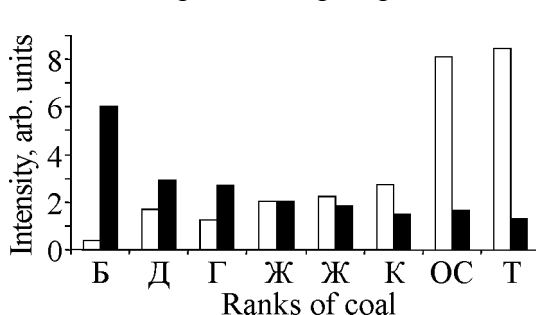


Рис. 4. Диаграммы соотношения углерода в sp^2 - и sp^3 -гибридизации: \square – sp^2/sp^3 , \blacksquare – CH_2/CH_3

Как известно, КР-спектр идеального графита характеризуется G-полосой (частотный сдвиг 1580 cm^{-1}), которая соответствует колебаниям атомов углерода в базисной плоскости, т.е. вдоль кристаллографического направления a . С появлением структурных несовершенств (дефектов графитовых плоскостей, наличия гетероатомов и т.д.) возникает так называемая D-полоса

при 1350 см^{-1} . Кроме дефектов строения, согласно обзорной работе [42] на ширину и положение *D*- и *G*-полос влияют структурное разупорядочение и наличие сопряженных цепочек [41–43].

В работах [41–46] КР-спектроскопия применена для определения характеристик структурного упорядочения в аморфном углероде, графите, керогене и петрографических составляющих углей. Однако не были выполнены последовательный анализ углей по всей степени метаморфизма и сравнение результатов с другими методами.

Нами проведены эксперименты на твердотельном лазере 473 nm Ciel с мощностью 17 mW (производитель Eurolase). Регистрацию комбинационного рассеяния осуществляли с помощью системы регистрации МОРС 1/3648, сделанной на базе линейной ПЗС TCD1304DG (Toshiba, Япония). Отраженный свет лазера отсекали с использованием фильтра LPO2-473RS-50 (Shemrock, Англия), установленного перед системой регистрации. При записи спектров на ПК использовали программное обеспечение МОРС (Троицк, Россия). Каждый спектр регистрировали в течение 1 min. Спектры обрабатывали с помощью программы OriginPro7.5 со встроенным модулем PeakFit. КР-спектры всех углей были нормированы на максимум интенсивности.

Полученные КР-спектры углей всех марок (рис. 5) характеризуются сложным составом – наличием широких как *D*-, так и *G*-полос с большим значением соотношения I_D/I_G (где I_D и I_G – максимумы интенсивности соответственно полос *D* и *G*). Известно, что соотношение I_D/I_G характеризует степень структурного разупорядочения (чем больше значение I_D/I_G , тем выше степень разупорядочения [42]).

Проведенные исследования показали, что КР-спектры углей марок Д, Г, Ж, К, ОС раскладываются на пять составляющих, марки Т – на четыре, А – на три, СА – на две составляющие, т.е. с ростом степени метаморфизма КР-спектры углей упрощаются. Однако при этом интенсивность *D*-полосы остается достаточно большой (порядка 0.6 arb. units). Уширение *D*-полосы на КР-спектрах углей марок от Д до Т вызвано, по нашему мнению, существованием полос, соответствующих структурно менее связанным $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ -группам. Это косвенно подтверждается уменьшением ширины *D*-полосы на КР-спектрах с увеличением степени метаморфизма. Заметное упрощение характера спектров в углях марок Т, А и СА связано со значительным уменьшением углеводородной составляющей, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии (см. рис. 4).

Явным исключением являются угли марки Д (рис. 5,а). Интенсивность *D*-полосы мала (~ 0.3 arb. units) по сравнению с соответствующими полосами углей других марок (отношение I_D/I_G минимально, см. табл. 3), при этом ширина *G*-полосы максимальна. Из простого анализа соотношения I_D/I_G угля марки Д следует, что степень упорядочения его структуры даже больше, чем у углей марки А.

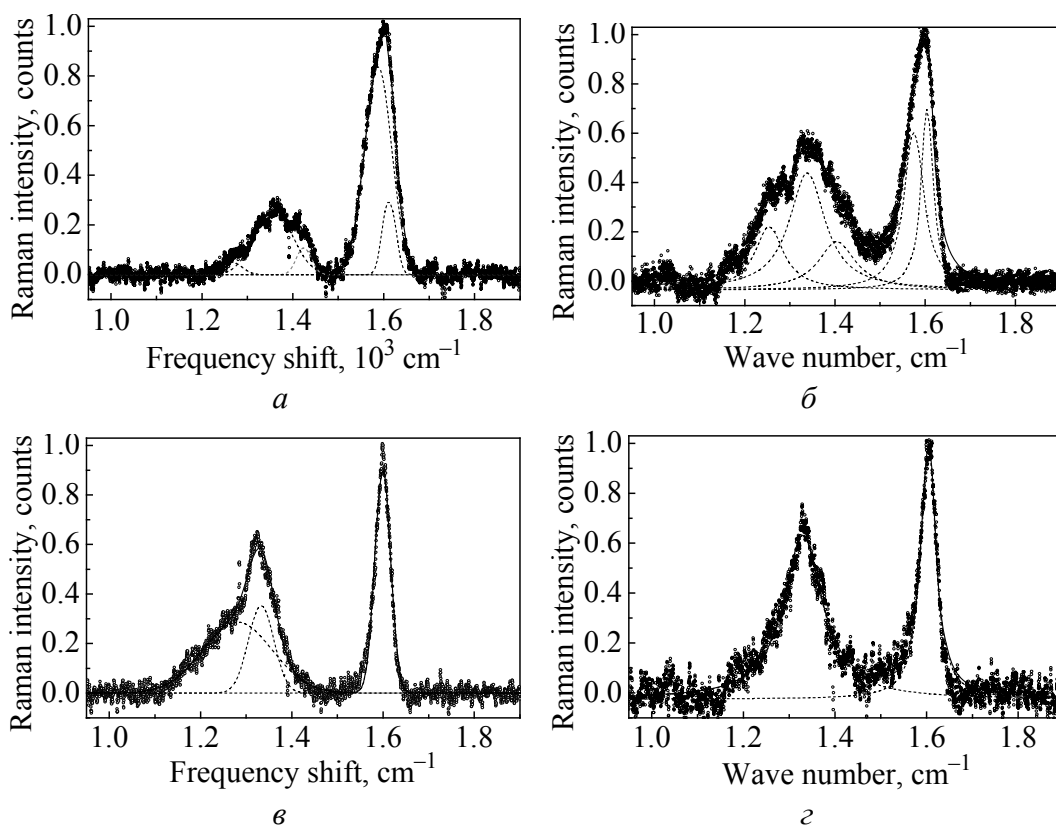


Рис. 5. КР-спектры углей разных марок: а – Д (шахта «Трудовская»), б – Ж (шахта им. А.А. Скочинского), в – А (шахта «2-2бис»), г – суперантрацит (шахта «Прогресс»)

Таблица 3

Данные по соотношению интенсивностей полос I_D/I_G , размера L_a и ширины полосы на половине высоты FWHM полосы G по всем маркам углей

Марка угля, название шахты	Частотный сдвиг, cm^{-1}		I_D/I_G	$L_a, \text{\AA}$	FWHM, cm^{-1}
	D	G			
Кокс пековый	1362	1612	0.94	46.6	64
СА, ш. «Прогресс»	1336	1609	0.72	41.6	42
А, ш. «2-2 бис»	1325	1599	0.64	46.5	43
Т, ш. им. С.М. Кирова	1347	1608	0.50	61,8	49
ОС, ш. «Южная»	1337	1619	0.55	55.3	61
Ж, ш. им. А.А. Скочинского	1342	1599	0.58	51.2	53
Г, ш. им. Е.Т. Абакумова	1362	1596	0.49	60.2	80
Д, ш. «Трудовская»	1365	1604	0.27	112.8	75

Рассмотрим, за счет чего может осуществляться упорядочение в этих углях. Для начала отметим, что данное утверждение противоречит многочисленным РСА-исследованиям. Дифракционная картина угля марки Д характеризуется очень слабым и размытым максимумом при $\sim 10 \text{ grad}$ в единицах

2 θ в Mo K_{α} -излучении (по сравнению с дифрактограммами других углей), что указывает на наибольшую степень разупорядочения [28]. При этом, как показано в работах [28,40], малоугловое рассеяние углями марки Д не имеет явно выраженных структурных максимумов в области векторов дифракции $s \sim 3 \text{ nm}^{-1}$, в отличие от углей других марок. В этих же работах высказано предположение, что в угле марки Д могут существовать кластеры с другим типом упаковки атомов и значительно больших размеров. Действительно, столь малое значение I_D/I_G соответствует достаточно большим значениям размеров кластеров, определенных из КР-спектров по формуле, предложенной в [41,42]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (1)$$

где $C(\lambda)$ – коэффициент пропорциональности, зависящий от длины волны лазера λ : $C(\lambda) = C_0 + \lambda C_1$ ($C_0 = -12.6 \text{ nm}$, $C_1 = 0.033$). Для $\lambda = 473 \text{ nm}$ $C(\lambda) = 3.01 \text{ nm}$. Подстрочный индекс a означает, что размеры рассчитываются в базисной плоскости, т.е. вдоль кристаллического направления a для идеальной решетки графита. Размер L_a в КР-спектроскопии соответствует ширине упорядоченного кластера. В РСА для определения размеров L_a , L_c кристаллитов используют формулу Селякова–Шерера. Направлению a в кристаллической решетке графита соответствует линия (110), интенсивность которой для аморфного углерода очень мала, а значит, велика погрешность вычислений. Поэтому величины L_a , вычисленные по данным КР-спектроскопии, не сопоставимы с данными РСА. Тем более, что применение понятия «кристаллит» для аморфного углерода не корректно. Результаты расчетов размеров кластеров L_a для угля марки Д, а также для углей других марок приведены в табл. 3.

Из представленной таблицы видно, что размеры L_a в углях средней стадии метаморфизма практически не меняются и находятся в пределах 50–60 Å, для углей марок А и СА они составляют $\sim 45 \text{ Å}$, в то время как для марки Д размер L_a наибольший ($\sim 110 \text{ Å}$), что хорошо коррелирует с выводами работ [28,40] по малоугловому рассеянию. Данные табл. 3 также указывают на то, что с ростом степени метаморфизма углей хотя и происходит уменьшение «ширины» графитоподобного кластера, однако при этом согласно дифрактограммам, приведенным в [28], увеличивается его размер в другом направлении.

Из работы [42] известно, что изменение интенсивности D -полосы может быть связано не только с деформацией ароматических колец (что увеличивает значение I_D/I_G), но и с наличием сопряженных цепочек (что, наоборот, значение I_D/I_G уменьшает). Если при этом цепочки образуют сопряженную полимерную систему (т.е. укладываются с определенной периодичностью), то КР-спектры будут характеризоваться достаточно большой степенью упорядочения. Следовательно, изменение ширины D - и G -полос и рост величины I_D/I_G с ростом степени метаморфизма углей связано с одновременным протеканием двух процессов: нарушений в полимерной матрице и роста степени упорядочения в самом графитоподобном кластере.

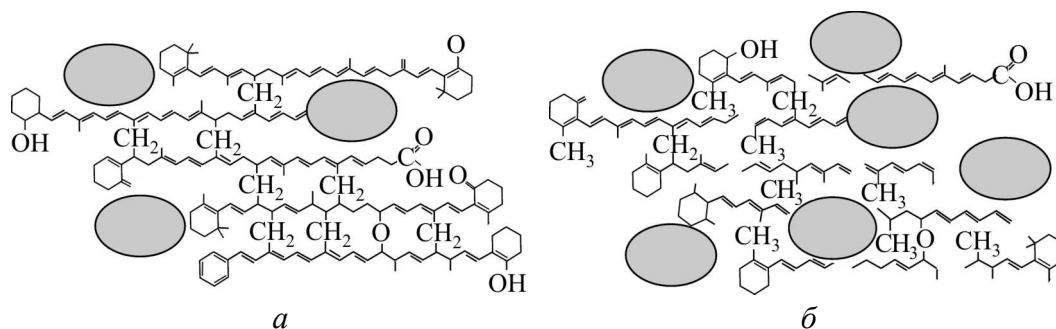


Рис. 6. Угольная структура углей марок Д (*a*) и Ж (*б*); – графитоподобные структуры

Таким образом, анализируя данные КР-спектроскопии и сопоставляя их с данными методов РСА и ЯМР, схематическую модель угольной структуры для углей марки Д (начало ряда каменных углей) и ее изменения при переходе к спекающимся углям средней стадии метаморфизма можно представить в виде, изображенном на рис. 6.

Наша модель предполагает, что структура угля марки Д представляет собой упорядоченную полимерную матрицу, включающую в себя хаотично расположенные графитоподобные кластеры (рис. 6,*a*). В структуре остальных углей, уже начиная с марки Г (рис. 6,*б*), преобразование угольной структуры идет за счет нарушения периодичности сопряженных фрагментов полимерной матрицы, связывающей графитоподобные кластеры. При этом происходит перестройка и в самих графитоподобных кластерах, сопровождающаяся их взаимной переориентацией и образованием областей упорядочения со структурой идеального графита, размер которых меньше исходного размера графитоподобного кластера.

Рост интенсивностей *D*-полос в КР-спектрах антрацитов и суперантрацитов указывает на уменьшение размеров областей упорядочения, т.е. угольное вещество аморфно даже в суперантрацитах. Как видно из табл. 3, размер графитоподобных кластеров в углях марок А и СА наименьший в ряду метаморфизма и сопоставим с размером кластеров пекового кокса. И хотя данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об увеличении степени упорядоченности графитоподобных кластеров в углях марок А и СА, данные КР-спектроскопии позволяют предположить существование искажений на периферии решеток графитоподобных кластеров, что и вызывает возрастание интенсивности *D*-полосы.

Выводы

Результаты исследований ЯМР и КР-спектроскопии показывают, что углеводородную матрицу в углях марки Д можно представить в виде полимера, состоящего из сопряженных цепочек, обладающих периодичностью. Преобладание групп $-\text{CH}_2-$ над группами $-\text{CH}_3$ дает возможность предположить, что сопряженные цепочки связаны между собой через $-\text{CH}_2-$ группы, хотя возможны соединения через кислород, серу. Это дает основание считать структуру угля марки Д наиболее близкой к структуре классических

полимеров, что объясняет большие, чем в углях средней стадии метаморфизма, плотность, прочность, пластичность, характерные для этих углей.

Хотя уголь марки Г по спектрам ЯМР более похож на уголь марки Д, в его КР-спектрах отмечено значительное возрастание беспорядка (соотношение I_D/I_G увеличивается в два раза). Это свидетельствует о нарушении упорядоченности, присущей структуре марки Д за счет нарушения в полимерной сопряженной системе. Отмеченная особенность делает структуру угля марки Г более близкой к структуре угля марки Ж.

Структура углей остальных марок, начиная с Ж, характеризуется равенством или даже преобладанием $-\text{CH}_3$ групп в сравнении с группами $-\text{CH}_2-$ и атомами четвертичного углерода, что возможно за счет нарушения упорядоченности полисопряженных цепочек и длины вплоть до полного исчезновения цепочек в антрацитах.

1. P.R. Solomon, Am. Chem. Soc. Symp., Washington (US), Ser. 169, 61 (1981).
2. J.W. Larsen, J. Covach, Organic chemistry of coal. ACS Symposium, New-York (US), Ser. 71, 36 (1978).
3. C.L. Spiro, Fuel **60**, 1121 (1981).
4. N.C. Deno, K.W. Curry, B.A. Greigger, A.D. Jones et al., Fuel **60**, 210 (1981).
5. C. Mahadevan, Quart. J. Geol. Min. Met. Soc. Ind. **7**, 1 (1935).
6. P.H. Given, Fuel **39**, 147 (1960).
7. L.A. Heregy, Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. **25**, 38 (1980).
8. D.W. van Krevelen, Coal – Typology, Chemistry, Physics, Constitution, Elsevier, Amsterdam (1961).
9. P.B. Hirsch, Proc. Roy. Soc. London **226**, 143 (1954).
10. P.B. Hirsch, in: Proc. Res. Conf. on Science in Use of Coal, Sheffield (1958), p. 29.
11. Л.К. Лазаров, Г.К. Ангелова, Структура и реакции углей, Изд-во Болгарской АН, София (1990).
12. В.И. Касаточкин, ДАН СССР. Физическая химия **86**, 759 (1952).
13. В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев, Надмолекулярная организация, структура и свойства угля, Наукова думка, Киев (1988).
14. L.E. Alexander, E.C. Sommer, J. Phys. Chem. **60**, 1646 (1956).
15. Y.N. Shinn, Fuel **63**, 1187 (1984).
16. F. Derbishire, A. Marzec, H.R. Schulten, M.A. Wilson et al., Fuel **68**, 1091 (1989).
17. H. Girgoriew, J. Appl. Cryst. **21**, 102 (1988).
18. J.L. Boulmier, A. Oberlin, J.N. Rouzaud, M. Villey, Scanning electron microscopy, S.E.M. Inc., AMF O'Hare, Chicago (1982), p. 1523–1538.
19. J.N. Rouzaud, A. Oberlin, Advanced methodologies in coal characterization, Elsevier, Amsterdam (1990).
20. H. Shi, J.N. Reimers, J.R. Dahn, J. Appl. Cryst. **26**, 827 (1993).
21. L. Lu, C.K. Sahajawalla, D. Harris, Carbon **39**, 1821 (2001).
22. B. Feng, S.K. Bhatia, J.C. Barry, Carbon **40**, 481 (2002).
23. B. Feng, S.K. Bhatia, J.C. Barry, Fuel **17**, 744 (2003).
24. T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D.G. McCulloch, Carbon **4**, 2457 (2004).
25. D. Prinz, W. Pyckhout-Hintzenb, R. Littkea, Fuel **38**, 547 (2004).

26. *Sudip Maity, Pinaki Mukherjee*, Current Science **91**, 340 (2006).
27. *Н.Д. Русьянова*, Углекислоты, Наука, Москва (2003).
28. *А.Д. Алексеев, Г.М. Зелинская, А.Г. Ильинский, И.Г. Кабан, Ю.В. Лепеева, Г.С. Могильный, Е.В. Ульянова, А.П. Шпак*, ФТВД **18**, № 3, 35 (2008).
29. *G.E. Maciel, V.J. Bartuska, F.P. Miknis*, Fuel **58**, 391 (1979).
30. *F.P. Miknis, M. Sullivan, V.J. Bartuska, G.E. Maciel*, Org. Geochem. **3**, 19 (1981).
31. *F.P. Miknis*, Magn. Reson. Rev. **7**, 87 (1982).
32. *R.H. Nowman, M.N. Sim, J.H. Johnston, J.D. Collen*, Fuel **67**, 420 (1982).
33. *Y. Ohtsuka, T. Nozawa, Y. Tomita, M. Hatano*, Fuel **83**, 1363 (1984).
34. *А.Д. Алексеев, Н.Н. Сереброва, Е.В. Ульянова, В.Я. Прошко*, ДАН УССР. Сер. Б № 3, 3 (1987).
35. *R.H. Newman, M.N. Sim, J.H. Johnston, J.D. Collen*, Fuel **67**, 420 (1988).
36. *P. Pa'nek, G. Scheler, J. Neiser*, Fuel **69**, 813 (1990).
37. *J. Newman, L.C. Price, J.H. Johnston*, in: Proc. of New Zealand Oil Explor. Conf. (1994), p. 370.
38. *P. Straka, J. Brus, J. Endrysova*, Chem. Pap. **56**, 182 (2002).
39. *R.P. Suggete, W.W. Dickinson*, Coal Geology **57**, 1 (2004).
40. *Г.С. Могильный, А.П. Скоблик, О.Н. Разумов, Е.В. Ульянова, В.Г. Гаврилюк*, Металлофиз. новейшие технол. **31**, 815 (2009).
41. *С.С. Букалов, Л.А. Михалицын, Я.В. Зубавичус и др.*, РХЖ **50**, № 1, 83 (2006).
42. *J. Robertson*, Mater. Sci. Eng. **R37**, 129 (2002).
43. *Nikolas Larouche, Barry L. Stansfield*, Carbon **48**, 620 (2010).
44. *M. Petraki, A. Proyer, E. Mposkos et al.*, Earth Planet. Sci. Lett. **241**, 672 (2006).
45. *B. Wopenka, J. Pasteris*, Amer. Mineral. **78**, 533 (1993).
46. *R.M. Bustin, J.V. Ross, J.-N. Rouzaud*, Coal Geology **28**, 1 (1995).
47. *B. Valentin, A. Guedes, A.C. Prieto, M.J. Lemos de Sousa*, Edição Especial. № 1, 318 (2004).

А.Д. Алексеев, К.В. Ульянова, В.В. Трачевський, Л.І. Іващук, С.В. Зиміна

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЯННЯ ТА ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕНЕЗИСУ СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ

Методами комбінаційного розсіяння (КР) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ^{13}C в матрицях ряду зразків вугілля (від бурого до антрацита) ідентифіковані три-, дво- та одновимірні полімерні компоненти. Описано особливості структурно-функціональних перетворень вуглеводневих композицій, вияв яких спряжений зі зростанням ступеня метаморфізму. Особливої уваги заслуговують дані, що дозволяють, зважаючи на співвідношення фрагментів $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$ та $-\text{CH}_3$, пояснити еволюцію реакційної здатності вугілля. Встановлено, що розмір впорядчених кластерів у структурі антрацитів і суперантрацитів найменший в генетичному ряду вугілля.

Ключові слова: ядерний магнітний резонанс на ^{13}C , спектроскопія комбінаційного розсіяння, наноструктура викопного вугілля, sp^2 -, sp^3 -гібридизація атомних орбіталей

A.D. Alexeev, E.V. Ulyanova, V.V. Trachevsky, L.I. Ivaschuk, S.V. Zymina

APPLICATION OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND RAMAN SCATTERING METHODS FOR STUDYING GENESIS OF NATURAL CARBON NANOMATERIALS STRUCTURE

By using Raman and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy, the three-, two- and one-dimensional polymeric components in the matrices of series of coals (from brown to anthracite) were identified. The peculiarities of structure functional transformation of hydrocarbon composition associated with the increase of metamorphism were described. Special attention is devoted to the data that allow to explain the evolution of coal reactivity based on the ratio of fragments containing $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$ and $-\text{CH}_3$ groups. It was established that the size of ordered clusters in the structure of anthracite and superanthracite, containing the maximum quantity of carbon, is the lowest in the genetic rank of coals.

Keywords: ^{13}C nuclear magnetic resonance, Raman spectroscopy, nanostructure of fossil coals, sp^2 -, sp^3 - hybridization of atomic orbitals

Fig. 1. CP MAS ^{13}C NMR spectra of coals of varying ranks: 1 – B, 2 – D, 3 – G, 4 – Zh, 5 – A

Fig. 2. MAS (1) and CPMAS (2) ^{13}C NMR spectra of coals of varying ranks: a – G, б – Zh

Fig. 3. CP MAS ^{13}C NMR spectra of coals of varying ranks: 1 – B, 2 – D, 3 – G

Fig. 4. Diagram of sp^2 - sp^3 -carbon ratio: □ – sp^2/sp^3 , ■ – CH_2/CH_3

Fig. 5. Raman spectra of coals of varying ranks: a – D («Trudovskaya» mine), б – Zh («Skochinskogo» mine), в – A («2-2 bis» mine), г – superanthracite («Progress» mine)

Fig. 6. Structure of coals of D rank (a) and Zh rank (б); ○ – graphite-like structure

-PACS: 62.20.Dc, 76.60.-k

Н.А. Калугина

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИИ И ФИЛЬТРАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ИСТЕЧЕНИЯ МЕТАНА ИЗ УГОЛЬНОГО МАССИВА

Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: kalugina_n_a@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 29 апреля 2010 года

Исследуется внутренняя газодинамика метана в макроскопическом угольном массиве. Рассматривается кинетика массопереноса метана внутри угля в рамках модели, учитывающей наложение двух физически различных процессов: диффузии в твердом растворе и фильтрации через систему каналов, пор и трещин.

Ключевые слова: метан, угольный массив, фильтрация, диффузия

Введение

Изучение явления выделения метана из угольных пластов является актуальной задачей, решение которой позволит разрабатывать необходимые меры для предупреждения выбросов и образования взрывоопасных концентраций метана в горных выработках. Высвобождение метана при ведении горных работ на угольных шахтах зависит от множества природных и техногенных факторов: количества газа в пласте, распределения его между различными фазовыми состояниями, пористости (открытой и закрытой), газопроницаемости пласта и др. [1].

Физическая модель структуры угольного вещества и процесса выхода метана из него детально рассмотрена в [2]. Согласно этой модели вся масса угля разбита соединяющимися между собой и с внешней средой трещинами и макропорами (открытая пористость, ее объем называется фильтрационным) на отдельные структурные элементы – блоки. Эти блоки содержат поры различных размеров и конфигураций (закрытая пористость), не связанных транспортными каналами с фильтрационным объемом. Наличие открытых пор позволяет различным жидкостям и газам за счет фильтрации проникать внутрь угольного вещества и достаточно быстро покидать его. Поступление молекул метана в закрытые поры и выход из них в фильтрационный объем осуществляется путем твердотельной диффузии, что обуславливает достаточную продолжительность этого процесса. В данной работе проанализиру-

ем механизм истечения метана из угля в условиях совместного протекания двух физических явлений – фильтрации и диффузии.

Зависимость между плотностью метана в фильтрационном объеме и его концентрацией в твердом растворе

Рассмотрим макроскопический угольный массив. Это может быть пласт или кусок угля, отторгнутый от пласта. Ясно, что при таком отторжении термодинамическое равновесие нарушается и газ из фильтрационного объема за счет разности пластового и внешнего давлений устремляется наружу, в не занятый углем объем. Давление газа внутри угольного массива снижается, благодаря чему стартует процесс диффузии метана, содержащегося в блоках, в фильтрационный объем. Происходит фильтрация газа с одновременной подпиткой фильтрационного объема метаном, растворенным в блоках и находящимся в закрытых порах. Иными словами, блоки (микроблоки) играют роль источников метана, распределенных по всему объему угля. В угле процессы фильтрации, описываемые уравнением Дарси, взаимосвязаны и взаимосвязаны с процессами диффузии метана в блоках. Установим конкретный вид этой связи, предложенной в работах [2,3].

Запишем уравнение диффузии применительно к блоку сферической формы радиуса R :

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left[\frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right], \quad (1)$$

где c – концентрация метана в твердом растворе, r – расстояние от данного места до центра сферы, D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии [см., напр., 4]. При $r = 0$ концентрация газа должна быть конечной. Физическое содержание задачи определяется граничным условием на поверхности раздела блока с фильтрационным объемом, т.е. при $r = R$.

Сделаем предположение, что время встраивания молекулы метана в поверхность блока много меньше времени ее перемещения изнутри блока к его поверхности. В таком случае, несмотря на отсутствие глобального равновесия, на границе блока устанавливается в каждый момент времени локальное равновесие по отношению к обмену молекулами метана между блоком и фильтрационным объемом. Это равновесие выражается «локальным» законом Генри, когда концентрация и плотность берутся на границе раздела, т.е.

$$c(R,t) = \nu \rho(t), \quad (2)$$

где $\rho(t)$ – плотность метана в фильтрационном объеме в месте нахождения блока, ν – растворимость метана в угле [4]. Мы предполагаем, что ρ медленно меняется на расстояниях порядка R , в отличие от концентрации $c(r, t)$.

Введем в рассмотрение среднюю концентрацию $c(t)$ метана в твердом растворе блока:

$$c(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 c(r, t) dr. \quad (3)$$

Изменение средней концентрации со временем находим путем применения процедуры усреднения (3) к уравнению (1):

$$\frac{dc(t)}{dt} = D_{\text{eff}} \frac{3}{R} \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \bigg|_{r=R}. \quad (4)$$

Через соотношения (2) и (4) осуществляется «связка» задачи диффузии с задачей фильтрации.

Начальное условие к нашей задаче состоит в задании концентрации метана в момент времени, принимаемый за начальный. Будем считать, что в начальный момент метан равномерно распределен по блоку:

$$c(r, 0) = c_0 = v\rho_0. \quad (5)$$

В нашей задаче желательно выбрать R в качестве единицы измерения расстояний, а

$$t_d = \frac{R^2}{D_{\text{eff}}} \quad (6)$$

– в качестве единицы измерения времени, и t_d вполне естественно назвать характерным временем диффузии.

Технически удобно решать сформулированную задачу методом преобразования Лапласа по времени интересующих нас величин:

$$c(p) = \int_0^\infty c(t) e^{-pt} dt, \quad \rho(p) = \int_0^\infty \rho(t) e^{-pt} dt, \quad (7)$$

где t – безразмерное время, выраженное в единицах t_d .

Опуская промежуточные преобразования, приходим к очень важному соотношению между лапласовскими образами средней концентрации и плотности метана:

$$\frac{c_0}{p} - c(p) = F(p) \left(\frac{c_0}{p} - v\rho(p) \right), \quad F(p) = \frac{3}{\sqrt{p}} \left(\text{cth} \sqrt{p} - \frac{1}{\sqrt{p}} \right). \quad (8)$$

Применяя для равенства (8) обратное преобразование Лапласа, получаем связь между $c(t)$ и $\rho(t)$ в виде свертки двух функций

$$c_0 - c(t) = \int_0^t F(t-\tau) [c_0 - v\rho(\tau)] d\tau, \quad (9)$$

где

$$F(t) = 6 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\pi^2 n^2 t} \quad (10)$$

– обратное преобразование Лапласа $F(p)$ из (8). Поскольку размер блока много меньше размеров массива (куска угля), при огрубленном описании фильтрации газа из массива можно оперировать с физически бесконечно малыми объемами, включающими, однако, много блоков. При этом можно считать, что соотношение (9) выполняется для каждой «точки» массива x .

Из (9) видно, что концентрация метана в блоках в момент t определяется его плотностью в фильтрационном объеме во все предшествующие моменты: $\tau < t$. Формула (9) выражает количественно в относительно простой форме взаимное влияние диффузии и фильтрации. Ведущим является процесс фильтрации, а за счет диффузии происходит подпитка, пополнение фильтрационного объема.

На основании уравнений (9) и (10) можно сделать определенные качественные заключения относительно массопереноса метана в угле.

С этой целью рассмотрим подробнее функцию $F(t)$. При $t \ll 1/\pi^2$ $F(t) \approx 3/\sqrt{\pi t}$, а при $t \gg 1/\pi^2$ эта функция экспоненциально мала: $F \approx 6e^{-\pi^2 t}$. Рассмотрим соотношение (9) при малых временах. В этом случае

$$c_0 - c(t) \approx \frac{3}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{c_0 - v\rho(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \frac{3v}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{\rho_0 - \rho(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau. \quad (11)$$

Известно, что в задачах фильтрации выход газа на малых временах пропорционален \sqrt{t} , соответственно скорость истечения пропорциональна $1/\sqrt{t}$, т.е. $\rho_0 - \rho(\tau) \approx \rho_0 \sqrt{\tau}$. Тогда из (11) следует, что

$$c_0 - c(t) \approx \frac{3v\rho_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{\sqrt{\tau}}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \frac{3\sqrt{\pi}}{2} v\rho_0 t, \quad (12)$$

т.е. метан из блоков выходит пропорционально t , скорость его выхода постоянна и конечна, в то время как метан из фильтрационного объема выходит гораздо быстрее. Это дает основание подразделять метан на «быстрый», выходящий из фильтрационного объема, и «медленный», находящийся в блоках угля.

Рассмотрим теперь соотношение (10) на временах $t \gg 1/\pi^2$. Функция F при больших значениях своего аргумента является чрезвычайно «острой» – она весьма велика при малых значениях своего аргумента и экспоненциально мала вне этого узкого интервала. Поэтому согласно второй теореме о среднем

$$\int_0^t F(t-\tau)[c_0 - v\rho(t)] d\tau \approx [c_0 - v\rho(t)] \int_0^t F(t-\tau) d\tau = [c_0 - v\rho(t)] \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - e^{-\pi^2 n^2 t}}{n^2}.$$

Поскольку $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$, с экспоненциальной точностью на больших временах

$$c(t) = v\rho(t), \quad (13)$$

т.е. закон Генри выполняется во всех точках угольного массива. Это означает, что на больших временах диффузия и фильтрация происходят синфазно – количество метана, поступающего из блоков в фильтрационный объем, равно количеству метана, выходящего вовне.

Закономерности выхода метана из угольного пласта

В отбитом угле можно выделить характерный размер L основной фракции. От этого размера, как хорошо известно [3], сильно зависят параметры внутренней газодинамики метана. В массиве же меняется постановка задачи: здесь речь идет не о полном количестве выходящего метана, а о плотности его потока с единицы площади обнаженной поверхности угля.

С этой целью рассмотрим соотношения, определяющие скорость выхода метана из шара радиуса L в открытое пространство:

$$\rho_0 - \rho(t) = \frac{\rho_0}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{F(y)e^{pt}}{p} dp, \quad (14)$$

$$c_0 - c(t) = \frac{c_0}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{F(y)F(z)e^{pt}}{p} dp. \quad (15)$$

Имитируя ситуацию с метаном в пласте, совершим переход к пределу больших (в пределе бесконечных) L .

Общее количество метана, вышедшее из единицы объема шара, составляет

$$q = \gamma_0(\rho_0 - \rho(t)) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) (c_0 - c(t)). \quad (16)$$

Учтем теперь, что при $L \rightarrow \infty$

$$F(y) \approx \frac{3}{a \sqrt{\left[\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) F(z) \right] p}}, \quad (17)$$

поскольку a пропорционально L . Тогда

$$q = \frac{3\rho_0}{2\pi i a} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\sqrt{\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) F(\sqrt{p})}}{p^{3/2}} \exp(pt) dp. \quad (18)$$

Если помножим q на объем шара $\frac{4}{3}\pi L^3$, то получим общее количество метана, вышедшее к моменту t (время – в безразмерных единицах) из шара. Из (18) и определения a видно, что это количество пропорционально L^2 , т.е. площади поверхности шара. Разделив результат на $4\pi L^2$, получим количест-

во метана, вышедшее к моменту t через единичную площадь обнаженной поверхности:

$$\frac{q}{4\pi L^2} = \frac{\rho_0 R}{2\pi i} \sqrt{\frac{D_f}{D_{\text{eff}}}} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\sqrt{\gamma_0 + v(1-\gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v}\right) F(\sqrt{p})}}{p^{3/2}} \exp(pt) dp. \quad (19)$$

Если теперь возьмем производную по времени (размерному) от обеих частей (19), то придем к сравнительно простому выражению для плотности потока метана:

$$j(t) = \frac{\rho_0}{2\pi i} \sqrt{\frac{D_f}{t_d}} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\sqrt{\gamma_0 + v(1-\gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v}\right) F(\sqrt{p})}}{p^{1/2}} \exp(pt) dp. \quad (20)$$

Последняя формула допускает простые асимптотические оценки малых ($t \ll 1$) и больших ($t \gg 1$) времен. При малых временах основной вклад в интеграл (20) дают большие p , когда $F(\sqrt{p})$ мала и ею можно пренебречь. Тогда интеграл легко вычисляется и дает (в размерном времени)

$$j(t) \approx \rho_0 \sqrt{\frac{D_f}{\pi}} \sqrt{\frac{\gamma_0}{t}}, \quad t \ll t_d = \frac{R^2}{D_{\text{eff}}}. \quad (21)$$

В обратном предельном случае основной вклад в интеграл вносят малые p , когда $F(\sqrt{p}) \approx 1$. Поток в этом случае по-прежнему обратно пропорционален \sqrt{t} , но с другим коэффициентом:

$$j(t) \approx \rho_0 \sqrt{\gamma_0 + v(1-\gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v}\right)} \sqrt{\frac{D_f}{\pi t}}. \quad (22)$$

Более подробное исследование интеграла (20) показывает, что интервал времен $t \ll t_d$ распадается на два интервала: $t \ll \frac{\gamma_0^2}{9\gamma_1^2} t_d$ и $\frac{\gamma_0^2}{9\gamma_1^2} t_d \ll t \ll t_d$, где

$$\gamma_1 \equiv v(1-\gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v}\right). \quad (23)$$

На первом из них «работает» формула (21), а на втором – формула

$$j(t) \approx \frac{2\sqrt{2}b\rho_0}{\pi} \sqrt{D_f} \frac{\sqrt{3\gamma_1}}{t_d^{1/4} t^{1/4}}, \quad (24)$$

где b – численная константа порядка единицы, $b = \int_0^\infty e^{-x^4} dx$. Как правило,

$\gamma_1 \approx \gamma$, т.е. γ_1 представляет собой закрытую пористость.

Можно проверить, что формула (24) хорошо «сшивается» с формулой (21) при $t < t_d \frac{\gamma_0^2}{9\gamma_1^2}$ и с формулой (22) при $t \sim t_d$. Так как закрытая пористость примерно в 4–5 раз больше открытой (типичные значения: $\gamma_0 = 0.005$, $\gamma = 0.2$), то $\frac{\gamma_0^2}{9\gamma_1^2} \approx \frac{1}{200}$, т.е. время окончания «работы» формулы (21) в 200 раз меньше t_d .

Итак, выход метана из большого массива угля происходит в три этапа. На первом из них, длящемся весьма недолго (порядка $10^{-2}t_d$), плотность потока метана убывает по закону обратного корня. На данном этапе из массива выходит в основном метан, содержащийся в фильтрационном объеме. На втором этапе плотность потока, хотя и убывает со временем, но гораздо слабее, по закону $t^{-1/4}$. Это объясняется тем, что одновременно происходят фильтрация и диффузия. Этап длится до времени $t \sim t_d$. На третьем этапе, который происходит чрезвычайно долго ($t \gg t_d$), плотность потока опять убывает по корневому закону, но медленнее, чем на первом этапе, поскольку теперь газ выходит из блоков через фильтрационный объем.

Наглядное представление о процессе выхода метана из угольного массива дает график функции $N(t) = \int_0^t j(t) dt$ (рис. 1), которая представляет собой количество метана, выделившееся за время t , отсчитываемое с момента обнажения массива, с единицы площади обнаженной поверхности угля.

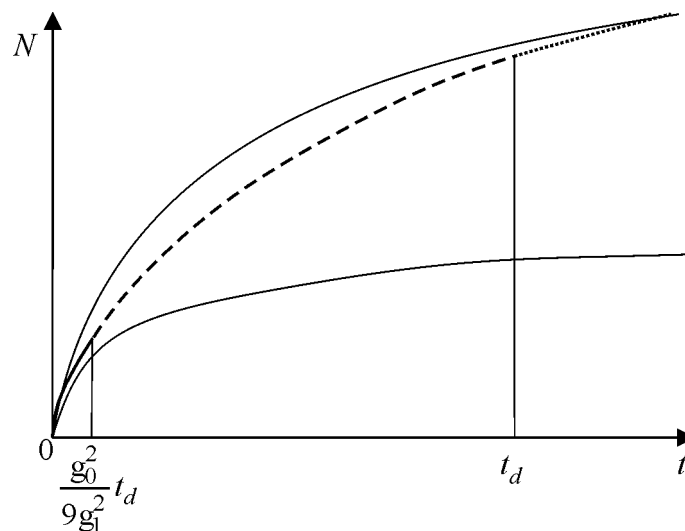


Рис. Зависимость количества метана, вышедшего с единицы площади массива, от времени: — — — — — $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \rho_0 \sqrt{D_f \gamma_0 t}$, - - - - - $\frac{8\sqrt{2}b}{3\pi} \rho_0 \frac{\sqrt{D_f 3\gamma}}{t_d^{1/4}} t^{3/4}$, — $\frac{2\rho_0}{\pi} \sqrt{D_f (\gamma_0 + \gamma_1)} \sqrt{t}$

Формально процесс выхода метана из массива продолжается до бесконечности. На самом деле массив ограничен, и поэтому метан выходит за конечное, хотя и очень большое время. Далее приведем некоторые численные оценки.

Допустим, размер микроблоков угля $R \sim 10^{-6}$ м, $D_{\text{eff}} \sim 10^{-15}$ м²/с, диффузионное время $t_d = R^2/D_{\text{eff}} \sim 10^3$ с ~ 20 min. Коэффициент фильтрации согласно нашим оценкам [2] составляет $2.5 \cdot 10^{-6}$ м²/с, т.е. на девять порядков больше коэффициента диффузии; при давлении газа 30 atm можно считать $\rho_0 = 30$ м³/м³. Имеет смысл рассчитать, сколько кубометров метана выйдет с 1 м² поверхности к моменту t_d . Оказывается, что $N(t_d) \sim 1$ м³ с 1 м² поверхности. В два раза большее количество метана выйдет к моменту $t = 4t_d$. В нашем примере это означает, что за 80 min выйдет 2 м³ метана с каждого квадратного метра обнаженной поверхности.

Для практических расчетов с хорошей точностью подходит элементарная формула (22). Фигурирующий в (22) коэффициент фильтрации D_f можно определить из экспериментальных данных по начальной скорости газовыделения и, кроме того, можно его оценить расчетным путем, как было показано ранее; величина γ_e – это, по существу, полная пористость угля.

В теоретических расчетах ρ_0 выражается в количестве молекул метана на кубический метр угля (1/м³); для перехода к практическим единицам измерения следует вместо ρ_0 писать P/P_a , где P – пластовое давление метана, P_a – атмосферное давление; тогда плотность потока будет выражаться в кубометрах газа, выделяющегося с квадратного метра обнаженной площади за секунду (м³/м²·с). Что касается пластового давления, то его надежная оценка может быть получена по данным десорбометрии метана из штыба.

Влияние скорости подвигания забоя на скорость газовыделения из пласта

Особый интерес представляет вопрос о влиянии темпа работы добычного оборудования на скорость газовыделения из угольного пласта. Чтобы решить этот вопрос, укажем, прежде всего, что при выходе метана перед грудью забоя образуется обедненная метаном зона. Фронт x этой зоны, т.е. условная граница, отделяющая «истощенную» зону от исходного газонасыщенного пласта, движется вглубь по простиранию пласта по закону $x \sim \sqrt{D_f t}$ (где t – время, отсчитываемое от момента обнажения пласта, x – расстояние от обнаженной поверхности до фронта). Если быть более точным, то следует учесть, что с уменьшением пористости γ_e истощение происходит быстрее, а именно:

$$x = \sqrt{\frac{D_f t}{\pi \gamma_e}}. \quad (25)$$

При работе добычного оборудования грудь забоя движется внутрь пласта со скоростью u_m , так что закон движения линейный: $y = u_m t$. С течением

времени грудь забоя «догонит» фронт «истощения». Это произойдет за время t_m , определяемое из равенства $x = y$. Таким способом находим

$$t_m = \frac{D_f}{\pi \gamma_e u_m^2}. \quad (26)$$

Численная оценка для $D_f = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, $\gamma_e = 0.3$ и $u_m = 4 \text{ м/д}$ дает для t_m величину порядка нескольких часов.

Можно показать, что плотность потока метана с учетом работы добычного оборудования определяется следующей интерполяционной формулой:

$$j(t) = \rho_0 \sqrt{\frac{\gamma_e D_f}{\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{t}} + \frac{1}{\sqrt{t_m}} \right). \quad (27)$$

При $t < t_m$ добыча угля практически не влияет на скорость газовыделения из пласта; если же $t > t_m$, то газовый поток не убывает, а стабилизируется на уровне

$$j = \rho_0 \gamma_e u_m. \quad (28)$$

Иными словами, на временах $t > t_m$ добыча угля сильно увеличивает газоотдачу из пласта. В связи с этим время t_m можно назвать максимальным временем безопасной непрерывной добычи угля. Не следует, конечно, забывать, что газоотдача идет не только из пласта, но также и из отбитого угля.

Из (28) видно, что при большом коэффициенте фильтрации, т.е. для рыхлого угля, время t_m становится большим, поэтому добыча угля даже с большой скоростью подвигания забоя (более 10 м/д) реально не скажется на газоотдаче из пласта.

Выводы

1. В явном виде установлена связь между концентрацией метана в блоках угольного вещества и концентрацией метана в поровом пространстве.
2. Показано, что на временах, значительно превышающих время диффузии, скорость выхода метана из угля совпадает со скоростью его поступления в поровое пространство из блоков.
3. Доказано, что выход метана из массива угля происходит в три этапа. Указаны длительности каждого из этих этапов в зависимости от структуры и физических параметров угля.
4. Найдено максимальное время непрерывной работы добычного оборудования, при котором выполняются безопасные условия труда.

1. *Е.Л. Звягильский, Б.В. Бокий, В.В. Назимко*, Исследование процесса перераспределения метана вокруг движущегося очистного забоя, Норд-Пресс, Донецк (2005).
2. *А.Д. Алексеев, Э.П. Фельдман, Т.А. Василенко, А.Н. Молчанов, Н.А. Калугина*, ФТВД **14**, № 3, 107 (2004).
3. *Э.П. Фельдман, Т.А. Василенко, Н.А. Калугина*, ФТВД **16**, № 2, 92 (2006).
4. *A.D. Alexeev, E.P. Feldman, T.A. Vasilenko*, Fuel **79**, 939 (2000).

Н.О. Калугіна

ВЗАЄМНИЙ ВПЛИВ ДИФУЗІЇ І ФІЛЬТРАЦІЇ В ПРОЦЕСІ ВИТІКАННЯ МЕТАНУ З ВУГІЛЬНОГО МАСИВУ

Досліджується внутрішня газодинаміка метану в макроскопічному вугільному масиві. Розглядається кінетика масопереносу метану усередині вугілля в рамках моделі, що враховує накладення двох фізично різних процесів: дифузії в твердому розчині і фільтрації через систему каналів, пор і тріщин.

Ключові слова: метан, вугільний масив, фільтрація, дифузія

N.A. Kalugina

MUTUAL EFFECT OF DIFFUSION AND FILTERING DURING METHANE EMANATION FROM COAL MASS

The internal gas dynamics of methane in a macroscopic coal massif is explored. The kinetics of methane mass transfer within coal in the model, taking into account the interplay of two physically different processes: diffusion in the solid solution and filtering through a system of channels, pores and cracks is considered.

Keywords: methane, coal massif, filtering, diffusion

Fig. Time dependence of amount of methane emanating from unit of area of coal massif:

$$\text{---} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \rho_0 \sqrt{D_f \gamma_0 t}, \text{ - - - - - } \frac{8\sqrt{2}b}{3\pi} \rho_0 \frac{\sqrt{D_f 3\gamma}}{t_d^{1/4}} t^{3/4}, \text{ } - \frac{2\rho_0}{\pi} \sqrt{D_f (\gamma_0 + \gamma_1)} \sqrt{t}$$

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов,
Г.А. Троицкий, А.В. Дончук

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ: ПОДВИЖНОСТЬ МЕТАНА В УГЛЯХ

Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 30 июня 2010 года

Обсуждаются результаты исследований зависимости скорости эмиссии метана из ископаемых углей, насыщенных газом при 10 МПа, от температуры в интервале 262–363 К. Использовались гравиметрический и ЯМР-методы. Из аррениусовых зависимостей получены энергии активации диффузии, которые указывают на определяющую роль десорбции с поверхности пор в контроле скорости эмиссии метана из углей средней стадии метаморфизма. Для антрацита энергия активации $E \approx 40\text{--}50 \text{ kJ/mol}$, что соответствует энергии связи молекул метана, растворенных в твердой матрице угольного вещества.

Ключевые слова: ЯМР, ископаемый уголь, пористость, диффузия, сорбция, фазовое состояние, энергия активации

Содержание метана в ископаемых углях обусловлено многими факторами: сорбционной способностью поверхности пор, температурой и давлением газа в угольном пласте. В зависимости от этих факторов метан распределяется в объеме пор в нескольких состояниях: 1) свободном, когда молекулы имеют наибольшую подвижность и наибольшее количество степеней свободы; 2) адсорбированном на поверхности пор, когда ограничена трансляционная подвижность или возможна только вращательная подвижность; 3) сорбированном (растворенном) в объеме молекулярной структуры матрицы углей, где все молекулы испытывают действие пристеночного потенциала [1,2]. Скорость эмиссии метана из пористой среды зависит от содержания всех возможных его состояний: газ из крупных пор и трещин удаляется в течение нескольких секунд; газ, адсорбированный на стенках пор, выходит из объема пор в течение нескольких часов; сорбированный метан может сохраняться в угле более длительное время. Соотношение содержания указанных состояний определяется прежде всего тем, насколько развита система пор, а также распределением пор по размерам и полной удельной поверхностью порового пространства.

Сорбционный и гравиметрический методы позволяют выяснить, какая составляющая метана определяет процесс переноса в объеме пор и время эмиссии. По кривым десорбции, полученным при различных температурах, можно вычислить эффективный коэффициент диффузии D_{eff} и энергию активации, если процесс термоактивирован. Этот метод неприменим для фильтрационных явлений, в которых скорость потери массы пропорциональна корню квадратному из температуры. Важным является проведение температурных измерений процесса эмиссии одновременно для нескольких частей одной и той же фракции насыщенного метаном угля.

Поэтому цель настоящего исследования – определение параметров десорбции метана из некоторых марок углей при наборе температур, что дает возможность определить энергию активации процесса десорбции и сделать заключение о механизме переноса в объеме твердой матрицы ископаемых углей. При температурах выше комнатной в экспериментах использовали автоматизированный влагомер ADS200 с регистрацией массы через 20 с. Низкотемпературные исследования проводили с помощью стационарного и спектрометра спин-эхо с резонансной частотой $f \approx 20$ МГц ядерных спинов атома водорода ^1H . Более детально методика измерений изложена в работах [3,4].

Рассмотрим сначала результаты измерений коэффициента диффузии при температурах, отличных от низких. Для объемного коэффициента диффузии метана получены его значения при различных температурах.

Коэффициенты диффузии можно измерять на основе десорбции флюида из угольных образцов при различных температурах (транспортный коэффициент диффузии) и из измерений методом спин-эхо на импульсном ЯМР-спектрометре (коэффициент самодиффузии).

Связь между коэффициентом самодиффузии и вязкостью определяется уравнением Стокса–Эйнштейна

$$D_s = \frac{kT}{4\pi\sigma\eta}, \quad (1)$$

где σ – характерная длина межмолекулярного взаимодействия, η – коэффициент динамической вязкости. Известно, что в достаточно большом интервале температур для метана, этана и других алканов выполняется зависимость

$$D_s = 5.05 \cdot 10^{-8} T / \eta \text{ см}^2/\text{с}, \quad (2)$$

где η – вязкость, Па·с [5]. Для метана при $T = 313$ К имеем $D_s = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

При ЯМР-измерениях релаксации спинов для метана в выражении для амплитуды сигнала спин-эхо

$$I(\tau) = a \exp(-2\tau/T_{2c}) + b \exp(-2\tau/T_{2w}) \exp\left(\frac{D}{3}(G_0\gamma)^2(2\tau)^3\right) \quad (3)$$

достаточно ограничиться вторым слагаемым без учета времени спин-спиновой релаксации T_{2m} . Поэтому определение D_s для метана более надежно, чем для воды. В условиях пористой среды на процессы переноса оказы-

вают влияние геометрические ограничения, когда длина пробега молекулы до столкновения оказывается меньше, чем расстояние между молекулами в открытом пространстве. Поэтому коэффициент диффузии выражается в виде кнудсеновского коэффициента [4]. Измерения коэффициента самодиффузии метана, проведенные с помощью спектрометра спин-эхо для антрацита и угля марки Д, показали изменение D_s в интервале $1 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ в зависимости от давления газа в поровом пространстве [4]. На каждом этапе выхода метана из закрытых пор условия релаксации спинов при ЯМР-измерениях изменяются, что характеризуется своим значением D_s . Например, для антрацита на конечной стадии десорбции $D_s = (2.3 - 2.9) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, что совпадает со значением, полученным выше из равенства (2). В то же время транспортный коэффициент, полученный при одновременном измерении процесса эмиссии метана с помощью двух ЯМР-спектрометров, $D_{\text{eff}} = 3.8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ при комнатной температуре.

Эксперименты при температурах, превышающих комнатную, проводили на углях Донецкого бассейна. Угли, измельченные до фракции 3–4 мм, насыщали метаном в камере высокого давления при 10 МПа в течение 7–10 д. Кривые десорбции метана получены при температурах 323, 343 и 363 К. По наклону кривой десорбции на конечных стадиях получены эффективные коэффициенты диффузии. Энергию активации диффузии определяли из тангенса угла наклона графика в аррениусовых координатах $\ln(D_{\text{eff}}) - 1/T$ на конечной стадии десорбции. Результаты измерений представлены ранее [3]. Коэффициенты диффузии для углей Д, КЖ и А изменяются от $0.5 \cdot 10^{-10}$ до $2.3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре $T = 323 \text{ К}$, энергия активации E_a – от 19.1 до 27.4 кДж/мол.

После насыщения углей в течение более длительного срока (до одного месяца) измеренная энергия активации для антрацита увеличилась до $48.2 \pm 2.5 \text{ кДж/мол}$, а для угля марки КЖ осталась без изменений – $18.7 \pm 3.7 \text{ кДж/мол}$.

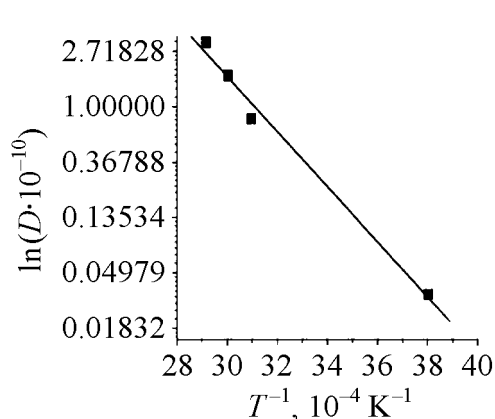


Рис. Изменение коэффициента диффузии метана в аррениусовых координатах для антрацита в интервале температур 262–353 К

Привлечение к рассмотрению данных, полученных на ЯМР-спектрометрах для антрацита при температуре 263 К [4], показало, что энергия активации для транспортной диффузии метана в антраците составила $E_a = 41.3 \pm 2.9 \text{ кДж/мол}$ (рисунок). Полученные значения энергии активации для всех углей подтверждают вывод о том, что эмиссия метана из порового пространства углей является термоактивированной в исследуемом интервале температур, а ее скорость контролируется скоростью десорбции с поверхности пор у всех марок углей, кроме антрацита. Высо-

кие значения энергии активации E_a на уровне 40–50 kJ/mol (0.4–0.5 eV) могут относиться к метану, растворенному в объеме матрицы угля, или молекулам, адсорбированным в узких порах, размер которых сравним с размерами самой молекулы.

Следует заметить, что проблема сорбции метана и других газов на углеродные материалы изучалась достаточно подробно с использованием методов ЯМР, неупругого нейтронного рассеяния и молекулярной динамики [6–8]. Полученные из сорбционных измерений значения дифференциальной и изостерической теплоты сорбции для метана на поверхности нанотрубок $Q \approx 0.27$ eV при степени покрытия 0.1 сравнимы с данными для энергии активации, полученными нами для углей Д и КЖ. Если учесть, что при двумерном характере диффузии молекул вдоль поверхности пор при низких температурах $Q = E + RT$ (E – энергия связи), то значения энергии активации близки к энергии связи адсорбированных молекул метана с угольным веществом. Неупругое рассеяние нейтронов и молекулярная динамика указывают на более высокие значения энергии связи молекул метана с основной структурой углерода при низких температурах [7]. Антрацит, имеющий более упорядоченную структуру ароматической компоненты, также должен показывать более высокую энергию связи молекул метана, чем для других марок углей. Действительно, это выражено в больших значениях энергии активации, приведенных выше.

Измерение подвижности и времен релаксации молекул метана в объеме пор углей ранее проводилось в основном с помощью стационарного ЯМР-спектрометра [9,10]. Результаты, полученные в этих работах, относятся к метано-водной смеси. Действительно, уширение линии поглощения при понижении температуры для метана происходит при температуре, значительно ниже температуры кипения жидкого азота. В области температур $T < 100$ К критической точкой является $T = 90$ К [11]. Ситуация существенно изменяется при сорбции метана на поверхности графита в первом адсорбционном слое [12], когда точка плавления для двумерной подвижности молекул метана сдвигается до $T = 61$ К или даже до $T = 56$ К [13].

Соответственно уширение линии происходит при более низкой температуре, чем для объемного твердого метана. Если молекула метана находится в окружении молекул дейтерированной воды D_2O , образуя газогидрат [13], ширина линии не меняется вплоть до 4 К. Поэтому при температурах выше температуры кипения жидкого азота можно определять характеристики только газообразного и сорбированного метана. Такие измерения были выполнены в последнее время с помощью стационарного ЯМР-спектрометра высокого разрешения для смеси воды и метана в объеме пор пористых материалов [14].

Тем не менее представляют практический интерес температурные зависимости в области низких температур времен релаксации T_2 и ширины линий поглощения ЯМР низкого разрешения для насыщенных метаном угольных образцов. Такие измерения были проведены для ряда температур с помощью спектрометра спин-эхо и стационарного ЯМР-спектрометра (таблица).

Таблица

Времена спин-спиновой релаксации и коэффициент самодиффузии метана в зависимости от температуры. Обозначения соответствуют аппроксимации сигнала спин-эхо в виде равенства (3)

T, K	$T_{2c}, \mu s$	$T_{2m}, \mu s$	$D_s, m^2/s$
118	27	340	$1.2 \cdot 10^{-6}$
181	36	510	$1.2 \cdot 10^{-7}$
259	382	$2.16 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^{-7}$
282	428	$1.01 \cdot 10^4$	$2.8 \cdot 10^{-7}$

Из таблицы следует, что кажущееся время T_{2c} , соответствующее времени спин-спиновой релаксации ядер водорода, входящих в состав угольного вещества, и полученное согласно представлению сигнала спин-эхо в виде (3), изменяется в достаточно больших пределах, в то время как для антрацита при комнатной температуре оно равно 58 μs . Это означает, что при низких температурах T_{2c} из выражения (3) определяется релаксацией спинов ядер водорода угля и льда, а также переохлажденной воды. В режиме медленной релаксации, когда скорость обмена между фазами воды мала по сравнению с T_2^{-1} , затухание сигнала спин-эхо происходит по закону, отличному от экспоненциального [15]. Поэтому в измерениях появляется составляющая T_2 , равная примерно 20–30 μs , так как время релаксации спинов, входящих в состав льда, равно $\sim 10 \mu s$ [16,17] (или ширина линии 23 Gs). При более высокой температуре (см. таблицу) значения T_{2c} относятся к жидкой фазе воды. Реально наблюдаемая на автодинном спектрометре, созданном в Институте физики горных процессов, ширина линий для льда составила 14 Gs ($T_2 = 17 \mu s$).

Аналогично можно относиться и к данным для метана (третий и четвертый столбцы таблицы). При низких температурах время спин-спиновой релаксации T_{2m} относится к сорбированной компоненте метана. При более высоких температурах значения $T_{2m} \sim 10^4 \mu s$ соответствуют подвижности молекул свободного метана в объеме пор. Более высокое значение коэффициента самодиффузии при температуре 118 K по сравнению с D_s при комнатной температуре связано с изменением механизма релаксации спинов и переходу от объемной диффузии к поверхностной. Более подробно эта проблема рассмотрена в отдельной нашей статье [18].

1. A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, V.V. Sinolitsky, V.E. Zaidenvarg, Chem. Solid Fuel (Moscow) **1**, 16 (1993).
2. Z. Weishauptová, J. Medek, L. Kovář, Fuel **83**, 1759 (2004).
3. Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Н.И. Волошина, Я.В. Шажко, ФТВД **17**, № 4, 91 (2007).

4. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Т.А. Троїцький, А.Н. Молчанов, ФТВД **19**, № 4, 117 (2009).
5. Y. Zhang, G.J. Hirasaki, W.V. House, and R. Kobayashi, SPWLA 43rd Annual Logging Symposium, Oiso, Japan, June 2–5, 2002.
6. J.H. Quateman, M. Bretz, Phys. Rev. Lett. **49**, 1503 (1982).
7. S. Yang, L. Ouyang, J.M. Phyllips, and W.Y. Ching, Phys. Rev. **B73**, 165407 (2006).
8. S. Talapatra, A.D. Migone, Phys. Rev. **B65**, 045416 (2002).
9. А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, Т.А. Василенко, Успехи физических наук **175**, 1217 (2005).
10. A.D. Alexeev, E.V. Ulyanova, N.A. Kalugina, S.E. Degtyar, Condensed Matter Physics **9**, 1, 109 (2006).
11. K. Tomita, Phys. Rev. **89**, 429 (1953).
12. J.P. Coulomb, M. Bienfait, P. Thorel, Phys. Rev. Lett. **49**, 733 (1973).
13. S.K. Garg, S.R. Gough, D.W. Davidson, J. Chem. Phys. **63**, 1646 (1975).
14. V.V. Turov, A.A. Turova, E.V. Goncharuk, V.M. Gun'ko, Applied Surface Science **255**, 3310 (2008).
15. J.R. Zimmerman, W.E. Britten, J. Chem. Phys. **61**, 1328 (1957).
16. F. Mallamacea, M. Broccio, C. Corsaro et al., J. Chem. Phys. **124**, 161102 (2006).
17. В.В. Манк, Н.И. Лебова, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных средах, Наукова думка, Киев (1988).
18. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, Г.А. Троїцький, А.В. Дончук, ФТВД **20**, № 2, 132 (2010).

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кірілов, О.М. Молчанов, Г.А. Троїцький, А.В. Дончук

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У ПОРУВАТИХ СЕРЕДОВИЩАХ: РУХЛИВІСТЬ МЕТАНУ У ВУГІЛЛЯХ

Обговорюються результати досліджень швидкості емісії метану з викопних вугілля, насичених газом при 10 МПа, в інтервалі температур 262–363 К. Використовувалися гравіметричний та ЯМР-методи. З арреніусових залежностей отримано енергії активації дифузії, які вказують на визначальну роль десорбції з поверхні пор в контролі швидкості емісії метану з вугілля середньої стадії метаморфізму. Для антрацита енергія активації $E \approx 40\text{--}50$ кДж/моль, що відповідає енергії зв'язку молекул метану, розчинених у твердій матриці вугільної речовини.

Ключові слова: ЯМР, викопне вугілля, поруватість, метан, дифузія, сорбція, фазовий стан, енергія активації

A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitsky, A.V. Donchuk

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE DIFFUSION PROCESSES IN POROUS MEDIA: THE MOBILITY OF METHANE OF FOSSIL COALS

The results of investigation of the methane emission rate in the temperature range 262–363 K from gas saturated at 10 MPa fossil coals are discussed. The gravimetric and NMR meth-

ods are used. Activation energy for diffusion was obtained from the Arrhenius dependence which indicate the decisive role of desorption from the surface of pores to control the rate of methane emission from coal of the middle stages of metamorphism. The activation energy for hard coal is $E \approx 40\text{--}50$ kJ/mol, which corresponds to the binding energy of methane molecules dissolved in a solid matrix of coal substance.

Keywords: NMR, fossil coal, porosity, methane, diffusion, sorption, phase state, activation energy

Fig. Changes in methane diffusion coefficient in Arrhenius coordinates for anthracite in 262–353 K temperature range

Академику Виктору Григорьевичу Барьяхтару – 80 лет!

9 августа 2010 г. академику НАН Украины Виктору Григорьевичу Барьяхтару исполняется 80 лет! Из них 10 лет (с 1972 по 1982 гг.) он проработал в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины.



Не одному поколению магнитчиков известна книга А.И. Ахиезера, В.Г. Барьяхтара и С.В. Пелетминского «Спиновые волны». Она была издана в 1967 г. тиражом 10 тыс. экз. (огромный тираж для научной монографии) и до сих пор остается настольной книгой теоретиков-магнитчиков – настолько изложенный в ней материал обладает «научным долголетием». Один из соавторов, В.Г. Барьяхтар, в 1972 г. в связи с избранием членом-корреспондентом АН УССР переехал из Харькова в Донецк и начал работать в Донецком физико-техническом институте АН УССР.

Приезд В.Г. Барьяхтара в Донецк был вполне логичным. Прошло уже 7 лет, как организовался ДонФТИ, и его директор академик АН УССР А.А. Галкин понимал, что дальнейшие экспериментальные исследования по магнетизму, сверхпроводимости, физике прочности и пластичности, гидроэкструзии, развернувшиеся к тому времени в Донецке, требуют высококвалифицированной теоретической поддержки. Виктор Григорьевич как раз относится к тому типу теоретиков, которые, обладая высочайшей теоретической подготовкой, с удовольствием общаются с экспериментаторами и успешно с ними сотрудничают.

В отличие от Харькова с его традициями физических исследований, изобилием научных школ как экспериментальных, так и теоретических, в Донбассе молодые физики о научных традициях, о школах Л.Д. Ландау, Н.Н. Боголюбова знали только понаслышке. Удивительным образом объединяя лучшие качества обеих этих теоретических школ, Виктор Григорьевич привнес в Донецк дух Науки, основанной на полной самоотдаче и требовательности к себе, высоком профессионализме, здоровой конкуренции с ведущими учеными как в СССР, так и в мире.

После переезда в Донецк В.Г. Барьяхтар активно интересуется новой для него проблемой влияния высоких давлений на механические свойства материалов – прочностью и пластичностью твердых тел и экспериментальными исследованиями по гидроэкструзии. Вскоре по данной тематике выходит серия работ, в том числе в авторитетнейшем в СССР журнале «Доклады АН СССР»: В.Г. Барьяхтар, А.А. Галкин «О переходе твердых тел из хрупкого в пластическое состояние»; А.А. Галкин, В.Г. Барьяхтар, В.Н. Варюхин, О.И. Дацко «К теории поглощения звука при переходе материала из хрупкого в пластическое состояние».

В 1980–1990 гг. Виктор Григорьевич входит в состав редколлегии журнала «Физика и техника высоких давлений» и участвует в формировании его современного профиля. Естественно, и сам он активно публикуется в журнале. Работы: В.Г. Барьяхтар, А.А. Галкин «Дислокационная теория гидроэкструзии», ФТВД № 1, с. 5 (1980); А.А. Галкин, В.Г. Барьяхтар, В.Н. Варюхин, О.И. Дацко «О характере изменения объема и сжимаемости материала при переходе хрупкость–пластичность», ФТВД № 15, с. 3 (1984) и многие другие с его участием и сегодня активно цитируются в научных изданиях.

В настоящее время ученики Виктора Григорьевича являются ведущими учеными института, формируют основные направления исследований по физике магнитных явлений, сверхпроводимости, гидроэкструзии, а бывший его докторант возглавляет институт.

Сотрудники ДонФТИ сердечно поздравляют Виктора Григорьевича с 80-летием со дня рождения, выражают свою признательность и благодарность за ту роль, которую он сыграл для них и института в целом, желают ему крепкого здоровья на многие годы и успехов в его многогранной научной деятельности.

Директор ДонФТИ, главный редактор журнала ФТВД,
д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. НАН Украины

В.Н. Варюхин

Главный научный сотрудник, д.ф.-м.н., проф.

В.Н. Криворучко

**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2011 ГОД**

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

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

Тематика журнала

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

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

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

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

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

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

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

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете, компакт-диске либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

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

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

– классификационный индекс по системе PACS;

– инициалы и фамилии авторов (на русском, украинском и английском языках);

– название статьи;

– полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

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

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

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

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

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

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

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском, украинском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

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

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

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

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

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

8. Подрисуночные подписи так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющий рисунок текст.

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

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные и домашние адреса и телефоны;
- 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». Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.

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

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2010 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 0 (62) 311–22–02.

ПЕРЕДПЛАТА – 2011

Передплату на наш журнал можна оформити через передплатне агентство «УКРІНФОРМНАУКА». Для оформлення передплати необхідно заповнити бланк-замовлення і відправити його поштою на адресу: вул. Володимирська, 54, кімн. 141, м. Київ-30, 01601, або електронною поштою: innovation@nas.gov.ua.

Під час заповнення бланку-замовлення просимо уважно заповнювати всі його пункти друкованими літерами.

Бланк-замовлення на передплату

ПЕРЕДПЛАТА – 2011	
Платник:	
Свідоцтво платника податків:	
Поштова адреса доставки:	Поштовий індекс _____
	Область, місто _____
	Вул. _____, буд. _____, кв. _____
	Тел. (з кодом міста): _____
	E-mail: _____
Отримувач:	

Журнал	Кільк. примір.	2011 рік			
		I квартал	II квартал	III квартал	IV квартал

Индекс 74528

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*
Корректор *Е.И. Сапего*

Национальная академия наук Украины
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ДонФТИ НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
Св. № 1908, сер. КВ, 04.12.1995 г.

Изготовитель: ООО «Цифровая типография»
ул. Челюскинцев, 291а, г. Донецк, Украина
Св. № 193, сер. ДК, 20.09.2000 г.

Подп. в печать 9.09.2010 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.30. Уч.-изд. л. 13.20. Тираж 100 экз. Зак. № 76-09. Цена 20 грн.